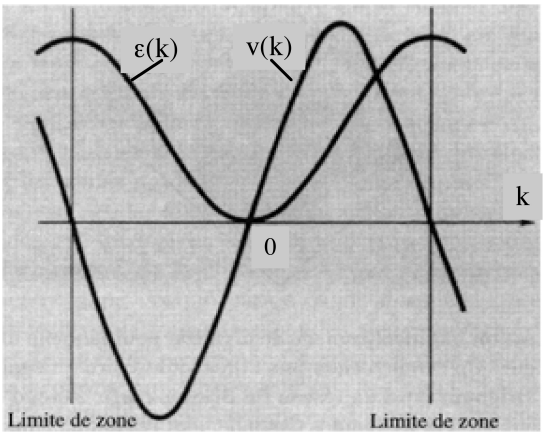
3. DYNAMIQUE DE L'ELECTRON

1. Vitesse de l'électron et équations du mouvement

Le mouvement d'un électron en tant que particule doit être décrit par un paquet d'ondes. Dans le cas d'un électron dans un cristal, il s'agit d'un paquet d'ondes de Bloch, centré sur le vecteur d'onde **k**, et dont la fréquence de dispersion est $\omega(\mathbf{k}) = 1/\hbar\ \varepsilon_n(\mathbf{k})$, où n représente l'indice de bande. La vitesse de groupe d'un paquet de ces ondes

$$\mathbf{v_k} = \nabla_{\mathbf{k}}\ \omega(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar}\ \nabla_{\mathbf{k}}\ \varepsilon_n\ (\mathbf{k}) \qquad (3.1)$$

correspond à la vitesse moyenne de l'électron. La vitesse est dirigée le long de la normale au point **k** à la surface d'énergie constante construite à partir de $\varepsilon_n(\mathbf{k})$. La vitesse n'est donc pas, en général, colinéaire à **k**. On constate également que cette vitesse est nulle en haut et en bas d'une bande d'énergie permise.



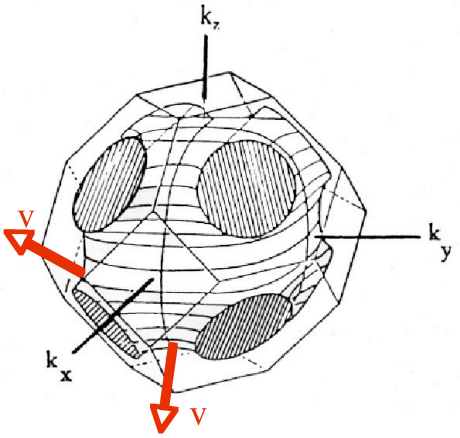


Figure 3.1 – Représentations du vecteur vitesse dans la première zone de Brillouin d'un cristal 1D (chaîne d'atomes - gauche) et cristal tridimensionnel (droite).

Notons que, les états de Bloch étant des états stationnaires de l'équation de Schrödinger, la vitesse d'un électron dans un état propre est constante : l'électron dans un tel état ne subit pas de collision dans le potentiel périodique cristallin V(**r**) pris en compte dans l'opérateur hamiltonien

$$H = \frac{-\hbar^2\nabla^2}{2\,m} + V(\mathbf{r})$$

Cette propriété est fondamentale : *le potentiel périodique ne diffuse pas les électrons de Bloch*, il détermine leur vitesse, constante, par (3.1). Dans un cristal parfaitement périodique, les électrons ne subissant aucune collision auraient donc une conductivité infinie. Ceci est en contradiction frappante avec l'idée de Drude, selon laquelle les collisions étaient dues aux rencontres entre les électrons de conduction et les ions statiques. Ce sont en réalité les écarts à la périodicité qui déterminent la valeur finie de la conductivité. Les imperfections les plus efficaces pour créer des diffusions sont d'une part la présence d'impuretés, d'autre part le fait qu'à température finie un cristal est soumis à des vibrations thermiques qui déforment le réseau cristallin parfait. Les interactions électron-phonon qui en découlent jouent un rôle important pour limiter la conductivité. Plus de détails dans le chapitre 6 consacré au transport dans les solides.

