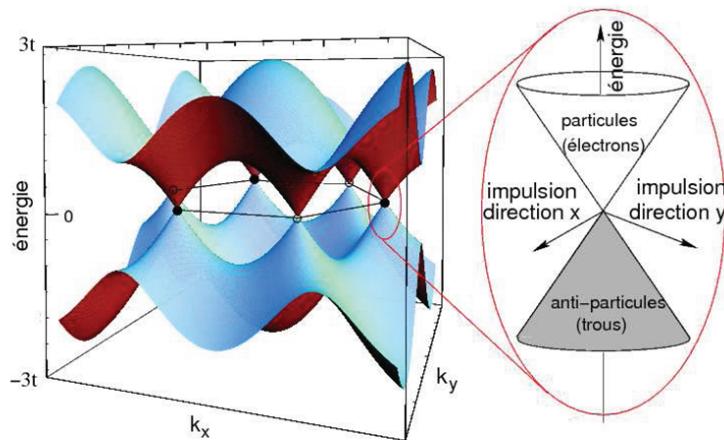


COURS DE MATIERE CONDENSEE

II : Structure électronique des solides



Le graphène (Prix Nobel 2010) : structure de bandes

Philippe Mendels

Laboratoire de Physique des Solides
Université Paris-Sud. Faculté d'Orsay, Bât 510

e-mail : philippe.mendels@u-psud.fr

version de janvier 2014

Chapitres IV à VII

Table des matières

4 Structure électronique des solides. Bandes d'énergie	5
4.1 Théorème de Bloch	6
4.1.1 Considérations générales	6
4.1.2 Cas 1D	6
4.1.3 Cas 3D	8
4.2 Zone de Brillouin	9
4.3 Méthodes d'approximation pour les structures de bandes : considérations générales	13
4.4 Approximation des liaisons fortes	14
4.4.1 Chaîne linéaire de N atomes	14
4.4.2 Cas général d'un réseau cristallin 3D	17
4.5 Rappel sur les perturbations (en amphi)	19
4.6 Approximation des électrons quasi-libres	19
4.6.1 Chaîne 1D	19
4.6.2 Cas à 2 dimensions, généralisation	21
4.7 Pourquoi le cuivre est-il rouge ?	23
4.8 Utilisation du rayonnement synchrotron pour la détermination des bandes dans les solides 2D : photoémission résolue en angle	24
4.9 Classification des solides	26
4.9.1 Modèle de liaisons fortes	26
4.9.2 Discussion générale	26
5 Dynamique des électrons	29
5.1 Introduction physique aux phénomènes de transport	29
5.1.1 Phénoménologie de Drude	29
5.1.2 Origine des collisions	32
5.2 Transport électronique dans un gaz de fermions : équation de Boltzmann	34
5.2.1 Entraînement (approche classique)	34
5.2.2 Collisions	35
5.2.3 Linéarisation	35
5.2.4 Calcul des coefficients de transport pour un gaz d'électrons	36
5.3 Dynamique des électrons de Bloch	38
5.3.1 Cas particulier : approche liaison forte 1D	38
5.3.2 Vitesse de groupe	39
5.3.3 Masse effective	39
5.3.4 Conductivité électrique dans un cristal	41
6 Les semi-conducteurs	43
6.1 Les grandes familles de semi-conducteurs	44
6.1.1 Éléments simples : Si, Ge	44
6.1.2 Composés III-V ; II-VI	47
6.2 Densité de porteurs à l'équilibre thermique : cas des semi-conducteurs intrinsèques	47

6.2.1	Densité d'états électroniques en énergie	47
6.2.2	Population des bandes (T)	49
6.3	Dynamique des trous	51
6.4	Conduction dans un semi-conducteur intrinsèque	52
6.5	Semi-conducteurs dopés (extrinsèques)	53
6.5.1	Dopage	53
6.5.2	Densité de porteurs	54
6.5.3	Conduction dans un semi-conducteur extrinsèque	57
6.6	Semi-conducteurs inhomogènes : transport	57
6.7	Classification des applications	58
7	Supraconductivité	61
7.1	Introduction et historique	61
7.1.1	Les grandes étapes	61
7.1.2	Grande diversité de matériaux supraconducteurs	63
7.2	Propriétés des supraconducteurs	64
7.2.1	Résistivité et flux	64
7.2.2	Courant critique, champ critique	65
7.2.3	Propriétés magnétiques	65
7.2.4	Propriétés liées aux excitations de l'état supraconducteur	68
7.3	Origine microscopique de la supraconductivité	69
7.3.1	Effet isotopique	69
7.3.2	Interaction attractive due aux phonons (qualitatif)	70
7.3.3	Pourquoi des paires de Cooper ?	70
7.3.4	Fonction d'onde macroscopique	71
7.3.5	Densité d'états en énergie	72
7.4	Effet Josephson : un exemple de la cohérence de phase	75

Chapitre 4

Structure électronique des solides. Bandes d'énergie

Historiquement, Lorentz et Drude proposèrent en 1903 un modèle de conduction, basé sur une cinétique classique de gaz parfait : les électrons de valence sont "détachés" des atomes et circulent entre les ions positifs immobiles sur leur site cristallin.

En 1928, Sommerfeld applique la théorie quantique à un nombre macroscopique d'électrons enfermés dans une boîte. On connaît la suite, c'est tout le chapitre 2 de ce cours avec le modèle des électrons libres. Ce modèle permet notamment de montrer que (1) le principe de Pauli impose aux électrons d'occuper des états d'énergie de l'ordre de plusieurs electron-volts, bien supérieure à l'énergie thermique kT ; (2) seul un petit nombre d'électrons au voisinage du niveau de Fermi sont impliqués dans les propriétés thermiques (capacité calorifique), de transport (conductivité thermique, conductivité électrique) et les propriétés magnétiques (susceptibilité de Pauli). C'est cependant un modèle qui a ses limitations car il ne prend en compte que de façon très primitive le caractère **périodique** du potentiel électrostatique. Ainsi, aucune distinction n'est faite entre métaux, semi-conducteurs, isolants et les propriétés magnétiques modernes des conducteurs tels que la magnétorésistance géante (Prix Nobel 2007) sont inexplicables sans une approche plus rigoureuse due à Bloch.

Citons cette phrase de Bloch : *"Lorsque j'avais commencé à y réfléchir, je sentais que le problème essentiel était d'expliquer comment les électrons arrivent à se faufiler à travers tous les ions du métal... A l'aide de l'analyse de Fourier, je trouvais directement et à ma grande surprise, que l'onde ne différait de l'onde plane des électrons libres, que par une modulation."*

De fait, comme nous allons le voir, la fonction d'onde de l'électron au lieu d'être une onde plane $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ comme dans le cas (trop simple) des électrons libres, s'écrit sous la forme $\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ où \vec{k} répond aux conditions de quantification imposées par les conditions B.V.K et $u_{\vec{k}}$ a la périodicité spatiale du réseau.

C'est une approche très fructueuse, elle permet d'introduire la notion de **bandes d'énergie** permises et interdites, la notion de **masse effective**, interpréter les expériences d'**effet Hall**, la **réflectivité des métaux** et introduire la notion de **trou**.

Dans ce chapitre, nous allons établir les propriétés liées à la périodicité du réseau, autrement dit l'effet sur les fonctions propres des invariances par translation étudiées dans le chapitre sur les structures (théorème de Bloch); nous approcherons ensuite le problème de la recherche

des niveaux d'énergie en utilisant deux modèles extrêmes, celui dit des liaisons fortes du type L.C.A.O (Linear Combination of Atomic Orbitals) et une autre qui consiste à traiter en perturbation le problème des électrons libres, approche dite des électrons quasi-libres.

4.1 Théorème de Bloch

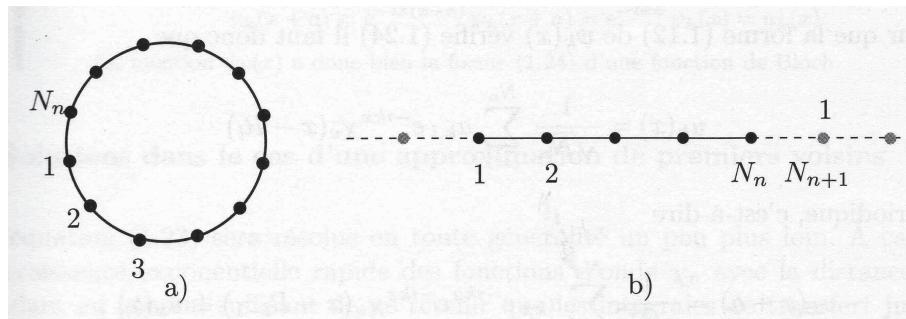
4.1.1 Considérations générales

Les électrons sont soumis au potentiel coulombien du réseau. On suppose les ions fixes, car leur masse est très grande devant celle des électrons, les électrons s'adaptent au réseau et le suivent instantanément (approximation adiabatique, voir chapitre I, diapo projetée en cours).

On ne traite pas rigoureusement l'interaction coulombienne entre électrons mais on considère que chaque électron est dans le champ moyen des autres. C'est une méthode classique, dite de "champ moyen" qui permet de ramener un problème de $N \gg 1$ électrons à un problème à un électron.

Le problème se ramène donc à un problème d'électrons indépendants dans un potentiel **périodique**.

4.1.2 Cas 1D



On considère une chaîne de N sites distants de a , de longueur $L = Na$.

Le potentiel est périodique, de période a : $V(x + a) = V(x)$

- On définit un opérateur de translation \hat{T}_a : $\hat{T}_a\psi(x) = \psi(x + a)$

$$\boxed{[\hat{T}_a, \mathcal{H}] = 0}$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} \hat{T}_a \mathcal{H} \psi(x) &= \hat{T}_a \left[\frac{P^2}{2m} + V(x) \right] \psi(x) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2}(x + a) + V(x + a) \psi(x + a) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2}(x + a) + V(x) \psi(x + a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}\hat{T}_a\psi(x) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x+a) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}(x+a) + V(x)\psi(x+a) \quad \text{CQFD}\end{aligned}$$

- Il existe donc une base de fonctions propres communes à \mathcal{H} et \hat{T}_a

Note : On aurait pu être plus expéditif, c'est une propriété générale d'invariance d'un Hamiltonien sous une opération !

- \hat{T}_a est un opérateur unitaire (il conserve la norme) ; le module des valeurs propres λ est donc égal à 1 et on pose :

$$\lambda = e^{ika}$$

- d'après les conditions B.V.K, si on applique l'opérateur translation N fois, on est revenu au même endroit donc

$$(\hat{T}_a)^N = Id \Rightarrow \lambda^N = 1 \Rightarrow e^{ikNa} = 1$$

$$k = n_x \frac{2\pi}{L}, \quad n_x \text{ entier}$$

- On cherche des solutions sous la forme $\psi(x) = e^{ikx}u_k(x)$ qui soient communes à \mathcal{H} et \hat{T}_a , donc associées à une valeur de k satisfaisant à l'équation ci-dessus et à la valeur propre $\lambda = e^{ika}$ de \hat{T}_a .

$$\begin{aligned}u_k(x) &= \psi_k(x)e^{-ikx} \\ u_k(x+a) &= \psi_k(x+a)e^{-ika}e^{-ikx} \\ &= \lambda\psi_k(x)e^{-ika}e^{-ikx} \quad \lambda = e^{ika} \text{ valeur propre de } \hat{T}_a \\ &= \psi_k(x)e^{-ikx} \\ &= u_k(x)\end{aligned}$$

u_k est donc périodique et de période a .

Récapitulons :

$$\psi(x) = u_k(x)e^{ikx}$$

k est donné par les règles B.V.K (1D)

Autrement dit, k s'exprime en fonction du "vecteur" primitif du réseau reciproque,

$$\begin{aligned}k &= \frac{n_x}{N} \frac{2\pi}{a} \\ p \text{ entier} &= 0, \dots, N-1\end{aligned}$$

$u_k(x)$ est une modulation de l'onde plane, de période a

$$\psi(x+a) = e^{ika}\psi(x)$$

4.1.3 Cas 3D

Le passage à 3 dimensions nous amène à considérer une périodicité dans les 3 directions de l'espace et non plus à une dimension.

Dans un cristal, les 3 vecteurs de base qui définissent la maille sont les 3 vecteurs de translation qui décrivent cette périodicité.

L'équation de Schrodinger s'écrit

$$\mathcal{H}\psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r})$$

où $V(\vec{r})$ est périodique : $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$

avec $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, n_1, n_2, n_3 entiers

et $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ sont des vecteurs de base d'une maille primitive.

Si le volume du cristal contient N_i mailles primitives dans la direction i , $\vec{L}_i = N_i\vec{a}_i$, les conditions aux limites périodiques s'écrivent :

$$\psi(\vec{r} + \vec{L}_i) = \psi(\vec{r}), \quad i = 1, 2, 3$$

Soit $T_{\vec{R}}$ l'opérateur translation (associé à la translation de vecteur $-\vec{R}$) :

$$\hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R})$$

– $\hat{T}_{\vec{R}}$ est un opérateur linéaire

– \mathcal{H} est invariant dans toute translation de vecteur \vec{R}

$$[\hat{T}_{\vec{R}}, \mathcal{H}] = 0$$

la démonstration est analogue au cas 1D

– Deux opérateurs translation commutent (*à démontrer*)

– Il existe donc une base de fonctions propres communes à tous les opérateurs $\hat{T}_{\vec{R}}$ et \mathcal{H}

– Relation vérifiée par les valeurs propres $c_{\vec{R}}$ des $\hat{T}_{\vec{R}}$

Soit $\psi(\vec{r})$ un vecteur propre commun à $\hat{T}_{\vec{R}_1}$ et $\hat{T}_{\vec{R}_2}$

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\vec{R}_1}\hat{T}_{\vec{R}_2}\psi(\vec{r}) &= \hat{T}_{\vec{R}_1}[c_{\vec{R}_2}\psi(\vec{r})] \\ &= c_{\vec{R}_1}c_{\vec{R}_2}\psi(\vec{r}) \\ &= \hat{T}_{\vec{R}_1+\vec{R}_2}\psi(\vec{r}) \\ &= c_{\vec{R}_1+\vec{R}_2}\psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$\text{D'où : } c_{\vec{R}_1+\vec{R}_2} = c_{\vec{R}_1}c_{\vec{R}_2}$$

La seule fonction qui obéit à une telle relation est la fonction exponentielle. Comme de plus une translation conserve la norme, les valeurs propres sont de module unité :

$$c_{\vec{k}}(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad \vec{k} \text{ à composantes réelles}$$

- Utilisation des conditions aux limites périodiques.

Exemple : suivant \vec{L}_1

$$\begin{aligned}
 c_{\vec{k}}(\vec{L}_1) &= 1 \\
 \Rightarrow \vec{k} \cdot \vec{L}_1 &= 2n_1\pi \quad n_1 \text{ entier} \\
 \Rightarrow \vec{k} \cdot N_1 \vec{a}_1 &= 2n_1\pi \\
 \Rightarrow \frac{N_1}{n_1} \vec{k} \cdot \vec{a}_1 &= 2\pi \\
 \Rightarrow \frac{N_1}{n_1} \vec{k} &= \vec{a}_1^* + \alpha \vec{a}_2^* + \beta \vec{a}_3^*
 \end{aligned}$$

En itérant,

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{a}_3^*$$

- on écrit ψ , vecteur propre commun à \mathcal{H} et $\hat{T}_{\vec{R}}$ sous la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{T}_{\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} \\
 &= u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{D'autre part, } \hat{T}_{\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \\
 \Rightarrow u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) &= u_{\vec{k}}(\vec{r})
 \end{aligned}$$

Récapitulons :

Fonctions propres

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est périodique de période la maille du cristal

\vec{k} est donné par les règles B.V.K (3D)

Autrement dit, \vec{k} s'exprime en fonction des vecteurs primitifs du réseau réciproque,

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{a}_3^*$$

Il y a $N_1 \times N_2 \times N_3 = N$ valeurs de \vec{k} possibles si le cristal a un volume correspondant à N mailles.

4.2 Zone de Brillouin

Dans ce paragraphe, nous étudions les propriétés qui découlent du théorème de Bloch : l'équation vérifiée par $u_{\vec{k}}$ et les propriétés de périodicité de l'énergie dans l'espace des \vec{k} qui permettent de ramener l'étude des solutions à la (première) zone de **Brillouin** que nous allons introduire successivement dans le cas 1D, 2D, puis 3D.

- Equation satisfaite par les $u_{\vec{k}}$

$$\left[\frac{P^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \varepsilon_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Action de l'opérateur \vec{P} sur la fonction de Bloch :

$$\begin{aligned} \vec{P}[u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}] &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{P}[u_{\vec{k}}(\vec{r})] + u_{\vec{k}}(\vec{r}) [\vec{P} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}] \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [(\vec{P} + \hbar\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r})] \\ P^2[u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}] &= \vec{P} \left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [(\vec{P} + \hbar\vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r})] \right] \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2 u_{\vec{k}}(\vec{r})] \end{aligned}$$

(expression de la forme : $\vec{P}[f(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}] = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [(\vec{P} + \hbar\vec{k}) f(\vec{r})]$)

L'équation de Schrodinger se réécrit donc :

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[\left[\frac{(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right] &= \varepsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ \text{D'où : } \left[\frac{(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \varepsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

C'est l'équation aux valeurs propres restreinte aux fonctions $u_{\vec{k}}$.

- Comme nous le verrons par la suite, on peut classer les solutions en différentes catégories, par exemple, la méthode des liaisons fortes garde "la mémoire" des orbitales atomiques comme en physique moléculaire, avec la combinaison linéaire des orbitales atomiques. De manière générale, on peut associer un indice n à chacune de ces classes et ainsi noter les énergies $\varepsilon_{\vec{k},n}$. Cette classification est telle qu'à l'intérieur de chaque classe de solution, à chaque valeur de \vec{k} correspond une seule valeur de l'énergie.

Théorème : si \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque,

$$\varepsilon_{\vec{k}+\vec{G},n} = \varepsilon_{\vec{k},n}$$

Le spectre des valeurs propres est périodique dans l'espace réciproque, il suffit de l'étudier dans une maille particulière de l'espace réciproque, la 1^{ère} zone de Brillouin.

Démonstration :

$$\begin{aligned} \left[\frac{(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k},n}(\vec{r}) &= \varepsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k},n}(\vec{r}) \\ \left[\frac{[(\vec{P} + \hbar\vec{k}) + \vec{G}]^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}+\vec{G},n}(\vec{r}) &= \varepsilon_{\vec{k}+\vec{G},n} u_{\vec{k}+\vec{G},n}(\vec{r}) \end{aligned}$$

On pose :

$$u_{\vec{k}+\vec{G},n}(\vec{r}) = e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}v(\vec{r})$$

On applique le même genre de raisonnement que ci-dessus pour les fonctions de la forme $\vec{P}[f(\vec{r})e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}]$.

$$\begin{aligned} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \left[\left[\frac{(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] v(\vec{r}) \right] &= \varepsilon_{\vec{k}+\vec{G},n} v(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \\ \Rightarrow \left[\left[\frac{(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] v(\vec{r}) \right] &= \varepsilon_{\vec{k}+\vec{G},n} v(\vec{r}) \end{aligned}$$

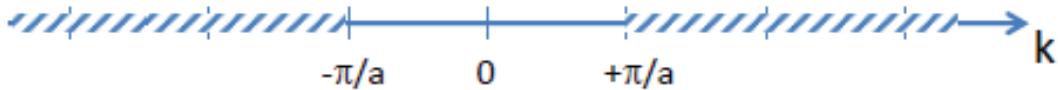
$v(\vec{r})$ et $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ sont des solutions de l'équation aux valeurs propres associées à la même valeur de \vec{k} . A l'intérieur d'une classe de solution donnée, l'unicité de la solution impose donc l'égalité des deux valeurs propres :

$$\varepsilon_{\vec{k}+\vec{G},n} = \varepsilon_{\vec{k},n} \quad \text{CQFD}$$

Du point de vue des énergies, \vec{k} et $\vec{k} + \vec{G}$ sont équivalents :

- Cas 1D :

La périodicité dans l'espace réciproque est $\frac{2\pi}{a}$. On choisit une zone symétrique autour de l'origine, $[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}]$. C'est la première zone de Brillouin. Notons que tout point à l'intérieur de cette zone est plus proche de l'origine que du point équivalent en dehors de cette zone. La première zone de Brillouin est la maille élémentaire de Wigner-Seitz du réseau réciproque



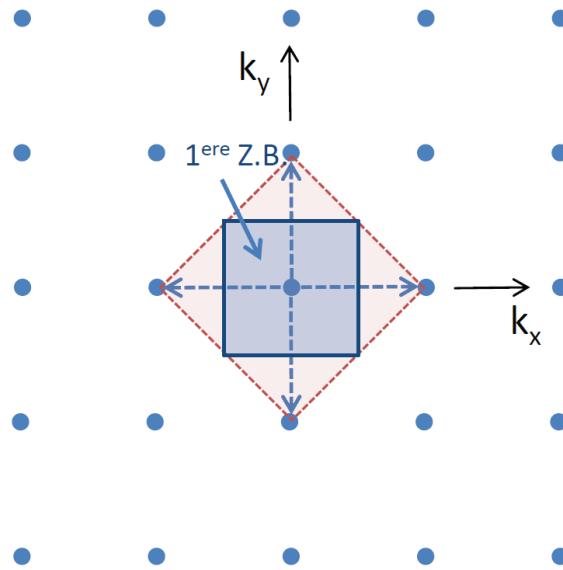
- Cas 2D :

On procède de même en dessinant une maille élémentaire très ramassée autour de l'origine. On prend ainsi les médiatrices des plus courts vecteurs du réseau réciproque. On délimite ainsi une cellule fermée autour de l'origine qui est une maille élémentaire (souvenez-vous que l'on peut translater les mailles et changer le système de coordonnées ; ce qui est important dans l'espace réciproque, ce sont les vecteurs). Tout point de la maille est plus près de l'origine que de tout autre noeud.

Exemple : réseau carré

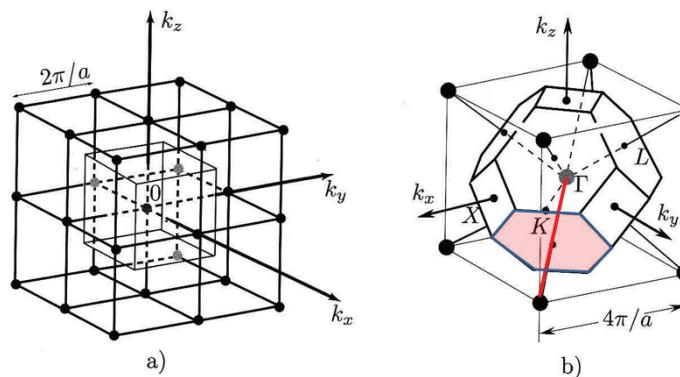
Le réseau réciproque d'un réseau carré est un réseau carré.

