



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 OpenSource



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 \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 le README contient 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 !

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.

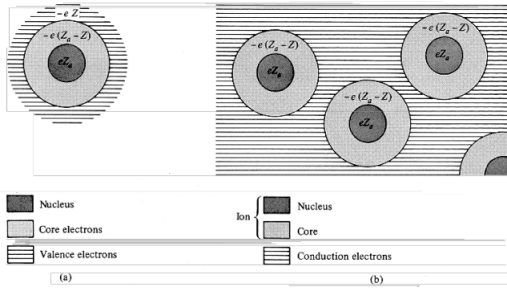


FIGURE 2.1 – Métal dans le modèle de Drude

Pour représenter cette densité, on utilise le paramètre $r_s = \frac{r_0}{a_0}$ où a_0 est le rayon de Bohr² 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 conduction¹. 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, ρ_m la masse spécifique du matériau ($[g/cm^3]$) 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 τ est le temps de relaxation, que l'on suppose indépendant de la position et de la vitesse de l'électron³.
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 locale⁴

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

où σ 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 charge⁵ 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/τ .

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

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

A retenir :

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

Le **tableau** donne des temps de relaxations τ 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 fausse⁶. La vitesse exacte donne lieu à des distances moyennes entre deux collisions⁷ 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} ⁸ 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 négatifs⁹. Ce champ à l'équilibre va contrebalancer la force de Lorentz : $|E_y| = |v_x|B$.

Deux grandeurs sont remarquables :

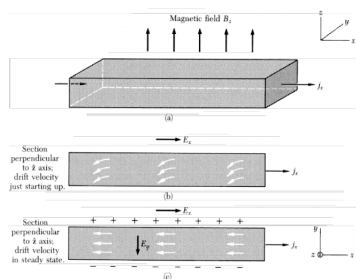
1. Remarquons la résistivité selon l'axe x :

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

C'est la *magnétorésistance*¹⁰ *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 :

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

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 τ 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 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 α est une constante de proportionnalité. Dans son modèle, Drude suppose que la chaleur (courant thermique) est l'énergie cinétique des électrons¹¹ (suivant une distribution de Maxwell).

Pour estimer κ , 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.

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

Il s'agit de la loi de Fourier où κ est la conductivité thermique. Pour calculer κ , faisons un bilan de courant de chaleur le tout en 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

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

La variation de température sur un ℓpm étant faible, on peut développer \vec{j}^Q en série autour de x ¹² :

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

Drude suppose qu'après collision on a distribution des vitesses. Quand je passe en 3D, je prendrai comme vitesse moyenne $v_x^2 = \frac{1}{3}v^2$. 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 :

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

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 $(3/2)k_B T$) :

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

11. Car les métaux conduisent mieux la chaleur.

12. ??

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 règlera 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.

Sommerfeld va supposer qu'un cristal solide peut être décrit par un puits fini, un cube de côté L . En résolvant l'équation d'Erwin

$$\begin{aligned} H\psi &= \epsilon\psi \\ \Leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_0\right)\psi &= \epsilon\psi \\ \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi &= (\epsilon - V_0)\psi \end{aligned} \quad (2.20)$$

Dont la solution est (notée sous la forme d'onde plane, plus intéressant)

$$e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (2.21)$$

Ou seulement la partie spatiale :

$$\Psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.22)$$

Si on remplace cette solution dans l'équation de Schrödinger¹³, on obtient

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = (\epsilon - V_0) \quad (2.23)$$

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. L'état de surface d'un cristal n'est pas l'état en volume de ce cristal. Un électron est rarement influencé par l'état de surface, il ne va jamais très loin. On va introduire des CL arbitraire qui sont toujours utilisée : CI de Born-von Karman.

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 :

$$e^{ik_x x} = e^{ik_x(x+L)} \quad (2.24)$$

Cela introduit que

$$e^{ik_x L} = 1 \quad (2.25)$$

On en tire une équation de quantification imposant que

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad (2.26)$$

13. Le gradient fait apparaître le k^2

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 ($8\pi^3/V$). La densité de vecteur \vec{k} autorisée dans l'espace réciproque vaut alors (l'inverse)

$$\frac{V}{8\pi^3} \quad (2.27)$$

Les électrons sont des fermions : pour chaque vecteur \vec{k} autorisé, il y a deux états électroniques possible (spin). Pour un grand nombre d' e^- , la région de l'espace \vec{k} (réciproque) des états occupé est une sphère dont le rayon k_F , est le *rayon de Fermi*. Son volume dans l'espace \vec{k} vaut

$$\sigma = \frac{4\pi}{3} k_F^3 \quad (2.28)$$

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

$$\left(\frac{4\pi k_F^3}{3} \right) \left(\frac{V}{8\pi^3} \right) = \frac{k_F^3}{6\pi^2} V \quad (2.29)$$

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

$$N = 2 \frac{k_F^3}{6\pi^2} V = \frac{V k_F^3}{3\pi^2} \quad (2.30)$$

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

$$n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (2.31)$$

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

$$\frac{3\pi^2}{k_F^3} = \frac{1}{n} = \frac{4\pi}{3} (r_s a_0)^3 \quad (2.32)$$

Le nombre d'onde de Fermi est de l'ordre de l' \AA^{-1} . 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.

