



ECOLE  
POLYTECHNIQUE  
DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

---

# Physique des semiconducteurs PHYS-H-300

---

*Auteur :*  
Nicolas ENGLEBERT

*Professeur :*  
Alain DUBUS

Année 2015 - 2016

# Appel à contribution

## Synthèse Open Source



Ce document est grandement inspiré de l'excellent cours donné par Alain DUBUS à l'EPB (École Polytechnique de Bruxelles), faculté de l'ULB (Université Libre de Bruxelles). Il est écrit par les auteurs susnommés avec l'aide de tous les autres étudiants et votre aide est la bienvenue ! En effet, il y a toujours moyen de l'améliorer surtout

que si le cours change, la synthèse doit être changée en conséquence. On peut retrouver le code source à l'adresse suivante

<https://github.com/nenglebert/Syntheses>

Pour contribuer à cette synthèse, il vous suffira de créer un compte sur *Github.com*. De légères modifications (petites coquilles, orthographe, ...) peuvent directement être faites sur le site ! Vous avez vu une petite faute ? Si oui, la corriger de cette façon ne prendra que quelques secondes, une bonne raison de le faire !

Pour de plus longues modifications, il est intéressant de disposer des fichiers : il vous faudra pour cela installer  $\text{\LaTeX}$ , mais aussi *git*. Si cela pose problème, nous sommes évidemment ouverts à des contributeurs envoyant leur changement par mail ou n'importe quel autre moyen.

Le lien donné ci-dessus contient aussi un README contenant de plus amples informations, vous êtes invités à le lire si vous voulez faire avancer ce projet !

## Licence Creative Commons

Le contenu de ce document est sous la licence Creative Commons : *Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0)*. Celle-ci vous autorise à l'exploiter pleinement, compte- tenu de trois choses :



1. *Attribution* ; si vous utilisez/modifiez ce document vous devez signaler le(s) nom(s) de(s) auteur(s).
2. *Non Commercial* ; interdiction de tirer un profit commercial de l'œuvre sans autorisation de l'auteur
3. *Share alike* ; partage de l'œuvre, avec obligation de rediffuser selon la même licence ou une licence similaire

Si vous voulez en savoir plus sur cette licence :

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

**Merci !**

# Table des matières

<b>2</b>	<b>Modèles de Drude et de Sommerfeld</b>	<b>1</b>
2.1	Modèle de Drude . . . . .	1
2.1.1	Modèle de Drude pour les métaux . . . . .	1
2.2	Hypothèses de base du modèle de Drude . . . . .	2
2.3	Conductivité électrique "en courant continu" d'un métal . . . . .	2
2.4	Effet Hall et magnétorésistance . . . . .	3
2.4.1	Conductivité thermique . . . . .	4
2.4.2	Modèle de Sommerfeld . . . . .	5
2.4.3	Condition générale d'équilibre thermique . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Cristallographie</b>	<b>10</b>
3.1	Réseaux cristallins . . . . .	10
3.2	Le réseau réciproque . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Propriétés générales des niveaux électroniques dans un potentiel périodique</b>	<b>12</b>
4.1	Le potentiel périodique . . . . .	12
4.2	Théorème de Bloch . . . . .	13
4.3	Première démonstration du théorème de Bloch . . . . .	13
4.4	Les conditions aux limites de Born - von Karman . . . . .	14
4.5	Seconde démonstration du théorème de Bloch . . . . .	14
4.6	Remarques générales à propos du théorème de Bloch . . . . .	15
4.7	La surface de Fermi . . . . .	15
<b>5</b>	<b>Électrons dans un potentiel périodique faible</b>	<b>16</b>
5.1	Approche générale de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est faible . . . . .	16
5.1.1	Cas 1 : quasi non-dégénérescence . . . . .	18
5.1.2	Cas 2 : quasi dégénérescence . . . . .	18
5.2	Niveaux d'énergie près d'un plan de Bragg unique . . . . .	19
5.3	Bandes d'énergies à une dimension . . . . .	19
5.4	Courbes énergies : $\vec{k}$ en 3D . . . . .	20
5.5	Le gap en énergie . . . . .	20
5.6	Zone de Brillouin . . . . .	21
<b>6</b>	<b>La méthode de la liaison étroite</b>	<b>23</b>
6.1	Formulation générale . . . . .	24
6.2	Application à une bande $s$ résultat d'un niveau atomique $s$ unique . . . . .	25

<b>7</b>	<b>Les phonons</b>	<b>27</b>
7.1	L'énergie d'un réseau 1D dans l'approximation harmonique . . . . .	27
7.2	Réseau à trois dimensions . . . . .	30
7.2.1	Réseau diatomique . . . . .	31
7.3	La chaleur spécifique du réseau cristallin . . . . .	32
7.3.1	Le modèle d'Einstein . . . . .	33
7.3.2	Le modèle de Debye . . . . .	34
7.4	L'effet Mössbauer . . . . .	35
<b>8</b>	<b>Électrons dans le potentiel cristallin</b>	<b>36</b>
8.1	Les électrons et les trous dans les semi-conducteurs . . . . .	36
8.1.1	Structure de bande . . . . .	36
8.2	Les centres donneurs et accepteurs dans les semiconducteurs . . . . .	37
8.2.1	Le silicium, quel homme . . . . .	37
8.2.2	Impuretés dans le Si et le Ge . . . . .	37
<b>9</b>	<b>Semi-conducteurs à l'équilibre thermique</b>	<b>39</b>
9.1	Densités d'états en fonction de l'énergie . . . . .	39

## Chapitre 2

# Modèles de Drude et de Sommerfeld

### 2.1 Modèle de Drude

#### 2.1.1 Modèle de Drude pour les métaux

Malgré que le modèle de Drude soit ancien (1900) il est toujours utilisé aujourd'hui. A cette époque, l'électron n'a été mis en évidence que depuis trois ans : la physique quantique n'est pas encore connue mais les équations de Maxwell, elles, le sont bien.

Drude a voulu faire un *modèle phénoménologique pour expliquer les propriétés (conductivité électrique et thermique) des solides (essentiellement les métaux)*.

Au vu de la masse de la matière, Drude suppose qu'il existe des *êtres lourds* (cœurs ioniques) autour desquels règne le vide permettant aux électrons de se déplacer.

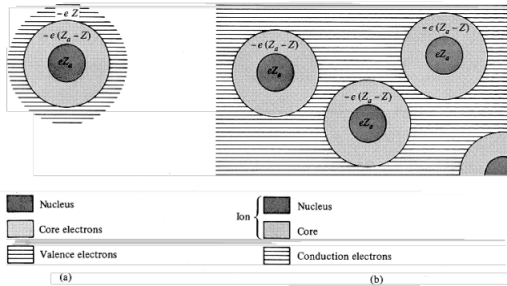


FIGURE 2.1 – Métal dans le modèle de Drude

Pour représenter cette densité, on utilise le paramètre  $r_s = \frac{r_0}{a_0}$  où  $a_0$  est le rayon de Bohr<sup>2</sup> et  $r_0$  le rayon d'une sphère contenant un seul électron. On a alors :

$$V_{\text{sphère}} = \frac{4\pi r_0^3}{3} = \text{Volume d'un électron} = \frac{1e^-}{n} \Rightarrow r_0 = \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \Leftrightarrow r_s = \left( \frac{3}{4\pi n a_0^3} \right)^{1/3} \quad (2.2)$$

Ce paramètre est compris entre 2 et 3 pour la majorité des métaux et entre 3 et 6 pour les métaux alcalins.

**Inclure tableau slide** Dans ce tableau, on peut voir  $Z$  comme la valence, c'est à dire le nombre d'électrons qui vont jouer dans le conduction<sup>1</sup>. La densité du gaz d'électron de valence, donnant le nombre d'électrons par volume, s'exprime

$$n = N_A * \frac{Z\rho_m}{A} \approx 10^{22} \frac{e^-}{cm^3} \quad (2.1)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho_m$  la masse spécifique du matériau ([g/cm<sup>3</sup>]) et  $A$  la masse atomique de l'élément.

1. Ne pas confondre avec  $Z_a$ , le numéro atomique. On a donc  $Z_a - Z$  électrons restant liés aux noyaux.

2.  $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$

## 2.2 Hypothèses de base du modèle de Drude

Pour parvenir à son modèle, Drude émet quatre hypothèses

1. On postule l' *approximation des électrons indépendants* qui consiste à négliger l'interaction entre les électrons et l' *approximation des électrons libre* qui consiste à négliger les interactions ion-électron. La première approximation est très pertinente mais la deuxième est à abandonner pour une compréhension qualitative du comportement des métaux. Ces approximations permettent de considérer que les électrons suivent un mouvement "classique" (MRU en l'absence de champ extérieur, etc...).
2. Collisions instantanées : la vitesse d'un électron change brusquement lors d'une collision avec un cœur ionique.
3. C'est l'ingrédient phénoménologique : la probabilité de collision par unité de temps  $1/\tau$  ( $[s^{-1}]$ ) où  $\tau$  est le temps de relaxation, que l'on suppose indépendant de la position et de la vitesse de l'électron<sup>3</sup>.
4. Les collisions amènent à un équilibre thermodynamique local (après un nombre conséquent de collision, une seule ne suffit pas). Immédiatement après une collision, l'électron a une direction aléatoire et une vitesse donnée par la distribution de la théorie cinétique des gaz.

## 2.3 Conductivité électrique "en courant continu" d'un métal

On peut écrire la loi d'Ohm locale<sup>4</sup>

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (2.3)$$

où  $\sigma$  est le conductivité électrique et  $\vec{j}$  est le vecteur densité de courant, la densité de charge qui traverse une surface unitaire par unité de temps.

Soit  $n$  électrons par unité de volume se déplaçant à vitesse moyenne  $\vec{v}$ . Sur  $dt$ , ils parcourent  $vdt$  et donc  $n(vdt)S$  électrons vont traverser une surface  $S$  perpendiculaire au courant. La charge électrique traversant la surface sera  $-envdtS$ . Comme  $I = dQ/dt$ , on a  $I = -nevS$ . Par définition,  $J = I/S$ . La densité de courant vaut alors

$$\vec{j} = -e.n.S.\vec{v}\frac{1}{S} = -ne\vec{v} \quad (2.4)$$

Le temps entre deux collisions est le temps de relaxation. Immédiatement après une collision la vitesse est  $\vec{v}_0$ . A cela nous rajoutons en plus la vitesse due à l'action du champ sur la charge<sup>5</sup> qui est  $-e\vec{E}\tau/m$ . Par l'hypothèse 4,  $\vec{v}_0$  ne contribue pas à la vitesse moyenne (pas de direction privilégiée) :

$$\vec{v}_{moy} = \frac{-e\tau\vec{E}}{m} \quad (2.5)$$

Avec la définition de  $\vec{j}$ , on obtient

$$\vec{j} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E} \quad (2.6)$$

En en déduit avec la loi d'Ohm locale que

---

3. La probabilité de subir une collision sur un intervalle de temps  $dt$  est  $dt/\tau$ .

4. ou bien  $\vec{j}(E) = \rho \text{vec}(j)$

5.  $f = ma = eE \Leftrightarrow a = \frac{eE}{m} \Leftrightarrow v = \frac{eE\tau}{m}$

À retenir :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.7)$$

Le **tableau** donne des temps de relaxations  $\tau$  calculés par Drude. A noter que son ordre de grandeur est  $\approx 10^{-14}$  s, ce que Drude avait conclut comme correct. Hélas, la vitesse qu'il a considérée était fausse<sup>6</sup>. La vitesse exacte donne lieu à des distances moyennes entre deux collisions<sup>7</sup> plus grandes qui peuvent encore s'agrandir à basse température : l'hypothèse des collision avec les cœur ionique est donc fausse, mais on peut utiliser ce modèle sans nous poser la question de la cause des collisions.

## 2.4 Effet Hall et magnétorésistance

Considérons un champ électrique  $E_x$  selon  $x$  appliqué au fil avec, en plus, un champ magnétique  $\vec{H}$ <sup>8</sup> dirigé selon  $z$ . La force de Lorentz exercée sur les  $e^-$  vaut

$$-ev_x\vec{1}_x \times B\vec{1}_z \quad (2.8)$$

Les électrons seront défléchis dans le sens  $-y$  et un champ électrique  $E_y$  va s'installer, dirigé vers les  $y$  négatifs<sup>9</sup>. Ce champ à l'équilibre va contrebalancer la force de Lorentz :  $|E_y| = |v_x|B$ .

Deux grandeurs sont remarquables :

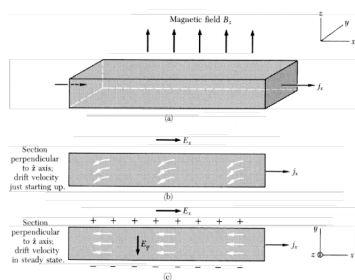
1. Remarquons la résistivité selon l'axe  $x$  :

$$\rho(B) = \frac{E_x}{j_x} \quad (2.9)$$

C'est la *magnétorésistance*<sup>10</sup> *transverse* (car le champ magnétique est perpendiculaire au champ électrique), indépendante de  $B$ .

2. Le champ électrique transversal  $E_y \propto B, j_x$ . On définit le coefficient (ou constante) de Hall :

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} \quad (2.10)$$



Le signe de  $j_x$  est indépendant du signe des porteurs de charge ainsi que de la force de Lorentz. Si les charges sont positives,  $E_y$  et  $R_H$  seront positifs. On peut calculer ce coefficient :

$$-eE_y = ev_x B \Leftrightarrow -neE_y = nev_x B = j_x B \implies R_H = -\frac{1}{ne} \quad (2.11)$$

où  $R_H$  est négatif car le champ de Hall est en  $-\vec{1}_y$ .

FIGURE 2.2 – Expérience de Hall

6. Car la distribution des vitesses des électrons d'un métal n'est pas maxwellienne

7. calculées à partir de  $\tau$  et  $v_0$

8. C'est bien  $\vec{H}$  le champ magnétique et non  $\vec{B}$  qui est la densité de champ d'induction magnétique ! Biot et Savart permet en réalité de calculer  $\vec{H}$  mais pas  $\vec{B}$  (erreur fréquente). Cependant, seul  $\vec{B}$  est mesurable,  $\vec{H}$  "n'existe pas".

9. Attention, la vitesse des électrons est bien opposée à celle de  $\vec{j}$

10. La magnétorésistance est la propriété qu'ont certains matériaux de présenter une résistance qui évolue lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique.

### 2.4.1 Conductivité thermique

Le plus grand succès de ce modèle est d'avoir su expliquer la loi de Wiedemann-Franz disant que  $\kappa/\sigma \propto \alpha T$  où  $\alpha$  est une constante de proportionnalité. Dans son modèle, Drude suppose que la chaleur (courant thermique) est essentiellement transportée par les électrons de conduction.<sup>11</sup> (suivant une distribution de Maxwell).

Pour estimer  $\kappa$ , modélisons un barreau de cuivre avec des température élevé à gauche et faible à droite. Les électrons vont se déplacer plus ou moins rapidement, formant un gradient de température.

$$\vec{j}^Q = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (2.12)$$

où  $\vec{j}^Q$  est le courant thermique, soit la chaleur traversant une surface unitaire par unité de temps. Il s'agit de la loi de Fourier où  $\kappa$  est la conductivité thermique. Pour calculer  $\kappa$ , faisons un bilan de courant de chaleur le tout un une dimension  $x$  pour commencer, en considérant une surface transverse à notre belle barre.