Remarquons également que à la différence du cas des ondes planes (électrons libres - potentiel V(**r**) constant), le vecteur d'onde **k** introduit dans la fonction de Bloch

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(r) = e^{i\,\mathbf{k}\,\mathbf{r}}\, u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

n'est pas relié de façon simple à l'opérateur impulsion $\mathbf{p} = -\,i\hbar\nabla$. En effet, si la solution de l'équation de Schrödinger est une onde plane pure, la valeur moyenne de l'implusion, $\langle\mathbf{p}\rangle_{\mathbf{k}}$ est $\hbar\mathbf{k}$. Au contraire, dans le cas d'une fonction de Bloch

$$\langle\, \mathbf{p}\, \rangle_{n,\mathbf{k}} = \hbar\mathbf{k} - i\hbar \int u^{*}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, \nabla u_{n,k}(r)\, d^3\mathbf{r} \neq \hbar\mathbf{k}$$

Par conséquent, dans un cristal, il n'y a aucune relation simple entre la valeur moyenne de l'impulsion dans un état de Bloch et le vecteur d'onde **k** qui définit cet état. Cependant, le vecteur $\hbar\mathbf{k}$ joue un rôle très important. On appelle ce vecteur le *moment cristallin*. Par exemple, **k** intervient dans les lois de conservation lors de collisions entre particules. Supposons qu'un électron dans un état $\Psi_{n,\mathbf{k}}$ entre en collision avec un phonon de vecteur d'onde **q** et que l'absorption du phonon conduise l'électron vers l'état $\Psi_{n,\mathbf{k}'}$.

On pourra écrire :

$$\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}' + \mathbf{G} \qquad (3.2)$$

où **G** est un vecteur du réseau réciproque.

Sous l'effet d'une force extérieure **F** (champ électrique et/ou magnétique), l'électron se déplace dans le solide et son énergie est modifiée. Supposons que **F** varie peu dans

l'espace à l'échelle de la maille, et lentement dans le temps (champ quasi-statique). Le travail dW effectué sur un électron de vitesse $\mathbf{v_k}$ pendant l'intervalle de temps dt sert à changer son énergie $\varepsilon(\mathbf{k})$ en modifiant la valeur de $\mathbf{k}$ et donc le moment cristallin. D'où la relation :

$$dW = \mathbf{F}.\mathbf{v_k}\, dt = \frac{d\varepsilon(\mathbf{k})}{dt}\, dt$$

En utilisant l'expression (3.1) de $\mathbf{v}$ on déduit :

$$\mathbf{F}.\frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}\,\varepsilon(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}}\,\varepsilon(\mathbf{k}).\frac{d\mathbf{k}}{dt}$$

soit

$$\hbar\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F} \qquad (3.3)$$

$\mathbf{F}$ étant la force appliquée. La réponse à une force extérieure lentement variable dans l'espace et le temps est égale à la dérivée du moment cristallin et non à la dérivée de l'impulsion. Nous n'avons cependant pas rejeté la seconde loi de Newton : l'électron situé à l'intérieur d'un cristal est soumis à des forces extérieures mais aussi à des forces provenant du cristal lui-même. La fonction $\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) + 1/\hbar\,\mathbf{F}.t$ décrit l'évolution du vecteur d'onde du paquet d'onde entraîné par la force extérieure.

En présence d'un champ électrique $\mathbf{E}$ et d'un champ magnétique $\mathbf{B}$, la relation (3.3) s'écrit :

$$\hbar\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\left(\mathbf{E} + \mathbf{v_k}\wedge\mathbf{B}\right) \qquad (3.4)$$