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

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) n k_B \quad (2.33)$$

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.

$$\sum_k = \alpha(k) \rightarrow \frac{V}{8\pi^3} \int \alpha(k) d\vec{k} \quad (2.34)$$

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 $\mathcal{D}(\epsilon)$.

$$\mathcal{N}(\epsilon' + d\epsilon) - \mathcal{N}(\epsilon') \implies \mathcal{D}(\epsilon) = \frac{d\mathcal{N}(\epsilon)}{d\epsilon} \quad (2.35)$$

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

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 \implies k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\epsilon - V_0)} \quad (2.36)$$

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 $N(\epsilon)$.

$$N(\epsilon) = 2 \frac{V}{8\pi^3} \cdot \frac{4}{3} \pi k^3 = \frac{V}{3\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} (\epsilon - V)^{3/2} \quad (2.37)$$

Si on dérive ça, on a la densité d'état par rapport à ϵ (attention : ne pas confondre h et \hbar)

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{d\mathcal{N}(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} (\epsilon - V_0)^{1/2} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} (\epsilon - V_0)^{1/2} \quad (2.38)$$

On peut arriver à une autre formulation en exprimant l'énergie en terme de $\epsilon/k_B T$ ¹⁴.

$$\mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = \mathbb{N} V \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\epsilon - V_0}{k_B T} \right)^{1/2} \frac{d\epsilon}{k_B T} \quad (2.39)$$

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

$$\mathbb{N} = \frac{2}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \quad (2.40)$$

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

$$\mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (2.41)$$

où $f(\epsilon)$ exprime la probabilité d'occupation d'un état d'énergie ϵ 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

$$n = \int_{V_0}^{\infty} \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon = \int_{V_0}^{\epsilon_F = \mu} \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon \quad (2.42)$$

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

$$n = \int_{V_0}^{\infty} \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (2.43)$$

En explicitant

$$n = \mathbb{N} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{V_0}^{\infty} \frac{1}{e^{(\epsilon - V_0)/k_B T} + 1} \left(\frac{\epsilon - V_0}{k_B T} \right)^{1/2} \frac{d\epsilon}{k_B T} \quad (2.44)$$

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

Le changement de variable

$$\eta = \frac{\epsilon - V_0}{k_B T} \quad (2.45)$$

nous donne

$$\frac{n}{\mathbb{N}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\eta}}{e^{(\eta-\zeta)/k_B T} + 1} d\eta \quad (2.46)$$

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

1. ζ fortement négatif (cas non-dégénéré)

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

$$\frac{n}{\mathbb{N}} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\eta + \frac{\zeta}{k_B T}} \sqrt{\eta} d\eta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \underbrace{\int_0^\infty e^{-\eta} \sqrt{\eta} d\eta}_{\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{1}{2} \Gamma(\frac{1}{2}) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}} e^{\zeta/k_B T} = e^{\zeta/k_B T} \quad (2.47)$$

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

$$\zeta = k_B T \ln \frac{n}{\mathbb{N}} \quad (2.48)$$

2. ζ 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 $\zeta/k_B T$) :

$$\frac{n}{\mathbb{N}} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta/k_B T} \sqrt{\eta} d\eta = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\zeta}{k_B T} \right)^{3/2} \quad (2.49)$$

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 ζ 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."*

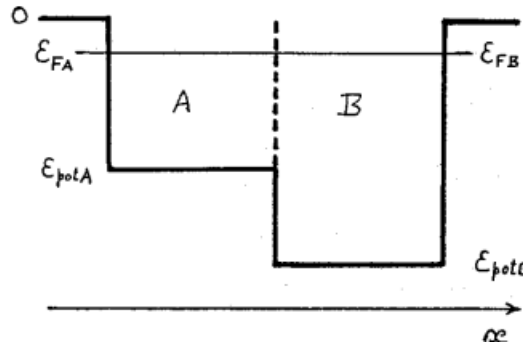


FIGURE 2.3 – Condition générale d'équilibre thermique

Chapitre 3

Cristallographie

3.1 Réseaux cristallins

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

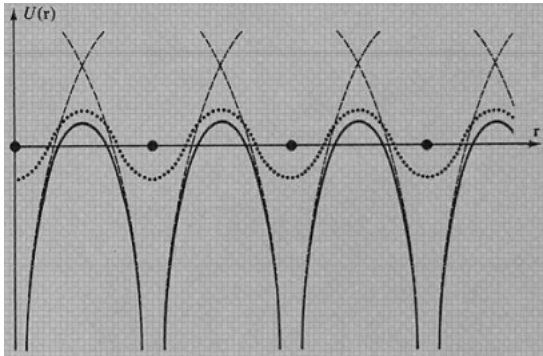


FIGURE 4.1
le modèle de Sommerfeld.

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 ψ 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 ψ 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 $c(a_i) = e^{2\pi i x_i}$ ¹. 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 2π ?

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 a²

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

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 ψ 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 ψ 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 ³

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

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 ⁴. 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 ϵ_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.

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

4. ??