- La moitié des électrons vient de gauche, l'autre de droite.
- L'énergie thermique par un électron dans un métal à température d'équilibre  $T$  est noté  $\epsilon(T)$  (l'énergie cinétique dépend de la température).
- Si la dernière collision est en  $x'$ , son énergie thermique est  $\epsilon(T[x'])$ .
- En moyenne, les électrons ont subi leur dernière collision en  $x - v\tau$  et ont une énergie de  $\epsilon(T[x - v\tau])$ .

On obtient alors

$$j^Q = \frac{1}{2}nv[\epsilon(T[x - v\tau]) - \epsilon(T[x + v\tau])] \quad (2.13)$$

où le premier terme représente la contribution au courant thermique des électrons venant de gauche tandis que le second terme représente celle des électrons venant de droite. La variation de température sur un  $\ell_{pm}$ <sup>12</sup> étant faible, on peut développer  $\vec{j}^Q$  en série autour de  $x$ <sup>13</sup> :

$$j^Q = nv^2\tau \frac{d\epsilon}{dT} \left( -\frac{dT}{dx} \right) \quad (2.14)$$

Drude suppose qu'après collision on a distribution isotropique des vitesses. Ainsi, en passant en 3D, il faudra considérer  $v_x^2 = \frac{1}{3}v^2$ , avec  $v^2$  la vitesse quadratique moyenne des électrons. Comme nous avons également

$$n \frac{d\epsilon}{dT} = N/V \frac{d\epsilon}{dT} = \frac{dE/dT}{V} = c_v \quad (2.15)$$

où  $c_v$  est la chaleur spécifique électronique par unité de volume. On a alors

$$\vec{j}^Q = \frac{1}{3}v^2\tau c_v (-\vec{\nabla} T) \quad (2.16)$$

Par identification avec la loi de Fourier

$$\kappa = \frac{1}{3}v^2\tau c_v \quad (2.17)$$

On peut obtenir le rapport suivant :

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{1}{3} \frac{c_v m v^2}{n e^2} \quad (2.18)$$

11. Car les métaux conduisent mieux la chaleur.

12. pour rappel,  $\ell_{pm}$  signifie "libre parcours moyen" et est la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions successives

13. ??



Comme on considère une distribution de Maxwell, la valeur de  $c_v$  et de  $\langle mv^2/2 \rangle$  sont connues (respectivement  $(3/2)nk$  et  $(3/2)k_B T$ ) :

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left( \frac{k}{e} \right)^2 T \quad (2.19)$$

C'est la loi de Wiedemann-Franz. Le nombre de Lorentz  $\kappa/\sigma T$  est bon... à un facteur 2 près. Ceci est dû au fait qu'aucune contribution à la chaleur spécifique due aux électrons n'est observée et que  $\langle v^2 \rangle$  et  $c_v$  ne sont ici pas corrects.

### 2.4.2 Modèle de Sommerfeld

Il s'agit d'un modèle développé directement après l'avènement de la mécanique quantique. Il propose une première approche quantique des matériaux solides : des électrons dans une boîte. Ce modèle réglera le souci du facteur 2 et l'on pourra se passer de la contribution à la chaleur spécifique due aux électrons, fait non-observé expérimentalement.

Le modèle de Sommerfeld est en fait un modèle similaire au modèle de Drude, mais tenant compte de quelques apports de la mécanique quantique. Ainsi au lieu d'utiliser la distribution des vitesses de Maxwell

$$f_M(v) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (2.20)$$

il devient possible d'utiliser la distribution de Fermi-Dirac pour décrire le comportement du gaz de fermions que sont les électrons

$$f_{FD}(v) = \frac{1}{e^{\frac{\frac{mv^2}{2} - kT_0}{kT}} + 1} \quad (2.21)$$

où  $T_0$  est une température à déterminer par la normalisation de

$$n = \int f_{FD}(v) dv. \quad (2.22)$$

Cette modification réalisée par Sommerfeld a permis de tenir compte du principe d'exclusion de Pauli dans la théorie cinétique des gaz et résout l'anomalie thermique du modèle de Drude. Les électrons étant confinés dans un volume  $V$  par l'attraction des charges positives des coeurs ioniques, Sommerfeld va supposer qu'un cristal solide peut être décrit par des puits finis, des cubes de côté  $L$ . En résolvant l'équation d'Erwin

$$\begin{aligned} H\psi &= \epsilon\psi \\ \Leftrightarrow \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_0 \right) \psi &= \epsilon\psi \\ \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi &= (\epsilon + V_0)\psi \end{aligned} \quad (2.23)$$

dont la solution est notée sous la forme d'onde plane :

$$e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} \quad (2.24)$$

Ou seulement la partie spatiale<sup>14</sup> :

$$\Psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.25)$$

---

14. ambigu, à reformuler...

avec une énergie quantifiée :<sup>16</sup>

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = (\epsilon - V_0) \quad (2.26)$$

On va choisir des conditions aux limites qui sont un peu arbitraires : il faudrait le faire via la conductivité électrique mais à l'époque ce n'est pas imaginable<sup>17</sup>. L'état de surface d'un cristal n'est pas l'état en volume de ce cristal mais nous nous intéressons ici aux propriétés en volume du cristal. Nous utiliserons des conditions aux limites particulières, appelées conditions aux limites de Born-Von Karman, qui consistent à supposer qu'un électron arrivant à une face du cube réentre par la face opposée plutôt que d'être réfléchi :

$$\begin{aligned} \psi(x + L, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z + L) &= \psi(x, y, z) \end{aligned}$$

On ne veut pas que  $\Psi(\vec{r})$  s'annule au bord car cela signifierait la présence d'un état stationnaire alors que le déplacement des électrons ne l'est pas (ondes progressives). On va alors imaginer un "cube" qui se refermerait sur lui même, c'est à dire que la fonction d'onde sur la face gauche du cristal est égal à la fonction d'onde sur la face opposée (droite en 1D) du cristal<sup>18</sup> :

$$e^{ik_x x} = e^{ik_x (x+L)} \quad (2.27)$$

Cela implique que

$$e^{ik_x L} = 1 \quad (2.28)$$

On en tire une équation de quantification imposant que

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad (2.29)$$

où  $n_x$  est un nombre entier (qui n'est pas forcément le même que  $n_y, n_z$ ). L'espace des vecteur  $\vec{k}$  est un espace réciproque, c'est à dire un espace dual. Seuls les points dont les coordonnées sont des multiples entiers de  $2\pi/L$  sont des vecteurs d'onde autorisés. Cela permet de connaître le nombre d'état possible dans une région de l'espace  $\vec{k}$  plus grande que  $2\pi/L$ . Ces vecteurs  $\vec{k}$  admis vont former un réseau de maille  $\frac{2\pi}{L}$  dans les direction  $k_x, k_y$  et  $k_z$ .

Dans ces condition le nombres de points (états, vecteurs) autorisés est  $\approx$  au volume de l'espace  $\vec{k}$  divisé par le volume de l'espace  $\vec{k}$  contenant un seul point ( $8\pi^3/V$ )<sup>19</sup>. La densité de vecteur  $\vec{k}$  autorisée dans l'espace réciproque vaut alors (l'inverse)

$$\frac{V}{8\pi^3} \quad (2.30)$$

Les électrons sont des fermions : pour chaque vecteur  $\vec{k}$  autorisé, il y a deux états électroniques possible (à cause du spin). Pour un grand nombre d' $e^-$ , la région de l'espace  $\vec{k}$  (réciproque) des

15. Notons que  $\Psi_k(\vec{r})$  est un état propre de l'opérateur  $p = -i\hbar\vec{\nabla}$  de valeur propre  $\hbar k$ , ce qui permet d'interpréter  $p$  comme une impulsion.

16. Le gradient fait apparaître le  $k^2$

17. Que voulais-tu dire Nico ???

18. On peut virer ce paragraphe ?

19. volume d'un cube de côté  $2\pi/L$

états occupé est indissociable d'une sphère dont le rayon  $k_F$  est le *rayon de Fermi*. Son volume dans l'espace  $\vec{k}$  vaut

$$\sigma = \frac{4\pi}{3} k_F^3 \quad (2.31)$$

Le nombre de valeurs possibles de  $\vec{k}$  dans cette sphère vaut

$$\left( \frac{4\pi k_F^3}{3} \right) \left( \frac{V}{8\pi^3} \right) = \frac{k_F^3}{6\pi^2} V \quad (2.32)$$

Il faut multiplier ce résultat par 2 pour tenir compte du spin.

$$N = 2 \frac{k_F^3}{6\pi^2} V = \frac{V k_F^3}{3\pi^2} \quad (2.33)$$

Si l'on a  $N$  électrons dans un volume  $V$ , on obtient comme densité d'électron

$$n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (2.34)$$

Cette sphère de rayon  $k_F$  est la sphère de Fermi et son rayon est le nombre d'onde de Fermi. Sa surface est la "surface de Fermi" : elle sépare les états occupés des états vides.

On peut évaluer  $k_F$  à partir du paramètre de densité électronique  $r_s$ <sup>20</sup>

$$\frac{3\pi^2}{k_F^3} = \frac{1}{n} = \frac{4\pi}{3} (r_s a_0)^3 \quad (2.35)$$

Le nombre d'onde de Fermi est de l'ordre de l'Å<sup>-1</sup>. La vitesse de Fermi est donnée par  $v_F = \hbar k_F / m$  et vaut  $\approx 1000 \text{ km/s}$ . Notons également que l'énergie de Fermi a un ordre de grandeur d'une dizaine d'eV.<sup>21</sup> Définissons en plus la température de Fermi  $T_F = \epsilon_F / k$

En effectuant des calculs relativement simples mais laborieux, on peut obtenir l'expression de  $c_v$  :

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) n k_B \quad (2.36)$$

L'idée est maintenant de calculer la densité d'état en fonction de l'énergie en évaluant le nombre d'états électroniques compris entre deux sphères de rayon  $k$  et  $k'$ . On va être amené à sommer les énergies sur tous les états.<sup>22</sup>

$$\sum_k = \alpha(k) \rightarrow \frac{V}{8\pi^3} \int \alpha(k) d\vec{k} \quad (2.37)$$

Le nombre d'états étant important ( $\approx 10^{22}$ ), on peut approximer cette somme par une majestueuse intégrale. Il y a un certain nombre d'états qui ont l'énergie recherchée dans la bande qui nous intéresse. En dérivant l'expression, on arrive à la densité d'état  $\mathcal{D}(\epsilon)$ .

$$\mathcal{N}(\epsilon' + d\epsilon) - \mathcal{N}(\epsilon') \implies \mathcal{D}(\epsilon) = \frac{d\mathcal{N}(\epsilon)}{d\epsilon} \quad (2.38)$$

20. rappel :  $r_0 = r_s a_0$  est le rayon d'une sphère contenant un seul électron

21. Ces deux grandeurs sont à rattacher à l'impulsion de Fermi  $p_F = \hbar k_F$  qui est l'impulsion maximale des électrons des niveaux occupés.

22. Cette ligne ne veut rien dire!!!

où  $\mathcal{N}(\epsilon)$  est le nombre d'états d'énergie  $\leq \epsilon$ . Cette énergie  $\epsilon$  peut être obtenue via l'équation de quantification de l'énergie :

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 \implies k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\epsilon - V_0)} \quad (2.39)$$

En multipliant par un facteur deux pour tenir compte du spin, par la densité d'électron et le volume de la sphère de rayon  $k$  on obtient le nombre d'électron  $N(\epsilon)$ .

$$N(\epsilon) = 2 \frac{V}{8\pi^3} \cdot \frac{4}{3} \pi k^3 = \frac{V}{3\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} (\epsilon - V)^{3/2} \quad (2.40)$$

Si on dérive ça, on a la densité d'état par rapport à  $\epsilon$  (attention : ne pas confondre  $h$  et  $\hbar$ )<sup>23</sup>

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{d\mathcal{N}(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} (\epsilon - V_0)^{1/2} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} (\epsilon - V_0)^{(1/2)} \quad (2.41)$$

On peut arriver à une autre formulation en exprimant l'énergie en terme de  $\epsilon/k_B T$ <sup>24</sup>.

$$\mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = \mathbb{N} V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\epsilon - V_0}{k_B T} \right)^{1/2} \frac{d\epsilon}{k_B T} \quad (2.42)$$

où  $\mathbb{N}$  est la densité effective d'états

$$\mathbb{N} = \frac{2}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \quad (2.43)$$

Pour la température  $T$ , le nombre d'électrons ayant des énergies comprises entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$  vaut

$$\mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (2.44)$$

où  $f(\epsilon)$  exprime la probabilité d'occupation d'un état d'énergie  $\epsilon$  grâce à la distribution de Fermi-Dirac.

Comment va-t-on faire à température nulle ? On peut dire que  $\mu = \epsilon_f$  en se basant sur cette même distribution. En effet, comme  $T \rightarrow 0$ , il faut nécessairement que  $\epsilon = \mu$  sans quoi un souci se poserait. La concentration d'électron vaut alors

$$n = \int_{V_0}^{\infty} \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = \int_{V_0}^{\epsilon_F = \mu} \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon \quad (2.45)$$

A température non-nulle, il suffit de considérer l'infini comme borne supérieure sans oublier de faire apparaître la distribution de FD.

$$n = \int_{V_0}^{\infty} \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (2.46)$$

En explicitant

$$n = \mathbb{N} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{V_0}^{\infty} \frac{1}{e^{(\epsilon - V_0)/k_B T} + 1} \left( \frac{\epsilon - V_0}{k_B T} \right)^{1/2} \frac{d\epsilon}{k_B T} \quad (2.47)$$

Le changement de variable

$$\eta = \frac{\epsilon - V_0}{k_B T} \quad (2.48)$$

---

23. Est-ce que  $Z$  est la fonction de partition ?

24. Il faudrait faire apparaître un facteur 2 pour tenir compte des deux états de spin.

nous donne

$$\frac{n}{\mathbb{N}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\eta}}{e^{(\eta-\zeta)/k_B T} + 1} d\eta \quad (2.49)$$

où  $\zeta(n/\mathbb{N}) = \mu - V_0$ , dont l'ordre de grandeur typique est d'une dizaine d'électron volt. Voyons comment  $\zeta$  dépend de  $n/\mathbb{N}$ .

1.  $\zeta$  fortement négatif (cas non-dégénéré)

L'exponentielle du dénominateur est grande devant 1. En première approximation, cela donne :

$$\frac{n}{\mathbb{N}} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\eta + \frac{\zeta}{k_B T}} \sqrt{\eta} d\eta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \underbrace{\int_0^\infty e^{-\eta} \sqrt{\eta} d\eta}_{\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{1}{2} \Gamma(\frac{1}{2}) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}} \cdot e^{\zeta/k_B T} = e^{\zeta/k_B T} \quad (2.50)$$

Ce cas s'applique aux semi-conducteurs ( $n/\mathbb{N} \ll 1$ ). On en déduit que

$$\zeta = k_B T \ln \frac{n}{\mathbb{N}} \quad (2.51)$$

2.  $\zeta$  fortement positif (cas dégénéré)

L'exponentielle du dénominateur est petite devant 1 et ce tant que  $\eta < \zeta/k_B T$ . On approxime en remplaçant l'intégrande par 1 dans un intervalle réduit (de 0 à  $\zeta/k_B T$ ) :

$$\frac{n}{\mathbb{N}} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta/k_B T} \sqrt{\eta} d\eta = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{\zeta}{k_B T} \right)^{3/2} \quad (2.52)$$

et nous en déduisons cette fois-ci que  $1 \ll \frac{n}{\mathbb{N}}$ . On retrouve ceci dans les métaux.