La première zone de Brillouin est obtenue en prenant les médiatrices des segments joignant l'origine O aux noeuds du R.R. premiers voisins. On peut généraliser cette approche en procédant de même avec les noeuds seconds voisins (ceux sur les diagonales). Les médiatrices de ces segments définissent un contour fermé (un carré) de surface deux fois plus grande que la première zone de Brillouin ; si on exclut la première zone, on a ainsi une aire identique et les morceaux de surface ainsi définis forment la deuxième zone de Brillouin ... On peut ainsi définir toute une série de zones emboîtées les unes dans les autres



– Cas 3D :

L'approche est la même mais il faut souvent considérer premiers, seconds,..., voisins de l'origine et construire, à partir des plans médiateurs de ces différents segments joignant l'origine à ses voisins, un volume fermé qui représente la zone de Brillouin. C'est en quelque sorte la maille élémentaire la plus compacte autour de l'origine. Sur la figure, le cas du réseau cristallin cubique simple est sans surprise ; par contre la 1^{ère} zone de Brillouin du réseau cfc (réseau réciproque cc) donne naissance à un volume plus compliqué, un cuboctaèdre. C'est une zone qui respecte bien sur les symétries du cristal et, bien sûr, les propriétés physiques seront les mêmes pour des zones équivalentes. Bien souvent on étudiera les propriétés dans des directions particulières de l'espace des \vec{k} , ΓK , ΓL , ΓX ... (voir figure b))



Cubique simple

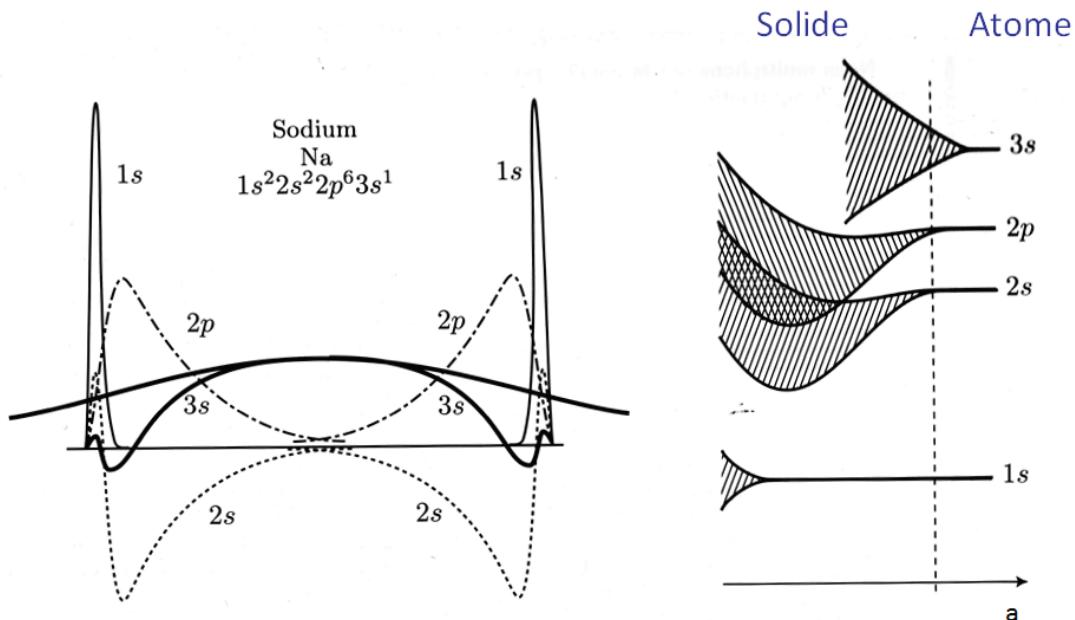
Cubique faces centrées

- Bandes d'énergie : Pour une classe de solutions, l'énergie est une fonction périodique dans l'espace des \vec{k} . Les valeurs sont définies sur un espace borné, la fonction énergie étant continue, elle est bornée, elle a donc un minimum et un maximum pour chaque classe de solution, ce qui définit une bande d'énergie. D'une bande à la suivante, il peut y avoir un

recouvrement ou pas selon les valeurs des minimas et maximas. Dans ce dernier cas, il apparaît une bande interdite qui sépare deux bandes d'énergies permises.

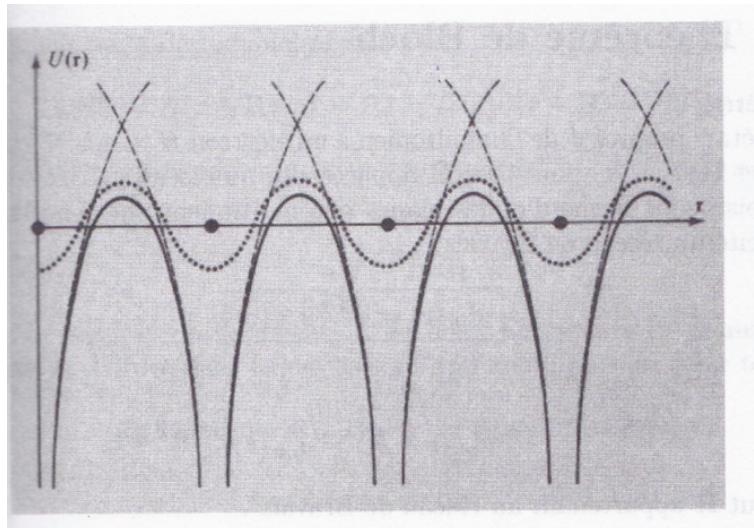
4.3 Méthodes d'approximation pour les structures de bandes : considérations générales

Les caractéristiques de la structure de bandes dépendent essentiellement du rapport entre la distance interatomique a et le rayon r des couches atomiques considérées.



- $a \gg 2r$: c'est le cas de l'atome isolé, avec des niveaux d'énergie discrets ε_n (dégénérescence g_n). Tous les atomes ont le même spectre d'énergie, pour N atomes, chaque niveau a donc une dégénérescence dite macroscopique à cause du facteur N , Ng_n . Dans la suite, on prend $g_n = 1$
- $a/2r \searrow$: les sauts des électrons d'un atome au voisin deviennent possibles : la dégénérescence macroscopique est levée, chaque niveau ε_n se décompose en une série de N niveaux discrets, très rapprochés ; une bande apparaît donc ; les différentes bandes sont bien séparées les unes des autres et chaque bande provient d'un niveau atomique bien déterminé. C'est une approche inspirée de la physique moléculaire (L.C.A.O), appelée liaisons fortes. Les niveaux atomiques individuels gardent en quelque sorte une trace de leur identité.
- $a/2r \lesssim 1$: dans ce cas les différentes bandes d'origine atomique se recouvrent et se mélangent, c'est une hybridation à l'échelle d'un nombre d'atomes macroscopique. Le transfert d'un électron d'un site à l'autre est plus facile. Dans le cas limite $r \gg a$ les électrons sont soumis à un potentiel attractif uniforme et on retrouve l'approximation des électrons libres du chapitre 2. Dans le cas intermédiaire, une faible modulation périodique du potentiel apparaît que l'on traite en perturbation. C'est l'approche des électrons quasi-libres. Les caractéristiques de la structure de bandes dépendent essentiellement du rapport entre la

distance interatomique a et le rayon r des couches atomiques considérées.



La courbe en pointillés serrés est la correction périodique du potentiel atomique due au potentiel des atomes voisins

Dans la pratique, le modèle de liaisons fortes s'applique au cas des électrons de valence des isolants, aux couches d , caractérisées par un faible rayon atomique, des métaux de transition. Le modèle des électrons quasi-libres décrit bien, au contraire, le cas des métaux où les électrons délocalisés viennent des couches s des atomes, tels que les alcalins (Li, Na, K) et les alcalino-terreux (Mg, Ca,).

4.4 Approximation des liaisons fortes

4.4.1 Chaîne linéaire de N atomes

On reprend le cas de la chaîne 1D de période a , de longueur L et on considère des orbitales atomiques dont le rayon est faible par rapport à la distance inter-atomique.

On considère un niveau atomique noté "0", non dégénéré, avec la fonction d'onde atomique $|\phi_0\rangle$ qui est un état propre pour l'atome isolé, associé à l'énergie ε_0 . On cherche à comprendre comment on passe d'un niveau N fois dégénéré pour le solide à une bande d'énergies dans ce cas, où le recouvrement entre orbitales atomiques est faible.

Si les atomes de la chaîne étaient infiniment séparés, les fonctions propres $\phi_n(\vec{r}) = \phi_0(\vec{r} - n\vec{a})$ seraient les états propres du problème.

- On cherche une fonction propre sous la forme :

$$\psi = \sum_n c_n |\phi_n\rangle$$

Ceci sous-entend que l'électron est assez fortement lié aux atomes pour chercher $|\psi\rangle$ sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques $|\phi_n\rangle$

- On cherche $|\psi\rangle$ sous la forme d'une fonction de Bloch.

$$\begin{aligned}\psi_k(x) &= u_k(x)e^{ikx} \\ \psi_k(x+a) &= u_k(x+a)e^{ik(x+a)} \\ &= u_k(x)e^{ik(x+a)} \\ &= e^{ika}\psi_k(x)\end{aligned}$$

$$\boxed{\psi_k(x+a) = e^{ika}\psi_k(x)}$$

—

$$\begin{aligned}\sum_n c_n \phi_0(x+a-na) &= e^{ika} \sum_n c_n \phi_0(x-na) \\ \sum_n c_n \phi_{n-1} &= e^{ika} \sum_n c_n \phi_n \\ \sum_{n'} c_{n'+1} \phi_{n'} &= e^{ika} \sum_n c_n \phi_n \\ \sum_n c_{n+1} \phi_n &= e^{ika} \sum_n c_n \phi_n\end{aligned}$$

En supposant que le **recouvrement des orbitales entre voisins soit suffisamment faible** pour que ϕ_n soit une base, on obtient :

$$\begin{aligned}c_{n+1} &= e^{ika} c_n \\ c_n &= e^{ikna} c_0\end{aligned}$$

– Liaisons fortes

On suppose que les $|\phi_n\rangle$ vérifient les conditions suivantes :

$$\begin{aligned}\langle \phi_m | \phi_n \rangle &= \delta_{nm} \\ \langle \phi_m | \mathcal{H} | \phi_n \rangle &= \varepsilon'_0 \quad \text{si } m = n \\ &= -t \quad \text{si } m = n \pm 1 \\ &= 0 \quad \text{sinon}\end{aligned}$$

Nous revenons à l'équation de Schrodinger,

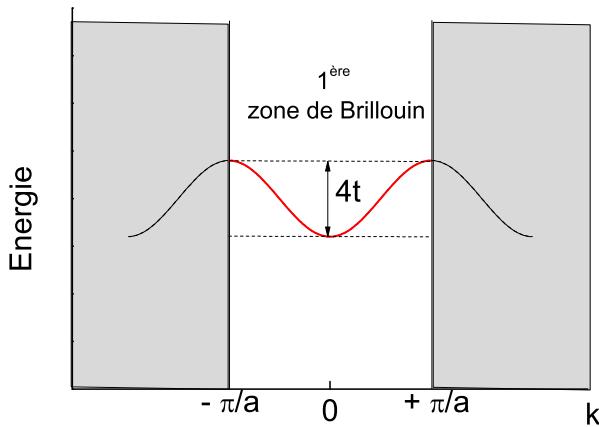
$$\begin{aligned}\mathcal{H} | \psi_k \rangle &= \varepsilon_{\vec{k}} |\psi_k\rangle \\ \mathcal{H} \sum_m c_m | \phi_m \rangle &= \varepsilon_k \sum_m c_m | \phi_m \rangle\end{aligned}$$

En multipliant à gauche par $\langle \phi_n |$:

$$\begin{aligned}-t c_{n-1} + \varepsilon'_0 c_n - t c_{n+1} &= \varepsilon_k c_n \\ -t c_n e^{-ika} + \varepsilon'_0 c_n - t c_n e^{ika} &= \varepsilon_k c_n\end{aligned}$$

$$\boxed{\varepsilon_k = \varepsilon'_0 - 2t \cos(ka)}$$

On voit apparaître une bande d'énergie de largeur $4t$, centrée autour de la valeur de ε'_0 qui diffère peu de la valeur ε_0 de l'énergie pour l'orbitale considérée dans l'atome isolé. Plus l'intégrale t est élevée, ce qui correspond à un recouvrement entre orbitales plus grand qui rend le saut des électrons d'un atome à l'autre plus facile, plus la bande est large.



Question : En appliquant la théorie des perturbations au premier ordre, donner l'expression de ε'_0 en fonction de ε_0 et de la correction de potentiel par rapport au cas de l'atome libre. Représenter schématiquement cette correction de potentiel

- **Remplissage des bandes :**

En schéma de zone réduite (*ie* réduite à la première zone de Brillouin), l'écart entre deux valeurs de k consécutives est $\frac{2\pi}{L}$. Sachant qu'il y a deux états de spin pour la fonction d'onde totale, le nombre total d'états dans la bande est : $2 \frac{\frac{a}{2\pi}}{\frac{2\pi}{L}} = 2N$ sachant que $L = Na$.

Le degré de remplissage de la bande à $T = 0$, donc la position du niveau de Fermi, dépendent donc du nombre d'électrons à distribuer. S'il y a deux électrons par atome pour l'orbitale considérée, la bande est complètement remplie ; s'il y a un seul électron par atome, la bande est à moitié remplie.

- Ce qui vient d'être fait pour un niveau d'énergie peut être repris pour tous les niveaux. À chaque niveau atomique $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots$, correspond une bande d'énergie permise de largeur $4t_0, 4t_1, \dots$, centrée en $\varepsilon'_0, \varepsilon'_1, \dots$. On comprend ainsi mieux l'indice n introduit pour $u_{\vec{k},n}$ puisque pour un vecteur \vec{k} donné, correspondent plusieurs bandes d'énergie.
- Il faut se souvenir que cette approche n'est valable que si les bandes d'énergie ne se recouvrent pas
- La relation de dispersion $\varepsilon(k)$ est parabolique au voisinage des extrema, donc des bords de bande. On peut alors écrire :

$$\varepsilon(k) = \text{Cte} + \frac{\hbar^2(k - k_{\text{bord}})^2}{2m^*}$$

On a une relation qui rappelle celle des électrons libres, surtout en centre de zone mais ce n'est plus la masse des électrons qui intervient mais un paramètre associé à la courbure de la bande (c.a.d. à la dérivée seconde de l'énergie par rapport à k) qui a la dimension d'une masse, que l'on appelle la masse effective. On voit immédiatement que la masse effective peut-être positive ou négative!!!

Calculer la masse effective en fonction de t dans le cas précédemment étudié.

- Généralisation au cas d'une base non orthonormée et extension à un nombre de voisins quelconques : On pourra montrer que :

$$\varepsilon(k) = \frac{\sum_{m,n} \langle \phi_m | \mathcal{H} | \phi_n \rangle e^{ik(n-m)a}}{\sum_{m,n} \langle \phi_m | \phi_n \rangle e^{ik(n-m)a}}$$

On voit bien que $\varepsilon(k)$ est une fonction périodique de période $G = \frac{2\pi}{a}$

4.4.2 Cas général d'un réseau cristallin 3D

- On reprend le même raisonnement que précédemment ; on choisit un état atomique ϕ_0 correspondant à un niveau non dégénéré pour simplifier et on cherche une solution qui soit une combinaison linéaire des états propres atomiques indépendants qui forment une base de l'espace des états quand on se restreint aux bandes issues de ces niveaux atomiques, ce qui suppose implicitement la validité de l'approximation des liaisons fortes.

$$|\psi\rangle = \sum_{\text{sites } n} c_{\vec{R}_n} |\phi_n\rangle$$

où

$$\phi_n(\vec{r}) = \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

donc

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\text{sites } n} c_{\vec{R}_n} \phi_n(\vec{r}) = \sum_{\text{sites } n} c_{\vec{R}_n} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

- ψ est une fonction de Bloch et s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ \vec{k} &= \frac{n_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{a}_3^* \\ \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) &= u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

- On en déduit :

$$\begin{aligned} \sum_n c_{\vec{R}_n} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n + \vec{R}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_n c_{\vec{R}_n} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n) \\ \sum_m c_{\vec{R}_m + \vec{R}} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_m) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_n c_{\vec{R}_n} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n) \\ \sum_n c_{\vec{R}_n + \vec{R}} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_n c_{\vec{R}_n} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n) \end{aligned}$$

Donc,

Pour tous les vecteurs \vec{R} du réseau direct, $c_{\vec{R}_n + \vec{R}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} c_{\vec{R}_n}$

- Modèle de liaisons fortes :

$$\begin{aligned}\langle \phi_m | \phi_n \rangle &= \delta_{nm} \\ \langle \phi_m | \mathcal{H} | \phi_n \rangle &= \varepsilon'_0 \quad \text{si } \vec{R}_m = \vec{R}_n \\ &= -t \quad \text{si m et n sites proches voisins (p.v.)} \\ &= 0 \quad \text{sinon}\end{aligned}$$

- Valeurs propres associées à $\psi_{\vec{k}}$

$$\begin{aligned}\mathcal{H} | \psi_{\vec{k}} \rangle &= \varepsilon_{\vec{k}} | \psi_{\vec{k}} \rangle \\ \sum_m c_{\vec{R}_m} \mathcal{H} | \phi_m \rangle &= \varepsilon_{\vec{k}} \sum_m c_{\vec{R}_m} | \phi_m \rangle\end{aligned}$$

En multipliant à gauche par $\langle \phi_n |$:

$$\begin{aligned}\sum_m c_{\vec{R}_m} \langle \phi_n | \mathcal{H} | \phi_m \rangle &= \varepsilon_{\vec{k}} \sum_m c_{\vec{R}_m} \langle \phi_n | \phi_m \rangle \\ -t \sum_{m \text{ p.v. } n} c_{\vec{R}_m} + \varepsilon'_0 &= \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{R}_n}\end{aligned}$$

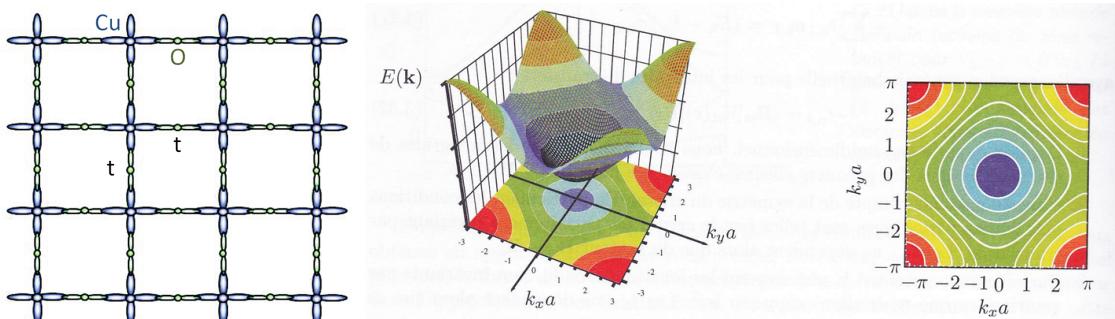
$$\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon'_0 - t \sum_{m \text{ p.v. } n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}$$

- Exemple : Réseau carré 2D, les cuprates supraconducteurs : voir TD

Les propriétés des cuprates supraconducteurs sont pilotées par le dopage des plans CuO₂ : l'empilement de ces plans diffère d'un composé à l'autre, ce qui donne naissance à de nombreux composés, une véritable famille. Dans ces plans CuO₂, le recouvrement des orbitales atomiques 2p de l'oxygène avec les orbitales 3d du cuivre joue un rôle essentiel pour les propriétés électroniques. D'un caractère isolant, on peut passer à un métal en dopant en trous ou électrons ces bandes. Une approche simple consiste à introduire une intégrale de saut (de recouvrement), t , qui permet au porteur de passer de site en site. Etant donnée la symétrie plan carré, t sera le même pour un saut suivant x ou y .

En appliquant la formule précédente, on montre aisément (voir T.D) que :

$$\varepsilon(k) = \varepsilon'_0 - 2t (\cos k_x a + \cos k_y a)$$



4.5 Rappel sur les perturbations (en amphi)

Voir vos cours de mécanique quantique de L3.

Bien distinguer les deux cas :

- Niveau non dégénéré : simple décalage d'énergie associé à l'élément perturbateur.
- Niveau dégénéré : levée de dégénérescence dans le sous espace des états propres correspondant au niveau dégénéré.

4.6 Approximation des électrons quasi-libres

Les calculs de structure de bandes en liaisons fortes s'appliquent surtout aux cas où l'écart entre niveaux atomiques est grand devant les intégrales de transfert.

Pour les électrons de valence de certains métaux, on pourra considérer que le potentiel périodique est faible et peut donc être traité en perturbation.

La fonction d'onde de l'électron est alors voisine d'une onde plane et la variation d'énergie, à une translation près correspondant à la correction du premier ordre, est semblable à celle des électrons libres. Il existe cependant une correction appréciable pour des valeurs de \vec{k} liées à la périodicité du cristal, les vecteurs du réseau réciproque, réduits à la première zone de Brillouin.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V(\vec{r}) \quad \text{où} \quad \mathcal{H}_0 = \frac{P^2}{2m}$$

Les énergies des niveaux non perturbés sont donc :

$$\varepsilon^0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

Les fonctions propres associées sont :

$$\psi(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

4.6.1 Chaîne 1D

On se restreint à la première zone de Brillouin.

L'énergie étant une fonction paire de k , il y a une dégénérescence dans les sous-espace ($k, -k$). Il faut alors traiter le problème en projetant le Hamiltonien sur ce sous espace, ce qui fait apparaître les éléments $\langle k | \mathcal{H} | k \rangle$.

La matrice à diagonaliser dans ce sous espace s'écrit donc :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon^0(k) + V_{k,k} & V_{k,-k} \\ V_{-k,k} & \varepsilon^0(-k) + V_{-k,-k} \end{pmatrix}$$

avec :

$$V_{k,k} = \frac{1}{(\sqrt{L})^2} \int_L e^{-ikx} V(x) e^{ikx} = \frac{1}{L} \int_L V(x) dx = V_0$$

$$V_{k,-k} = \frac{1}{(\sqrt{L})^2} \int_L e^{-ikx} V(x) e^{-ikx} = \frac{1}{L} \int_L V(x) e^{-2ikx} dx = \hat{V}_{2k}$$

$$V_{-k,k} = V_{k,-k}^* = \frac{1}{L} \int_L V(x) e^{2ikx} dx = \hat{V}_{-2k}$$

$$V_{-k,-k} = V_0$$

Les coefficients \hat{V} désignent les coefficients de la série de Fourier associée à la fonction périodique $V(x)$, de période a . Ils ne sont non nuls que pour

$$2k = p \frac{2\pi}{a}$$

Donc, dans la première zone de Brillouin, $k = \pm \frac{\pi}{a}$.

Deux cas se présentent donc :

- k n'est pas en bord de zone ($k \neq \pm \pi/a$)

Les termes non diagonaux sont nuls ; il n'y a pas de levée de dégénérescence mais simplement une translation du niveau d'énergie de la quantité V_0

- $k = \pm \pi/a$

Equation aux valeurs propres :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon^0(k) + V_0 - \lambda & \hat{V}_{\frac{2\pi}{a}} \\ \hat{V}_{\frac{2\pi}{a}}^* & \varepsilon^0(k) + V_0 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Les solutions sont :

$$\lambda = \varepsilon^0(k) + V_0 \pm |\hat{V}_{\frac{2\pi}{a}}|$$

On voit qu'en bord de zone de Brillouin, la dégénérescence est levée ! Elle est associée au croisement de deux branches de $\varepsilon(\vec{k})$.