2. <u>Effet d'un champ électrique</u>

Traitons tout d'abord le cas d'une bande de conduction partiellement occupée (métal) en se plaçant dans la limite d'un gaz d'électrons libres. Sous un champ électrique uniquement, l'équation (3.4) devient :

$$\hbar\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{E} \qquad (3.5)$$

L'effet d'un champ électrique $\mathbf{E}$ sur chaque état quantique $\mathbf{k}$ donne lieu à un déplacement de la sphère de Fermi dans son ensemble. Par conséquent, si aucun mécanisme de

relaxation tendant à ramener le système vers l'équilibre n'intervenait, la force –e**E** provoquerait un déplacement rigide de la sphère de Fermi à vitesse constante. D'autre part, le déplacement de la sphère de Fermi équivaut à un courant électrique :

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{V}\sum_{\mathbf{k}}\mathbf{v}(\mathbf{k}) \tag{3.6}$$

Dès lors, le courant pourrait croître indéfiniment, ce qui est contraire à l'expérience. En pratique, à cause des collisions, le courant se stabilise rapidement (un temps très court, appelé *temps de relaxation*, de l'ordre de 10^{-14} s pour le cuivre à température ambiante) à une valeur donnée par la loi d'Ohm. Ce processus sera également discuté au chapitre 6 consacré au transport dans les solides. La surface de Fermi des électrons se stabilise donc à une certaine valeur dépendant du champ électrique **E** et du temps de relaxation τ :

$$\delta\mathbf{k} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}\tau \tag{3.7}$$

Nous montrerons plus tard qu'en raison du temps de relaxation très court, $\delta k << k_F$.

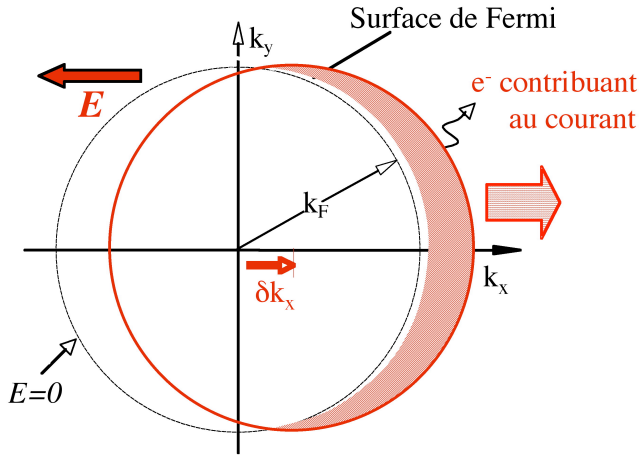


Figure 3.2 - Déplacement de la surface de Fermi sous l'effet d'un champ électrique.

Par ailleurs, il est aisé de montrer qu'une bande pleine ne conduit pas. En effet, la densité de courant correspondant à une bande pleine est représentée par une somme sur tous les vecteurs d'onde permis de la 1ère zone de Brillouin. On en déduit :

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{V}\sum_{\mathbf{k}}\mathbf{v}(\mathbf{k}) = 0$$

car les fonctions $\varepsilon(\mathbf{k})$ sont paires en $\mathbf{k}$ et par conséquent, la vitesse est une fonction impaire de $\mathbf{k}$

$$\mathbf{v}(-\mathbf{k}) = -\mathbf{v}(\mathbf{k}) \tag{3.8}$$

Appliquons maintenant un champ électrique $\mathbf{E}$. En vertu de l'expression 3.5, chaque vecteur d'onde $\mathbf{k}$ sera modifié pendant dt de $d\mathbf{k} = -e/\hbar\, \mathbf{E}\, dt$. Ainsi, tous les vecteurs d'onde sont ainsi décalés de la même quantité. En vertu des propriétés de symétrie, les états qui sortent de cette zone sont équivalents, à un vecteur $\mathbf{G}$ du réseau réciproque près, à ceux qui deviennent vides, et la bande demeure pleine : au niveau macroscopique, une bande pleine ne participe pas au courant. Si, dans un solide, les bandes occupées sont toutes complètement pleines, il est donc isolant. Ces considérations expliquent pourquoi, dans l'étude de la conduction, on ne s'intéresse pas aux bandes dérivées des niveaux profonds, qui sont pleines, mais qu'on ne considère que la dernière bande occupée, pleine ou partiellement remplie selon les cas.