Notons que dans la plupart des semi conducteurs, on a un  $\zeta$  négatif du aux impuretés que l'ont doit ajouter pour venir peupler la bande de valence.

### 2.4.3 Condition générale d'équilibre thermique

On modélise deux solides différent par le modèle Sommerfeld, c'est-à-dire deux profondeurs de puits différents. On va remplir tous les puits (niveaux d'énergie) jusqu'à une énergie maximale. Il faudrait un miracle pour avoir le même niveau d'énergie dans les deux métaux. On imagine que les électron  $A$  vont voir des espaces libre à plus basse énergie dans  $B$  et vont y aller. Si on a par ex un manque d'électron en  $A$  et un excès en  $B$  on va avoir un champ électrique, créant un potentiel de contact et égalant les niveaux de Fermi. La condition d'équilibre est que le niveau d'énergie de Fermi soit le même dans tous l'espace. *"Je détaille pas trop ici."*

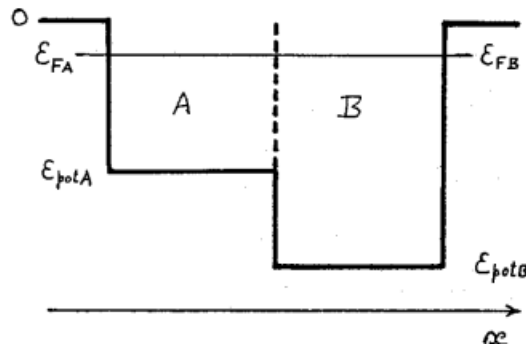


FIGURE 2.3 – Condition générale d'équilibre thermique

## Chapitre 3

# Cristallographie

### 3.1 Réseaux cristallins

Un cristal est un solide dans lequel on peut observer un arrangement périodique des ions le composant.

Pour pouvoir décrire correctement les cristaux nous avons besoin d'introduire la notion de réseaux de Bravais. Ceux-ci spécifient la géométrie sous-jacente des cristaux. On peut définir un réseau de Bravais de deux manières équivalentes :

- Un réseau de Bravais est un ensemble infini de points discrets tel que l'arrangement et l'orientation de ces points apparaît de la même manière quel que soit le point de l'ensemble depuis lequel on regarde celui-ci.
- Un réseau de Bravais consiste en tous les points dont les vecteurs-position  $\vec{R}$  sont donnés par  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ , où  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  est un triplet quelconque de vecteurs non-coplanaires et  $n_1, n_2, n_3$  sont des nombres entiers.

**À retenir :** La définition d'un réseau de Bravais

Les vecteurs apparaissent dans la deuxième définition sont appelés **vecteurs primitifs** et on dit qu'il **sous-tendent** ou **gènèrent** le réseau. Il est important d'insister sur le fait que non seulement l'arrangement mais aussi l'orientation du réseau doit rester identique en changeant de point de repère. Ainsi, des réseaux cubique simple, cubique faces centrées ou cubique centré sont des réseaux de Bravais alors qu'une structure en nid d'abeilles ne l'est pas.

fig 4.1, 4.2, 4.3

Les cristaux réels ne sont évidemment pas infinis comme les réseaux de Bravais mais la majorité des points sont suffisamment loins de la surface pour ne pas être affectés par son existence. Nous serons toutefois amenés à considérer un solide fini afin de pouvoir construire des fonctions d'ondes normalisées sur un volume  $V$ . Dans ce cas, les valeurs possibles de  $n_1, n_2, n_3$  seront  $0 \leq n_1 \leq N_1, 0 \leq n_2 \leq N_2, 0 \leq n_3 \leq N_3$  avec  $N = N_1.N_2.N_3$  le nombre de point du réseau fini.

Bien que plus précise mathématiquement, la deuxième définition d'un réseau de Bravais possède deux limitations majeurs : il existe une infinité de choix non-équivalents pour l'ensemble de vecteurs primitifs et il n'est pas toujours évident de montrer l'existence de vecteurs primitifs satisfaisant la définition du réseau.

fig 4.5, 4.9

Les points d'un réseau qui sont les plus proches d'un point donné sont appelés ses **plus proches voisins**. Etant donné la périodicité du réseau, chaque point a le même nombre de plus proches voisins et ce nombre appelé **nombre de coordination** est une propriété du réseau. A titre informatif, un réseau cubique simple a un nombre de coordination de 6, un réseau cubique centré en a un de 8 et un réseau cubique-face centré en a un de 12.

Une cellule (unitaire) primitive est un volume spatial qui couvre tout l'espace sans trou ni recouvrement lorsqu'il est translaté par tous les vecteurs du réseau de Bravais.

## 3.2 Le réseau réciproque

## Chapitre 4

# Propriétés générales des niveaux électroniques dans un potentiel périodique

Dans un cristal, les ions sont disposés de façon périodique, il faut considérer le problème d'un électron dans un potentiel périodique avec la périodicité du réseau de Bravais :

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad \forall \vec{R} \in \text{réseau de Bravais} \quad (4.1)$$

Ceci offre une symétrie de translation, mais uniquement discrètes sinon le potentiel serait constant et la solution de l'équation de Schrödinger serait des ondes planes. Cette périodicité étant proche de la longueur d'onde des électrons, il faut faire intervenir la physique quantique. Hélas, à part ce document, rien n'est parfait : la périodicité parfaite n'existe pas. On procédera en deux étapes :

1. On travaille le cas parfaitement périodique.
2. On traite les dérivation de la périodicité parfaite comme des perturbations.

### 4.1 Le potentiel périodique

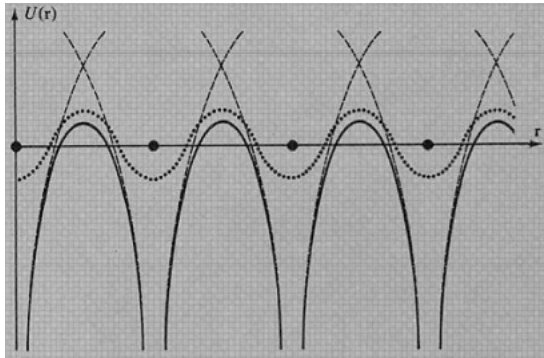


FIGURE 4.1  
le modèle de Sommerfeld.

Si le cristal est périodique, le potentiel vu par les électrons le sera également. Un tel potentiel est représenté ci-contre : il ressemble à des potentiels individuels atomiques. On étudiera ainsi les propriétés de l'équation de Schrödinger d'un électron

$$H\psi = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r}) \right\} \psi = \varepsilon\psi \quad (4.2)$$

avec  $U(\vec{r})$  périodique. Si  $U(\vec{r}) = 0$ , on retrouve



## 4.2 Théorème de Bloch

### THÉORÈME : BLOCH

Les vecteurs propres  $\psi$  de l'opérateur hamiltonien à un électron  $H = -(\hbar^2/2m)\Delta + U(\vec{r})$  où  $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad \forall \vec{R} \in$  au réseau de Bravais ont la forme d'une onde plane multipliée par une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.3)$$

où  $u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ . Notons que (remplacer  $\vec{r}$  par  $\vec{r} + \vec{R}$ , le résultat est immédiat) :

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.4)$$

Une formulation alternative est : les fonctions propres de  $H$  peuvent être choisies de sorte qu'à tout  $\psi$  on peut associer un vecteur d'onde  $\vec{k}$  tel que

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi(\vec{r}) \quad (4.5)$$

$\forall \vec{R} \in$  au réseau de Bravais. Notons que  $n$  est l'indice de bande.

## 4.3 Première démonstration du théorème de Bloch

Pour tout  $\vec{R} \in$  réseau de Bravais, on définit un opérateur de translation  $T_{\vec{R}}$  qui appliqué donne

$$T_{\vec{R}} f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad (4.6)$$

Cet opérateur permute avec  $H$ , qui est périodique

$$T_{\vec{R}} H \psi = H(\vec{r} + \vec{R}) \psi(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r}) \psi(\vec{r} + \vec{R}) = H T_{\vec{R}} \psi \implies [H, T_{\vec{R}}] = 0 \quad (4.7)$$

On aura donc une base de fonction propres commune :  $\begin{cases} H\psi = \varepsilon\psi \\ T_{\vec{R}}\psi = c(\vec{R})\psi \end{cases}$ . Remarquons le résultat suivant, de deux translations successives :

$$T_{\vec{R}} T_{\vec{R}'} \psi(\vec{r}) = T_{\vec{R}'} T_{\vec{R}} \psi(\vec{r}) = T_{\vec{R} + \vec{R}'} \psi(\vec{r}) \quad (4.8)$$

L'ensemble des  $T_{\vec{R}}$  commute donc avec  $H$  pour tout  $\vec{R}$ . Les valeurs propres  $c(\vec{R})$  sont ainsi lié à cet opérateur :

$$\left. \begin{aligned} T_{\vec{R}'} T_{\vec{R}} \psi &= c(\vec{R}') T_{\vec{R}} \psi = c(\vec{R}') c(\vec{R}) \psi \\ T_{\vec{R}} T_{\vec{R}'} \psi &= T_{\vec{R} + \vec{R}'} \psi = c(\vec{R}' + \vec{R}) \psi \end{aligned} \right\} \Rightarrow c(\vec{R}) c(\vec{R}') = c(\vec{R} + \vec{R}') \quad (4.9)$$

Les exponentielles répondent à cette égalité. Comme  $|\psi|^2$  doit être au maximum unitaire, cet exponentielle doit forcément être imaginaire. On peut donc toujours écrire  $c(a_i) = e^{2\pi i x_i}$ <sup>1</sup>. Soit  $a_i$ , trois vecteurs primitifs du réseau de Bravais tel que  $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$  et  $\vec{k} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3$  où  $b_i$  sont les vecteurs primitifs du réseau réciproque. On a alors :

$$c(\vec{R}) = c(a_1)^{n_1} \cdot c(a_2)^{n_2} \cdot c(a_3)^{n_3} = e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (4.10)$$

Ceci démontre le théorème de Bloch :

$$T_{\vec{R}} \psi = \psi(\vec{r} + \vec{R}) = c(\vec{R}) \psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi(\vec{r}) \quad (4.11)$$

□

---

1. ?? Facteur  $2\pi$ ?

## 4.4 Les conditions aux limites de Born - von Karman

Il est possible de quantifier  $\vec{k}$  en imposant des conditions aux limites stylées, c'est-à-dire la même que pour Sommerfeld sauf que l'on considèrera cette fois un cristal de volume  $V$  de forme lié à une cellule primitive du réseau de Bravais :

$$\psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \psi(\vec{r}) \quad (4.12)$$

où les  $\vec{a}_i$  sont les vecteurs primitifs du réseau direct et les  $N_i$  des entiers tels que  $N = N_1 N_2 N_3$  est le nombre de cellules primitives dans le cristal. En appliquant Bloch :

$$\psi(\vec{r} + N_i \vec{a}_i)_{n\vec{k}} = e^{i\vec{k} N_i \vec{a}_i} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \psi(\vec{r})_{n\vec{k}} \implies e^{i\vec{k} N_i \vec{a}_i} = 1 \quad (4.13)$$

Inspiré de cette condition et du fait que  $\vec{k} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3$ , on a<sup>2</sup>

$$e^{i2\pi x_i N_i} = 1 \quad (4.14)$$

et on en déduit que  $x_i = \frac{m_i}{N_i}$  :

$$\vec{k} = \frac{m_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{b}_3 + \dots \quad (4.15)$$

On peut voir ceci comme une généralisation des CL de BVK.

## 4.5 Seconde démonstration du théorème de Bloch

En considérant (4.2), on peut toujours développer une fonction  $\psi$  satisfaisant les CL de BVK sur l'ensemble des ondes planes satisfaisant ces CL :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (4.16)$$

$U(\vec{r})$  est périodique, il ne contient que des ondes qui ont la périodicité du réseau de Bravais :

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (4.17)$$

où les  $U_{\vec{K}}$  sont les coefficients de Fourier du potentiel périodique par association. On pose  $U_0 = 0$ , la valeur moyenne du potentiel sur une cellule primitive. Comme  $U(\vec{r}) \in \mathbb{R}$  :  $U_{-\vec{K}} = U_{\vec{K}} = U_{\vec{K}}^*$  (on suppose également une symétrie d'inversion).

Introduisons nos développements de  $\psi$  et  $U(\vec{r})$  dans l'équation de Schrödinger :

$$\frac{p^2}{2m} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (4.18)$$

On peut écrire le terme de potentiel (en posant  $\vec{q}' = \vec{q} + \vec{K}$  pour avoir une belle exp.) :

$$U\psi = \left( \sum_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \right) \cdot \left( \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right) = \sum_{\vec{K}, \vec{q}} U_{\vec{K}} \cdot c_{\vec{q}} \cdot e^{i(\vec{K} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{K}, \vec{q}'} U_{\vec{K}} c_{\vec{q}' - \vec{K}} e^{i\vec{q}' \cdot \vec{r}} \quad (4.19)$$

---

2. A éclaircir

En posant  $\vec{q}' = \vec{q}$ ,  $\vec{K}' = \vec{K}$  (pour avoir des notations similaire au A&M) et comme  $\epsilon\psi = \sum_{\vec{q}} \epsilon c_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ , en remettant tout ensemble on obtient <sup>3</sup>

$$\sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \left\{ \left( \frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \epsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{q}-\vec{K}'} \right\} = 0 \quad (4.20)$$

Comme les ondes planes sont orthogonales entre elles, on obtient

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \epsilon \right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{q}-\vec{K}'} = 0 \quad (4.21)$$

En posant  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{K}$  où  $\vec{K}$  est un vecteur du réseau réciproque et  $\vec{k}$  un réseau dans la première zone de Brillouin :

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{K}|^2 - \epsilon \right\} c_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'} c_{\vec{k}-\vec{K}-\vec{K}'} = 0 \quad (4.22)$$

En remplaçant  $\vec{K}' = \vec{K}' - \vec{K}$  :

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{K}|^2 - \epsilon \right\} c_{\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}'} = 0 \quad (4.23)$$

Cette dernière équation lie  $c_{\vec{k}}, c_{\vec{k}-\vec{K}}, c_{\vec{k}-\vec{K}'}$  soit les coefficients de développement de Fourier différant de vecteurs du réseau réciproque : le problème est séparés en  $N$  problèmes différents indépendants et chacun de ceux-ci a une solution en superposition d'onde planes contenant  $\vec{k}$  différant de vecteurs du réseau réciproque <sup>4</sup>. Les fonctions d'ondes ont alors la forme

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K}) \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (4.24)$$

Ce qui est la forme de Bloch avec la fonction périodique

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (4.25)$$

□

## 4.6 Remarques générales à propos du théorème de Bloch

Si l'on fixe un  $\vec{k}$ , on va obtenir  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$  numéroté  $\epsilon_n$  où  $n$  est l'indice de bande. Comme les  $\vec{k}$  sont très proches on va considérer une variation continue donnant lieu à une structuration du niveau d'énergie disposés en paquets, des bandes d'énergies dont la différence est le fameux *gap*.

**Attention !** Les fonctions de Bloch sont utilisés pour des états stationnaires ! Dans ce modèle, les surfaces iso-énergétiques ne sont plus sphériques : on redéfinit les *surfaces de Fermi* comme les surfaces séparant les zones occupées des zones inoccupées par les électrons.

## 4.7 La surface de Fermi

Vu ?