Note :

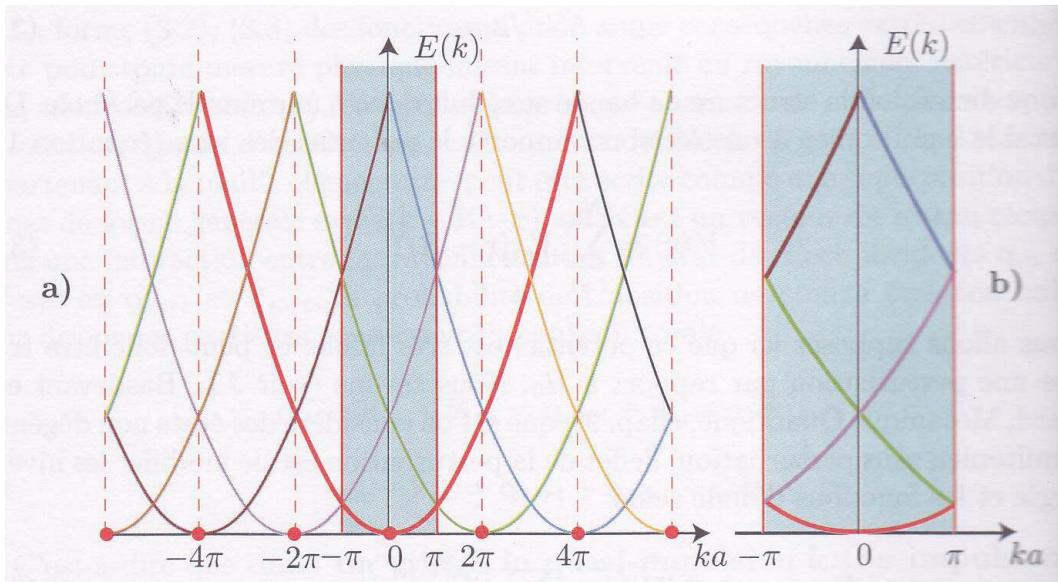
$$\begin{aligned} V_{k,-k} &= \frac{1}{L} \int_L V(x) e^{-2ikx} dx \\ &= \frac{1}{L} \sum_{m=0}^{N-1} \int_{ma}^{(m+1)a} V(x) e^{-2ikx} dx \\ &= \frac{1}{L} \sum_{m=0}^{N-1} \int_0^a V(X + ma) e^{-2ik(X+ma)} dX \\ &= \frac{1}{L} \sum_{m=0}^{N-1} e^{-2ikma} \int_0^a V(X) e^{-2ikX} dX \\ &= \hat{V}_{2k} \frac{1 - e^{-2ikNa}}{1 - e^{-2ika}} \end{aligned}$$

Ce quotient est non nul (voir cours sur les réseaux optiques) que si $ka = p\pi$. Il vaut dans ce cas N

On retiendra donc que si k n'est pas en bord de zone, seule une petite translation en énergie de la bande intervient. Par contre, lorsque la bande croise un bord de zone, la dégénérescence "non triviale" est levée, une bande d'énergie interdite apparaît.

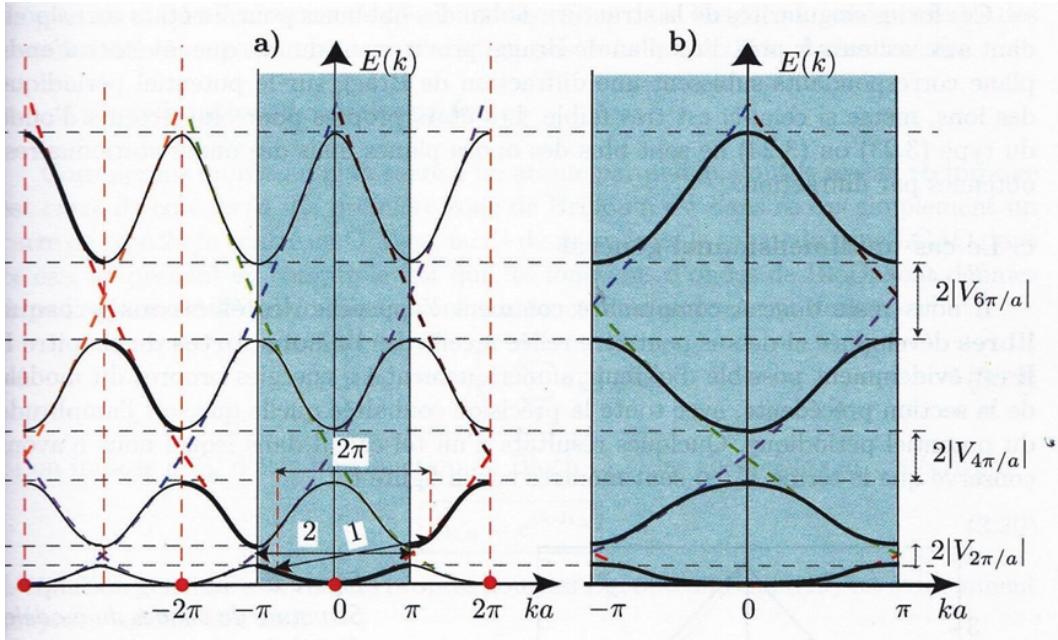
En prenant en compte le deuxième ordre en perturbation, on peut montrer que les bandes

d'énergie vont se courber pour arriver "perpendiculairement" au bord de zone, ici dans le cas de la chaîne, ces bords de zone dans le diagramme $\varepsilon(k)$ sont tout simplement les droites d'équation $k = \pm\pi/a$.



Gauche : Schéma de zone étendue ; la relation parabolique $\varepsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ du chapitre 2 est translatée pour faire apparaître la périodicité du potentiel. On obtient donc une série de paraboles.

Droite : Schéma de zone réduite à la première zone de Brillouin



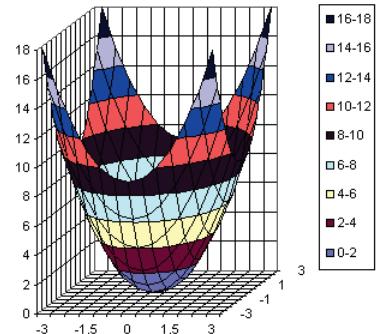
4.6.2 Cas à 2 dimensions, généralisation

On peut reprendre le même type d'approches, en utilisant un potentiel périodique simplifié que l'on limite à ses premières composantes de Fourier selon x et y (on néglige les harmo-

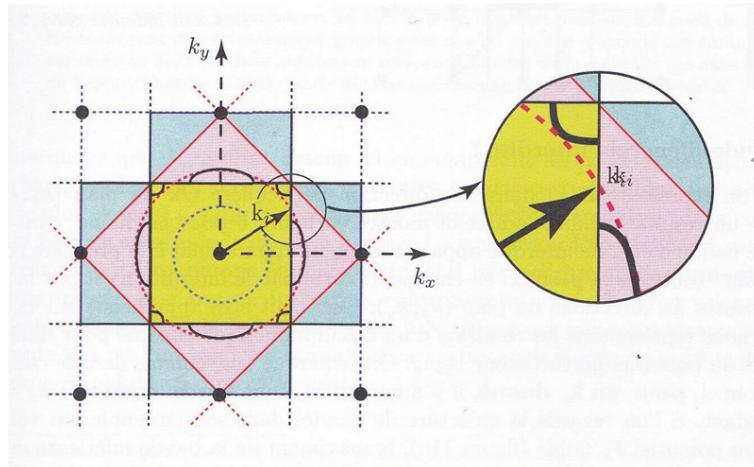
niques) :

$$\mathcal{H} = \frac{P^2}{2m} + 2\hat{V}_{2\pi/a} \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} \right)$$

Lorsque le potentiel est nul, la surface $\varepsilon^0(k_x, k_y) = \hbar^2 k^2 / 2m$ est un paraboloïde de révolution, les surfaces d'énergie constante sont des cercles ; en présence d'un élément perturbateur, la dépendance en énergie sera modifiée au voisinage des bords de zone et il apparaît une discontinuité dans l'espace des k pour les courbes iso-énergie.



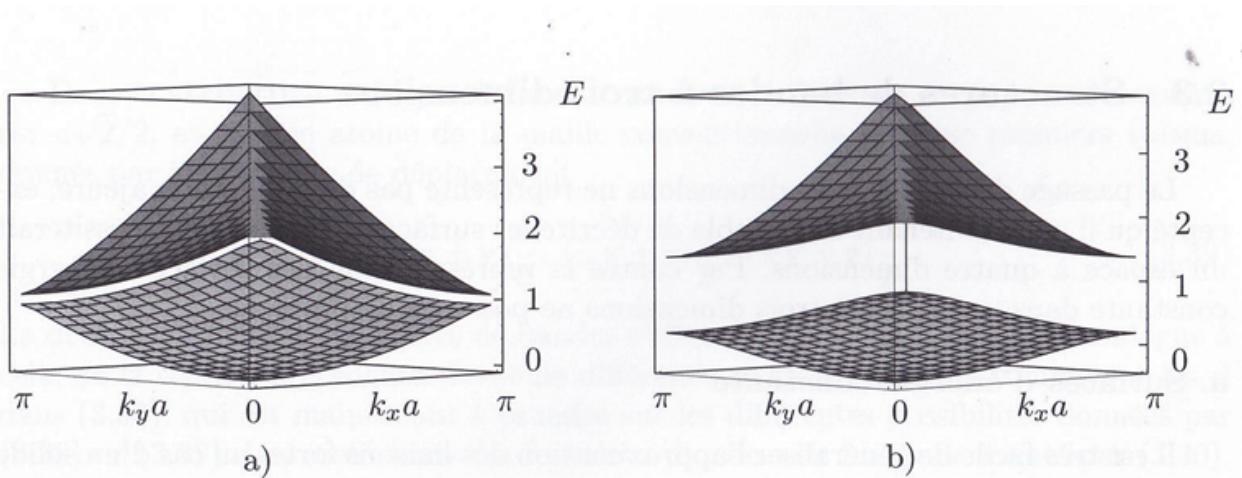
En représentation de zone étendue, ceci donne :



les courbes iso-énergie sont des cercles loin des bords de la première zone de Brillouin. Lorsqu'un de ces cercles coupe les bords de zone, il est déformé comme indiqué sur la figure

Dans une direction particulière Ok du plan (k_x, k_y) , on trouve un résultat semblable à celui de la chaîne, une bande d'énergie interdite apparaît aux bords de la zone de Brillouin. Par contre selon la direction choisie dans l'espace des \vec{k} , la bande d'énergie interdite ne sera pas la même, on parle de gaps locaux (pour une direction de l'espace des \vec{k} donnée). Il n'y a pas forcément apparition d'une bande d'énergie interdite si on considère tout l'espace des \vec{k} car le maximum de la bande d'énergie inférieure peut être plus haut que le minimum de la bande d'énergie supérieure. La dimension 1 apparaît donc très particulière dans cette perspective ; **en dimension supérieure à 1, un gap ne s'ouvre que si le potentiel perturbateur est suffisamment grand.**

L'interprétation de ces résultats est simple : en effet, lorsque deux vecteurs d'onde \vec{k} et $\vec{k} + \vec{G}$ correspondent à la même énergie, il n'y a plus d'état. En fait il apparaît une onde réfléchie puisque la condition de Bragg $\delta\vec{k} = \vec{G}$ est remplie et donc une onde stationnaire, non propagative. Les bords de zone, toujours deux à deux distants d'un vecteur du réseau réciproque, sont appelés plans de Bragg.



La structure de bandes $E_{\mathbf{k}}$ du modèle bidimensionnel (3.36) en schéma de zone réduite, pour un potentiel périodique faible (a) et fort (b). L'énergie E est donnée en unités de $\epsilon_0 = (\hbar^2/2m_0)(\pi/a)^2$.

4.7 Pourquoi le cuivre est-il rouge ?

Les propriétés du cuivre sont, comme pour tous les éléments, régies par celles des électrons des couches externes. Ce sont les électrons des couches $3d$ et $4s$ qui jouent pour le cuivre un rôle important. Les 5 orbitales atomiques $3d$ donnent naissance à 5 bandes que l'on peut traiter avec un modèle de liaisons fortes. Sur la figure ci-dessous, on voit bien que ces bandes restent étroites. Par contre la bande $4s$ est plus proche de celle obtenue avec un modèle d'électrons libres. Les électrons situés au niveau de Fermi occupent la bande $4s$, comme indiqué sur la figure ci-dessous.

On a donc un schéma de bandes avec une bande $3d$ entièrement remplie et une bande $4s$ d'allure parabolique. Pour une bande étroite, la densité d'états en énergie est plus élevée (pour un nombre d'électrons donné, la bande d'énergie disponible est plus faible). Une autre façon de le voir est de considérer la dispersion de l'énergie en fonction de \vec{k} . Elle est faible, donc il y a beaucoup d'états pour une tranche $\delta\varepsilon$ donnée (la densité d'états dans l'espace des \vec{k} est une constante). Les transitions optiques se font avec un vecteur \vec{k} pour l'électron qui reste quasi-constant (*pourquoi ?*). Sous l'effet de la lumière, on peut faire transiter les électrons de la bande $3d$ vers les états inoccupés de la bande $4s$. Il existe un seuil en dessous duquel les photons ne sont pas absorbés : le matériau est alors parfaitement réfléchissant.

Vous pouvez maintenant, à l'aide des diagrammes simplifiés ci-dessous, interpréter pourquoi le cuivre est rouge

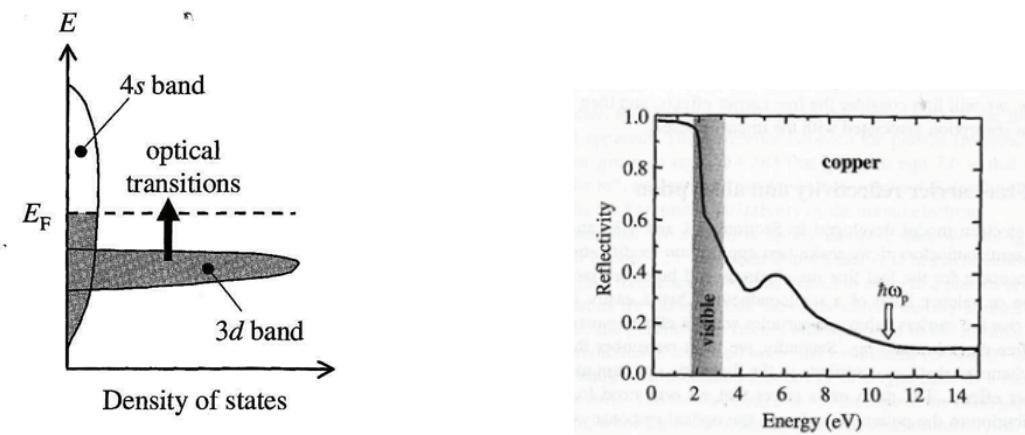
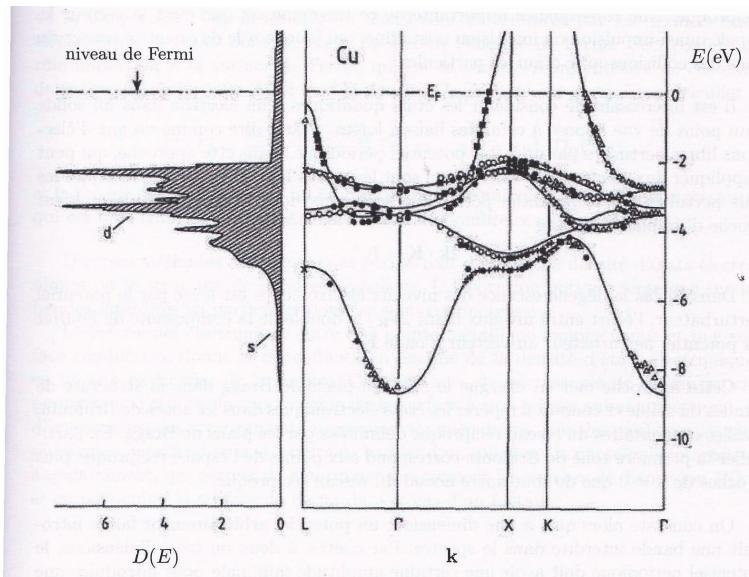


Fig. 7.4 Schematic density of states for the 3d and 4s bands of a transition metal such as copper.

4.8 Utilisation du rayonnement synchrotron pour la détermination des bandes dans les solides 2D : photoémission résolue en angle

Voir cours en Amphi.

Le principe consiste à mesurer l'énergie d'un photo-électron émis par un solide (effet photo-électrique) ainsi que sa direction.

Montrer que l'on peut ainsi remonter à la composante parallèle au plan du \vec{k} de l'électron émis et à son énergie (négative) mesurée par rapport au niveau de Fermi.

Une telle méthode est nommée ARPES (Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy). Elle a connu un succès croissant dans les années 90 en raison, d'une part, de la découverte des cuprates supraconducteurs qui sont des métaux pour lesquels la conductivité est essentielle-

ment bi-dimensionnelle donc pour lesquels un schéma de bande 2D s'impose et, d'autre part, par les développements techniques autour des synchrotrons de 3^{eme} génération.

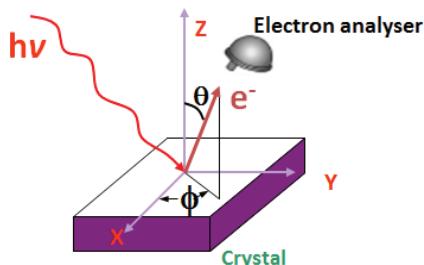
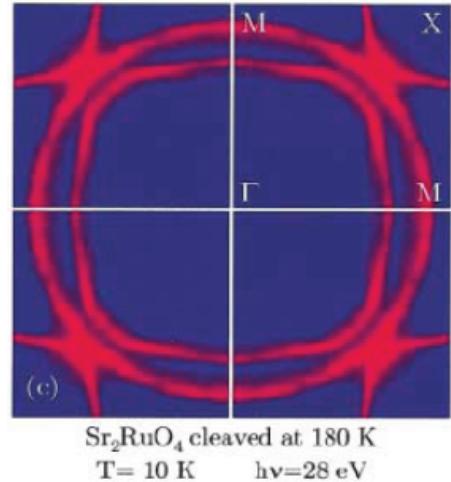
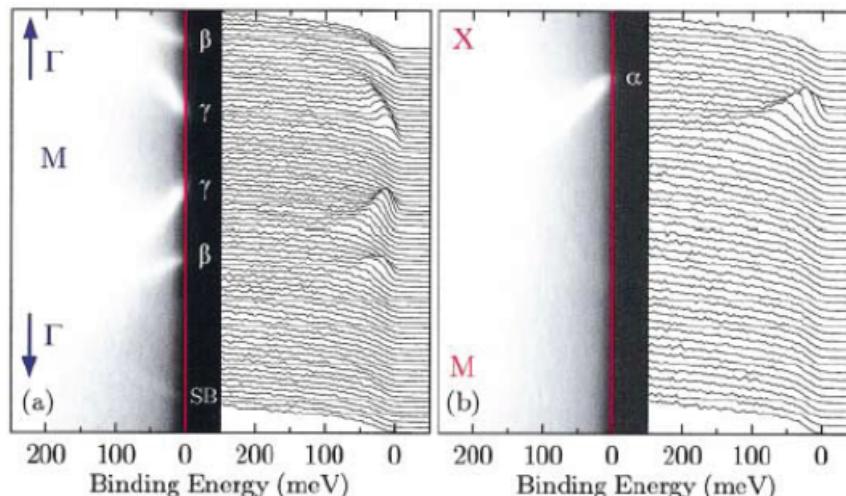


Schéma de principe d'un dispositif de photoémission



Bandes d'énergie du composé bi-dimensionnel
 Sr_2RuO_4



Dispersion de l'énergie en fonction de \vec{k} pour des directions remarquables de l'espace réciproque pour le composé bi-dimensionnel Sr_2RuO_4

4.9 Classification des solides

Les propriétés du spectre d'énergie des électrons dans un potentiel périodique et la notion de bande d'énergie permise et de bande interdite permettent de discuter les propriétés des solides.

Le remplissage des niveaux d'énergie est considéré à $T = 0$ ($kT \ll \varepsilon_F$) et obéit au principe de Pauli, en commençant par les états d'énergie les plus basses qui, selon la statistique de Fermi-Dirac, sont occupés avec certitude ; la position du niveau de Fermi fixe l'énergie du dernier état excité, il faut cependant se méfier de la discontinuité en énergie due aux bandes interdites. On verra ainsi que l'énergie de Fermi peut tomber dans une bande interdite, bien évidemment le dernier état occupé est alors l'état de plus haute énergie dans la bande d'énergie inférieure à la zone interdite.

L'approche est identique à celle du chapitre 2 de la partie I, simplement la relation de dispersion $\varepsilon(k)$ n'est plus parabolique. Seuls les électrons au voisinage du niveau de Fermi vont fixer les propriétés du gaz d'électrons.

4.9.1 Modèle de liaisons fortes

Nous avons vu que dans la première zone de Brillouin, il y avait N valeurs de \vec{k} permises. La première bande d'énergie va donc, compte tenu du spin, pouvoir accomoder $2N$ électrons. Si on considère un élément monovalent, tel que le sodium Na ($1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^1$), qui aura tendance à libérer un électron par atome, la bande ne sera qu'à moitié remplie à $T = 0$ et la présence d'états non occupés proches en énergie permettra d'exciter les électrons. On trouve donc que le sodium est un métal. Ce raisonnement a ses limites : il existe de nombreux solides divalents qui sont des métaux comme c'est le cas pour les alcalino-terreux (Be, Mg, Ca). L'erreur majeure dans ce raisonnement vient du fait que les bandes d'énergie consécutives se recouvrent et qu'ainsi, l'approche "liaisons fortes" n'est plus valable. C'est, dans ce cas précis des alcalino-terreux, l'approche électrons quasi-libres qui est la plus pertinente.

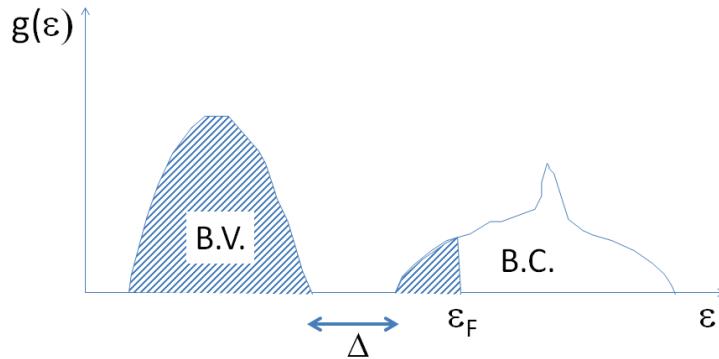
4.9.2 Discussion générale

Les solides présentent des bandes d'énergie successives séparées par des bandes interdites. Le remplissage se faisant par énergie croissante à $T = 0$, les propriétés seront fixées par la situation du dernier électron.