Considérons maintenant les propriétés des états vacants d'une bande presque pleine. De manière simplifiée, la contribution au courant de l'ensemble des électrons appartenant à une bande comportant un état inoccupé (de vecteur d'onde $\mathbf{k}_t$) est donnée par :

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_t} \mathbf{v}(\mathbf{k})$$

En exploitant le fait qu'une bande complètement remplie ne transporte aucun courant, on a donc :

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= -\frac{e}{V} \left[\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) - \mathbf{v}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_t) \right] \\ &= +\frac{e}{V}\, \mathbf{v}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_t) \end{aligned}$$

Par conséquent, le courant électrique produit par le mouvement moyen de l'ensemble des électrons appartenant à une bande d'énergie est équivalent à celui qui serait produit par des particules de charge + e occupant, dans cette même bande, les états laissés vides par les électrons. Ces particules fictives sont appelées *trous d'électrons*.

Notons également qu'en présence d'un champ électrique, les vitesses des trous et des électrons sont opposées mais leurs courants électriques ont le même sens, celui du champ

électrique. Dès lors leurs contributions s'ajoutent. Les trous jouent un rôle très important dans le physique des semiconducteurs (cfr chapitre 5) ainsi qu'en électronique.

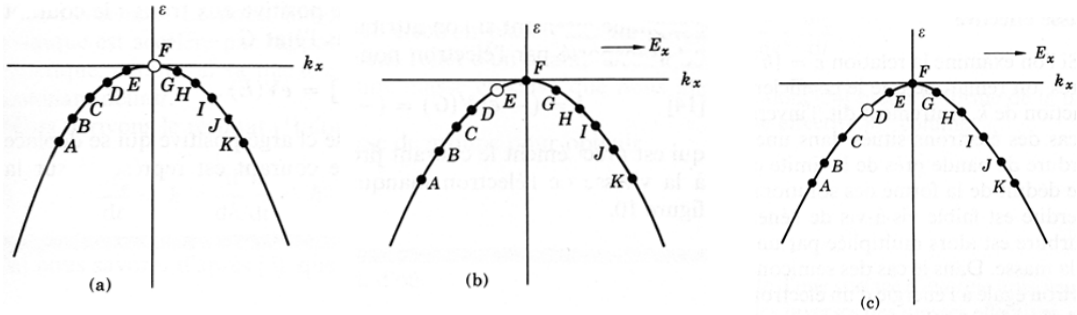


Figure 3.3 (a) A l'instant t = 0, tous les états de bande de valence sont occupés, sauf l'état F au sommet de la bande; la vitesse est nulle en F car $d\varepsilon/dk_x=0$; (b) On applique un champ électrique E_X dans la direction des x positifs. La force agissant sur les électrons est dirigée dans le sens des k_X négatifs et le trou arrive en E. Il prend donc des valeurs décroissantes de k_X, ce qui correspond à des vitesses positives croissantes ; (c) Les électrons continuent à se déplacer et le trou vient en D.

3. Effet d'un champ magnétique

Sous l'effet d'un *champ magnétique*, la force de Lorentz s'écrit :

$$\mathbf{F} = -e\,\mathbf{v_k} \wedge \mathbf{B} \tag{3.9}$$

et l'évolution en temps de **k** :

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\,\mathbf{v_k} \wedge \mathbf{B} \tag{3.10}$$

Le mouvement dans l'espace des **k** est ainsi perpendiculaire à **B** et à la vitesse $\mathbf{v_k}$. Comme $\mathbf{v_k}$ est lui-même perpendiculaire à la surface d'égale énergie, le mouvement dans l'espace des **k** se fait sur une surface d'équiénergie. Pour les électrons du niveau de Fermi, il s'agit de la surface de Fermi. Dans ce cas, les orbites (dans l'espace des **k**) sont définies par les intersections entre la surface de Fermi et les plans perpendiculaires à **B** (voir Fig. 3.4 pour une surface de Fermi sphérique). Le mouvement orbital sera toutefois perturbé lors de collisions.