3. Ici on ne fait que des math, on n'a fait aucune approximation, juste des remplacements.

4. ??

## Chapitre 5

# Électrons dans un potentiel périodique faible

Avec un tel potentiel, on peut déjà en apprendre beaucoup car il va permettre d'étudier les métaux à "électrons quasi-libre", car on part du modèle de Sommerfeld auquel on rajoute une faible périodicité. Même si ce n'est pas exact, deux raisons on l'effet d'un potentiel faible :

1. Interaction ion-électron forte à petite distance mais par Pauli, les électrons de conduction ne peuvent rentrer dans le voisinage immédiat des ions à cause des électrons de cœur.
2. La mobilité des électrons dans les régions autorisées diminue le potentiel car ils peuvent faire écran aux ions chargés positivement.

### 5.1 Approche générale de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est faible

On peut écrire une équation de Schrödinger modifiée

$$H_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left( \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{i} \vec{\nabla} + \vec{k} \right)^2 + U(\vec{r}) \right) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.1)$$

On voit apparaître l'hamiltonien modifié, toujours un opérateur hermitique impliquant que  $\epsilon \in \mathbb{R}$ . Dès lors  $H_{\vec{k}}^* u_{\vec{k}}^* = \epsilon u_{\vec{k}}^*$ . Comme la seule partie imaginaire est  $\frac{1}{i} \vec{\nabla}$ , on en déduit que

$$H_{\vec{k}}^* = H_{-\vec{k}} \quad (5.2)$$

Il en découle que  $\epsilon(\vec{k}) = \epsilon(-\vec{k})$ , soit une symétrie de translation de  $\vec{k}$ . Si l'on considère  $\vec{K} \in$  réseau réciproque, il en vient que  $\epsilon(\vec{k} \pm \vec{K}) = \epsilon(\vec{k})$ .

Comme il n'y a pas de discontinuité à l'origine,  $\epsilon(0)$  est bien continu en cette origine.

Avant de passer à la démonstration, commençons par un léger préambule.

Dans le modèle de Sommerfeld, nous considérons un potentiel constant, décrit par l'équation de Schrödinger stationnaire

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_0 \right) \psi = E \psi \rightarrow \psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \ddagger \quad \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \epsilon - V_0 \quad (5.3)$$

Une solution  $\dagger$  de  $\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}}$  est également acceptable :  $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}-\vec{k}_0|^2 = \epsilon - V_0$ .

On peut imposer la forme de la fonction de Bloch  $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  où

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \rightarrow \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (5.4)$$

$\triangle$  Il faut que  $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}-\vec{k}_0|^2$  soit identique  $\forall \vec{K}$  dans la combili, sans quoi ce ne serait pas un état propre du même hamiltonien.

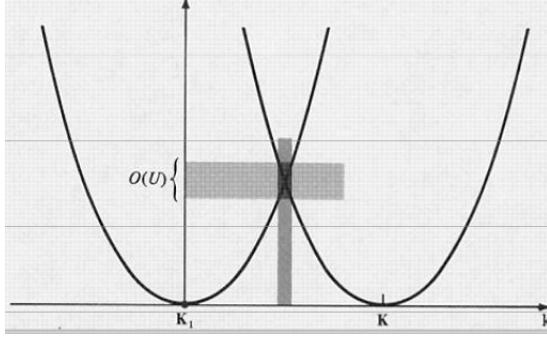


FIGURE 5.1

Il est toujours possible de restreindre  $\vec{k}$  à la première zone, c'est-à-dire que l'on peut centrer la parabole à électron libre en tous les vecteurs  $\vec{K}$  du réseau réciproque<sup>2</sup>. Cette limitation à la première zone laisse apparaître une structure en bandes.

#### DÉMONSTRATION DE LA STRUCTURE EN BANDE

Reprenons notre potentiel périodique faible. Faible veut dire petit par rapport à l'énergie cinétique des électrons. Ainsi, si  $U$  varie faiblement

$$U_{\vec{K}'-\vec{K}} \ll E_C \quad \rightsquigarrow \quad \text{Approximation des électrons quasi-libres} \quad (5.5)$$

Si le potentiel périodique est nul, les solutions sont des ondes planes. Un bon point de départ pour les potentiels périodiques faibles est le développement en solution exacte d'ondes planes. Ainsi, reprenons l'expression apparaissant à la fin de la démonstration du théorème de Bloch :

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}-\vec{K}|^2 - \epsilon \right\} c_{\vec{k}-\vec{K}} + \underbrace{\sum_{\vec{K}'} U_{\vec{K}'-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}'}}_{(*)} = 0 \quad (5.6)$$

L'approximation des électrons quasi libre implique que  $(*)$  est petit (et même nul dans le modèle de Sommerfeld). Nous avons ici une infinité d'ondes, mais certaines ont un coefficient prépondérant.

Si (approx électrons libres) les composantes de Fourier  $U_{\vec{K}}$  sont nuls, on peut ré-écrire l'expression comme

$$\left( \epsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0 - \epsilon \right) c_{\vec{k}-\vec{K}} = 0 \quad (5.7)$$

Cette équation implique que  $c_{\vec{k}-\vec{K}} = 0$  ou  $\epsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0 = \epsilon$ . Ce dernier cas se produit pour un seul  $\vec{K}$  sauf si  $\epsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0$  est égaux pour différents  $\vec{K}$ . Si cette dégénérescence ne se produit pas, les solutions

1. Le  $V_0$  disparaît dans une période ??

2. La seconde parabole sur le schéma ci-dessus est équivalente à la première par translation.

sont

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0, \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \approx e^{i(\vec{k}-\vec{K})\vec{r}} \quad (5.8)$$

Hélas, si  $U_{\vec{K}} \neq 0$  mais petit, c'est plus subtil et il faut traiter deux cas : le cas non-dégénéré et le cas dégénéré (seul le premier a été vu en cours, seule le résultat du second sera exposé ici).

### 5.1.1 Cas 1 : quasi non-dégénérescence

Soit  $\vec{k}$  fixé. Considérons  $\vec{K}_1 : \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 \neq \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0 \quad \forall \vec{K} \neq \vec{K}_1$ . On a bien évidemment

$$U \ll |\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0| \quad (5.9)$$

En posant  $\vec{K} = \vec{K}_1$  dans notre expression du théorème de Bloch, on obtient

$$\left( \varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 \right) = \sum_{\vec{K} \neq \vec{K}_1} U_{\vec{K}-\vec{K}_1} c_{\vec{k}-\vec{K}} \quad (5.10)$$

On utilise une constante additive afin que  $U_0 = 0$ . On peut faire ressortir de la somme notre terme en  $\vec{K}_1$  pour avoir un membre de droite du second ordre en  $U$ .

$$c_{\vec{k}-\vec{K}} = \frac{U_{\vec{K}_1-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}_1}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0} + \sum_{\vec{K}' \neq \vec{K}_1} \frac{U_{\vec{K}'-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}'}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0} \quad (5.11)$$

Cette mise en évidence prend du sens car  $c_{\vec{k}-\vec{K}_1}$  est d'un ordre de grandeur supérieur aux autres termes<sup>3</sup>. S'il n'y a pas de dégénérescence :

$$c_{\vec{k}-\vec{K}} = \frac{U_{\vec{K}_1-\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}_1}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0} + \mathcal{O}(U^2) \quad (5.12)$$

En substituant :

$$\left( \varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 \right) c_{\vec{k}-\vec{K}_1} = \sum_{\vec{K} \neq \vec{K}_1} \frac{U_{\vec{K}-\vec{K}_1} U_{\vec{K}_1-\vec{K}}}{\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0} c_{\vec{k}-\vec{K}_1} + \mathcal{O}(U^3) \quad (5.13)$$

Le niveau d'énergie perturbé<sup>4</sup>  $\varepsilon$  diffère de  $\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0$  par des termes d'ordre  $U^2$ . On remplace ainsi  $\varepsilon$  par  $\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0$  pour avoir

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 + \sum_{\vec{K}'} \frac{|U_{\vec{K}-\vec{K}_1}|^2}{\varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0} + \mathcal{O}(U^3) \quad (5.14)$$

Cette expression exprime que les bandes non-dégénérées se repoussent. Ce qu'il faut retenir est que dans le cas de quasi non-dégénérescence l'énergie est décalée par rapport à l'énergie d'électrons libre de termes en  $|U|^2$ .

### 5.1.2 Cas 2 : quasi dégénérescence

En faisant des calculs similaires, on peut déterminer à une précision de l'ordre de  $U^2$  les décalages des  $m$  niveaux quasi-dégénérés en résolvant  $m$  équations. Cette expression peut être simplifiée en

$$\left( \varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_i}^0 \right) c_{\vec{k}-\vec{K}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\vec{K}_j-\vec{K}_i} c_{\vec{k}-\vec{K}_j} \quad (5.15)$$

---

3. Pq ?? Et pq  $U^2$  ?

4. ?

## 5.2 Niveaux d'énergie près d'un plan de Bragg unique

Considérons deux niveaux distincts de l'ordre de  $U$  l'un de l'autre, mais très différent des autres : on a donc un cas de quasi-dégénérescence et (5.15) se déduit à

$$\begin{pmatrix} \varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_1}^0 \\ \varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_2}^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\vec{k}-\vec{K}_1} \\ c_{\vec{k}-\vec{K}_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{\vec{K}_2-\vec{K}_1} & U_{\vec{K}_2-\vec{K}_1} \\ U_{\vec{K}_1-\vec{K}_2} & U_{\vec{K}_1-\vec{K}_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\vec{k}-\vec{K}_2} \\ c_{\vec{k}-\vec{K}_1} \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

Comme il n'y a que deux niveaux, introduisons des notations plus simples :  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{K}_1$  et  $\vec{K} = \vec{K}_2 - \vec{K}_1$  pour avoir :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon - \varepsilon_{\vec{q}}^0 \\ \varepsilon - \varepsilon_{\vec{q}-\vec{K}}^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\vec{q}} \\ c_{\vec{q}-\vec{K}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{\vec{K}} & U_{\vec{K}} \\ U_{-\vec{K}} & U_{-\vec{K}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\vec{q}-\vec{K}} \\ c_{\vec{q}} \end{pmatrix} = U_{+\vec{K}}^* \begin{pmatrix} c_{\vec{q}-\vec{K}} \\ c_{\vec{q}} \end{pmatrix} \quad (5.17)$$

On a  $\varepsilon_{\vec{q}}^0 = \varepsilon_{\vec{q}-\vec{K}}^0 \Leftrightarrow |\vec{q}| = |\vec{q}-\vec{K}|$  impliquant que  $\vec{q}$  soit se trouver sur le plan de Bragg. Cela signifie donc que  $\vec{k}$  est proche du plan de Bragg mais pas d'un point où ces plans se coupent. LE cas de deux niveaux générés s'applique à un électron dont le vecteur d'onde  $\vec{k}$  satisfait approximativement la condition pour une diffraction de Bragg unique.

Les niveaux quasi-dégénérés sont les plus affecté par un potentiel périodique. Ce potentiel à ses effets principaux sur les niveaux d'électrons libres dont les vecteurs d'onde sont proche de ceux pour lesquels les réflexion de Bragg peuvent se produire. Examinons la structure des niveaux avec une diffraction de Bragg unique :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - \varepsilon_{\vec{q}}^0 & -U_{\vec{K}} \\ -U_{\vec{K}}^* & \varepsilon - \varepsilon_{\vec{q}-\vec{K}}^0 \end{vmatrix} = 0 \quad (5.18)$$

Les deux solutions de cette équations sont

$$\varepsilon = \frac{1}{2} (\varepsilon_{\vec{q}}^0 + \varepsilon_{\vec{q}-\vec{K}}^0) \pm \left[ \left( \frac{\varepsilon_{\vec{q}}^0 - \varepsilon_{\vec{q}-\vec{K}}^0}{2} \right)^2 + |U_{\vec{K}}|^2 \right]^{1/2} \quad (5.19)$$

Sur les plans de Bragg, on a une égalité entre les  $\varepsilon$  donnant lieu à

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{q}}^0 \pm |U_{\vec{K}}| \quad (5.20)$$

sur le plan de Bragg simple. En tout point sur le plan de Bragg, un niveau est augmenté de  $|U_{\vec{K}}|$  et l'autre diminué de  $|U_{\vec{K}}|$  : ceci provoque une levée de la dégénérescence et un gap de  $2|U_{\vec{K}}|$ .

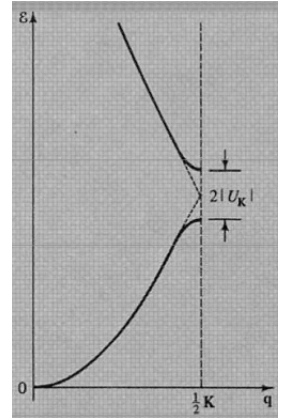


FIGURE 5.2

## 5.3 Bandes d'énergies à une dimension

Seule les doubles dégénérescences peuvent se produire. Sans interactions, les niveaux sont paraboliques. Avec, c'est presque pareil sauf près des plans de Bragg (point en 1D) où on lève la dégénérescence de  $2|U_{\vec{K}}|$ . La courbe originale est modifiée de façon à inclure ces coefficients de Fourier et cette représentation (e) est le *schéma en zone étendue*. Si l'on les représente tous dans la première zone de Brillouin (e) on a le *schéma en zone réduite*. On peut également insister sur la périodicité (g) avec le *schéma en zone répétée*.

## 5.4 Courbes énergies : $\vec{k}$ en 3D

Plus informatif, lire la page 115.

## 5.5 Le gap en énergie

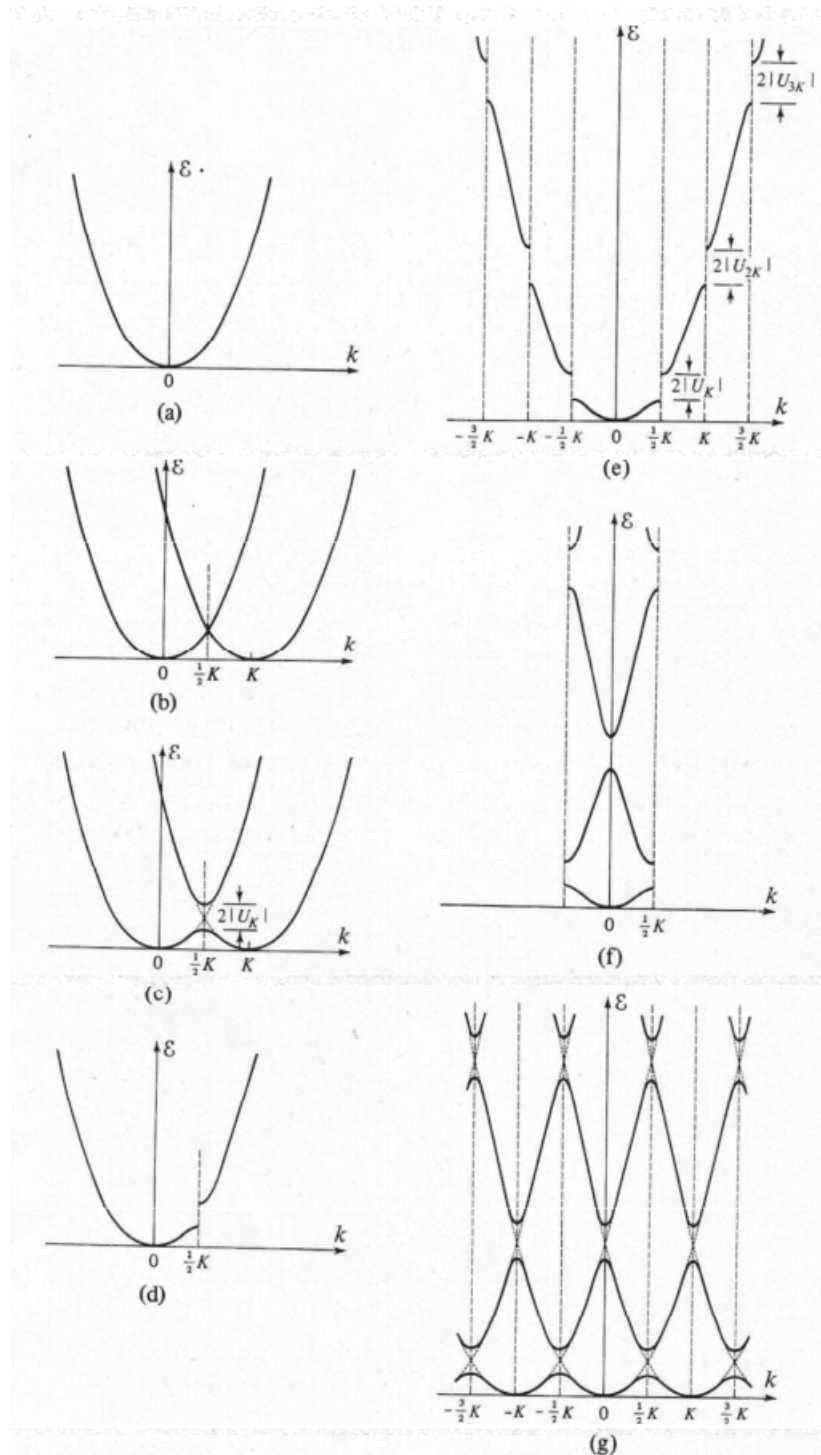


FIGURE 5.3

Le potentiel faible introduit un gap en énergie aux plan de Bragg : l'énergie varie de façon discontinue d'au moins  $2|U_{\vec{K}}|$ .