On a vu ci-dessus que remplir complètement une bande n'était pas un événement rare et c'est ce caractère, bandes complètement remplies et bandes complètement vides ou bandes partiellement remplies, qui fixe les propriétés électroniques des différents solides. On passe ainsi du conducteur à l'isolant avec des cas intermédiaires, comme celui du semi-conducteur et du semi-métal. Il y a deux catégories de bandes : les bandes "profondes" (ce sont les bandes de plus basse énergie) qui sont complètement remplies à $T = 0$ et à toute température en raison de leur éloignement par rapport au niveau de Fermi et la ou les deux bandes au **voisinage du niveau de Fermi**. On parle de **bande de conduction** qui contient des états dont l'énergie peut être supérieure à l'énergie de Fermi et de **bande de valence** dont tous les états sont en dessous du niveau de Fermi.

Cas du conducteur

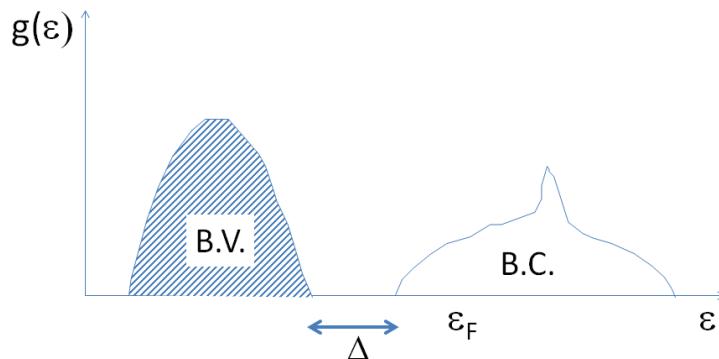
C'est le cas où le niveau de Fermi tombe dans une bande permise. Il existe donc des états inoccupés à $T = 0$ dont l'énergie est infiniment proche des états occupés.



Ces états sont disponibles pour la conduction électrique sous l'effet d'un champ électrique d'amplitude $\rightarrow 0$. Comme déjà signalé, dans le cas des alcalins, la bande s supérieure ($2s$ pour Li, $3s$ pour Na) est à moitié remplie. Ils sont conducteurs. Les bandes plus basses sont complètement remplies.

Cas de l'isolant

La bande de valence est entièrement remplie à $T = 0$, la bande de conduction est vide, la largeur de la bande interdite est de l'ordre de plusieurs eV, **le niveau de Fermi tombe dans la bande interdite**.



La probabilité d'avoir un électron dans la bande de conduction est extrêmement faible, elle est donnée par la queue haute énergie de la statistique de Fermi-Dirac qui n'est autre qu'une statistique de Maxwell Boltzmann. La probabilité pour un électron de passer de la bande de valence à la bande supérieure est $e^{-\frac{\Delta}{2kT}}$ qui est extrêmement faible.

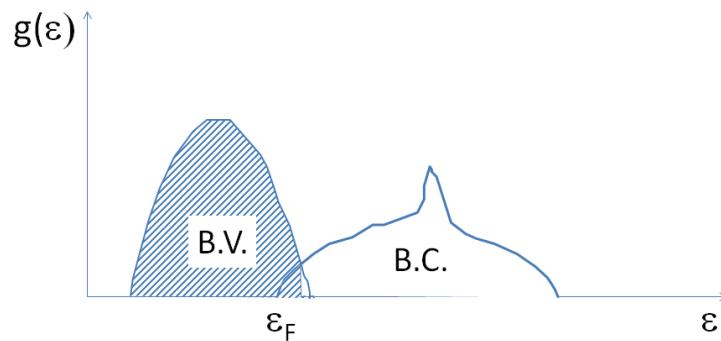
La variation de la conductivité $\sigma \sim n_c e^2 \tau / m$ (voir chapitre suivant) est dominée par la variation du nombre d'électrons $n_c \sim e^{-\frac{\Delta}{2kT}}$ dans la bande de conduction -nous verrons plus loin d'où vient le facteur 2 au dénominateur ! La résistivité croît exponentiellement quand on baisse la température, la conductivité est exponentiellement faible, les résistances des isolants sont en général de l'ordre du M Ω , à comparer à la fraction d' Ω pour un conducteur.

Cas du semi-conducteur

C'est en fait le même schéma mais la largeur de la bande interdite est plus petite, typiquement de l'ordre de l'eV. C'est le cas intermédiaire entre isolant et métal. Le niveau de Fermi tombe dans une bande interdite, comme dans le cas d'un isolant mais la largeur de la bande interdite est maintenant suffisamment faible pour que la conductivité à température ambiante ne soit pas complètement négligeable. C'est le cas de Ge ou Si. Un chapitre est dédié à ces composés dont les propriétés sont la clé de l'électronique de tous nos appareils courants. En fait c'est l'introduction contrôlée d'impuretés, facile en raison de leur position dans la classification périodique et qui diminue la valeur du gap, qui est à la base de toutes les applications. On abordera un exemple simple avec la jonction p-n (voir TD).

Cas du semi-métal

Le niveau de Fermi tombe dans une bande permise mais dans une région de faible densité d'états. Les propriétés de ces conducteurs sont assez particulières, on les appelle semi-métaux. C'est le cas par exemple du bismuth (Bi).



Chapitre 5

Dynamique des électrons

5.1 Introduction physique aux phénomènes de transport

Par définition, lorsqu'il y a transport d'énergie, par exemple sous forme de chaleur, de charge - c'est le courant électrique -, le métal n'est plus en équilibre. La distribution de Fermi-Dirac qui suppose un système en équilibre est mise en défaut.

Ne pas confondre régime permanent où le transport est constant dans le temps et équilibre où il n'y a pas de transport

Nous introduisons deux traitements de ce problème avec des degrés plus ou moins prononcés de rigueur. Le premier traitement est celui originellement du à Drude (1900) qui relève d'une approche type théorie cinétique des gaz. On introduit ainsi un temps moyen entre deux collisions, appelé temps de relaxation. Nous donnons ensuite un support physique à ces collisions. Nous abordons ensuite la transposition de ce modèle classique au cas plus rigoureux où la distribution des vitesses à l'équilibre n'est pas Maxwellienne (ceci violerait le principe de Pauli !) mais régée par la distribution de Fermi-Dirac ; nous abordons un traitement général pour le comportement hors d'équilibre d'un système, l'équation de Boltzmann.

5.1.1 Phénoménologie de Drude

(a) Hypothèses

Un peu moins de trois ans après la découverte de l'électron, Drude proposa, pour expliquer les propriétés du métal, d'utiliser l'idée d'un gaz d'électrons, libres de se déplacer au milieu des ions de cœur positifs. Malgré sa précocité par rapport aux notions de mécanique quantique et de physique statistique, c'est une approche très féconde et physiquement très riche. En restant fidèle à cet esprit :

- un électron va subir des collisions, originellement, Drude supposait qu'il s'agissait de diffusion par les ions du réseau cristallin. Nous gardons cette idée de collision sans en préciser la nature, c'est là une modélisation microscopique qui est très difficile à décrire, même de nos jours .
- Le temps moyen entre deux collisions est noté τ , la probabilité par unité de temps qu'il y ait une collision est donc τ^{-1} .

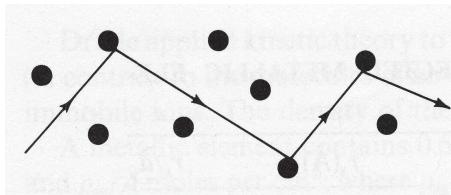


FIGURE 5.1 – Schéma des collisions sur des particules ; en fait ces particules peuvent être des quasi-particules (phonons,...)

- Entre deux collisions, l'électron est soumis aux seules forces extérieures, par exemple celle dues à un champ électrique associé à une différence de potentiel aux bornes du métal quand on veut calculer la conductivité électrique ; il n'y a aucune interaction $e^- - e^-$ ou $e^- - \text{ion}$. C'est l'approximation des électrons indépendants et de l'électron libre.
- Les collisions sont instantanées ; elles produisent un changement de vitesse des électrons. Ces collisions sont responsables de la mise à l'équilibre des électrons qui après un choc oublient complètement leur passé et repartent avec une vitesse dont le module est celui qui correspond à l'équilibre

(b) Calcul de la conductivité électrique

Nous nous bornons dans ce cours à une application au calcul de la conductivité électrique ; d'autres exemples seront traités en TD :

Après le choc (i), pris comme origine des temps, la vitesse de l'électron (charge $-e$, $e > 0$) s'écrit :

$$\vec{v}_i(t) = \vec{v}_i(t=0) - \frac{e\vec{\mathcal{E}}t}{m}$$

$$\langle \vec{v}_i(t) \rangle = \langle \vec{v}_i(t=0) \rangle - \frac{e\vec{\mathcal{E}}\tau}{m}$$

Les vitesses après les chocs sont non nulles mais n'ont aucune direction préférentielle. La moyenne vectorielle est donc nulle $\langle \vec{v}_i(t) \rangle = 0$.

D'où :

$$\langle \vec{v}_i(t) \rangle = - \frac{e\vec{\mathcal{E}}\tau}{m}$$

La vitesse moyenne est une constante quel que soit le choc, on la note $\langle \vec{v} \rangle$; on désigne par n le nombre d'électrons par unité de volume, le courant volumique s'écrit :

$$\vec{j} = -ne\langle \vec{v} \rangle = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{\mathcal{E}}$$

C'est la loi d'Ohm :

$$\vec{j} = \sigma \vec{\mathcal{E}}$$

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

La conductivité est d'autant plus élevée que l'intervalle de temps entre collisions

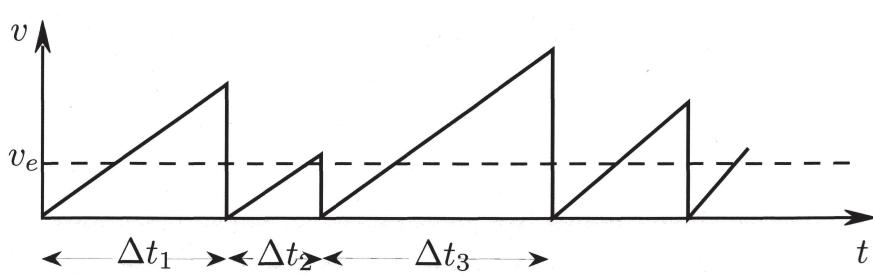


FIGURE 5.2 – Accroissement de la composante de la vitesse antiparallèle au champ électrique entre 2 chocs. La vitesse initiale est en moyenne nulle.

est plus grand.

(c) τ : un temps de relaxation !

Une autre approche, qui conduit au même résultat, est instructive pour la suite de ce paragraphe.

Soit \vec{F} la force à laquelle l'électron est soumis, considérons l'intervalle de temps $[t, t + dt]$.

La probabilité pour un électron de subir une collision pendant le temps dt est dt/τ .

Si $\langle \vec{v}(t) \rangle$ est la vitesse moyenne d'un électron à l'instant t , on doit considérer deux familles d'électrons :

- la fraction des électrons qui ont subi une collision entre t et $t + dt$. Ils ont une contribution nulle (à l'ordre dt) à la vitesse moyenne à l'instant $t + dt$
- la fraction $(1 - dt/\tau)$ des électrons qui n'ont pas subi de collision entre t et $t + dt$.

Leur vitesse à l'instant $t + dt$ est $\vec{v}(t + dt) = \vec{v}(t) + \vec{F}(t)dt/m$.

Leur contribution à la vitesse moyenne est donc

$$\langle \vec{v}(t + dt) \rangle = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) \left(\langle \vec{v}(t) \rangle + \frac{\vec{F}(t)dt}{m} \right)$$

Finalement, à l'ordre 1 en dt :

$$\langle \vec{v}(t + dt) \rangle - \langle \vec{v}(t) \rangle = \frac{\vec{F}(t)dt}{m} - \frac{dt}{\tau} \langle \vec{v}(t) \rangle$$

soit

$$\boxed{m \frac{d\langle \vec{v}(t) \rangle}{dt} = -m \frac{\langle \vec{v}(t) \rangle}{\tau} + \vec{F}(t)}$$

Le premier terme du membre de droite n'est autre qu'une force de frottement et τ apparaît comme la constante de temps de retour à l'équilibre ou, ce qui revient au même, pour établir un régime stationnaire. On donne ainsi à τ le nom de temps de relaxation.

Ce terme de frottement correspond bien à la loi d'Ohm comme image de la dissipation d'énergie (sous forme de chaleur) par "frottement des électrons".

(d) Ordre de grandeur de τ

Pour le cuivre métallique :

Le cuivre cristallise dans un réseau cubique à faces centrées de maille cubique $a = 3,61 \text{ \AA}$ et la bande de conduction contient un électron par atome de cuivre ; on en déduit $n = 4a^{-3} = 8,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$;

La conductivité du cuivre est $\sigma = 6,5 \cdot 10^7 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, d'où $\tau = 3 \cdot 10^{-14} \text{ à } 10^{-15} \text{ s}$.

Un électron subit un nombre énorme de collisions par seconde, à température ambiante.

A 77 K, τ est typiquement multiplié par 10.

On peut calculer la vitesse moyenne, elle est de l'ordre du mm/s, ce qui est très faible comparé à la vitesse de Fermi qui est de l'ordre de 10^6 m/s .

Petit retour historique sur Drude : Les électrons sont des particules classiques et possèdent donc une énergie cinétique moyenne :

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

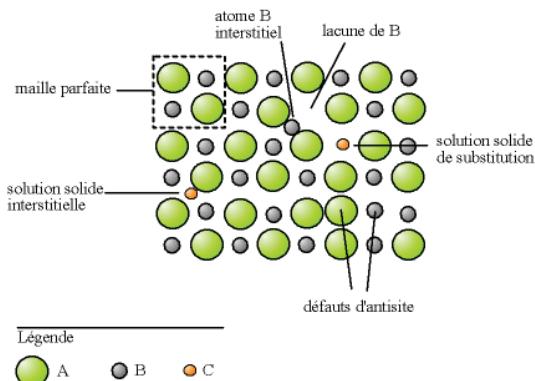
la vitesse quadratique moyenne à température ambiante est donc de $\sim 10^5 \text{ m/s}$ et le libre parcours moyen de l'électron $v\tau \sim 0.1 - 1 \text{ nm}$, ce qui correspond bien à la distance inter-ions dans le métal et conférait une bonne cohérence à l'image de Drude de particules subissant des collisions sur les ions du réseau. De nos jours, on sait préparer des métaux assez purs et à des très basses températures, $T \lesssim 1 \text{ K}$, on peut atteindre des valeurs de l'ordre du cm pour les libres parcours moyen, soit 10^8 distances interatomiques. Ceci prouve bien que les électrons ne rebondissent pas sur les ions comme le pensait Drude

5.1.2 Origine des collisions

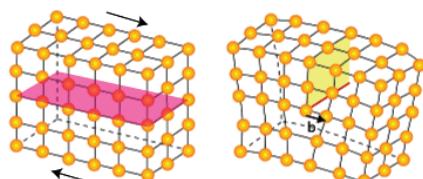
Les "collisions" ou encore les processus de diffusion traduisent les écarts au modèle d'électrons libres. Le fondement de ce modèle, voir §1, est associé à la périodicité du potentiel, donc du réseau cristallin. Tout écart à cette périodicité est donc à l'origine de ces collisions donc du terme de frottement.

On peut donc distinguer plusieurs sources à ce terme :

- les impuretés de substitution, les lacunes
- les défauts du réseau cristallin : notons que ces défauts sont souvent à l'origine des différences de propriétés mécaniques pour un métal donné : le cuivre du plombier recuit ou non



défauts ponctuels dans un cristal



- les vibrations du réseau cristallin : elles sont quantifiées en phonons, voir cours de physique statistique ; les phonons apparaissent comme des quasi-particules représentant, comme

c'est souvent le cas, les excitations d'un système, ici le réseau d'ions. On parle alors de façon imagée mais très féconde de diffusion ("choc") électron-phonon.

Alors que les deux premières sources de diffusion sont indépendantes de la température, la densité de phonons dans un solide dépend fortement de la température. Elle décroît fortement lorsque la température décroît pour s'annuler au zéro absolu. Le temps de collision associé aux vibrations de réseau croît donc quand T diminue et la conductivité augmente.
La résistance d'un métal croît quand la température augmente.

Loi de Matthiessen

Pour des processus de diffusion d'origines indépendantes, les probabilités de "collision" s'additionnent. Ces probabilités variant comme l'inverse du temps entre deux collisions, le taux de collision global s'écrit :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{def}} + \frac{1}{\tau_{ph}(T)} + \dots$$

Selon la température, en général, un des processus de diffusion, celui qui a le plus petit τ domine.

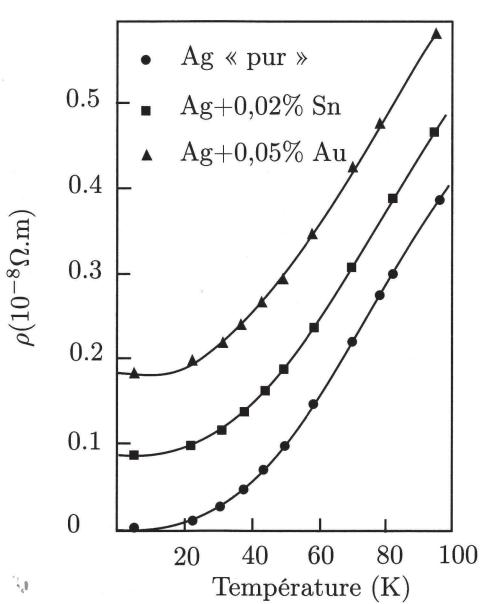
A basse température, les impuretés/défauts dominent, alors qu'à haute température ce sont les vibrations de réseau qui dominent.

Ceci est illustré dans les deux figures ci-dessous.

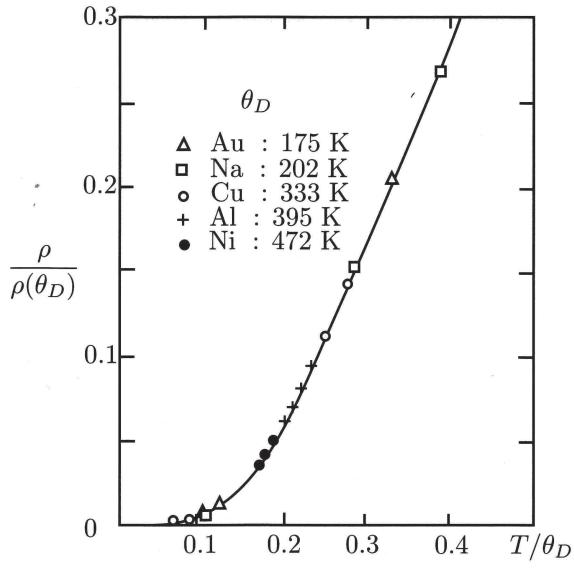
- La résistance d'un métal tend vers une constante à basse température dominée par la concentration en impuretés/défauts ; plus le métal est impur, plus la résistivité est grande.
- La densité de phonons à haute température est fonction d'une température caractéristique de chaque métal, la température de Debye (\sim qqs 100 K), la résistivité a un comportement quasi-universel en fonction de T/θ_D

Note historique : *C'est en essayant de traquer les propriétés des métaux au voisinage de $T = 0$ que fut développé le premier liquéfacteur d'hélium par K. Onnes, à Leiden ($T = 4,2$ K à pression ambiante ; 1,2 K à une pression correspondant à un vide primaire). Il eut l'idée de prendre le métal le plus pur possible, un métal que l'on peut distiller facilement pour le purifier, le mercure. Il trouva que le mercure avait un comportement étonnant qu'il dénomma "super" conducteur. La supraconductivité était née (1911).*

Cette description a des limitations, notamment lorsque le taux de diffusion dépend du vecteur d'onde.



Résistivité de l'argent en fonction de T pour différents taux d'impuretés



L'universalité de la variation de ρ normalisée par $\rho(\theta_D)$ en fonction de T/θ_D indique que pour $T \gtrsim 0.1\theta_D$, la résistance d'un métal est dominée par les phonons.

5.2 Transport électronique dans un gaz de fermions : équation de Boltzmann

Les électrons sont entraînés par les forces extérieures. En l'absence de collisions \sim frottements, leur quantité de mouvement croîtrait indéfiniment. C'est l'existence de collisions entre particules, sur les défauts ou sur les parois qui limite la vitesse ou la quantité de mouvement de ces particules.

5.2.1 Entraînement (approche classique)

Les électrons sont soumis à une force d'entraînement et éventuellement à un gradient de densité. Sous l'effet de cette force, l'électron repéré à l'instant t par un point de l'espace des phases classique (\vec{r}, \vec{p}) sera à l'instant $t + dt$ repéré par (\vec{r}', \vec{p}') :

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{v} dt$$

$$\vec{p}' = \vec{p} + \vec{F} dt$$

Si f représente la densité de probabilité dans l'espace des phases,

$$f(\vec{r}', \vec{p}', t') d\vec{r}' d\vec{p}' = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} d\vec{p}$$

D'après le théorème Liouville :

$$d\vec{r}' d\vec{p}' = d\vec{r} d\vec{p}$$

ce qui conduit à :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = 0}$$

5.2.2 Collisions

L'équation obtenue précédemment repose sur la conservation du nombre de particules. Les collisions subies peuvent changer leur nombre dans le volume élémentaire considéré. On écrit alors :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{coll}}$$

C'est l'équation de Boltzmann.

L'approximation d'un temps de relaxation pour décrire les effets des collisions consiste à supposer que le retour à l'équilibre de la fonction de distribution s'exprime par une exponentielle de temps caractéristique τ , dans la lignée du modèle de Drude ;

Ainsi

$$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{coll}} = -\frac{f - f^0}{\tau}$$

L'équation de Boltzmann se réécrit sous la forme :

$$f = f^0 - \tau \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f + \mathcal{O}(F^2) \right)$$

5.2.3 Linéarisation

On se place dans le cas où la force extérieure ne perturbe que faiblement le gaz d'électrons. On linéarise l'équation précédente, au premier ordre en F pour $f - f^0$, on peut remplacer f par f^0 dans le terme d'entraînement :

$$f = f^0 - \tau \left(\frac{\partial f^0}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f^0 + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f^0 \right)$$

En régime stationnaire,

$$\frac{\partial f^0}{\partial t} = 0,$$

donc
(1)

$$\boxed{f = f^0 - \tau (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f^0 + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f^0)}$$

Cette approche est absolument générale et pas seulement limitée au cas d'une distribution de Fermi-Dirac

5.2.4 Calcul des coefficients de transport pour un gaz d'électrons

En l'absence de champ magnétique, $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. La vitesse de groupe des électrons est donnée par la relation :

$$\vec{v}_k = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon$$

Cette relation se généralise aux cas plus généraux que le modèle d'électrons libres. Un équilibre local s'instaure dans le solide. On peut alors définir une température locale $T(\vec{r})$ et un potentiel chimique local (puisque la densité varie localement) :

$$f^0(\vec{k}, \vec{r}) = f_{\text{F.D.}}\left(\varepsilon_{\vec{k}}, \mu(\vec{r}), T(\vec{r})\right)$$

Cette expression n'a de sens que si les variations de $T(\vec{r})$ ou $\mu(\vec{r})$ sont très faibles à l'échelle de la longueur d'onde électronique, c'est à dire la longueur d'onde de Fermi, typiquement la fraction de nm.