Evaluons la période de l'orbite pour un gaz d'électrons libres:

$$\left| \frac{d\mathbf{k}}{dt} \right| = \frac{e}{\hbar}\, v\, B \sin\theta$$

où θ désigne l'angle entre le vecteur vitesse et le champ magnétique. La longueur de l'orbite étant égale $\ell = 2\pi k \sin\theta$, on déduit la période :

$$T = \frac{\ell}{\left|\frac{dk}{dt}\right|} = \frac{2\pi m}{e B}$$

et la fréquence angulaire, appelée fréquence cyclotron :

$$\omega_c = \frac{2\pi}{T} = \frac{e B}{m} \qquad (3.11)$$

Ainsi, pour des électrons libres, la fréquence cyclotron est indépendante de la position de l'électron dans l'espace des **k** et de son énergie. Pour B = 1 tesla, on a $\omega_c \sim 10^{11}$ Hz.

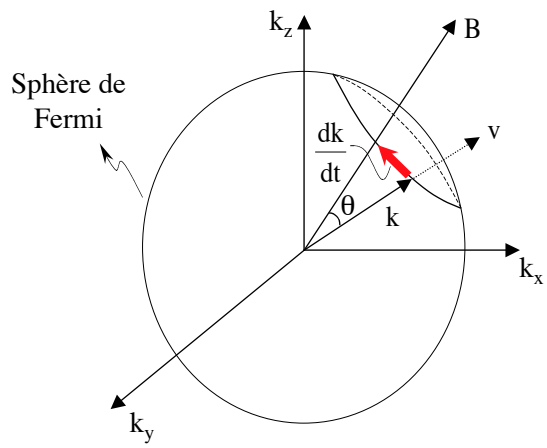


Figure 3.4 - Orbite électronique sur la surface de Fermi en présence d'un champ magnétique **B**.

Un tel mouvement orbital de l'électron en présence d'un champ magnétique ne se présente que lorsque $T < \tau$ (ou encore lorsque $\omega_c \tau > 1$) où τ est le temps moyen entre 2 collisions. Cette contrainte correspond à des conditions de basse température, haute cristallinité et champ magnétique intense. Il existe de nombreuses méthodes expérimentales (ex : résonance cyclotron), basées sur ce phénomène, permettant de déterminer la forme de la surface de Fermi. Cette dernière joue un rôle important dans bon nombre de propriétés physiques du cristal. Pour les électrons libres d'un métal, les surfaces d'égale énergie demeurent des sphères loin des plans de Brillouin aussi longtemps que la courbe ε(**k**) ne s'éloigne pas de la parabole des électrons libres. Pour un petit nombre d'électrons, par exemple un par atome, il est possible que la surface d'énergie maximale dans l'espace des **k**, appelée *surface de Fermi*, demeure une sphère. C'est le cas des métaux alcalins, de structure cubique centrée. Par contre, pour les métaux nobles, de structure cubique à faces

centrées, il y a des états occupés relativement proches de la limite de la première zone de Brillouin. Dans ce cas, l'énergie s'écarte de la variation quadratique des électrons libres, les surfaces d'énergie constante se déforment par protubérance (cous) vers certains points de la première zone de Brillouin. La surface de Fermi du cuivre ressemble au schéma repris à la figure 3.5.