En (a), nous avons une parabole en  $k = 0$ . En (b), deux paraboles qui n'ont qu'une seule intersection. En (c), si on considère en ce point la levée de la dégénérescence du au potentiel périodique faible, les deux courbes se séparent et une forme de structure en bande apparaît. Si on applique ceci en tous les points (e), on voit de façon claire la structure en bande, c'est le schéma en zone étendue (chaque parabole est dans une zone de Brillouin différente). On peut translater chacune parabole de  $\vec{K}$  pour obtenir (f), le schéma en zone restreinte (car  $\vec{k}$  est restreint à la première zone). Ces deux schémas sont équivalents. On peut répéter cette structure dans chaque zone (g), mais on représentera alors plusieurs fois le même état physique.



Il existe d'autres représentation des niveaux d'énergies du modèle de Sommerfeld. Le schéma suivant est obtenu en suivant des lignes de symétrie à l'intérieur des zones de Brillouin.  $\Gamma$  est le centre de la première zone de Brillouin. Entre  $\Gamma$  et  $L$ , on a suivi une direction de symétrie (on a été de  $\Gamma$  vers le centre d'une zone hexagonale, qui est un point  $L$ ).

Les bandes d'énergies représentées sont celles d'une énergie  $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} - \vec{K}|^2$ . On suit ainsi un chemin  $XWKL$  pour représenter ces bandes d'énergies : il s'agit du modèle de Sommerfeld, ce qui se passe quand on considère un potentiel faible mais non constant. Notons que la zone de Fermi se voit modifié aux plans de Bragg.

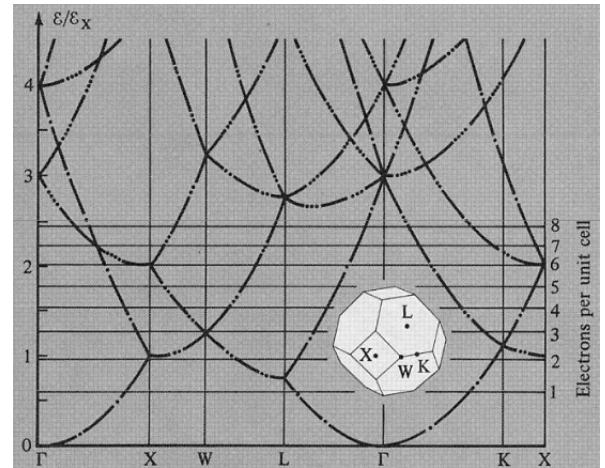


FIGURE 5.4

## 5.6 Zone de Brillouin

Pour les électrons libres centrés en  $\vec{k} = \vec{0}$ , la surface de Fermi est une sphère. Cette sphère va se déformer d'une certaine sorte lorsqu'elle traverse un plan de Bragg (et ainsi de suite). En prenant tous les plans de Bragg en compte, on retrouve une sphère fracturée dans un schéma en zone étendue (répéter le schéma ci-dessous). On peut généraliser cette procédure grâce aux zones de Brillouin.

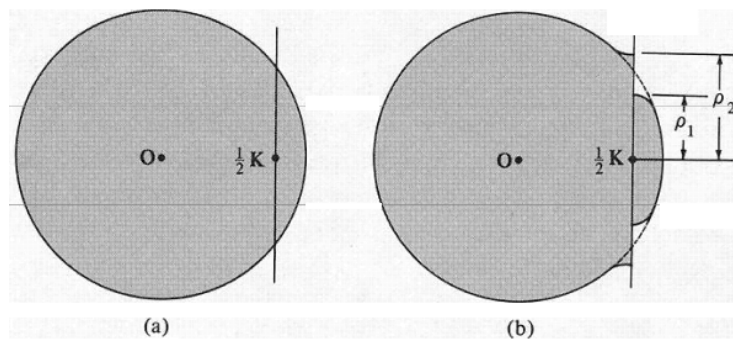


FIGURE 5.5 – Déformation de la sphère de Fermi aux plans de Bragg

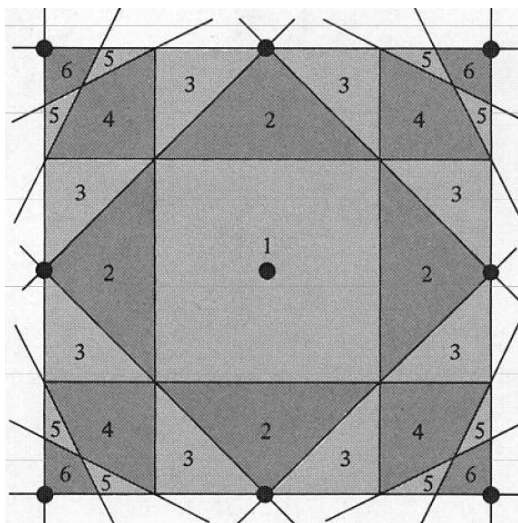


FIGURE 5.6 – Zone de Brillouin pour un réseau 2D carré

La première zone de Brillouin est la cellule primitive de Wigner-Seitz du réseau réciproque, c'est-à-dire l'ensemble des points se trouvant plus proche de  $\vec{K} = \vec{0}$  que de n'importe quel autre vecteur du réseau réciproque. Or les plans de Bragg sont les plans médiateurs des lignes joignant l'origine à des points du réseau réciproque. On peut donc définir la première zone de Brillouin comme l'ensemble des points pouvant être atteints à partir de la première zone sans traverser un seul plan de Bragg. La seconde zone de Brillouin si on a traversé un plan de Bragg, ...

La  $n^e$  zone de Brillouin est l'ensemble des points qui peuvent être atteints à partir de l'origine en traversant  $(n - 1)$  plans de Bragg (sans retour arrière). L'interprétation physique de ceci est que les zones sont bornées par les plans de Bragg. Il existe un algorithme pour construire les branches de la surface de Fermi :

1. Dessiner la sphère à électron libre
2. La déformer légèrement dans le voisinage du plan de Bragg
3. Prendre la portion de la sphère de la  $n^e$  zone et la translater pour tout vecteur du réseau réciproque

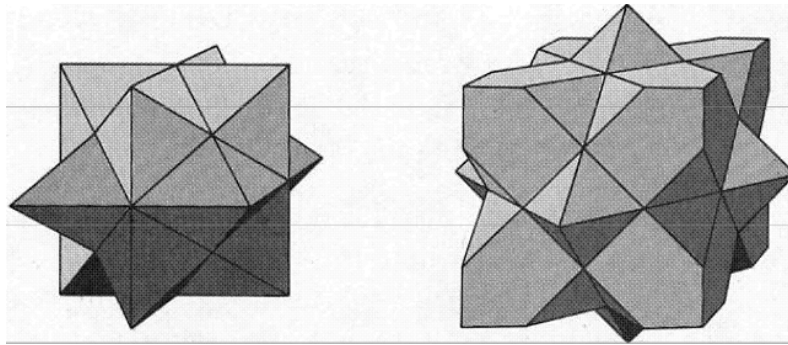


FIGURE 5.7 – Surface limitant la 2<sup>e</sup> zone de Brillouin pour un réseau *cc* et *cfc*

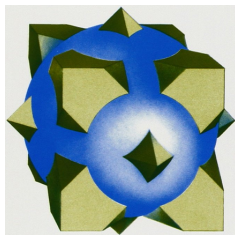


FIGURE 5.8

Il peut également être intéressant de superposer la surface qui délimite la seconde zone de Brillouin avec la sphère de Fermi. Rappelons que chaque zone comporte  $2n$  états possibles (spin).

Le volume de la **première** zone de Brillouin correspond à la moitié du volume de la sphère de Fermi en  $3D$  : tous les états dans cette première zone, cette première bande, sont totalement occupés.

Par contre, le volume de la **seconde** zone de Brillouin est supérieur au volume de la sphère de Fermi. Des "bouts de surfaces" dépassent la sphère : ce sont des niveaux inoccupés ((a)). Si on translate ces mor-

ceaux (qui sont en réalité dans la seconde zone de Brillouin) dans la première zone, on obtient le schéma (c) (schéma en zone restreinte).

Le schéma (b) est la surface délimitant la troisième zone de Brillouin. Les bouts dépassant la sphère sont dans la quatrième zone.

De façon générale, l'effet du potentiel périodique est d'"arrondir les bords".

⚠ Les sections 8.7 et 8.8 n'ont pas été vues au cours (no stress, au pire ce ne sont que deux pages).

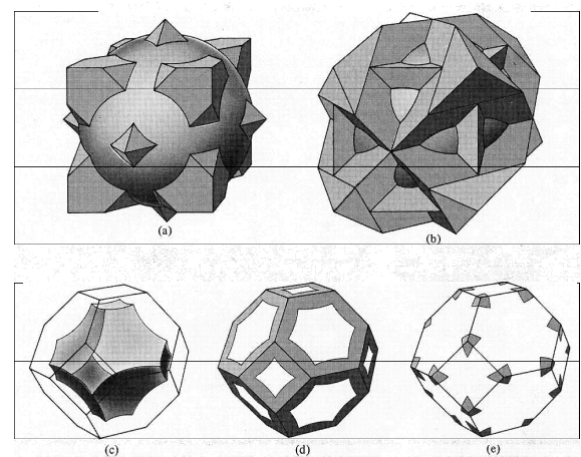


FIGURE 5.9

## Chapitre 6

# La méthode de la liaison étroite

Jusqu'ici, on considérait que le "gaz électrons" était faiblement perturbé par le potentiel périodique. Un autre choix est de considérer que le solide est un ensemble d'atomes neutres interagissant faiblement.

EXEMPLE. Soit un groupe d'atomes de sodium disposés en réseau cubique centrée avec une maille de l'ordre du cm : tous les électrons sont localisés. Si on les rapproche suffisamment les atomes, les  $e^-$  vont ressentir la présence de leurs voisins et l'on obtiendra des niveaux  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  et  $3s$  du sodium.

On va alors avoir des recouvrement <sup>1</sup>. Le recouvrement de l'état  $1s$  est négligeable <sup>2</sup> : ces niveaux sont donc presque inaltérés. Pour les états  $2s$  et  $2p$  le recouvrement est très faible. Par contre, pour  $3s$  (les niveaux des électrons de valence), le recouvrement est substantiel.

Lorsque ce recouvrement est faible mais non nul, il n'est pas utile de parler de physique du solide mais d'utiliser l'approximation de la liaison étroite (ou forte). Elle traite le cas ou

1. Recouvrement assez important tel qu'il est nécessaire d'utiliser des correction par rapport au cas des atomes isolés
2. Recouvrement assez faible tel pour ne pas tout rendre absurde

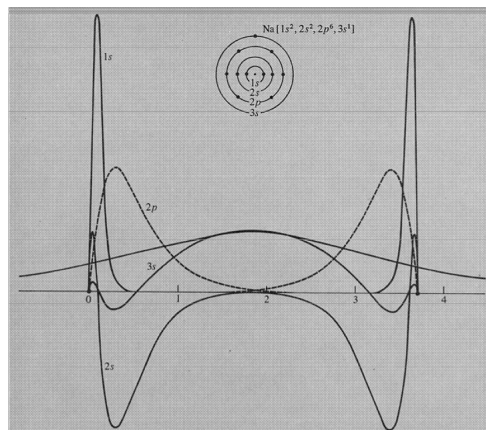


FIGURE 6.1

Cette approximation est utile pour décrire les bandes d'énergies des niveaux  $d$  partiellement remplis.

Autrement dit, cette approximation est une différence entre un potentiel physique du solide et un potentiel du solide faible : les fonctions d'ondes vont ressembler à des états atomiques.

---

1. Lorsque deux atomes d'hydrogène se rapprochent, ils vont interagir. Leurs orbitales  $s$  (de symétrie sphérique) vont se recouvrir. La région où se produit le recouvrement correspond à une augmentation de la densité de probabilité de trouver les électrons dans cette région de l'espace.

2. ??

## 6.1 Formulation générale

Hypothèse : en chaque point du réseau, on peut approcher le hamiltonien périodique par l'hamiltonien  $H_{at}$  d'un atome isolé en ce point. Ces états liés sont bien localisés

$$H_{at}\psi_n = E_n\psi_n \quad (6.1)$$

avec  $|\psi(\vec{r})|^2$  très petit dès que  $r$  dépasse l'ordre de la constante du réseau (*range*). L'hamiltonien  $H$  du cristal s'écrit

$$H = H_{at} + \Delta U(\vec{r}) \quad (6.2)$$

où  $\Delta U(\vec{r})$  contient les corrections pour reproduire la périodicité du cristal.

△ Ici, c'est bien parce que nous avons un atome par maille que l'on peut construire autour de chaque maille un état localisé (état atomique).

Il est donc autorisé de sommer cette fonction localisée en tenant compte un déphasage : ceci permettra de satisfaire la condition de Bloch.