En dérivant soigneusement la fonction de Fermi-Dirac, on obtient :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla}_{\vec{r}} f^0 &= \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \left(\vec{\nabla}_{\vec{r}}(\mu) + \frac{\varepsilon - \mu}{T} \vec{\nabla}_{\vec{r}}(T) \right) \\ \vec{\nabla}_{\vec{p}} f^0 &= \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \vec{v}_{\vec{k}}\end{aligned}$$

On peut ensuite reporter dans l'équation de Boltzmann ces deux quantités.

L'expression générale est très rarement utilisée car elle fait intervenir à la fois un gradient de potentiel chimique, un gradient de température et une force extérieure. Ces cas sont étudiés séparément, on obtient ainsi le pouvoir thermoélectrique, la conductivité thermique, la conductivité électrique, autant de propriétés des métaux qui ouvrent la voie aux applications.

Calcul de la conductivité électrique On suppose que le métal est à l'équilibre thermique et que son potentiel chimique est fixé (nombre d'électrons constant).

L'équation de Boltzmann se simplifie considérablement, toutes les dérivées par rapport aux variables d'espace étant nulles. On note $-e$ la charge de l'électron et $g(\varepsilon)$ la densité d'états totale en énergie.

$$f = f^0 + e\tau \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{v} \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \quad (2)$$

Le terme correctif modifie la surface de Fermi, en se reportant à l'équation (1), on peut aussi écrire

$$f = f^0 + e\tau \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f^0$$

avec

$$\vec{\nabla}_{\vec{p}} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}}$$

$$f = f^0 + \frac{e}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f^0$$

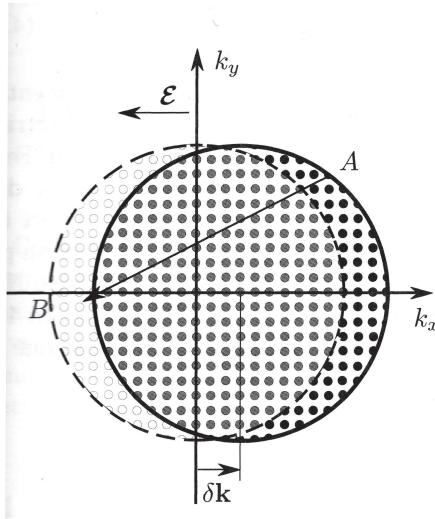


FIGURE 5.3 – L’application d’un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ décale la sphère de Fermi de $\delta\vec{k} = -\frac{e\tau\vec{\mathcal{E}}}{\hbar}$

d’où

$$f(\vec{k}) = f^0(\vec{k} + \frac{e}{\hbar}\tau\vec{\mathcal{E}})$$

Ceci revient à translater la surface de Fermi le long du champ appliqué ; la distribution des vitesses n’est plus isotrope et la moyenne vectorielle des vitesses n’est plus nulle, un courant apparaît.

Pour calculer le courant total dans le solide \vec{J} , il faut sommer sur toutes les vitesses :

$$\vec{j} = -\frac{e}{V} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}}$$

ou bien dans une approximation continue :

$$\vec{j} = -\frac{e}{V} \int_{\vec{k}} g(\vec{k}) f_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} d\vec{k}$$

Le terme en f^0 de l’équation (1) ne donne pas de contribution au courant car $f^0(\vec{k}) = f^0(-\vec{k})$; ceci est bien normal car sans champ électrique, le courant est nul. Finalement,

$$\vec{j} = -\frac{e}{V} \int_{\vec{k}} g(\vec{k}) e\tau (\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{v}) \vec{v} \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} d\vec{k}$$

et en passant à une sommation sur les énergies,

$$\vec{j} = -\frac{e}{V} \int e\tau (\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{v}) \vec{v} g(\varepsilon) \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$

La densité de courant s’écrit donc :

$$\boxed{\vec{j} = -\frac{e}{V} \int e\tau (\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{v}) \vec{v} g(\varepsilon) \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon}$$

Qu'avons-nous gagné par rapport au modèle de Drude? Nous savons que $\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}$ est piquée au voisinage du niveau de Fermi. Seuls les électrons au voisinage du niveau de Fermi vont pouvoir contribuer au courant, ceci n'apparaissait pas du tout dans la formulation de Drude.

A $T = 0$, $\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}$ est une fonction de Dirac et le courant volumique se réécrit :

$$j = \frac{e^2 \tau}{3V} v_F^2 g(\varepsilon_F) \mathcal{E} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \tau}{mV} \varepsilon_F g(\varepsilon_F) \mathcal{E}$$

Sachant que $g(\varepsilon_F) = 3N/2\varepsilon_F$, la conductivité s'écrit donc :

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

Elle fait réapparaître la totalité des électrons mais la valeur de τ ne fait intervenir que **les électrons au niveau de Fermi**.

Nous avons ici mis en place un formalisme qui peut être repris dans le cadre de modèles plus poussés de structure électronique (théorie des bandes) ; il suffit de connaître la densité d'états dans l'espace des \vec{k} au voisinage du niveau de Fermi.

De plus cette équation de Boltzmann est absolument générale ; nous l'avons appliquée au cas des métaux mais on peut l'utiliser pour tout phénomène de transport.

Enfin, signalons que nous avons supposé τ indépendant de ε , ceci est une approximation et nous avons encore une fois un effet de moyenne. Toute la difficulté réside dans le calcul de τ , qui nécessite un traitement plus poussé des probabilités de diffusion ou encore, dans une autre terminologie, des sections efficaces de diffusion.

5.3 Dynamique des électrons de Bloch

5.3.1 Cas particulier : approche liaison forte 1D

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0' - 2t \cos ka$$

De manière générale, au voisinage d'un extremum de bande, situé au point k_0 , on peut écrire :

$$\begin{aligned} \varepsilon(k) &= \varepsilon(k_0) + \frac{1}{2}(k - k_0)^2 \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2}(k_0) \quad (\text{dérivée première nulle}) \\ &= \varepsilon(k_0) + \frac{\hbar^2(k - k_0)^2}{2m^*} \end{aligned} \tag{5.1}$$

où on introduit la masse effective m^*

$$m^* = \frac{1}{\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2}(k_0)}$$

En centre de zone, la masse est positive (concavité positive).

En bord de zone, la masse est négative, de même module.

On notera que rien n'indique que c'est la masse de l'électron et l'identité des modules est liée à cet exemple particulier.

La fonction d'onde générale d'un électron s'exprime sous la forme d'un paquet d'ondes,

$$\psi(x) = \sum_{\delta k} u_k(x) e^{ikx}$$

La vitesse de groupe s'écrit :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk} = \frac{1}{\hbar} 2ta \sin ka$$

On remarquera que la vitesse est nulle en centre de zone, comme attendu, mais aussi en bord de zone $k = \pm \frac{\pi}{a}$, ce qui correspond bien à l'idée que deux ondes se superposent pour les points équivalents $k = \pm \frac{\pi}{a}$ pour donner naissance à une onde stationnaire non propagative.

5.3.2 Vitesse de groupe

vitesse

On généralise le résultat obtenu à 1D :

$$\vec{v}_k = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k})$$

Plus généralement, pour une bande d'indice n :

$$\vec{v}_k = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k \varepsilon_n(\vec{k})$$

moment

La quantité \vec{p} n'est pas $\hbar\vec{k}$.

Si on écrit ψ sous la forme :

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= u_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ \langle \psi | \vec{P} | \psi \rangle &= \hbar\vec{k} + \langle u_{\vec{k}} | \vec{P} | u_{\vec{k}} \rangle \end{aligned}$$

Le deuxième terme n'a aucune raison d'être nul.

$\hbar\vec{k}$ est appelé **moment cristallin**.

5.3.3 Masse effective

Force

On considère une bande n .

On suppose que la force est lentement variable dans l'espace (uniformité) et dans le temps

(approximation adiabatique).

$$\delta\varepsilon_n = \vec{F} \cdot \vec{v} dt$$

D'autre part :

$$\delta\varepsilon_n = \frac{d\varepsilon_n}{dt} dt = \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon_n \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} dt = \hbar \langle \vec{v} \rangle_{n,k} \frac{d\vec{k}}{dt} dt$$

On en déduit :

$$\boxed{\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}}$$

La **réponse à une force** extérieure lentement variable dans l'espace et dans le temps est égale à la **dérivée du moment cristallin** (et non à la dérivée de $m\vec{v}$).

Masse effective

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{v}}{dt} &= \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \frac{d}{dt} \varepsilon_n(\vec{k}) \\ &= \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \left[\nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} \right] \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \frac{dv_\alpha}{dt} &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k_\alpha} \sum_\beta \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial k_\beta} \frac{dk_\beta}{dt} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_\beta \frac{\partial^2 \varepsilon_n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} F_\beta \end{aligned}$$

On a donc une expression tensorielle, avec un tenseur de masse effective défini par :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \left(\frac{1}{m_{\alpha\beta}^\star} \right) \vec{F}$$

Ce tenseur est symétrique, chacun des éléments est donné par :

$$\boxed{\frac{1}{m_{\alpha\beta}^\star} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}}$$

5.3.4 Conductivité électrique dans un cristal

- $\vec{\mathcal{E}} = \vec{0}$

$$\vec{j} = \frac{-e}{V} \sum_{\vec{k} \text{ occupés}} \vec{v}(\vec{k}) = -\frac{e}{V\hbar} \sum_{\vec{k} \text{ occupés}} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})$$

Raisonnons sur le cas 1D : $\varepsilon_n(\vec{k})$ est paire donc les dérivées en \vec{k} et $-\vec{k}$ sont opposées. Ces états correspondent aux mêmes énergies, leur poids est identique dans la sommation.

Donc

$$\vec{j} = \vec{0}$$

- $\vec{\mathcal{E}} \neq \vec{0}$

Comme nous l'avons montré dans le chapitre II,

$$\delta \vec{k} = -e \vec{\mathcal{E}} \Delta t / \hbar$$

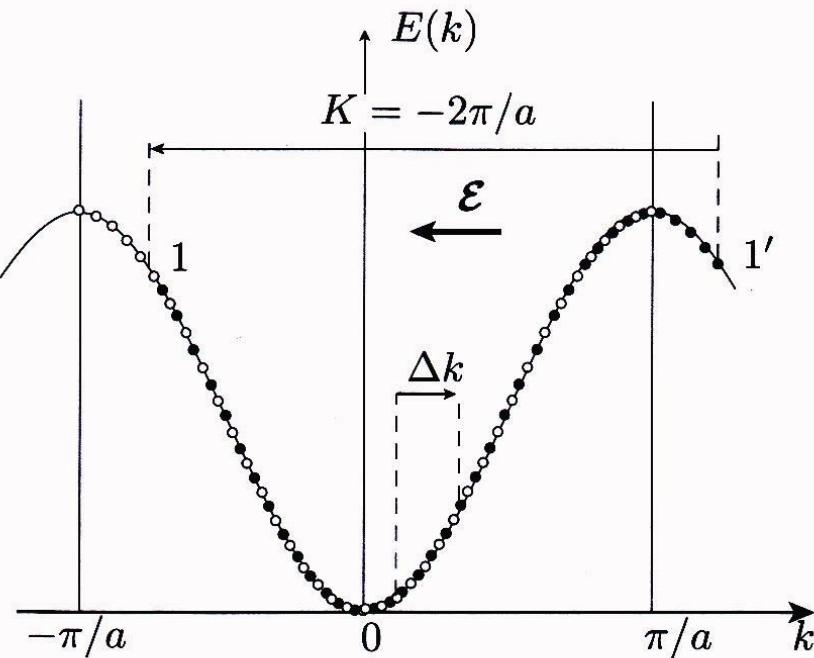
- Cas d'une bande partiellement remplie : $\vec{j} \neq \vec{0}$

La sommation précédente n'est plus symétrique sur tous les \vec{k} et les états occupés bougent. Le courant est alors non nul.

- Cas d'une bande complètement remplie : $\vec{j} = \vec{0}$

Les états de bord de zone que l'on pousse en dehors de la zone de Brillouin sont équivalents par une translation d'un vecteur du réseau réciproque à ceux qui ont été supprimés. Une fois opérée la translation, on voit que l'on se retrouve dans un schéma de bande pleine, symétrique en \vec{k} . Le courant total est donc nul.

Une bande pleine ne peut conduire le courant



Chapitre 6

Les semi-conducteurs

Il y a deux grandes classes de semi-conducteurs, les semi-conducteurs intrinsèques qui font appel à une structure de bande dont les caractéristiques ont été données dans le chapitre précédent et les semi-conducteurs extrinsèques, où on introduit des états dans le gap en les dopant en impuretés. En général, ces impuretés sont suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas former une bande, on a donc un niveau d'énergie bien défini avec une dégénérescence égale au nombre d'impuretés (si chaque impureté cède ou capte un électron).

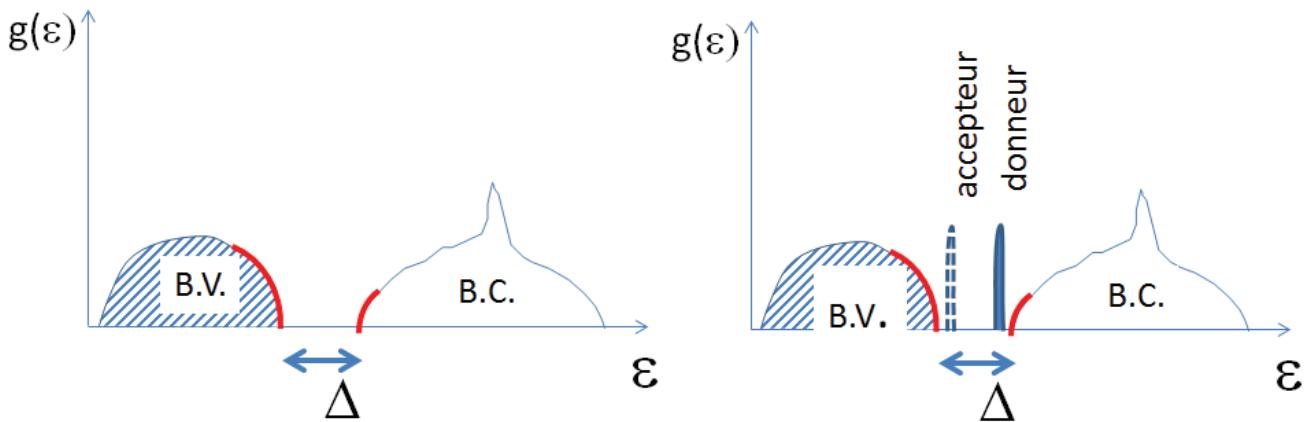


Schéma de bandes pour un semi-conducteur : la bande de valence est pleine, la bande de conduction est vide.

Le semi-conducteur intrinsèque est représenté sur la figure de gauche : pour conduire le courant, il faut faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Dans le cas d'un semi-conducteur extrinsèque (figure de droite), l'introduction d'impuretés "ad hoc", dont le niveau d'énergie se situe dans le gap, près d'une des deux bandes, permet un transfert d'électrons soit du niveau d'impuretés vers la bande de conduction (dopage n , bande d'impuretés en trait continu) soit de la bande de valence vers le niveau d'impureté (dopage p , bande d'impuretés en pointillé).

NB : Pour bien étudier un semi-conducteur intrinsèque, il faut qu'il soit très pur. Nous verrons en TD qu'atteindre des niveaux d'impuretés suffisamment faibles est parfois impossible comme dans le cas du Si. De même, il faut extrêmement bien contrôler le dopage

pour piloter les propriétés comme nous allons le voir. Les succès de l'électronique au Silicium viennent de cette maîtrise à l'échelle industrielle et du faible coût du Silicium (le sable, SiO_2 .)

6.1 Les grandes familles de semi-conducteurs

On trouve des semi-conducteurs dans la colonne IV de la classification périodique ou dans les alliages "III-V" ou "II-VI" mélangeant les éléments de ces colonnes.

On notera que quand on passe d'une ligne à la suivante dans le tableau périodique, les atomes sont de plus en plus gros, les électrons périphériques sont de moins en moins liés à l'atome et peuvent se délocaliser plus facilement. Il y a très peu de semi-conducteurs à l'état d'éléments simples. Dans la colonne IV, on passe ainsi du germanium (Ge), qui est un semi-conducteur, au plomb (Pb) qui est un métal

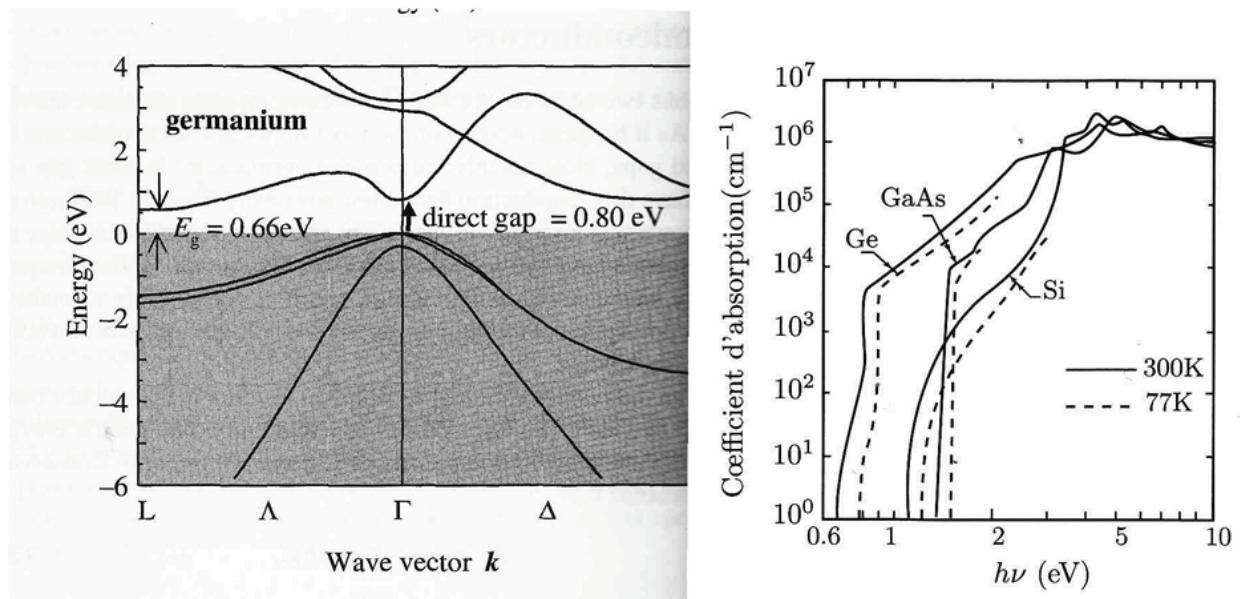
					propriété de semi-conducteur
	III A	IV A	V A	VIA	V
dopant de type p pour semi-conducteur	5 B Bore 2 10,81	6 C Carbone 2,5 12,011	7 N Azote 3 14,0067	8 O Oxygène 3,5 15,9994	11
dopant de type n pour semi-conducteur	13 Al Aluminium 1,5 26,9815	14 Si Silicium 1,8 28,985	15 P Phosphore 2,1 30,9738	16 S Soufre 2,5 32,06	17
II B I B II B	28 Ni nickel 1,8 63,546	29 Cu Cuivre 1,6 65,38	30 Zn Zinc 1,6 69,72	31 Ga Gallium 1,6 72,59	32 Ge Germanium 1,8 74,9216
46 Pd odium 1,2 107,868	47 Ag Argent 1,9 112,4	48 Cd Cadmium 1,7 114,82	49 In Indium 1,7 118,69	50 Sn Etain 1,8 121,75	51 Sb Antimoine 1,9 127,6
78 Pt stine 1,2 5,09	79 Au Or 2,4 196,967	80 Hg Mercure 1,9 200,59	81 Thallium 1,8 204,37	82 Pb Plomb 1,8 207,2	83 Bi Bismuth 1,9 208,98
					84 Po Polonium 2 209

Le Bore est un dopant accepteur d'électrons, donc de type "p", le phosphore et l'Arsenic sont des dopants qui vont pouvoir céder un électron, donc de type "n"

6.1.1 Éléments simples : Si, Ge

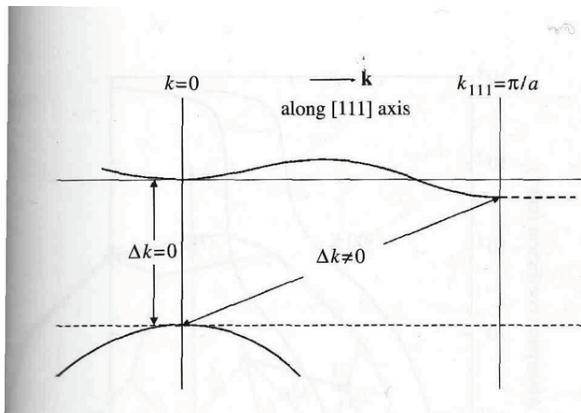
- ce sont des éléments qui ont une structure présentée en TD dans la partie I de ce cours, du type Blende, ZnS. Il s'agit d'un réseau c.f.c avec un motif à deux atomes. Les recouvrements d'orbitales se font entre atomes plus proches voisins, ce qui donne lieu à des orbitales pointant dans des directions correspondant à celles allant du centre vers les 4 sommets d'un tétraèdre. C'est le cas bien connu en chimie de la molécule CH_4 , on parle d'une **hybridation sp^3**
 - **Structure de bandes** : on prend pour exemple le Germanium, Ge . Sur la figure ci-dessous, il faut bien remarquer que les relations de dispersion $\varepsilon(\vec{k})$ ne sont représentées que dans des directions particulières de l'espace des \vec{k} (voir le chapitre sur les structures

de bandes 3D). En centre de zone, l'écart entre les deux bandes d'énergie est de 0.80 eV. La valeur du gap caractéristique du semi-conducteur est en général plus petite, en effet la largeur de la bande interdite est plus faible dans d'autres parties de la première zone de Brillouin. Le plus petit écart en énergie est obtenu entre le point Γ et le point L, il vaut 0.66 eV, le gap est donc de 0.66 eV

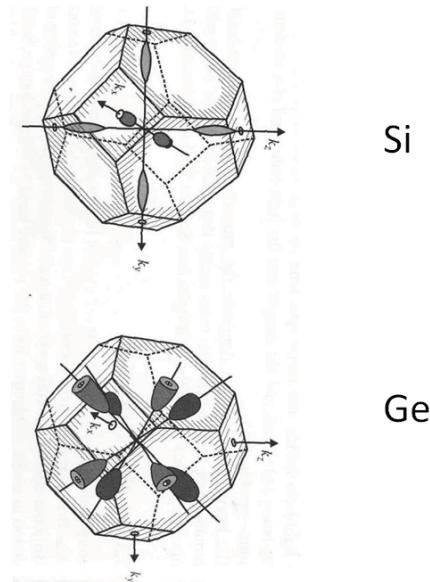


Gauche : structure de bande du germanium mettant en évidence la présence d'un gap direct et d'un gap indirect. Droite : l'absorption correspond au gap direct

- **Transitions inter-bandes directes** : Ces semi-conducteurs présentent des transitions optiques qui ne peuvent se produire qu'à vecteur d'onde k constant car les photons correspondant à l'énergie nécessaire à la transition ont une impulsions négligeable par rapport à $\hbar k$ (*Faites le calcul !*) ; ce sont en général des transitions en centre de zone. Il faut une forte densité d'états en énergie pour avoir une probabilité de transition importante, donc deux parties plates pour la bande de valence et la bande de conduction en correspondance.
Ceci est illustré sur la figure donnant l'absorption optique, plus ou moins marquée, pour certaines valeurs de l'énergie correspondant à des portions de bandes plates en correspondance.
- **Transitions interbandes indirectes** : ce ne sont pas des transitions optiques ($\Delta k \neq 0$) : elles mettent souvent en jeu des phonons



- **Surfaces d'énergie constante** : on retrouve la symétrie cristalline à l'intérieur de la première zone de Brillouin.