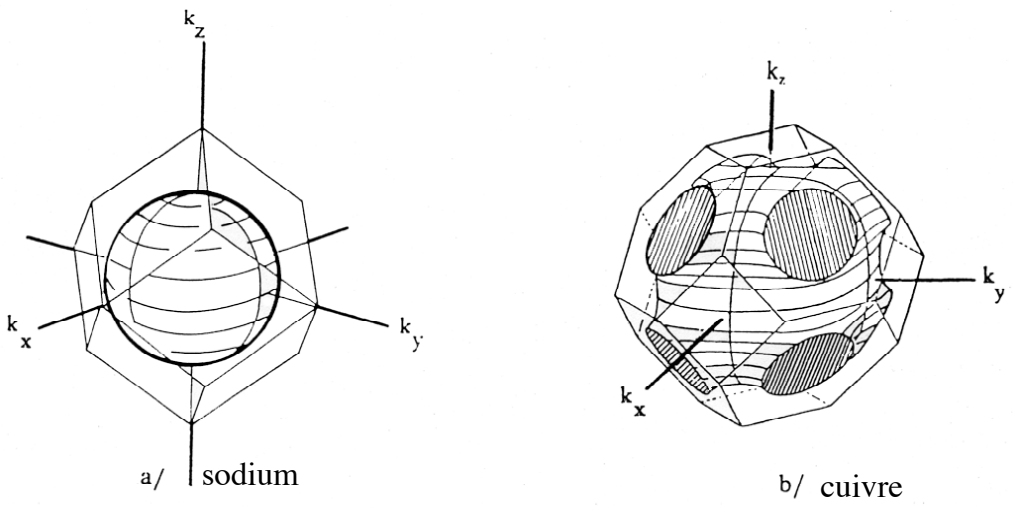


Figure 3.5 - Surface de Fermi d'un métal alcalin (Na) et d'un métal noble (Cu).

4. Masse effective

Dans le vide, md**v**/dt est égal à la force appliquée à l'électron. Dans le cristal, l'électron est soumis aux forces internes dérivant du potentiel cristallin et à la force extérieure **F**. Précisons la relation qui lie d**v**/dt à la seule force extérieure **F**. En différentiant la vitesse $\mathbf{v_k}$, donné par (3.1), par rapport au temps et en utilisant l'expression (3.3), on obtient :

$$\frac{d\,\mathbf{v_k}}{dt} = \nabla_{\mathbf{k}}\,\mathbf{v_k}\cdot\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2}\,\nabla_{\mathbf{k}}\,\left[\nabla_{\mathbf{k}}\,\varepsilon_n(\mathbf{k})\right]\cdot\mathbf{F}$$

où **F** est soumis aux mêmes restrictions de variation lente, dans le temps et l'espace. Nous pouvons toujours écrire l'expression précédente sous la forme

$$\frac{dv_\alpha}{dt} = \sum_\beta \left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} F_\beta \qquad (3.12)$$

où

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2}\,\frac{\partial^2\,\varepsilon_{n\,(\mathbf{k})}}{\partial k_\alpha\,\partial k_\beta} \tag{3.13}$$

sont les composantes du tenseur des inverses des *masses effectives* en un point **k** d'une bande n donnée. La matrice des coefficients $(1/m^*)_{\alpha\beta}$ étant symétrique, plaçons nous dans le système d'axes Oxyz qui la diagonalise et définissons les masses effectives principales m_x^*, m_y^* et m_z^* :

$$\frac{1}{m_x^*} = \frac{1}{\hbar^2}\,\frac{\partial^2\varepsilon_{n\,(k)}}{\partial k_x^2},\quad \frac{1}{m_y^*} = \frac{1}{\hbar^2}\,\frac{\partial^2\varepsilon_{n\,(k)}}{\partial k_y^2},\quad \frac{1}{m_z^*} = \frac{1}{\hbar^2}\,\frac{\partial^2\varepsilon_{n\,(k)}}{\partial k_z^2} \tag{3.14}$$

La masse effective m* joue le rôle que jouait la masse m pour un électron libre se déplaçant dans un milieu de potentiel constant. Cela signifie que le mouvement forcé d'un électron dans un solide est identique à celui d'une particule de masse m* soumise à la même force. Cette masse m* est imposée par la structure de bandes et prend en compte l'action du réseau d'ions positifs sur l'électron. Le fait que l'on doive faire appel à un tenseur de masse effective indique que l'électron oppose une inertie plus ou moins grande à la force appliquée, suivant l'orientation de celle-ci par rapport aux axes de symétrie du cristal.