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (6.3)$$

où  $\vec{k}$  est un des  $N$  vecteurs de la première zone de Brillouin autorisé par les CL de BVK. On vérifie que cette fonction "somme" des états localisés possède les propriétés d'une fonction de Bloch

$$\begin{aligned} \psi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) &= \sum_{R'} e^{ikR'} \psi_n(r + R - R') = \sum_{R''} e^{ikR} \cdot e^{ikR''} \psi_n(r - R'') \\ &= e^{ikR} \psi_{nk}(r) \end{aligned} \quad (6.4)$$

Cependant, les bandes d'énergies ont peu de structure :  $\varepsilon_n(\vec{k})$  est simplement l'énergie  $E_n$  d'un niveau atomique, indépendant de  $\vec{k}$ . Pour y remédier, on dit que  $\psi_n(\vec{r})$  est petit mais non nul quand  $\Delta U(\vec{r})$  devient appréciable. On cherche alors une solution de la forme

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}) \quad (6.5)$$

où  $\phi$  n'est pas forcément un état stationnaire exact et est à déterminer par calcul. Si  $\Delta U(\vec{r}) \cdot \psi_n(\vec{r})$  n'est pas nul mais très petit,  $\phi(\vec{r})$  est devrait être proche de  $\psi_n(\vec{r})$ . On va supposer que c'est le cas pour développer  $\phi(\vec{r})$  sur un petit nombre de fonctions d'ondes atomiques localisés :

$$\phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\vec{r}) \quad (6.6)$$

On essaye ici de construire une sorte de "fonction d'essai" qui seront des fonctions de Bloch à l'aide des états atomiques (avec des paramètres ajustables via  $b_n$ ).

△ Les  $\psi_n$  sont des états atomiques, on ne met dans cette combinaison que ce que l'on semble être pertinent sans quoi on perdrait le sens physique : on va limiter  $\psi_n$  aux orbitales pertinentes.

Reprenons notre équation de Schrödinger

$$H\psi(\vec{r}) = (H_{at} + \Delta U(\vec{r}))\psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi(\vec{r}) \quad (6.7)$$

et multiplions la par une fonction d'onde atomique (en guise de "fonction d'essai")  $\psi_m^*$  que l'on intègre sur  $\vec{r}$ , on doit utiliser

$$\int \psi_m^* H_{at} \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \int (H_{at} \psi_m)^* \psi d\vec{r} = E_m \int \psi_m^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (6.8)$$

pour trouver

$$(\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \int \psi_m^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \int \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (6.9)$$

Il faut maintenant développer  $\psi(\vec{r})$  en  $\phi(\vec{r}) + \sum_{R' \neq 0} e^{ikR'} \phi(r - R')$  et utiliser  $\int \psi_m^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}) = b_m$  pour obtenir ("*pas difficile, mais pas drôle non plus*") :

$$\text{Équation 10.12 du A\&M, version française} \quad (6.10)$$

Beaucoup de termes de cette expressions vont passer au bac :

- Le premier terme du membre de droite petit car intégrale de recouvrement (par hypothèse petite)
- Le second terme est petit car  $\psi_m$  est petit quand  $\Delta U$  est appréciable
- Le troisième terme est petit car intégrale de recouvrement

$\Rightarrow$  le membre de droite est petit et donc  $(\varepsilon(\vec{k}) - E_m)b_m$  est petit : soit  $\varepsilon(\vec{k}) \approx E_m$ , soit  $b_m \approx 0$ . On en déduit que  $\varepsilon(\vec{k})$  est proche d'un niveau atomique, imaginons  $E_0$  et tous les  $b_m$  sont petits sauf celui associé à ce niveau :

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx E_0 \quad \text{et} \quad b_m \approx 0 \quad \text{sauf si} \quad E_m \approx E_0 \quad (6.11)$$

Connaissant cette relation aux énergies, on peut essayer d'estimer le membre de droite de (6.10). Plusieurs cas sont possibles

1.  $E_0$  est non dégénéré (état  $s$ ) : l'équation (6.10) se réduit à une expression explicite de l'énergie de la bande de ce niveau (bande-s)
2.  $E_0$  triplement dégénéré (niveau  $p$ ) : trois équations homogènes dont les valeurs propres donneront les  $\varepsilon$  pour les trois bandes-p.
3. Pour avoir une bande-d, résoudre un problème  $5 \times 5, \dots$

△ Relire page 132 !

## 6.2 Application à une bande $s$ résultat d'un niveau atomique $s$ unique

Supposons  $b_m = 0$  sauf pour un niveau atomique  $s$ . On vient de voir que l'on obtenait directement l'expression de la bande-s

$$\varepsilon(\vec{k}) = +E_s - \frac{\beta + \sum \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}}}{1 + \sum \alpha(\vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}}} \quad (6.12)$$

où  $E_s$  est l'énergie du niveau atomique  $s$ . Comme les  $\alpha(\vec{r})$  ne donnent que de faibles corrections, on va les négliger.<sup>3</sup> De plus, on suppose que le recouvrement ne se fait qu'entre les plus proches voisins :

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_s - \beta - \sum_{\text{proches voisins}} \gamma(\vec{R}) \cos \vec{k} \cdot \vec{R} \quad (6.13)$$

où  $\vec{R}$  du réseau de Bravais connecte l'origine à ses plus proches voisins. On compte 12 plus proches voisins :

$$\vec{R} = \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0), \quad \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1), \quad \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1). \quad (6.14)$$

---

3. Justif ?

Si  $k = (k_x, k_y, k_z)$ , les valeurs de  $\vec{k} \cdot \vec{R}$  correspondantes sont

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = \frac{a}{2}(\pm k_i, \pm k_j) \quad i, j = x, y; y, z; z, x \quad (6.15)$$

Or  $\Delta U(x, y, z)$  est inchangé par permutation d'arguments/signes. Comme  $\psi_s(\vec{r})$  ne dépend que de  $r$ ,  $\gamma(\vec{R})$  est la même constante pour les 12 vecteurs  $\vec{R}$ . On a donc

$$E(\vec{k}) = E_s - \beta - 4\gamma \left( \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} \cos \frac{k_x a}{2} \right) \quad (6.16)$$

# Chapitre 7

## Les phonons

Ce chapitre traite des ions dans un corps cristallin : fournir de l'énergie à un ion du réseau va entraîner une redistribution rapide de celle-ci dans le cristal par interactions entre ions : un phénomène local conduit à des vibrations collectives de tout le système. On introduit alors des coordonnées collectives. En effet, les vibrations peuvent être quantifiées et un quanta de cette excitation n'est rien d'autre qu'un phonon, qui est aussi boson et donc décrit par Bose-Einstein.

### 7.1 L'énergie d'un réseau 1D dans l'approximation harmonique

Analysons les vibrations d'une chaîne linéaire d'atomes identiques de masse  $M$  séparé de  $a$  (constante de réseau) à l'équilibre. Soit  $y_R$  le déplacement de l'atome  $R$  à partir de sa position d'équilibre  $R$  de sorte que sa position soit  $R + y_R$ . On peut écrire l'hamiltonien d'un tel système

$$\mathcal{H} = \sum_R \frac{p_R^2}{2M} + \mathcal{V}(\dots, y_R, \dots, y_{R'}, \dots) \quad (7.1)$$

On peut développer le potentiel en série de Taylor

$$\mathcal{V}(\dots, y_R, \dots, y_{R'}, \dots) = V_0(0, 0, \dots) + \sum_R y_R \left( \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial y_R} \right)_0 + \frac{1}{2!} \sum_{R, R'} y_R y_{R'} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial y_R \partial y_{R'}} \right)_0 + \dots \quad (7.2)$$

L'approximation harmonique revient à supprimer les termes plus grand que le terme quadratique. Le premier terme, lui, peut être nul en faisant un bon choix pour l'origine des énergie tandis que le second terme également : les dérivées premières doivent être nulles car à l'équilibre un atome n'est soumise à aucune force. On considère donc

$$\mathcal{V}_2 = \frac{1}{2!} \sum_{R, R'} y_R y_{R'} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial y_R \partial y_{R'}} \right)_0 = \frac{1}{2} \sum_{R, R'} y_R V_{RR'} y_{R'} \quad (7.3)$$

Comme  $V_{RR'}$  est hermitique ( $V_{RR'} = V_{R'R}^*$ ), elle est peut être (ce qui n'est pas encore le cas) diagonalisée par une transformation unitaire. Comme les atomes sont identiques et indiscernables,  $y_R$  ne dépend que de  $R$  (du réseau de Bravais). Dès lors, la matrice  $U_{qR} = e^{iqR}$  réalise cette transformation. Considérons le développement de Fourier suivant

$$y_R = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q y_q e^{iqR} \quad (7.4)$$

où  $N$  est le nombre de mailles du réseau. On peut introduire le conjugué hermitique de cette observable

$$y_{R'} = y_{R'}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{q'} y_{q'}^+ e^{-iq'R'} \quad (7.5)$$

On peut ré-écrire  $\mathcal{V}_2$  (Le + vient du fait qu'il soit hermitique, et on substitue les termes) :

$$\mathcal{V}_2 = \frac{1}{2} \sum_{R, R'} y_R V_{RR'} y_{R'}^+ = \frac{1}{2N} \sum_{RR'} qq' V_{RR'} y_q e^{iqR} e^{-iq'R'} \frac{1}{2N} \sum_{R, R'} \sum_{q, q'} V_{R-R'} e^{eq(R-R')} y_q e^{i(q-q')R'} y_{q'}^+ \quad (7.6)$$

Le potentiel  $V_{RR'}$  est en fait un potentiel  $V_{R-R'}$  qui ne dépend que de la périodicité du réseau de Bravais. Posons  $L = R - R'$ , la distance entre les ions  $R$  et  $R'$ . La somme sur  $R$  peut être remplacée par la somme sur  $L$  (mais on garde la somme sur  $R'$ )<sup>1</sup> :

$$\mathcal{V}_2 = \frac{1}{2N} \sum_{qq'} \left( \sum_L V_L e^{iqL} \right) y_q \left( \sum_{R'} e^{i(q-q')R'} \right) y_{q'}^+ \quad (7.7)$$

Posons  $V_q = \sum_L e^{iqL} V_L$ . On obtient finalement

$$\mathcal{V}_2 = \frac{1}{2} \sum_q V_q y_q y_q^+ \quad (7.8)$$

Il est possible de déterminer la valeur de la somme sur  $R'$  grâce aux CL. Comme on ne peut pas dépasser le nombre de mode indépendants, on va considérer que le cristal se refermait sur lui-même : il s'agit des CL de Born-Von-Kerman qui vont introduire la quantification du vecteur  $q$ .

La valeur de la somme étant indépendante de l'atome de départ :

$$\mathcal{S} = \sum_R e^{i(q-q')R} = \sum_{l=1}^N e^{i(q-q')la} = \sum_{l=2}^{N+1} e^{i(q-q')la} = \sum_{l=1}^N e^{i(q-q')(l+1)a} = e^{i(q-q')a} \mathcal{S} \quad (7.9)$$

La somme  $\mathcal{S}$  est donc nulle, sauf si  $q = q'$  et dans ce cas, elle vaut  $N$ . On trouve donc

$$\sum_R e^{i(q-q')R} = N \delta_{qq'} \quad (7.10)$$

Nous avons ici fait des sommes sur des exponentielles complexes. Physiquement, nous avons donc sommé des phases donnant lieu à des interférences. Ces interférences seront

- Constructives si  $q = q'$
- Destructrices si  $q \neq q'$

Nous avons donc diagonalisé le terme quadratique  $\mathcal{V}_2$ . En effet, on peut l'écrire avec une somme de termes dépendant chacun d'une *coordonnée collective*  $y_q$  qui représente l'amplitude d'une onde impliquant les déplacement  $y_R$  de tous les ions du cristal. On peut en effet considérer le "développement de Fourier inverse" :

$$y_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R y_R e^{-iqR} \quad (7.11)$$

On peut vérifier la validité de cette expression en la substituant dans (7.4).

La coordonnée collective  $p_q$ , canoniquement conjuguée à  $y_q$  à la forme

$$p_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y_q} = \sum_R \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial y_R} \right) \frac{\partial y_R}{\partial y_q} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_R p_R e^{iqR} \quad (7.12)$$

---

1. On peut ? Comment ?



On peut vérifier que la transformation inverse<sup>2</sup> est

$$p_R = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q p_q e^{-iqR} \quad (7.13)$$

Comme  $p_R$  est une observable, nous avons

$$p_R = p_R^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q'} p_{q'}^+ e^{iq'R} \quad (7.14)$$

Compte-tenu de ces nouvelles relation, on peut écrire l'énergie cinétique à l'aide des impulsions collectives  $p_q$  :

$$\frac{1}{2M} \sum_R p_R^2 = \dots = \frac{1}{2M} \sum_q p_q p_q^* \quad (7.15)$$

En posant  $M\omega_q^2 = V_q$  pour faire apparaître la pulsation (et pour plus tard faire apparaître les modes quantifiés et le relation de dispersion), notre hamiltonien devient

$$\mathcal{H} = \sum_q \left[ \frac{1}{2M} p_q p_q^+ + \frac{1}{2} M\omega_q^2 y_q y_q^+ \right] \quad (7.16)$$

ce qui n'est rien d'autre qu'une somme d'hamiltonien d'oscillateurs harmoniques.

Avec la définition de  $p_q$ , les relations de commutation sont les mêmes pour les coordonnées collectives que pour les particules

$$[y_q, p_{q'}] = i\hbar\delta_{qq'}, \quad [y_q^+, p_{q'}^+] = i\hbar\delta_{qq'} \quad (7.17)$$

Définissons les opérateurs abaisseurs (diminue de une unité le nombre de phonons) et remonteurs (l'inverse)(cf. *Mécanique Quantique I*) :

$$\begin{aligned} a_q &= \sqrt{\frac{1}{2M\hbar\omega_q}} (M\omega_q y_q + ip_q^+) \\ a_q^+ &= \sqrt{\frac{1}{2M\hbar\omega_q}} (M\omega_q y_q - ip_q^+) \end{aligned} \quad (7.18)$$

On obtient alors

$$\mathcal{H} = \sum_q \hbar\omega_q (a^+ a + \frac{1}{2}) \quad (7.19)$$

Par facilité, on considère des CL périodiques :

$$y_{R+Na} = y_R \quad (7.20)$$

où  $a$  est la distance entre atomes (la chaîne d'atomes est ainsi "jointe"). D'après (7.4), si les valeurs de  $y_q$  sont uniques, on a

$$e^{iqR} = e^{iq(R+Na)} \quad (7.21)$$

Las valeurs possibles de  $q$  sont

$$q = \frac{2\pi n}{Na} \quad n \in \mathbb{Z} \quad (7.22)$$

Il en résulte que

$$y_q \equiv y_{q+K}, \quad p_q \equiv p_{q+K} \quad (7.23)$$

---

2. C'est-à-dire ?

où  $K$  est un multiple de  $2\pi/a$ . Les pulsations  $\omega_q$  (ou l'énergie  $\hbar\omega_q$ ) des phonons du mode de vibration  $q$  sont donné par

$$\omega_q = \sqrt{\frac{V_q}{M}} \quad (7.24)$$

Vu ce que l'on vient de voir,  $\omega_q$  à la périodicité du réseau réciproque :

$$\omega_q = \omega_{q+K} \quad (7.25)$$

Il s'agit maintenant de trouver la relation de dispersion (la fréquence ou l'énergie en fonction du nombre d'onde  $q$ ). Pour se faire, nous allons écrire l'équation du mouvement comme si les atomes étaient accrochés par des ressorts.