- Plusieurs bandes peuvent être tangentes au niveau du sommet de la bande de valence. Leurs courbures définissent la masse effective.

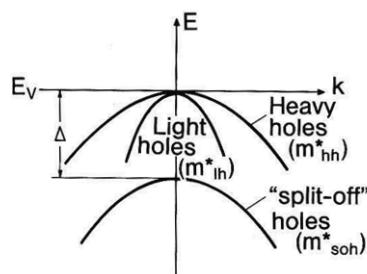


Fig. 12.3. Qualitative bandstructure of Si or Ge in the vicinity of the top of the valence band, including the effect of spin-orbit interaction. Δ is the spin-orbit splitting

6.1.2 Composés III-V ; II-VI

Ce sont des alliages qui vont associer des éléments des colonnes III et V ou II et VI avec une hybridation sp^3

- A la différence des semi-conducteurs simples, la plupart des composés III-V comme InAs, GaSb, InP, GaAs présentent un gap direct et ont de nombreuses applications optiques (L.E.D). GaP et AlSb présentent par contre un gap indirect
- Exemple de composé II-VI : (Cd,Hg)Te
- Notion d'exciton : par envoi d'un photon de longueur d'onde appropriée, $h\nu$ on fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, on crée donc un trou dans la bande de valence, d'où une paire électron-trou. Dans GaAs, il y a peu de porteurs et les interactions électrostatiques entre l'électron et le trou ne sont que faiblement écrantées. On forme ainsi un état lié e^- - trou appelé exciton. On peut considérer ces excitons comme des bosons et réaliser, sous certaines conditions, une condensation de Bose-Einstein d'excitons dans les semi-conducteurs.

6.2 Densité de porteurs à l'équilibre thermique : cas des semi-conducteurs intrinsèques

6.2.1 Densité d'états électroniques en énergie

Avec un gap de l'ordre de l'eV pour un semi-conducteur intrinsèque, il est évident que seul le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction vont jouer un rôle important. On peut donc utiliser une approximation parabolique pour les relations de dispersion, en introduisant bien sûr la masse effective.

– Bande de conduction

En supposant les bandes isotropes donc un tenseur de masse effective diagonal (la même masse m_c^* dans toutes les directions de l'espace réciproque) puis, pour simplifier, un gap direct pour $k = 0$ et en désignant par ε_c l'énergie au bas de la bande de conduction, la relation de dispersion pour la bande de conduction s'écrit :

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} + \varepsilon_c$$

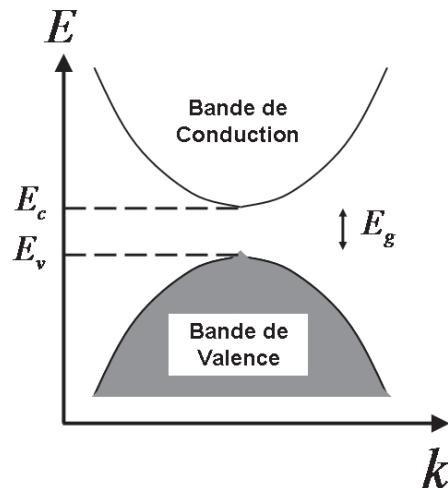
En inversant la relation précédente et en utilisant la *densité par unité de volume* dans l'espace des \vec{k} :

$$g(\vec{k}) = \frac{2}{8\pi^3} ,$$

le raisonnement est ensuite celui déjà répété plusieurs fois dans la première partie de ce cours, ce qui conduit à :

$$g_c(\varepsilon) = \frac{(2m_c^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2}$$

(par unité de volume)



– *Band de valence*

On fait le même type d'approximations pour la bande de valence ; en désignant par \$\varepsilon_v\$ l'énergie au sommet de la bande de valence, on peut écrire

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} + \varepsilon_v$$

Il faut bien noter que la masse effective des électrons \$m_v^*\$ au sommet de la bande de valence est négative (on a un maximum d'énergie donc la concavité est tournée vers les énergies négatives ou, autre façon de le dire, la dérivée seconde \$\partial^2\varepsilon/\partial^2k^2\$ est négative). On introduit assez artificiellement pour l'instant une autre masse effective, positive, \$m_t^* = -m_v^*\$ qui est celle des trous correspondant à une lacune d'électron dans la bande de valence. Cette notion est précisée un peu plus loin dans le paragraphe 6.3. Ainsi,

$$\varepsilon = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_t^*} + \varepsilon_v$$

En utilisant la *densité par unité de volume* dans l'espace des \$\vec{k}\$:

$$g(\vec{k}) = \frac{2}{8\pi^3},$$

on peut écrire

$$g(\varepsilon)|d\varepsilon| = \frac{2}{8\pi^3} \times 4\pi k^2 |dk|$$

La présence des valeurs absolues est justifiée par la variation décroissante de l'énergie en fonction de \$k\$. C'est le seul point difficile dans cette dérivation qui conduit à

$$g_v(\varepsilon) = \frac{(2m_t^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (\varepsilon_v - \varepsilon)^{1/2}$$

(par unité de volume)

6.2.2 Population des bandes (T)

- *Position du niveau de Fermi*

A $T = 0$, la bande de valence (B.V.) est complètement remplie et la bande de conduction (B.C.) est complètement vide. La discontinuité des énergies ne permet pas de tirer d'autre conclusion que : **le niveau de Fermi est entre la B.V. et la B.C.** On va démontrer qu'il se situe **au milieu** du gap. Pour cela, il faut calculer séparément le nombre d'électrons, n_c , dans la bande de conduction et le nombre de trous, n_t dans la bande de valence et dire que $n_c = n_t$!

- *Calcul de n_c , nombre d'électrons dans la bande de conduction*

On suppose que la bande d'énergie s'étale entre ε_c et ε_{max} ,

$$n_c = \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_{max}} g_c(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon$$

Seul le bas de la bande de conduction contribue, car la fonction de Fermi-Dirac a une décroissance rapide ; en effet, le niveau de Fermi se situe à quelques 1/10 eV du bas de la bande de conduction ; pour les températures usuelles, la fonction de Fermi-Dirac se ramène donc à une exponentielle "Maxwell-Boltzmann". Ceci permet d'étendre la sommation jusqu'à $+\infty$.

$$n_c \simeq \int_{\varepsilon_c}^{+\infty} g_c(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\varepsilon_c}^{+\infty} \frac{(2m_c^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2} \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}} d\varepsilon$$

En effectuant le changement de variable $\varepsilon' = \varepsilon - \varepsilon_c$

$$n_c = \int_0^{+\infty} \frac{(2m_c^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (\varepsilon')^{1/2} \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon' - (\mu - \varepsilon_c)}{kT}}} d\varepsilon'$$

Le facteur "1" au dénominateur est négligeable car $e^{\frac{\varepsilon_c - \mu}{kT}} \gg 1$, d'où

$$n_c = \int_0^{+\infty} \frac{(2m_c^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (\varepsilon')^{1/2} e^{-\frac{(\varepsilon')}{kT}} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_c)}{kT}} d\varepsilon'$$

En effectuant le changement de variable $y = \frac{\varepsilon'}{kT}$,

$$n_c = \frac{(2m_c^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_c)}{kT}} (kT)^{3/2} \int_0^{+\infty} y^{1/2} e^{-y} dy$$

L'intégrale en y vaut $\sqrt{\pi}/2$, d'où, finalement :

$$n_c(T) = 2 \left(\frac{2\pi m_c^* k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_c - \mu}{kT}}$$

- *Calcul de n_t , nombre de trous dans la bande de valence*

Si n_v désigne le nombre d'électrons par unité de volume dans la bande de valence, le nombre de trous à la température T est donné par :

$$n_t(T) = n_v(0) - n_v(T) = \int_{\varepsilon_{min}}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon) [1 - f_{FD}(\varepsilon)] d\varepsilon \approx \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon) \left[1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}} \right] d\varepsilon$$

Il faut noter qu'étendre la sommation du nombre d'électrons jusqu'à $-\infty$ fait diverger les deux intégrales à calculer mais pas leur différence. Cette extension est valable car seul le haut de la bande de valence contribue de façon significative à cette différence, ce sont ces électrons qui sont susceptibles de passer dans la bande de conduction car $\varepsilon_c - \varepsilon_v \gg kT$.

Sachant que :

$$1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}}$$

Après calculs similaires à ceux menés pour la bande de conduction, on obtient :

$$n_t(T) = 2 \left(\frac{2\pi m_t^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu - \varepsilon_v}{kT}}$$

– "Loi d'action de masse"

$$n_c(T)n_t(T) = 4 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_c^* m_t^*)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_g}{kT}}$$

Plus le gap ε_g est grand, plus il est difficile de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

Il est important de noter que cette loi est valable quel que soit le semi-conducteur, qu'il soit intrinsèque ou extrinsèque. En effet, elle ne met en jeu que des calculs de population statistique pour les bandes de conduction et de valence.

– Cas du semi-conducteur intrinsèque

Dans ce cas, $n_c(T) = n_t(T) = n_i(T)$

On en déduit :

$$\mu(T) = \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_c}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_c^*}{m_t^*} \right)$$

A $T = 0$, le potentiel chimique est au milieu du gap

A $T \neq 0$, le potentiel chimique se déplace sauf s'il ya égalité des masses effectives. Cette correction reste faible, de l'ordre de kT/ε_g .

– Calcul de $n_c(T)$ et $n_t(T)$

Il est facile d'extraire $n_c = n_t$ à partir de la loi d'action de masse.

$$n_c(T) = n_t(T) = n_i(T) = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_c^* m_t^*)^{3/4} e^{-\frac{\varepsilon_g}{2kT}}$$

On les écrit sous une forme du type Maxwell-Boltzmann, mais attention, ce n'est pas la valeur du gap qui est l'énergie pertinente mais la moitié et, de plus, le préfacteur dépend faiblement de la température si on le compare à la variation de l'exponentielle.

$$\boxed{n_c(T) = N_c(T) e^{-\frac{\varepsilon_g}{2kT}} \quad ; \quad N_c(T) = 2 \left(\frac{2\pi m_c^* k T}{h^2} \right)^{3/2}}$$

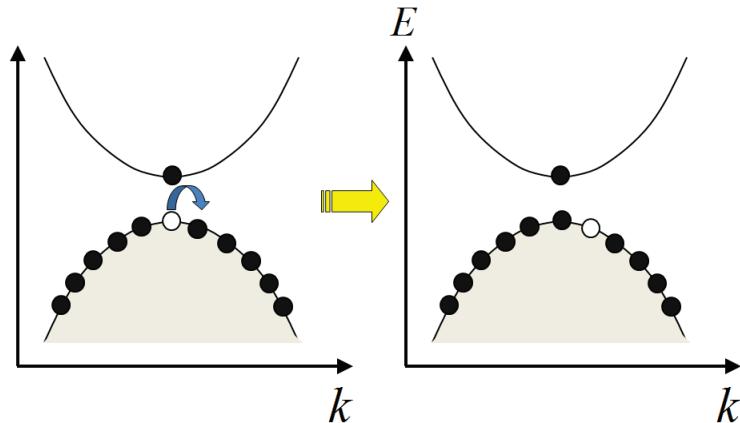
$$n_t(T) = N_t(T) e^{-\frac{\varepsilon_g}{2kT}} \quad ; \quad N_t(T) = 2 \left(\frac{2\pi m_t^* k T}{h^2} \right)^{3/2}$$

– *Données numériques : voir TD*

Typiquement, on a une paire e^- - trou toutes les 10^{12} mailles élémentaires à comparer aux métaux où ce nombre est de l'ordre de l'unité (un électron par cuivre, par exemple).

6.3 Dynamique des trous

Plutôt que de raisonner sur le déplacement des électrons dans la bande de valence lorsqu'il apparaît des états inoccupés à $T \neq 0$ par migration d'électrons vers la bande de conduction, il est plus commode de regarder le déplacement des trous laissés dans la bande de valence. La dynamique des électrons de la bande de valence se ramène à celle de trous par la correspondance absence d'électron \Leftrightarrow présence de trou.



Un trou est créé par excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Le déplacement des électrons dans la bande de valence correspond au mouvement du trou en sens opposé.

Le trou correspondant au départ d'un électron de vecteur d'onde \vec{k}_e a pour caractéristiques :

- **une charge +**
- **un vecteur d'onde opposé à celui de l'électron manquant :**

La symétrie $\vec{r} \longleftrightarrow -\vec{r}$ conduit à une symétrie $\vec{k} \longleftrightarrow -\vec{k}$. Pour une bande pleine, $\sum \vec{k} = \vec{0}$.

S'il manque un électron de vecteur \vec{k}_e , la somme des vecteurs \vec{k} devient $\sum_{\vec{k} \neq \vec{k}_e} \vec{k} = -\vec{k}_e$

- **une énergie opposée**

Dit ainsi, cela pourrait paraître choquant. En fait, l'absence d'un électron fait perdre globalement de l'énergie à la bande de valence par rapport au cas où celle-ci est pleine ($T = 0$). Si on prend comme référence l'énergie de la bande de valence à $T = 0$, on voit

qu'un trou a ainsi une énergie négative.

$$\varepsilon_t(\vec{k}_t) = E_{tot,e}(T) - E_{tot,e}(T=0) = \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}_e} \varepsilon_e(\vec{k}) - \sum_{\vec{k}} \varepsilon_e(\vec{k}) = -\varepsilon_e(\vec{k}_e)$$

- **une masse $-m_{e,v}^*$**

En utilisant la notion de masse effective pour les électrons et en introduisant celle pour les trous, on déduit de ce qui précède

$$\varepsilon_t(\vec{k}_t) = \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^*} = -\varepsilon(\vec{k}_e) = -\frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_{e,v}^*}$$

- **de vitesse identique**

On a $\vec{v}_t = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon_t$ et $\vec{v}_e = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon_e$
avec $\varepsilon_t(\vec{k}_t) = -\varepsilon_e(\vec{k}_e) = -\varepsilon_e(-\vec{k}_t)$.

On en déduit l'égalité des vitesses

NB : en dérivant deux fois l'énergie par rapport aux composantes de \vec{k} on retrouverait que la masse effective du trou est opposée à celle de l'électron manquant

6.4 Conduction dans un semi-conducteur intrinsèque

- La conductivité dans un métal a été introduite en utilisant le modèle de Drude puis, de manière plus rigoureuse, l'équation de Boltzmann. Cette dernière fait intervenir le temps de "vie" ou encore le temps moyen entre deux collisions pour les électrons au niveau de Fermi, τ_F . Le formalisme des équations de transport, de manière plus générale, montre que les grandeurs à considérer sont celles prises pour les électrons au voisinage du niveau de Fermi. Ainsi, pour le métal :

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau_F}{m^*}$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

On introduit la mobilité, qui est une grandeur caractéristique des porteurs

$$\mu_e = \frac{e\tau_F}{m^*} \quad (e > 0)$$

donc

$$\vec{j} = ne\mu_e \vec{E}$$

- Pour un semi-conducteur, il y a deux types de porteurs donc deux contributions à la densité de courant. Les deux contributions ont le même signe (les électrons bougent dans le même sens qu'ils soient dans la bande de conduction ou dans la bande de valence où ils se déplacent en "sautant" d'état vacant en état vacant ; on peut aussi dire que les trous ont une charge opposée et partent dans une direction opposée sous l'effet d'un champ donc contribuent de la même façon au courant car ils ont une charge opposée). On écrit

$$\vec{j} = e(n_c \mu_e + n_t \mu_t) \vec{E}$$

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} \quad \mu_t = \frac{e\tau_t}{m_t^*}$$

– Comment varie la mobilité ?

La mobilité fait intervenir le produit de la section efficace de diffusion Σ et de la vitesse :

$$\frac{1}{\tau} \sim \Sigma \langle v \rangle$$

La section efficace de diffusion dans un **composé pur** est due aux **phonons**. Ceux-ci occupent une aire proportionnelle au carré de l'amplitude de vibration. S'agissant de modes harmoniques, on sait que le carré de l'amplitude de vibration est proportionnel à kT (équipartition de l'énergie)

Les porteurs obéissant à une statistique de type Maxwell Boltzmann, $\langle v^2 \rangle \sim kT$, on en déduit que :

$$\frac{1}{\tau} \sim T^{3/2}$$

La mobilité fait donc intervenir les masses effectives des électrons et des trous et varie en $T^{-3/2}$.

Ce terme est compensé par la variation en $T^{3/2}$ de $N_c(T)$ et $N_t(T)$, finalement :

$$\sigma \propto e^{-\frac{\varepsilon_g}{2kT}}$$

6.5 Semi-conducteurs dopés (extrinsèques)

6.5.1 Dopage

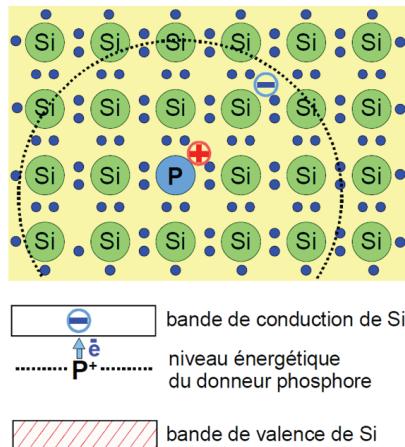
Vous avez vu en TD que le nombre de porteurs dans le Silicium est de l'ordre de 10^{16} m^{-3} , à comparer à une concentration en atomes de Si $\sim 10^{29} \text{ m}^{-3}$; se trouver dans un régime intrinsèque nécessiterait une purification à 10^{-13} qui est impossible. Le cas du Germanium est plus favorable car le gap est plus petit et le nombre de porteurs dans la bande de conduction plus grand, $\sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$, ce qui permet d'atteindre le régime intrinsèque.

Par substitution d'impuretés, on peut moduler la concentration de porteurs et jouer sur les propriétés électroniques. Les atomes substitués, qui sont situés dans une colonne voisine de l'élément qui forme la matrice, adoptent le même configuration tétraédrique sp^3 . Ils vont donc pouvoir céder un électron (dopage type *n*) qui ira dans la bande de conduction s'ils ont un électron supplémentaire - c'est l'exemple du dopage du Si par le phosphore P ($3s^2 3p^3$)- ou bien, de manière complètement symétrique, accepter un électron provenant de la bande de valence où ils créent un trou (dopage type *p*), s'ils ont un électron de moins sur la couche périphérique.

La grandeur à considérer est l'énergie d'ionisation du dopant non pas à l'état d'élément comme on le ferait en physique atomique mais dans la matrice.

Ce problème est simple, il fait intervenir, par exemple pour le cas du *dopage n*, l'énergie electrostatique entre un ion positif et un électron. C'est le même problème que l'ionisation de l'atome d'hydrogène ($E_{\text{ionisation}} = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2} \frac{1}{n^2} = 13,6 \text{ eV si } n = 1$). Dans le

cas du semi-conducteur, les électrons écrivent le potentiel des ions, réduisant ainsi la constante diélectrique d'un facteur ~ 10 et la masse effective est plus faible que celle de l'électron. Ainsi pour le cas du silicium, $m_n^* = 0.3 m_e$ et $\epsilon_{\text{Si}} = 11.7$, l'énergie d'ionisation est $(11.7)^2/0.3$ plus faible soit 30 meV.



L'énergie à fournir pour faire passer l'électron du dopant vers la bande de conduction est donc de l'ordre de quelques dizaines de meV (300 K ~ 25 meV), le niveau d'énergie correspondant est très proche de la bande de conduction si on le compare à la valeur du gap ϵ_g . Pour le germanium, elle est seulement de 10 meV. Tous les dopants de ce dernier sont ionisés à température ambiante.

NB : on rappelle que les impuretés sont très éloignées spatialement les unes des autres, il n'y a donc pas de recouvrement d'orbitales entre elles et elles ne forment pas une bande ; on peut donc bien raisonner en termes de niveaux atomiques "habillés" comme nous venons de le faire.

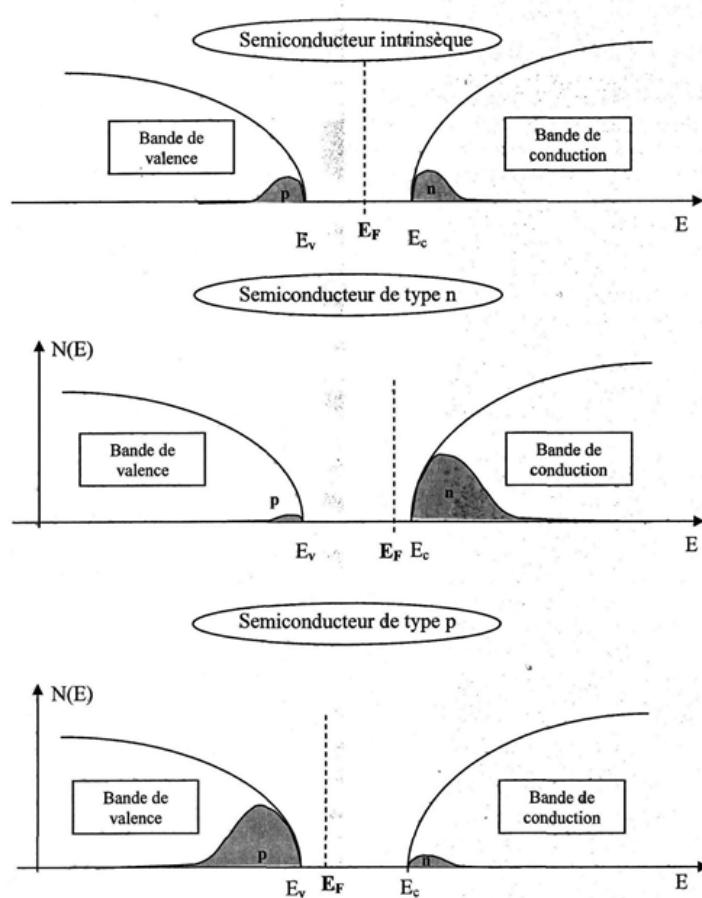
6.5.2 Densité de porteurs

On étudie le cas d'un semidondoncuteur dopé n , donc le cas d'un niveau donneur.