Si la masse effective est isotrope, le tenseur (3.13) dégénère en un scalaire et nous pouvons écrire :

$$m^*\,\frac{d\mathbf{v_k}}{dt} = \mathbf{F} \tag{3.15}$$

et

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2\varepsilon/dk^2} \tag{3.16}$$

En pratique, pour des états voisins d'un minimum ou d'un maximum de bande, la relation $\varepsilon(\mathbf{k})$ peut souvent être approximée comme suit :

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 \pm \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right)$$

conduisant à une masse effective constante. Lorsque l'on s'écarte des extremums de bande, des déviations par rapport à la relation quadratique apparaissent, ce qui signifie que m* varie avec **k**. Remarquons également que la masse effective est positive près d'un minimum de bande et négative au voisinage d'un maximum (Fig. 3.6). Une masse effective négative exprime, d'après (3.12), que la vitesse acquise sous l'action de F_β est de sens contraire à celle que prendrait dans le vide un électron soumis à F_β. Ce comportement apparemment paradoxal est à rapprocher de certaines expériences (comme l'effet Hall, cfr chapitre 6 consacré au transport) qui, dans certains matériaux, font conclure à l'existence des porteurs de charge positive, appelés *trous d'électrons*.

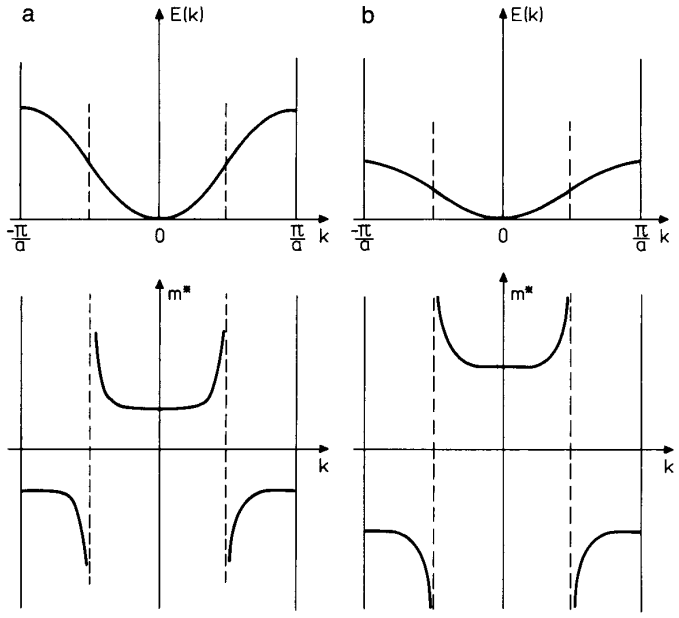


Figure 3.6 - Représentation de la masse effective m*(k) et de ε(k) pour un cristal à 1 dimension : (a) cas d'une forte courbure ou petite masse effective; (b) cas d'une faible courbure ou grande masse effective.

Même pour des masses effectives de même signe que m, masse de l'électron libre, on peut avoir des valeurs de m*/m fort différentes de l'unité. Si dans les métaux m*/m ~1, il n'en est pas toujours de même dans les semi-conducteurs (cfr chapitre 5). Dans ce cas, les électrons occupent des états en bordure de bande où la courbure peut être très élevée. Ainsi, la masse effective de la bande de conduction vaut + 0,067 m pour GaAs et + 0,014 m pour InSb. Si l'énergie dans un bande ne dépend que faiblement de **k**, la masse effective sera très importante. L'approximation des liaisons fortes donne un aperçu sur la formation des bandes étroites. Si les fonctions d'ondes centrées sur des atomes voisins se recouvrent très peu, alors l'intégrale de recouvrement sera petite ; la largeur de la bande sera faible et la masse effective sera grande.

5. Métal, semimétal, semiconducteur, isolant

Un ***isolant*** correspond à la situation où les électrons remplissent complètement un certain nombre de bandes permises, la dernière bande occupée ("*bande de valence*") étant séparée de la première bande inoccupée ("*bande de conduction*") par une bande d'énergie interdite de largeur ε_g assez grande. La bande interdite du diamant vaut 5,4 eV. Dans le cas des halogénures alcalins (NaCl, ...) elle est de l'ordre de 7 à 10 eV. Cette énergie est beaucoup trop grande pour qu'on puisse exciter un électron thermiquement de la bande de valence à la bande de conduction. En effet, la probabilité d'exciter un électron de conduction à la température T est proportionnelle à exp $(-\varepsilon_g/2kT)$ – voir chapitre 5; celle-ci est de l'ordre, à l'ambiante (kT ~ 25 meV) de 10^{-47} pour le diamant alors que le nombre d'électrons par cm^3 dans un solide est de l'ordre de 10^{22}.