L'équation du mouvement de l'atome  $R$  s'écrit

$$M \frac{d^2 y_R}{dt^2} = K[(y_{R+a} - y_R) - (y_R - y_{R-a})] = K[y_{R+a} + y_{R-a} - 2y_R] = -\frac{\partial \mathcal{V}_2}{\partial y_k} \quad (7.26)$$

de sorte que<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathcal{V}_2}{\partial y_R \partial y_{R'}} = V_{RR'} &= 2K && \text{si } R = R' \\ &= -K && \text{si } R = R \pm a \\ &= 0 && \text{autrement} \end{aligned} \quad (7.27)$$

On a alors

$$V_q = 2K - K(e^{iqa} + e^{-iqa}) = 4K \sin^2 \frac{qa}{2} \quad (7.28)$$

et

$$\omega_q = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (7.29)$$

La fréquence maximale vaut  $\omega_m = 2\sqrt{K/M}$  aux limites  $q = \pm\pi/a$  de la première zone de Brillouin. Pour de grandes longueur d'onde, on retrouve un comportement de ligne continue. La vitesse de propagation est indépendante de la fréquence<sup>4</sup>

$$\omega_q \approx \sqrt{\frac{K}{M}} qa = v_0 q, \quad v_0 = \sqrt{\frac{Ka^2}{M}} \quad (7.30)$$

Notons que le fait que la ligne soit composée d'atome modifie la propagation lorsque  $q$  est proche de la limite de la zone.

## 7.2 Réseau à trois dimensions

La difficulté n'est pas beaucoup plus grande, il faudra juste considérer plus d'indices et donc plus de lourdeur dans l'écriture. Commençons par un réseau de Bravais pour lequel  $\vec{R}$  entre deux atomes peut toujours s'écrire

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (7.31)$$

Notre potentiel va toujours dépendre de la dérivation des atomes et sera donc fonction des  $y_R$ . Par analogie, on peut écrire<sup>5</sup>

$$\mathcal{H} = \sum_{R,i} \frac{1}{2M} (p_R^i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{RR',ij} y_R^i y_{R'}^j V_{RR'}^{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{RR'R'',ijk} y_R^i y_{R'}^j y_{R''}^k V_{RR'R''}^{ijk} + \dots \quad (7.32)$$

---

3. ??

4.  $\sin x \approx x$  pour  $x \rightarrow 0$ .

5. Tous les  $R$  sont en réalité vectoriels.

Les quantités tensorielles ( $V_{RR'}^{ij}, \dots$ ) sont les dérivées de l'énergie potentielle par rapport aux déplacements, comme avant. Seuls les deux premiers termes sont retenus dans l'approximation harmonique, permettant l'écriture de  $\mathcal{H}$  sous forme matricielle.

Comme en 1D, on peut définir des variables collectives<sup>6</sup> :

$$y_q^i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R y_R^i e^{-iq \cdot R}, \quad p_q^i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R p_R^i e^{iq \cdot R} \quad (7.33)$$

Il en résulte que  $y_{q+K} \equiv y_q$  et  $p_{q+K} \equiv p_q$  pour chaque  $\vec{K}$  du réseau réciproque. Généralement, on restreint  $q$  à la première zone de Brillouin. Cette restriction permet l'écriture des transformations inverses comme précédemment et offrent la possibilité de réécrire  $\mathcal{H}$  : l'hamiltonien va être composé de trois vecteurs  $\vec{q}$  qui le diagonalise, les *vecteurs de propagation* et de trois vecteurs  $\vec{s}$ , les *vecteurs de polarisation*.

On peut écrire  $\mathcal{H}$  comme une somme de  $N$  termes indépendant qui dictent le mouvement des vecteurs d'onde  $\vec{q}$  différent. Après diagonalisation par les vecteurs propres  $\vec{s}_1, \vec{s}_2$  et  $\vec{s}_3$  de valeurs propre  $V_q^1, V_q^2$  et  $V_q^3$ , on obtient

$$\mathcal{H} = \sum_{q,s} \left[ \frac{1}{2M} p_q^{s+} p_q^s + \frac{1}{2} V_q^s y_q^{s+} y_q^s \right] \quad (7.34)$$

Ces vecteurs  $\vec{s}$  de polarisation sont des fonctions de  $\vec{q}$ . Lorsque

- $\vec{q} \parallel \vec{s}$  : phonons polarisés longitudinalement
- $\vec{q} \perp \vec{s}$  : phonons polarisés transversalement

On peut redéfinir  $\omega_{qs}, a_{qs}, \dots$  comme précédemment, juste avec plus d'indices.

### En bref, nous avons fait

1. Transformé  $y_R \rightarrow y_q$  pour réduire la somme sur  $R$  et  $R'$  en une simple somme sur  $q$ .
2. Rotation du système pour éliminer les termes non-diagonaux.
3. Séparé  $\mathcal{H}$  en les  $3N$  modes de vibrations indépendants.

#### 7.2.1 Réseau diatomique

Étudions maintenant le cas de deux atomes par mailles, par exemple  $NaCl$ . Supposons des atomes de masses  $m$  et  $M$ , placés de façon alternée. Similairement, les équations du mouvement pour les deux types d'atomes s'écrivent

$$\begin{aligned} m \ddot{y}_R &= K(y_{R+b} + y_{R-b} - 2y_R) \\ M \ddot{y}_{R+b} &= K(y_{R+a} + y_R - 2y_{R+b}) \end{aligned} \quad (7.35)$$

On cherche des solutions de la forme

$$y_R = A_1 e^{i(\omega t + Rq)}, \quad y_{R+b} = A_2 e^{i(\omega t + [R+b]q)}. \quad (7.36)$$

Substituons-les dans nos équations du mouvement

$$\begin{aligned} -\omega^2 m A_1 &= K \left\{ A_2 (e^{ibq} + e^{-ibq}) - 2A_1 \right\} \\ -\omega^2 M A_2 &= K \left\{ A_1 (e^{ibq} + e^{-ibq}) - 2A_2 \right\} \end{aligned} \quad (7.37)$$

---

6. De même, les  $q$  sont des vecteurs.

Ce système admet 1! solution si

$$\begin{vmatrix} 2K - m\omega^2 & -2K \cos bq \\ -2K \cos bq & 2K - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (7.38)$$

On voit directement (pfpfpf) que les deux solutions sont

$$\omega_q^2 = K \left\{ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \left[ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 \frac{qa}{2}}{mM} \right]^{1/2} \right\} \quad (7.39)$$

Pour  $q \rightarrow 0$ , les deux racines sont

$$\omega_0^2 = 2K \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right), \quad \omega^2 = \frac{aK}{m+M} \frac{q^2 a^2}{2} \quad (7.40)$$

Lorsque  $q$  tend vers la limite de zone ( $q = \pm\pi/a$ )

$$\omega^2 = \frac{2K}{m}, \quad \omega^2 = \frac{2L}{M} \quad (7.41)$$

Deux modes de vibrations apparaissent

**acoustique** :  $A_1 = A_2$ , les atomes vibrent en phase; les atomes de la maille se déplacent ensemble.

**optique** :  $mA_1 + MA_2 = 0$ , les atomes vibrent en opposition de phase tel que le centre de gravité de ma maille reste fixe.

Il existe une zone où il n'existe pas de solutions ondulatoires de fréquences. C'est un exemple de bande interdite. Cette coupure de fréquence est due à la frontière de la zone de Brillouin, pour laquelle se produit la réflexion de Bragg.

### 7.3 La chaleur spécifique du réseau cristallin

Dans l'approximation harmonique, l'énergie du cristal est la somme des énergies des modes normaux indépendants. L'énergie de vibration moyenne  $\langle U \rangle$  du cristal, c'est à dire la contribution à l'énergie moyenne pour chaque mode de phonon, est :

$$\langle U \rangle = \sum_{\vec{q}s} \hbar \omega_{\vec{q}s} \left( \langle n_{\vec{q}s} \rangle_T + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\vec{q}s} \left[ \frac{\hbar \omega_{\vec{q}s}}{e^{\hbar \omega_{\vec{q}s}/k_B T} - 1} + \frac{\hbar \omega_{\vec{q}s}}{2} \right] \quad (7.42)$$

La somme sur  $\vec{q}$  désigne les points "permis" de la zone de Brillouin et celle sur  $s$  implique les différentes branches du spectre des phonons ainsi que leurs polarisations.

On peut directement déduire la chaleur spécifique

$$C(T) = \frac{d \langle U \rangle}{dT} = k_B \sum_{\vec{q}s} \left( \frac{\hbar \omega_{\vec{q}s}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_{\vec{q}s}/k_B T}}{\left[ e^{\hbar \omega_{\vec{q}s}/k_B T} - 1 \right]^2} \quad (7.43)$$

On remarque que l'énergie et la chaleur spécifique ne dépend que de la température et de la fréquence des modes; indépendances des propriétés de polarisations et des déplacements. Que le mode soit optique ou acoustique, il contribue pareillement à la chaleur spécifique s'ils ont la même fréquence.

△ Les phonons ne sont pas des bosons, ou seulement dans l'approximation harmonique, mais évitons. Ce sont des quanta d'un mode propre de vibration, associé à un ensemble d'atomes dans le cristal. Pourquoi ce n'en sont pas ? Parce que l'approximation harmonique n'est pas valable pour toute température. Par contre, bien que ça ne soit pas des bosons, tout se passe (avec cette approximation) exactement comme si s'en était.

Si le nombre de maille  $N$  est grand, on néglige les effets de surface et  $C(T)$  peut être considérée comme un effet "volumique" aux modes distribués de façon presque continue. Définissons ainsi une distribution de fréquences  $g(\omega)$  tel que  $d(\omega)d\omega$  soit le nombre de modes de fréquences compris entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$  :

$$C(T) = k_B \int_0^{\omega_M} \left( \frac{\hbar\omega_{\vec{q}s}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{[e^{\hbar\omega/k_B T} - 1]^2} g(\omega) d\omega \quad (7.44)$$

Si le cristal comporte  $N$  mailles de  $r$  atomes, alors

$$\int_0^{\omega_M} g(\omega) d\omega = 3rN \quad (7.45)$$

Si  $g(\omega)$  est connu, on peut évaluer (7.44) numériquement. Obtenir cette fonction n'est pas contre pas simple. Pour s'en convaincre, il suffit de regarder la fonction ci-contre. Il s'agit de la densité de mode reconstruite pour des cristaux de potassium. soit le nombre de degrés de libertés.

A partir de cette expression, deux modèles vont apparaître :

- Le modèle d'Einstein qui suppose que tous les modes sont à la même fréquence.
- Le modèle de Debye qui suppose une relation de dispersion des phonons linéaires en  $q$  dans la première zone de Brillouin.

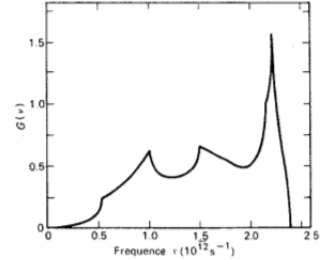


FIGURE 7.1

### 7.3.1 Le modèle d'Einstein

Dans ce modèle, tous les atomes oscillent à la même fréquence  $\omega_E$ , donnant lieu à une relation de dispersion indépendante de  $q$ <sup>7</sup>. Si le cristal possède  $N$  mailles et  $r$  atomes par mailles, la densité d'état d'Einstein s'écrit

$$g_E(\omega) = 3rN\delta(\omega - \omega_E) \quad (7.46)$$

Injectons cette relation dans (7.44) et introduisons la température d'Einstein

$$k_B\theta_E = \hbar\omega_E \quad (7.47)$$

de sorte à obtenir la chaleur spécifique d'Einstein

$$C_E(T) = 3rNk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{[\theta_E/T - 1]^2} \quad (7.48)$$

Pour des valeurs élevée, on obtient la valeur classique de Dulong et Petit (il faut développer le dénominateur en série)

$$C_E(T) = 3rNk_B \quad (7.49)$$

Ceci nous informe que nous avons  $3rN$  modes et que chacun ont une contribution de  $k_B$  : **tous** les modes participent à haute énergie.

7. Alors représenté par une horizontale.

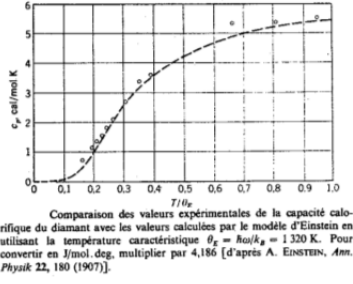


FIGURE 7.2

Et pour basse température, l'exponentielle domine de sorte à avoir (formule déduite à partir de Bose-Einstein)

$$C_E(T) = 3rNk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta/T} \quad (7.50)$$

Ceci est la première justification de la décroissance exponentielle de la chaleur spécifique à basse température. Ceci est vrai pour tous les solides. Par contre, la valeur de  $C(T)$  est sous-estimée à basse température à cause de la non-consideration des modes de vibrations acoustiques de très faibles fréquences : ce modèle

est bien meilleur pour les modes optiques.

### 7.3.2 Le modèle de Debye

Son approximation est d'ignorer la dispersion (une seule vitesse de propagation des ondes) et de remplacer les branches  $\omega_{\vec{q}s}$  par 1 ! branche acoustique

$$\omega = vq \quad (7.51)$$

où  $v$  est constante et la zone de Brillouin est remplacé par une sphère. Comme les valeurs permises de  $q$  sont distribuées uniformément dans l'espace réciproque :

$$g_D(q) dq \propto 4\pi q^2 dq \quad (7.52)$$

Et par conséquent

$$g_D(\omega) = B\omega^2 \quad (7.53)$$

Cette équations s'applique jusqu'à une fréquence maximale de sorte à toujours vérifier (normalisation sur le nombre total de mode)

$$\int_0^{\omega_D} g_D(\omega) d\omega = 3rN \quad (7.54)$$

On a alors

$$g_D(\omega) = 9rN \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \quad (7.55)$$

ce qui est la distribution des fréquences dans l'approximation de Debye. En introduisant la température de Debye et en posant

$$k_B\theta_D = \hbar\omega_D, \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_BT}, \quad x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_BT} = \frac{\theta_D}{T} \quad (7.56)$$

la chaleur spécifique devient

$$C_D(T) = 9rNk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx \quad (7.57)$$

Comme la valeur de l'intégrale dans  $C_D(T)$  ne dépend que de  $x_D = \theta_D/T$ ,  $C_D(T)$  doit être la même pour tous les matériaux.

La chaleur spécifique d'Albert est bien plus faible que celle de Debye, reflétant la difficulté d'exciter thermiquement des modes optiques à faible température. A basse température, ce modèle est bien meilleur que celui d'Einstein. En effet,  $C_D(T)$  est bien plus grande que  $C_E(T)$  à faible température.

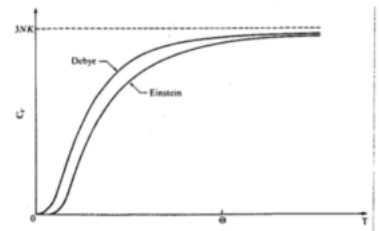


Fig.2.3.15  
Chaleur spécifique du réseau dans les approximations de Debye et d'Einstein.  $\theta$  représente la température de Debye ou celle d'Einstein selon le cas.