On note n_D le nombre d'atomes donneurs par unité de volume et n_i le nombre de porteurs dans chacune des bandes dans le cas intrinsèque (sans dopage).

Il apparaît trois régimes,

- un régime très basse température, dominé par l'ionisation progressive des impuretés dans lequel la probabilité d'exciter un électron de valence vers la bande de conduction est négligeable.
- un régime intermédiaire pour lequel toutes les impuretés sont ionisées mais la contribution des porteurs intrinsèques reste négligeable, $n_c = N_D$.
- un régime haute température dans lequel la contribution des porteurs intrinsèques devient importante voire dominante à très haute température.



Les courbes en trait plein représentent les densités d'état en énergie, $g(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$, à un décalage d'origine près ; les zones grisées correspondent au nombre d'électrons qui n'est autre que le produit de $g(\varepsilon)$ par le facteur de Fermi-Dirac. Haut : cas intrinsèque : le nombre de trous dans la bande de valence est égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction. Milieu : semiconducteur de type n : les électrons de la bande de conduction viennent majoritairement du niveau donneur (impureté) dans un régime de température faible. Bas : semiconducteur de type p, même considérations que pour le semiconducteur dopé n

Comme dans le cas intrinsèque, il faut trouver une équation donnant le potentiel chimique. Si on note n ($= n_c$) et p ($= n_t$), les nombres respectifs d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence, la loi d'action de masse reste valable car elle résultait d'une intégration sur les deux bandes. On a donc

$$np = N_c N_v e^{-\frac{\varepsilon_g}{kT}}$$

- On note n_D le nombre total d'atomes donneurs par unité de volume. Certains sont ionisés en concentration n_D^+ , les autres sont restés à l'état neutre, en concentration n_D^0 . Si ε_D est l'énergie du niveau donneur,

$$n_D^0 = n_D \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_D - \mu}{kT}\right)} \quad \text{d'où} \quad n_D^+ = n_D - n_D^0 = n_D \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_D - \mu}{kT}\right)}$$

Les électrons dans la bande de conduction proviennent soit de la bande de valence, en nombre p ou du niveau donneur, en nombre n_D^+ , donc

$$n = p + n_D^+$$

- On se propose de ne traiter que le cas où $n_D^+ \gg p$

$$n = N_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \mu}{kT}\right) \quad \text{d'où} \quad \exp\frac{\mu}{kT} = \frac{n}{N_c} \exp\left(\frac{\varepsilon_c}{kT}\right)$$

D'autre part $n \simeq n_D^+$ d'où, en insérant la valeur de $\exp\frac{\mu}{kT}$,

$$n = n_D \frac{1}{1 + \frac{n}{N_c} \exp\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_D}{kT}}$$

ce qui conduit à une équation du second degré :

$$n + \frac{n^2}{N_c} \exp\left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_D}{kT}\right) = n_D$$

Ceci donne :

$$n = 2 n_D \left[1 + \sqrt{1 + 4 \frac{n_D}{N_c} e^{(\varepsilon_c - \varepsilon_d)/kT}} \right]^{-1} \quad (1)$$

qui décrit bien les deux premiers régimes.

- Dans l'autre régime (très haute T), le nombre de porteurs est piloté par le transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction ; en raisonnant de manière analogue,

$$n = \frac{n_D}{2} \left[1 + \sqrt{1 + 4 n_i^2(T) / n_D^2} \right] \quad (2).$$

Il faut donc distinguer trois régimes de dopage :

- basse température : $kT \ll \varepsilon_c - \varepsilon_d$

Le terme exponentiel domine dans (1) :

$$\sqrt{n_D N_c} e^{-(\varepsilon_c - \varepsilon_d)/2kT} \quad ; \quad \mu = \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_d}{2}$$

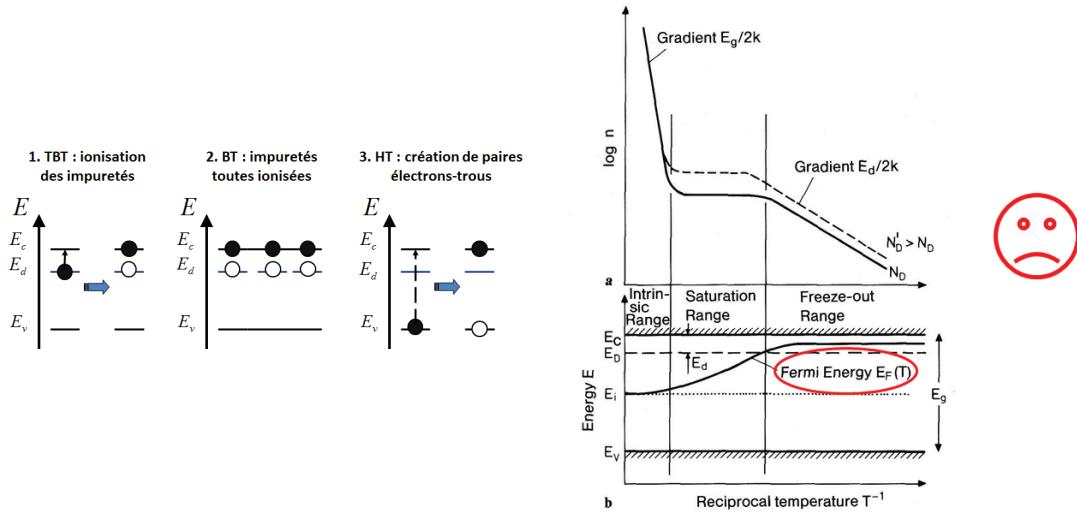
- température intermédiaire :

$$n = n_D$$

- haute température : $n_i(T)$ domine dans (2)

$$n = n_i(T) = N_c e^{-\frac{\varepsilon_g}{2kT}} \quad ; \quad \mu = \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_v}{2}$$

Dans le régime intermédiaire, on retrouve bien dans les deux cas(1) et (2) $n = n_D$. On peut montrer que dans ce régime, le potentiel chimique varie entre les deux valeurs extrêmes.



6.5.3 Conduction dans un semi-conducteur extrinsèque

Il existe deux sources de diffusion

- Les défauts cèdent ou captent un électron et deviennent donc des centres diffuseurs chargés pour les porteurs du semi-conducteur. C'est un processus de diffusion Rutherford ; on peut montrer que la section efficace de diffusion

$$\Sigma_{def} \propto \langle v \rangle^{-4}$$

D'où

$$\frac{1}{\tau_{def}} \propto \Sigma_{def} \langle v \rangle \propto \langle v \rangle^{-3} \propto T^{-3/2}$$

- les phonons, comme dans le cas intrinsèque qui dominent à haute température

$$\frac{1}{\tau_{ph}} \propto T^{3/2}$$

La mobilité fait donc apparaître deux régimes en \$T^{3/2}\$ et \$T^{-3/2}\$

6.6 Semi-conducteurs inhomogènes : transport

Lorsqu'un gradient de concentration en porteurs apparaît dans le volume du semi-conducteur, par exemple lorsque le dopage est inhomogène, il existe deux canaux de conduction :

- le premier, classique, sous l'effet d'un champ électrique.
- le deuxième associé au gradient de potentiel chimique (voir cours, partie I) dans le volume de l'échantillon donc à la variation du nombre de porteurs dont il dépend.

Pour une charge \$q\$, on écrit :

$$\vec{j}_q = \sigma \vec{\mathcal{E}} - qD \vec{\nabla} n$$

On parle de courant de **conduction** et de courant de **diffusion**. D'où les deux contributions qu'il faut sommer :

$$\vec{j}_e = n_e e \mu_e \vec{\mathcal{E}} + eD_e \vec{\nabla} n_e$$

$$\vec{j}_t = n_t e \mu_t \vec{\mathcal{E}} - e D_t \vec{\nabla} n_t$$

$$D = \frac{kT}{m} \tau \quad (\text{loid'Einstein})$$

soit

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q}$$

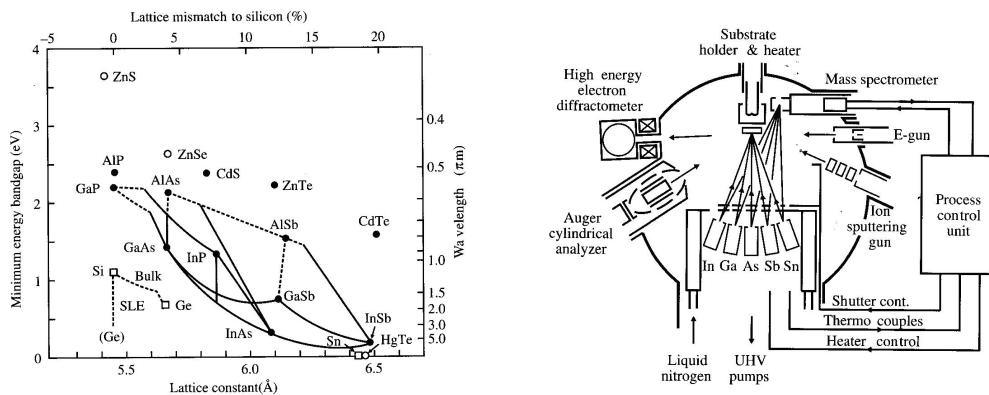
D'où finalement,

$$\begin{aligned}\vec{j}_e &= \mu_e [e n_e \vec{\mathcal{E}} + kT \vec{\nabla} n_e] \\ \vec{j}_t &= \mu_t [e n_t \vec{\mathcal{E}} - kT \vec{\nabla} n_t]\end{aligned}$$

6.7 Classification des applications

Les applications des semiconducteurs sont la clé de toute notre électronique, de l'optoélectronique, de composants quantiques, de lasers à boîtes quantiques. C'est donc un domaine extrêmement vaste qui fait l'objet de cours complets dans les Masters d'ingénierie. Ceux qui souhaitent approfondir leurs connaissances dans ce domaine peuvent se reporter à l'ouvrage "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques" par H. Mathieu et H. Fanet (Ed. Dunod). Certains exemples sont abordés en TD (jonction p-n, puits quantiques formant des super réseaux : modèle de Kronig-Penney, blocage de Coulomb).

Le développement des semiconducteurs fait appel à tout un volet technologique qui ouvre la voie à une ingénierie des structures de bande. Dans des bâts où règne un vide poussé - on parle d'ultra-vide ($10^{-9} Pa$) - on peut faire croître des semi-conducteurs couche par couche et jouer sur le paramètre du réseau en changeant de support de dépôt, encore appelé substrat. Le diagramme ci-dessous donne des exemples d'alliages semiconducteurs et leurs gaps.

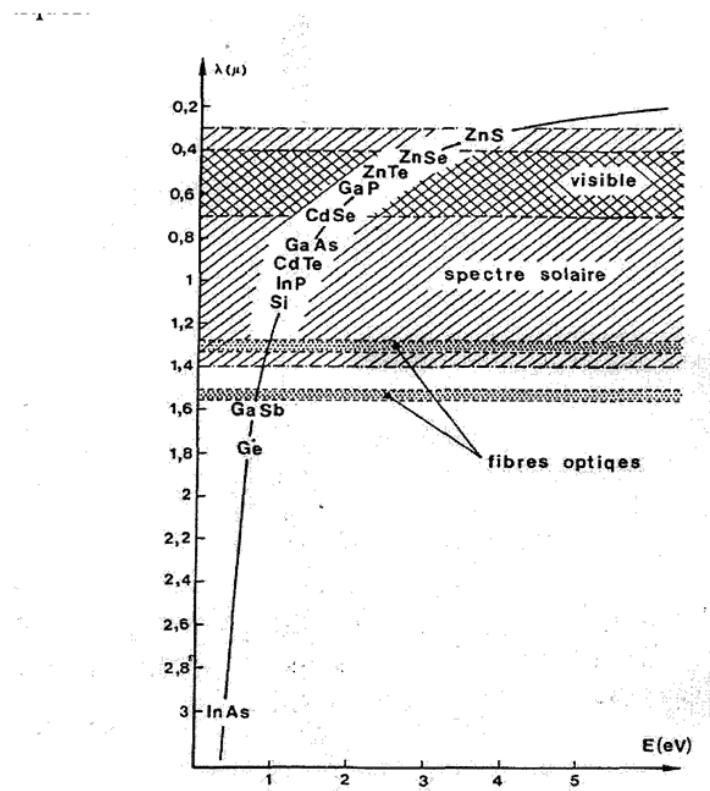


Gauche : valeur du gap en fonction du paramètre de maille pour des alliages semi-conducteurs.
Droite : schéma d'un bâti ultra-vide pour la croissance épitaxiée par jet moléculaire

Dans le domaine de l'optoélectronique, nous avons déjà souligné le rôle joué par les transitions directes donc les gaps directs. Selon le domaine de fréquence souhaité, on choisira tel ou tel semi-conducteur. Citons quelques exemples où les choix sont dictés

par les types d'applications :

- *Fibres optiques* : Deux éléments sont à prendre en considération, le minimum de dispersion autour de $1.3 \mu\text{m}$, important pour la montée en fréquence dans les telecom et le minimum d'absorption à $1.55 \mu\text{m}$, important pour les transmissions longue distance. C'est cette dernière longueur d'onde qui est la plus utilisée dans les fibres pour les télécommunications. On utilise des diode laser $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ émettant pour cette longueur d'onde.
- *Détecteurs infrarouges, utilisation de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$* : Les longueurs d'onde autour de $10\mu\text{m}$ correspondent au pic d'émission thermique du corps noir à 300 K (*pour retrouver ce résultat, pensez à la température du soleil $\sim 6000 \text{ K}$ qui correspond au visible*), ce qui implique $\varepsilon_g = 100 \text{ meV}$. On détecte le courant photoinduit par le passage des porteurs de la bande de valence à la bande de conduction. On utilise $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, avec $x = 0.2$. Pour détecter l'infrarouge stellaire, il faut travailler avec une longueur d'onde autour de $5\mu\text{m}$ qui minimise l'absorption atmosphérique. De même pour détecter les jets en sortie de réacteurs, de moteurs. On utilise $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, avec $x = 0.3$.
- *Cellules pour lecteurs CD ou DVD* : Des diodes lasers détectent les variations de réflectivité du support : des creux sont gravés dans un sillon en spirale sur une couche de polycarbonate pour les CD-R ; pour les CD-RW ou les DVD-RAM, on utilise un autre support AgInSbTe, peu réfléchissant dans un état amorphe obtenu par une séquence chauffage à 500°C puis trempe, que l'on peut recristalliser par un recuit à 200°C ; on utilise pour cela un laser. L'élément limitant dans la densité de stockage est la taille minimum du spot du laser qui varie comme le carré de la longueur d'onde. Les CD utilisaient une diode laser infrarouge de longueur d'onde d'émission 780 nm avec un diamètre de spot de $1.6 \mu\text{m}$. Pour les premiers DVD à 4.7 Go par face, une diode laser rouge AlGaInP émettant à 650 nm était utilisée avec un spot de $0.74 \mu\text{m}$. Les DVDs à haute densité utilisent des lasers bleus GaN, $\lambda = 410 \text{ nm}$ qui réduit le spot à $0.24 \mu\text{m}$.
- Effet de champ électrique : voir en TD la jonction p-n. De manière générale, on peut jouer sur les densités de porteurs par l'application de champ électrique comme dans les "Field Effect Transistors" (F.E.T) dans lesquels on module champ électrique en appliquant un potentiel à un métal appelé grille. C'est toute l'électronique de nos portes logiques dans les ordinateurs, téléphones portables, *etc.*



Chapitre 7

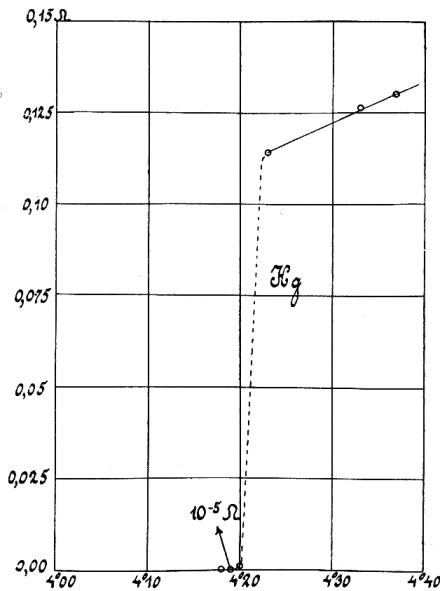
Supraconductivité

Ce chapitre est destiné à donner une courte introduction sur la supraconductivité. Il est par certains aspects complémentaire de l'option "Supraconductivité et Magnétisme". L'étudiant intéressé pourra aussi se reporter au livre d'H. Alloul "Physique des électrons dans les solides" (Ed. Polytechnique) auquel certaines illustrations de ce chapitre sont empruntées. Nous avons déjà évoqué la supraconductivité dans la première partie de ce cours. C'est la propriété qu'ont certains métaux de passer dans un état de résistance rigoureusement nulle $R = 0$ en dessous d'une température $T_c > 0$. Il s'agit d'une véritable transition de phase (voir TD), on parle de température critique T_c .

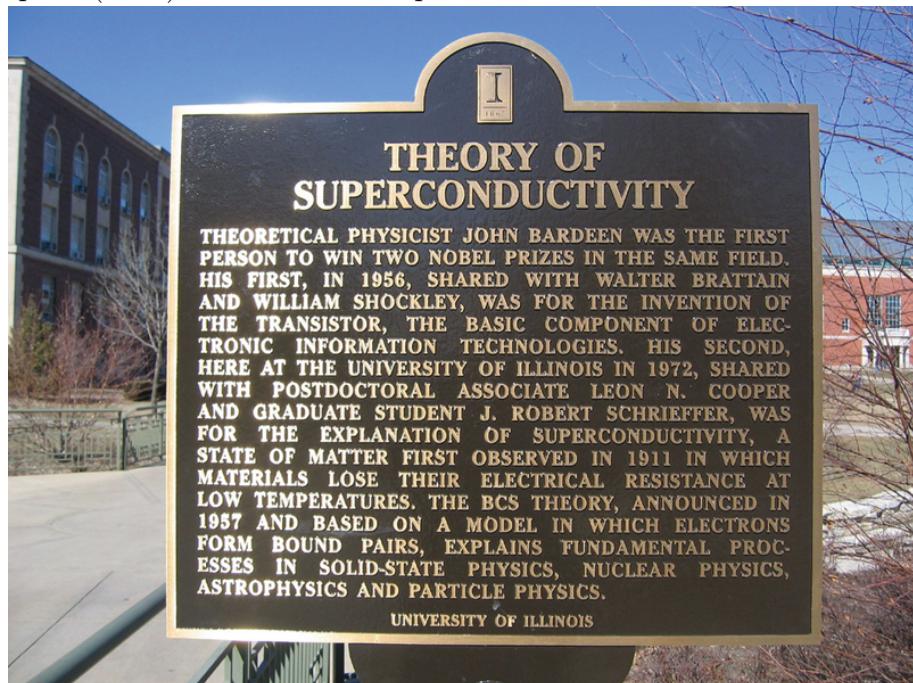
7.1 Introduction et historique

7.1.1 Les grandes étapes

- Dewar liquéfie l'hydrogène à 20 K (1898).
- Développement d'un programme de cryogénie entre 1882 et 1908 à Leiden, première liquéfaction de l'hélium en 1908.
- Mesure de la résistance de métaux aussi purs que possible : "distillation" du mercure puis refroidissement.
- La découverte historique de K. Onnes (1911).



- L'effet Meissner : expulsion du champ d'un supraconducteur (1933).
- Observation de la capacité calorifique typique (voir TD).
- Théorie BCS (Bardeen Cooper Schrieffer) (1957) : condensation de paires supraconductrices.
- Effet Josephson (1962) : effet tunnel de paires.

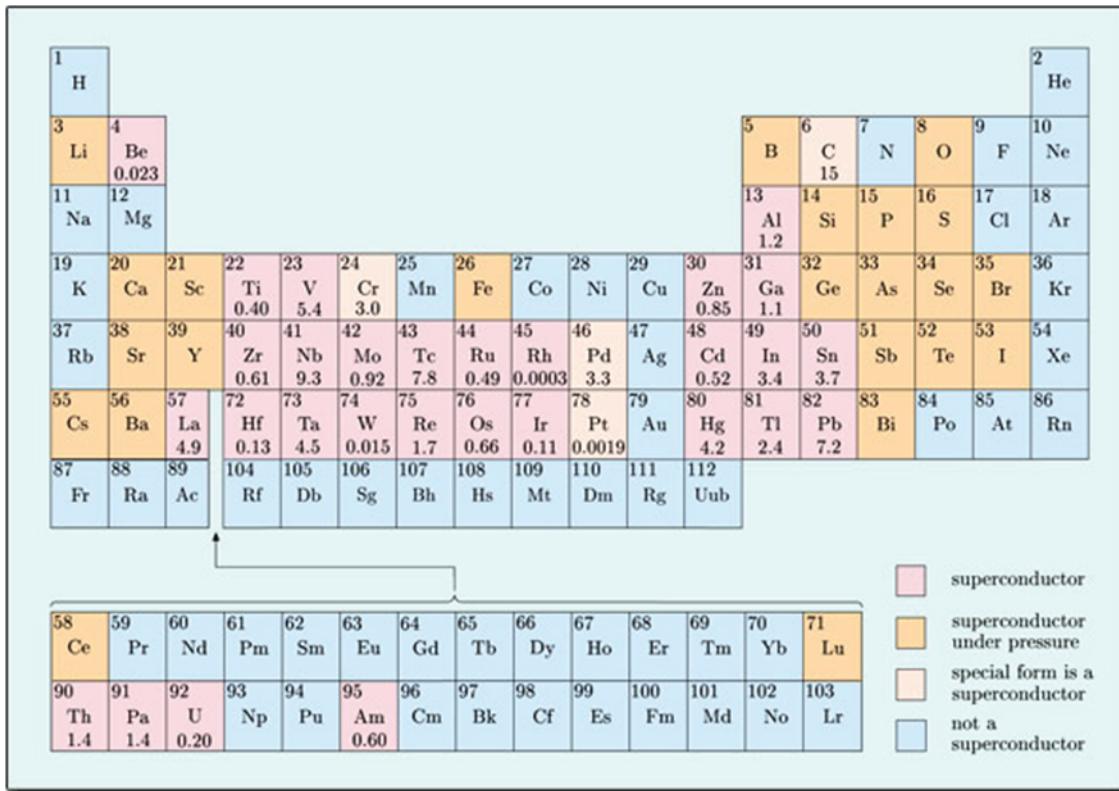


7.1.2 Grande diversité de matériaux supraconducteurs

- Métaux :

Métal	Nb	Pb	Al	W
T_c (K)	9.2	7.19	1.18	0.012

Le cuivre (Cu), l'argent (Ag), l'or (Au), le platine (Pt) ne sont pas supraconducteurs.