Un ***semiconducteur*** correspond à un isolant dont la bande interdite, qui sépare la bande de valence de la bande de conduction, est assez étroite. Elle est de l'ordre de 1 eV pour le Si et le Ge et de 0,25 eV pour le InSb. En réalité, on peut distinguer deux types de semiconducteurs – voir chapitre 5. Les *semiconducteurs intrinsèques* (Si et Ge très purs, ...) permettent d'exciter quelques électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, à la température ordinaire (la probabilité d'exciter un électron vers la bande de conduction est de 3 10^{-10} dans le Si). Les *semiconducteurs extrinsèques*, par contre, doivent leur conductivité à la présence d'impuretés. Dans ce cas, on distingue les semiconducteurs de type n et les semiconducteurs de type p.

Un ***métal***, par contre, correspond à la situation opposée, où les bandes permises ne sont pas complètement remplies. Les métaux alcalins (Na, K, ...) contiennent un "électron s" par atome, ce qui laisse la moitié des états de la bande de conduction inoccupés (à cause des deux orientations possibles du spin). Les métaux divalents (Mg, Ba, ...) devraient donc être des isolants. S'ils se comportent comme des métaux, c'est qu'il y a un recouvrement des bandes d'énergie (voir figure 3.7) ce qui, sans en faire de très bons métaux, les rendent tout de même métalliques. L'énergie de Fermi est typiquement de 5-10 eV et la densité d'électrons libres est de l'ordre de 10^{22} cm^{-3}.

Un **semimétal** (graphite, bismuth, arsenic, antimoine, …) se distingue d'un métal par le très léger chevauchement (de l'ordre de 10-100 meV) des bandes de valence et de conduction au voisinage du niveau de Fermi. Il en résulte une faible densité d'électrons libres à T=0, de l'ordre de 10^{17}-10^{19} cm^{-3}.

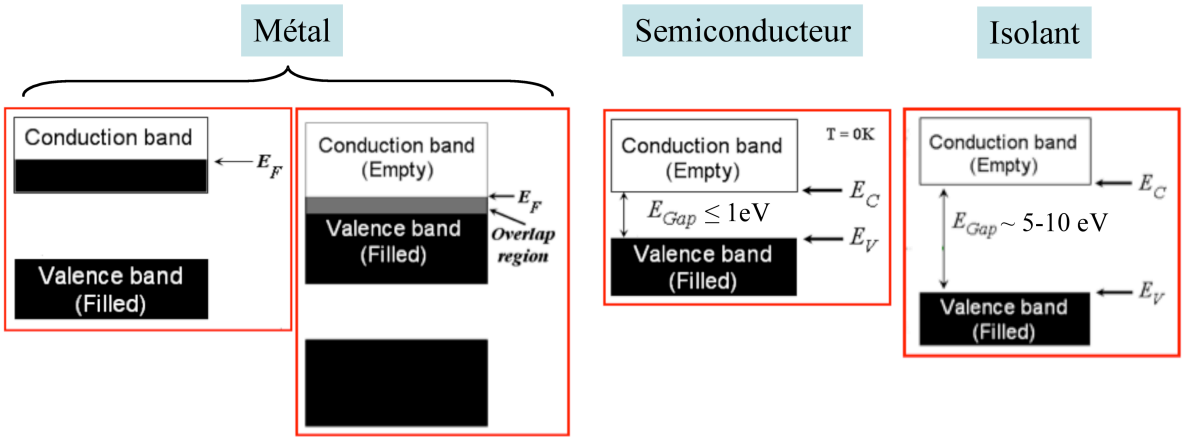


Figure 3.7 - Etats occupés et structure de bandes correspondant à un métal, un semiconducteur et un isolant.