FIGURE 7.3

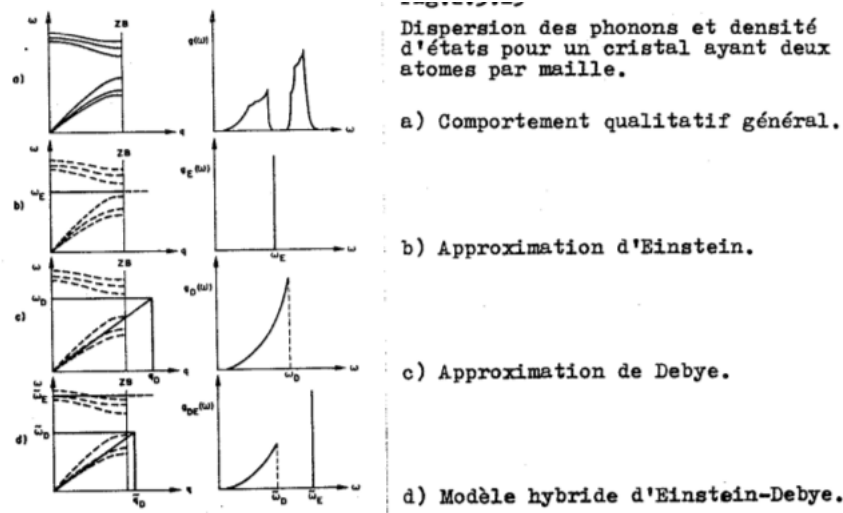


FIGURE 7.4

Reprenons les cas limites. Si  $\theta_D \ll T$ , on retrouve le résultat classique (développement en série de  $e^x, \dots$ )

$$C_D(T) = 3rNk_B \quad (7.58)$$

Si  $T \rightarrow 0$ , l'intégrale vaut  $4\pi^4/15 \approx 26$  et on trouve la loi en  $T^3$  de la chaleur spécifique d'un cristal à trois dimensions :

$$C_D(T) = \frac{12\pi^4}{5} rNk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad T \ll \theta_D \quad (7.59)$$

A basse température, ce sont donc principalement les phonons acoustiques qui vont jouer (il faut une certaine température pour que les phonons optiques s'activent).

Pour ces faibles températures, nous avons vu que Debye fonctionnait très bien, à un tel point qu'il n'est pas pertinent de considérer Einstein ici. Par contre, ce dernier sera plus pertinent pour l'étude des phonons optiques. On peut dès lors constituer un modèle "hybride" : Debye pour l'acoustique, Einstein pour l'optique.

## 7.4 L'effet Mössbauer

Il s'agit d'un effet résultant de la combinaison entre un effet de la physique nucléaire et de la physique du solide. Supposons qu'un atome radioactif émette un phonon  $\gamma$ . Cette émission va faire "reculer" l'atome et le photon  $\gamma$  émis n'aura pas exactement l'énergie de la transition. Considérons un second atome qui "reçoit" le photon  $\gamma$ . Par le même effet que précédemment, cet atome va reculer dépensant un peu d'énergie. Pour avoir une transition électronique, il faut donc une énergie légèrement plus grande : il n'y a pas de recouvrement entre l'émission et la vibration.

Ceci est généralement vrai, sauf si on se trouve au sein d'un cristal : le mouvement de recul va se décomposer en un mouvement vibratoire, transmettant l'énergie de recul dans tout le cristal. Il existe une probabilité non nulle d'émission à zéro phonons : dans ce cas, la raie d'absorption vaut celle d'émission et aucune énergie n'est "perdue" en énergie cinétique.

## Chapitre 8

# Électrons dans le potentiel cristallin

### 8.1 Les électrons et les trous dans les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un isolant dont la dernière bande remplie (bande de valence) est peu séparée de la prochaine bande vide (bande de conduction) : cette distance est le *gap*.

Si ce gap n'est pas abusé, les électrons de la bande de valence peuvent être excités thermiquement dans la bande de conduction, contribuant à la conductivité du cristal. Mais, ces électrons partis laissent des états vides, des *trous* qui contribuent aussi à la conductivité.

Un mécanisme analogue est la photoconductivité : on envoie des photons d'énergie  $\hbar\omega > \epsilon_G$  où  $\epsilon_G$  est l'énergie du gap. Cela crée des paires électrons-trous contribuant à la conductivité.

Considérons les liaisons de valence dans un cristal. L'excitation d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction est équivalente à la rupture d'un lien de valence : l'électron est éjecté et devient un porteur de charge libre. Le trou est le lien rompu auquel on peut associer une charge positive<sup>1</sup>. Or ce trou peut se propager de proche en proche se comporter comme un porteur de charge positive.

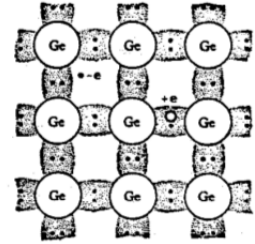


FIGURE 8.1

#### 8.1.1 Structure de bande

Les bandes de conduction possèdent plusieurs minima équivalents que l'on nomme *vallées*. Pour le Ge, ces minima se trouvent sur le long des direction (111) dans l'espace réciproque, soit exactement sur les limites de zones.

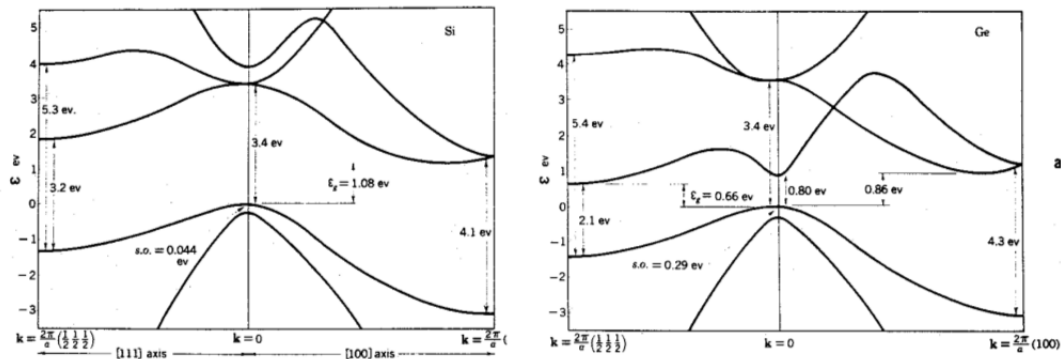


FIGURE 8.2

1. Car compensation des charges avant son départ.



Sur la partie gauche de l'image ci-dessus, nous avons un gap de 1.08 eV. Il s'agit d'un gap *indirect*, car la position du minimum d'énergie de la bande de conduction n'est pas au même endroit que le maximum de la bande de valence. Le gap sera ainsi *direct* si la position des extremums est la même pour la bande de valence et de conduction. Cette disposition influe grandement sur les propriétés optiques : pour avoir une transition optique (au minimum 1.08 eV), on a besoin de la médiation d'un phonon.

On peut observer différents types de courbures. Si la courbure est faible, la masse effective de trou sera grande et inversement. On parlera de trou *léger* et *lourds*. Pour ceux qui ne l'ont pas vu, le minimum se trouve légèrement à gauche de *b*.

Autours des minimas se trouvent des zones isoénergétiques, décrites par des ellipsoïdes de révolution. Plus tard, nous allons essayer de changer ces ellipsoïdes en sphères pour se ramener au modèle de Sommerfeld.

## 8.2 Les centres donneurs et accepteurs dans les semiconducteurs

### 8.2.1 Le silicium, quel homme

Le silicium pur c'est joli, mais pas super utile. Pour le rendre utile, il faut le doper. Le *dopage*, c'est introduire délibérément des impuretés pour modifier le comportement de conductivité électrique des semiconducteurs : impureté accepteur et donneur.

Le Si est tétravalent (colonne 4 du tableau). Pour satisfaire ses liaisons covalentes, il a quatre plus proches voisins (hybridation  $sp^3$ ) donnant lieu à une gigantesque molécule covalente : c'est le cas du Si pur. Si l'on rajoute des impuretés de valence cinq ou trois, par exemple de l'arsenic, on va "remplacer" des atomes de Si par de l'As. Lors de l'élévation de la température, cet électron supplémentaire ajouté (ou le défaut) va se détacher et trouver de l'espace dans les bandes de conduction !

### 8.2.2 Impuretés dans le Si et le Ge

On vient de le voir, les impuretés peuvent affecter les propriétés électriques. Étudions l'effet des impuretés dans le Si et le Ge. Si on ajoute un atome d'impureté du groupe  $V_B$  (phosphore, arsenic, antimoine) à la place d'un atome normal (avec le minimum de perturbation), un électron de valence provenant de l'impureté restera en surnombre. Ces atomes d'impuretés qui peuvent s'ioniser et abandonner un  $e^-$  sont des *donneurs*<sup>2</sup>.

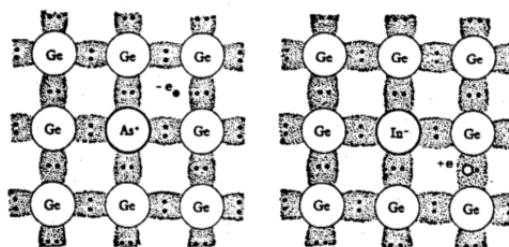


FIGURE 8.3 – A gauche un électron du à l'impureté électrique. A droite, un défaut d'électron autour de l'atome d'indium qui peut se balader et former un trou

2. Le cristal reste naturellement neutre

Cet électron en excès se déplace dans le potentiel coulombien  $e/4\pi\epsilon r$  du à l'ion d'impureté où  $\epsilon$  tient compte de la réduction de la force de Coulomb entre les charges par suite de la polarisation électrique du milieu .<sup>3</sup>

On peut voir cet électron autour de l'impureté comme un système hydrogénoïde : il suffit de modifier le rydberg et le rayon de Bohr pour obtenir son équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r}\right)\Psi(\vec{r}) = (\epsilon_d - \epsilon_c)\Psi(\vec{r}) \quad (8.1)$$

où  $m_e^*$  est la masse effective isotrope, incorporant l'effet de la périodicité cristalline,  $\epsilon_d$  est l'énergie de l'électron supplémentaire du centre donneur et  $\epsilon_c$  est l'énergie du fond de la bande de conduction.<sup>4</sup> Notre énergie de liaison sera donc modifiée.

Pour un électron de l'hydrogène atomique, son énergie est

$$\epsilon_{Hn} = -\frac{e^4}{m32\pi^2\hbar^2n^2\epsilon_0^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad (8.2)$$

En effectuant les changements nécessaire (masse effective, permittivité du vide, ...) on trouve

$$\epsilon_d - \epsilon_c = -\frac{\epsilon_0^2 m^*}{\epsilon^2 m} \frac{13.6}{n^2} \text{ eV} \quad (8.3)$$

Le niveau  $\epsilon_d$  est donc à une petite distance sous la bande de conduction. Notre rayon de Bohr modifié est dès lors

$$r_d = \frac{\epsilon m}{\epsilon_0 m_e^*} n^2 \times 0,52 \text{ \AA} \quad (8.4)$$

D'autres impuretés, comme le bore, l'aluminium, le gallium et l'indium sont des impuretés trivalentes classiques que l'on nomme *accepteurs* car elles enlèvent des électrons aux bandes de valence, laissant des trous à leurs place. Pour ioniser un accepteur, il faut élever l'énergie d'un électron pour le faire monter vers l'accepteur puis amener le trou dans la bande de valence. L'équation de Schrödinger s'écrit alors

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r}\right)\Psi(\vec{r}) = (\epsilon_v - \epsilon_a)\Psi(\vec{r}) \quad (8.5)$$

où  $\epsilon_a$  est le niveau accepteur qui se place au-dessus du sommet  $\epsilon_v$  de la bande de valence et  $(\epsilon_a - \epsilon_v)$  est l'énergie de liaison du trou au centre accepteur localisé, chargé négativement.

Alors qu'un électron descend en perdant de l'énergie, un trou monte. Sans impureté, il y a autant d'électrons libres que de trous : le corps est dit *intrinsèque*. Si le nombre de donneurs est plus élevé que le nombre d'accepteur, l'ionisation libèrera des électrons dans la bande de conduction : **type n** (excès d'électrons). Si par contre il y a plus d'accepteurs, les trous seront libérés dans la bande de valence : de **type p** (défaut d'électrons).

Comme on le verra en labo, le signe de la constante de Hall est un test grossier pour déterminer le type.

---

3. C'est-à-dire ?

4. On mesure l'énergie par rapport à  $\epsilon_c$  car l'électron devient "libre" quand il entre dans la bande de conduction. Si l'énergie des électrons est inférieure à  $\epsilon_c$ , il s'agit d'un état lié (il faut fournir une énergie positive pour ioniser un électron dans la bande de conduction))

## Chapitre 9

# Semi-conducteurs à l'équilibre thermique

Le but de ce chapitre est d'étudier comment la population électronique se répartit sur les différents niveaux d'énergies.

### 9.1 Densités d'états en fonction de l'énergie

Petite note : le potentiel chimique correspond au niveau de Fermi pour les semi-conducteurs. Ceci étant dit, rappelons-nous des ellipsoïdes vus précédemment : ceux-ci sont gênants, on veut des sphères comme dans le modèle de Sommerfeld. Pour se faire, nous allons ramener l'expression donnant les surfaces isoénergétiques dans la direction (123) (direction qui diagonalise le tenseur de masse effective inverse) des dilatations d'axes. Ces dilatations d'axes nous permettront de retrouver notre bien aimé modèle.

On peut définir  $D(\epsilon)$  une densité d'états par rapport à l'énergie tel que  $D(\epsilon)d\epsilon$  représente le nombre de places disponibles dans la bande pour des électrons d'un spin donné ayant une énergie entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$ . Pour se faire :

- On calcule dans l'espace  $\vec{k}$  le volume compris entre les surfaces isoénergétiques  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$
- Multiplie par la densité des états de cet espace ( $1/8\pi^3$  si l'on considère un volume unitaire)

Pour retrouver notre forme sphérique, on applique les dilatations d'axes suivantes :

$$\kappa_1 = \sqrt{\frac{m}{m_1}}k_1, \quad \kappa_2 = \sqrt{\frac{m}{m_2}}k_2, \quad \kappa_3 = \sqrt{\frac{m}{m_3}}k_3. \quad (9.1)$$

On retrouve une expression identique à celle trouvée au début du cours. La densité d'état dans l'espace  $K$  vaut

$$\frac{(m_1 m_2 m_3)^{1/2}}{m^{3/2}} \frac{1}{8\pi^3} \quad (9.2)$$

On obtient finalement <sup>1</sup>

$$D(\epsilon) = \frac{2\pi}{h^3} 2^{3/2} (m_1 m_2 m_3)^{1/2} (|\epsilon - \epsilon_0|)^{1/2} \quad (9.3)$$

Cette expression est relative à un extremum : il faut la multiplier par le nombre de vallées  $\lambda$  dans le cas où il y en aurait plusieurs.

---

1. ??

- DENSITÉ D'ÉTATS DANS UNE BANDE DE CONDUCTION

Par facilité, il est plus simple de travailler avec une seule masse pour n'avoir qu'un paramètre : la *masse effective de densité d'états* :

$$m_c = \left( \lambda m_1^{1/2} m_2^{1/2} m_3^{1/2} \right)^{2/3} \quad (9.4)$$

Cette expression tien compte des  $m_i$  mais aussi du nombre de minima équivalent dans la bande via  $\lambda$  : toutes les caractéristiques de la structure en bandes sont "dans"  $m_c$ . Notre expression devient

$$D_c(\epsilon) = \frac{2\pi}{h^3} (2m_c)^{3/2} (\epsilon - \epsilon_c)^{1/2} \quad (9.5)$$

- DENSITÉ D'ÉTATS DANS UNE BANDE DE VALENCE

On peut, de façon analogue, écrire

$$D_v(\epsilon) = \frac{2\pi}{h^3} (2m_v)^{3/2} (\epsilon_v - \epsilon)^{1/2} \quad (9.6)$$

avec  $m_v$ , la masse effective de densité d'état pour l'ensemble des trous, qui concentre toute la description de la structure en bande

$$m_V = \left[ m_{v1}^{3/2} + m_{v2}^{3/2} \right]^{2/3} \quad (9.7)$$

ou  $m_{vi}$  sont les masses effectives de densité d'état.