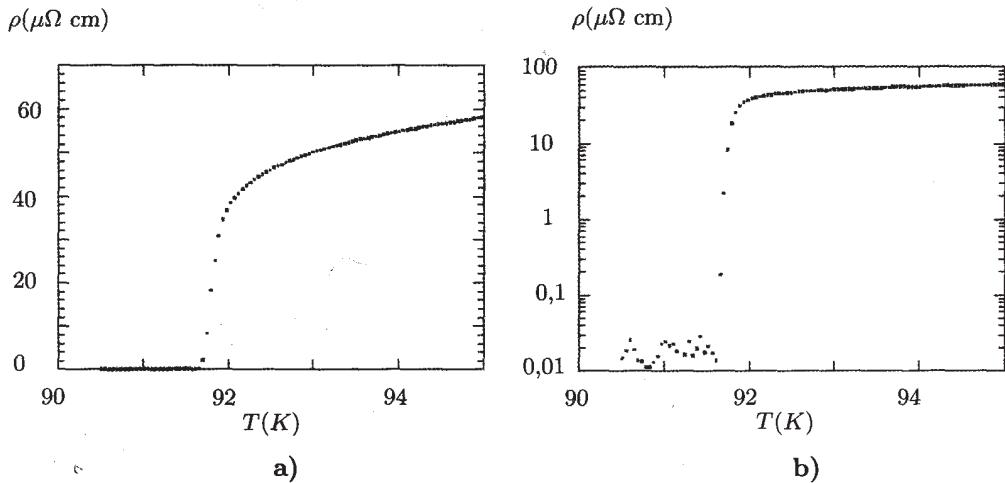


- Composés et alliages métalliques : NbTi : le fil supraconducteur le plus utilisé ; Nb₃Sn, Nb₃Ge, certains alliages amorphes tels que AuSi, SnCu.
- Certaines molécules organiques.
- Oxydes supraconducteurs à haute température critique : ce sont des cuprates dont la brique de base est le plan CuO₂ ; 30 K ≤ T_c ≤ 150 K.

7.2 Propriétés des supraconducteurs

7.2.1 Résistivité et flux

Résistivité



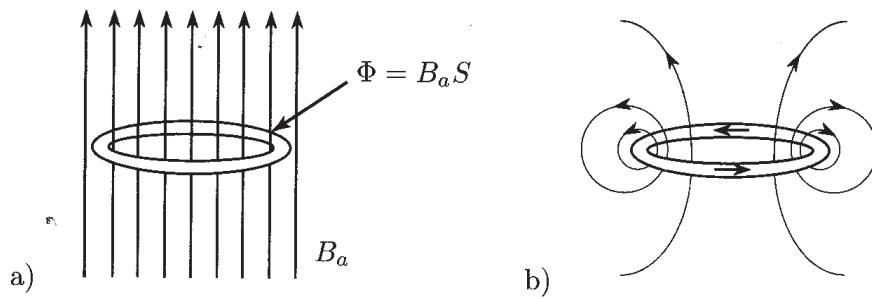
Transition supraconductrice de $YBa_2Cu_3O_7$, $T_c \sim 91.5 \text{ K}$

Flux, effets en champ

Tout circuit ayant une résistance nulle est non dissipatif. Le courant ne s'atténue donc pas. Si on considère une boucle de résistance R , d'inductance L , le courant, en l'absence de source s'atténue selon l'équation :

$$Ri + L \frac{di}{dt} = 0 \quad i = i(t=0) e^{-\frac{R}{L}t}$$

La constante de temps est $\frac{L}{R}$ qui tend vers l'infini quand $R \rightarrow 0$.



L'anneau supraconducteur s'oppose à la variation de flux. La fem induite crée un courant qui ne s'atténue pas car la résistance est nulle. Le champ à l'intérieur de l'anneau est maintenu pour maintenir le flux constant.

On fait varier l'excitation magnétique H_a et on note $B_a = \mu_0 H_a$

$$e = -\frac{d\phi}{dt} = -\frac{dB_a}{dt} = -L \frac{di}{dt} \quad \text{car} \quad R = 0$$

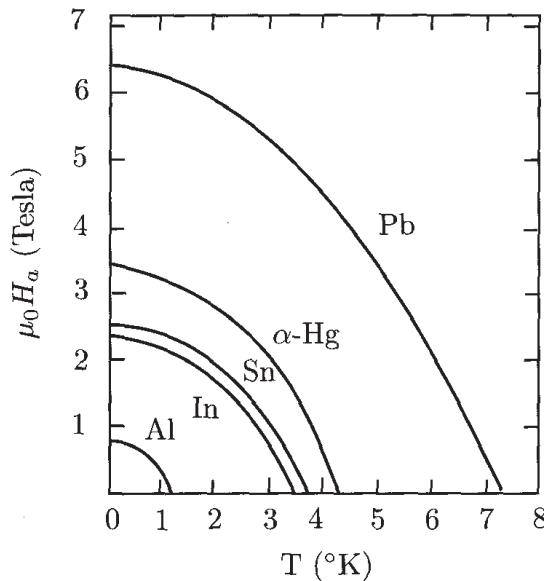
Un courant est créé lorqu'on annule le champ :

$$I = -S \frac{\delta B_a}{L} \quad \text{loi de Lenz}$$

Un supraconducteur est un conducteur parfait ; il présente des propriétés d'écrantage parfait en raison de sa résistance nulle.

7.2.2 Courant critique, champ critique

Au delà d'une certaine densité de courant j_c , le supraconducteur revient à son état de métal normal résistif. Ordre de grandeur $j_c \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ (*comparez à un fil de Cu !*). De façon corrélée, lorsque le supraconducteur est soumis à une excitation magnétique H plus élevée qu'un champ critique H_c , il y a aussi une transition vers un état normal.



Champ critique de quelques métaux simples supraconducteurs

7.2.3 Propriétés magnétiques

Effet Meissner : expulsion du champ par le supraconducteur

L'induction magnétique à l'intérieur d'un supraconducteur massif est nulle dans la limite des faibles inductions, voir ci-dessous : $\vec{B} = \vec{0}$ (à l'exception des effets de bord qui sont similaires à l'effet de peau mais ici pour des champs statiques). La différence avec un métal parfait : si le supraconducteur est soumis à une induction magnétique quand on le refroidit sous sa température critique, il expulse le champ magnétique. Un conducteur parfait non supraconducteur maintiendrait le flux constant et n'expulserait pas le champ. C'est une des signatures caractéristiques de la supraconductivité.

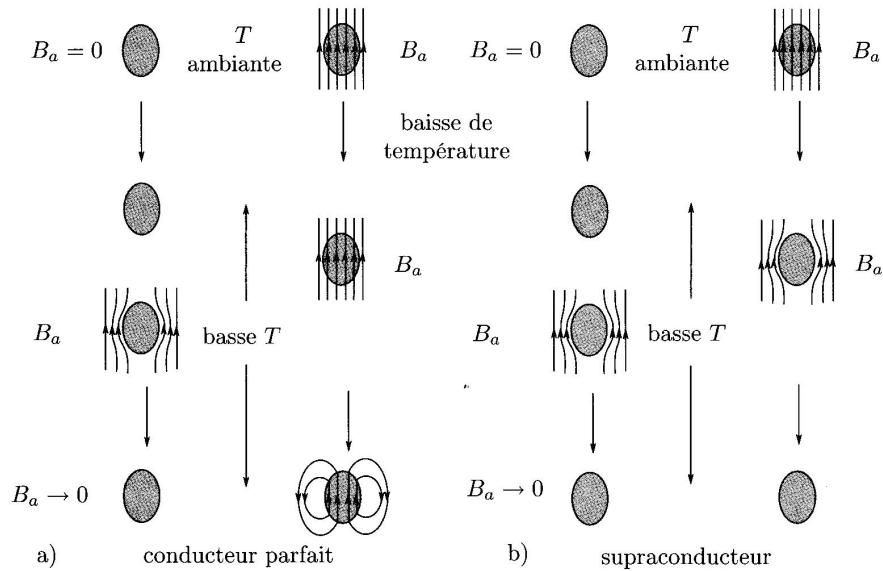


Figure 6.

a) Lignes de flux magnétique pour un conducteur parfait refroidi en champ nul, application d'une induction B_a pour $T < T_c$ et réduction de B_a à zéro (à gauche). Application de B_a au dessus de T_c refroidissement, en présence de B_a et suppression de B_a (à droite).

b) Mêmes séquences pour un supraconducteur. Dans ce cas le champ est expulsé au dessous de T_c quelle que soit l'histoire magnéto-thermique de l'échantillon. L'état obtenu à basse température est réversible. (D'après Rose-Innes and Rhoderick, pp. 18-20).

On a :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H}_a + \vec{M})$$

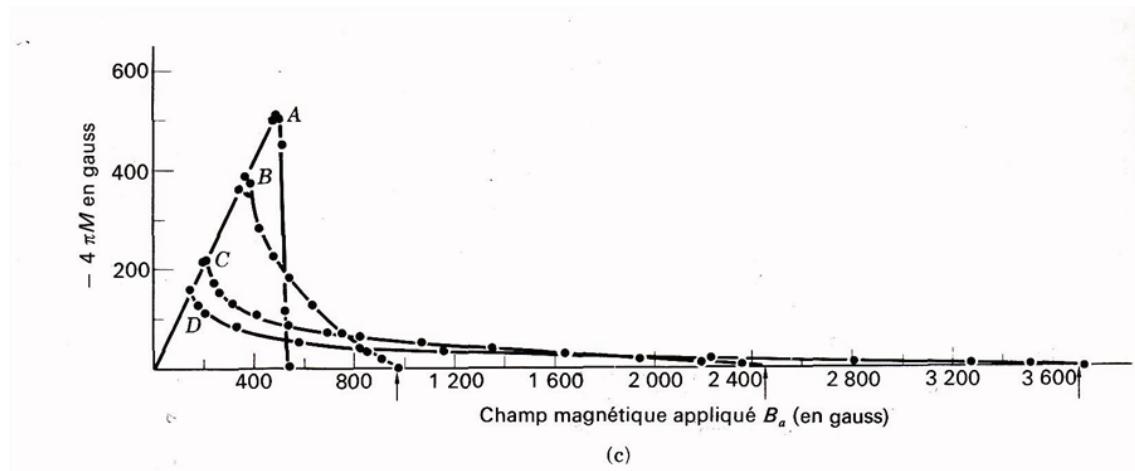
Sachant que $\vec{M} = \chi \vec{H}_a$

$$\vec{B} = \vec{0} \Rightarrow \chi = -1$$

Le supraconducteur a une susceptibilité diamagnétique considérable ; elle est comparable en module à celle des composés ferromagnétiques (aimants, supports d'enregistrement magnétique...). C'est le seul composé à présenter une telle susceptibilité négative, ce qui est utilisé dans tous les laboratoires pour établir qu'un composé est supraconducteur.

Susceptibilité et courbes d'aimantation

On distingue deux types de supraconducteurs selon l'effet d'un champ magnétique :



(c)

Aimantation d'un supraconducteur soumis à une excitation magnétique \vec{H}_a

– *Type I :*

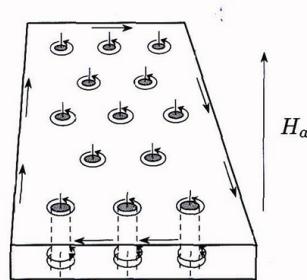
Cas A sur la figure :

Le supraconducteur passe, pour un champ critique H_c , d'un état où l'induction est nulle ($M = -H_a$; $\chi = -1$) à un état normal pour lequel la susceptibilité redevient une susceptibilité de Pauli, 10^6 fois plus faible.

– *Type II :*

Cas B, C, D sur la figure :

Au delà d'un champ seuil H_{c1} , le champ pénètre sous forme de canaux cylindriques, appelés vortex car des courants circulent à la surface des cylindres. L'apparition progressive d'une induction à l'intérieur du supraconducteur est synonyme d'une diminution progressive de l'aimantation. Elle disparaît complètement pour un champ H_{c2} . C'est ce champ critique qui conditionne les applications pour les bobines supraconductrices ; typiquement les fils utilisés actuellement dans les bobines, de type II, ont un champ critique de l'ordre de la vingtaine de Teslas. C'est ce qui limite le champ produit car le fil est soumis à son propre champ. Avec les oxydes à haute température critique, on pourrait imaginer fabriquer des bobines avec un champ plus fort ($H_{c2} \sim 100$ T) mais le matériau est une céramique pour laquelle il est difficile de fabriquer un fil. Il en existe, sous forme de rubans, mais pas encore "bobinable".



Pénétration du champ sous forme de vortex dans un supra de type II. Le flux du champ à l'intérieur de chaque vortex est quantifié et vaut un quantum de flux $\phi_0 = \frac{\hbar}{2e}$

7.2.4 Propriétés liées aux excitations de l'état supraconducteur

A la transition T_c , un gap, noté 2Δ s'ouvre au niveau de Fermi. Le matériau considéré a une énergie plus basse dans l'état supraconducteur que dans son état normal. On retrouve ainsi une physique de gap avec la nécessité de fournir une énergie suffisante pour exciter des électrons dans l'état supraconducteur. Par analogie avec les semi-conducteurs où on passait de la B.V. à la B.C., on passe ici de la phase supraconductrice à la phase normale.

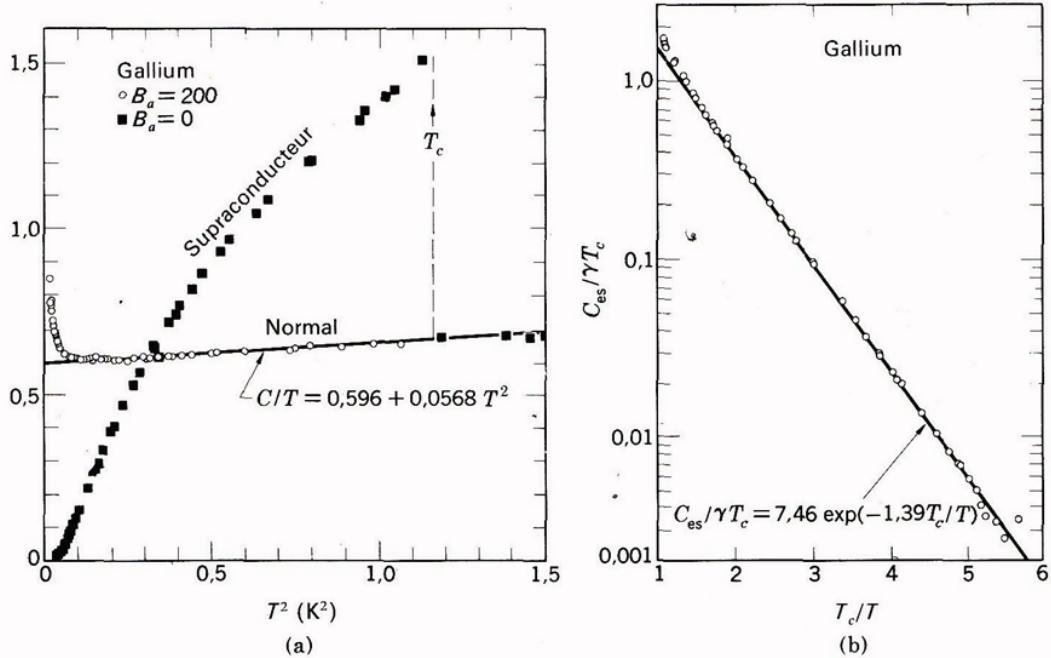
Dans la théorie BCS,

$$\frac{2\Delta}{kT_c} = 3.52$$

Capacité calorifique

L'étude du pic à la transition supraconductrice est abordée en TD.

A basse température, la capacité calorifique a un comportement dominé par la présence d'un terme en $\exp(-\frac{\Delta}{kT})$

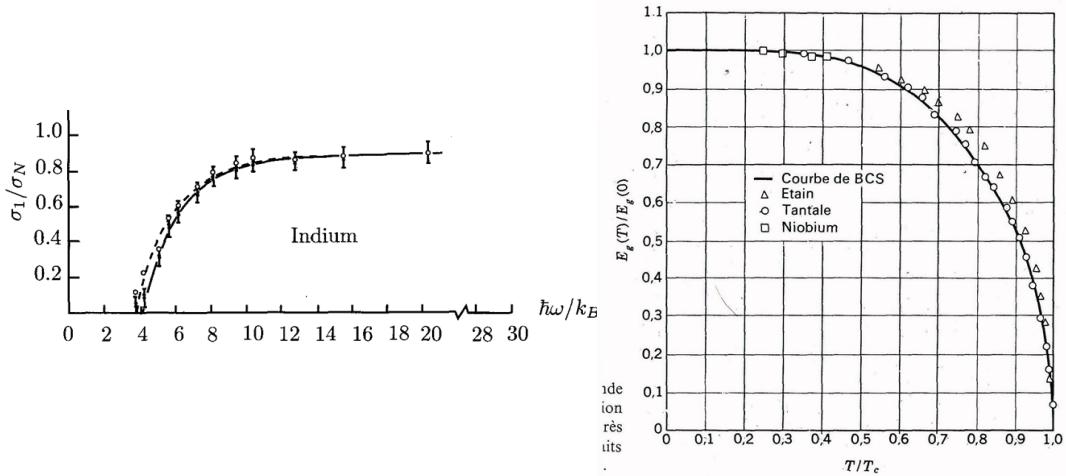


Variation de la capacité calorifique au voisinage de la transition (comportement critique). Au dessus de la transition, on retrouve un comportement de métal normal. Droite : tracé basse température mettant en évidence l'existence d'un gap.

A titre d'exercice, on peut modéliser le comportement basse température en se restreignant aux électrons situés de part et d'autre du gap, à la limite de celui-ci ; on peut traiter un problème à deux niveaux $\varepsilon = 0$ et $\varepsilon = \Delta$ et non 2Δ dans une approximation de Boltzmann. On retrouve aisément ce comportement exponentiel de la capacité calorifique.

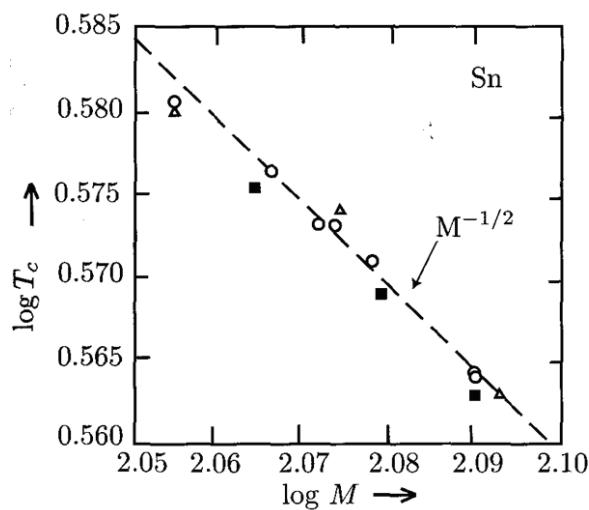
Absorption infrarouge

En partant de la formule BCS, on voit immédiatement que l'énergie du gap correspond à une longueur d'onde seuil dans l'infrarouge. Le seuil d'absorption permet de suivre la variation du gap en fonction de la température. La courbe dont l'allure est donnée ci-dessous est quasi-universelle pour tous les supraconducteurs "classiques".



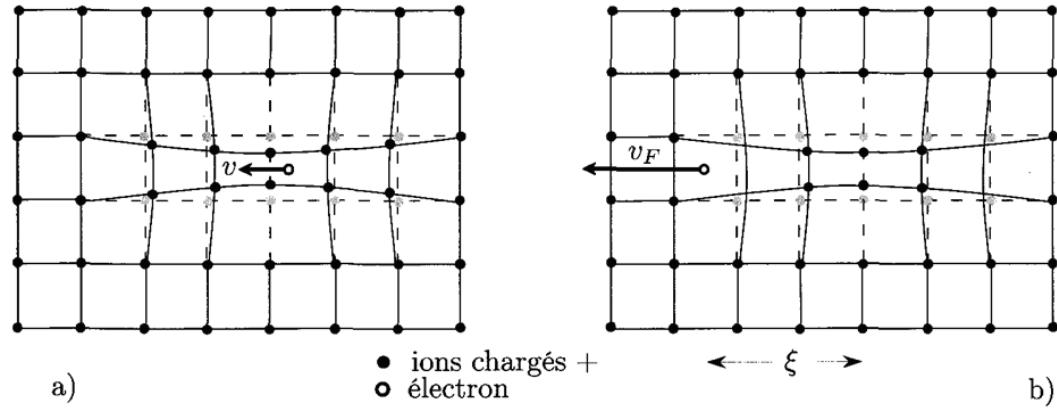
7.3 Origine microscopique de la supraconductivité

7.3.1 Effet isotopique



T_c en fonction de la masse des isotopes de l'étain, Sn. Cette influence de la masse des ions, à structure électronique équivalente, montre l'importance du réseau cristallin. Ce sont les phonons qui jouent un rôle de premier plan dans le mécanisme de la supraconductivité.

7.3.2 Interaction attractive due aux phonons (qualitatif)



7.3.3 Pourquoi des paires de Cooper ?

Le petit modèle qualitatif développé ci-dessus indique l'origine de l'interaction attractive. Nous supposons qu'elle existe effectivement, ceci dit l'existence d'un potentiel attractif ne suffit pas pour stabiliser un état lié de paire.

L'idée initiale du problème posé par Bardeen à son étudiant Cooper était le suivant : considérons deux électrons que l'on rajoute à un gaz d'électrons de niveau de Fermi ε_F . Ces deux électrons ont une interaction attractive. Quelle est la fonction propre de ces deux électrons et l'énergie propre ?

- On prend une **base complète** pour la paire : produit d'ondes planes

$$\phi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} = e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1} \times e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2}$$

- On effectue un changement de variables : **problème à 2 corps** en mécanique classique

$$\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad \text{masse fictive } \mu = \frac{m}{2}$$

Alors, en posant

$$\begin{aligned} \vec{K} &= \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad \text{et} \quad \vec{k} = \frac{\vec{k}_1 - \vec{k}_2}{2} \\ \phi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} &= \phi_{\vec{K}, \vec{k}} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \times e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

L'énergie cinétique correspondante s'écrit :

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}_1^2 + \vec{k}_2^2) = \frac{\hbar^2}{4m}\vec{K}^2 + \frac{\hbar^2}{m}\vec{k}^2$$

On reconnaît le découplage entre mouvement du centre de masse et mouvement d'une particule fictive de masse $\mu = \frac{m}{2}$.

- Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (7.1)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{4m}\Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{m}\Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}) \quad (7.2)$$

(7.3)

On a donc un hamiltonien à variables séparables \vec{R} et \vec{r} . L'hamiltonien en \vec{R} est celui d'une particule libre, le centre de masse, l'hamiltonien en \vec{r} fait intervenir le potentiel d'attraction entre les deux électrons.

- Les solutions sont donc de la forme

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}\phi(\vec{r}) \quad (7.4)$$

$$E_{tot} = \frac{\hbar^2}{4m}\vec{K}^2 + \varepsilon(r) \quad (7.5)$$

(7.6)

Si on cherche l'état d'énergie minimum, on est conduit à choisir $\vec{K} = \vec{0}$, ce qui correspond à une énergie du centre de masse de la paire qui est nulle.

On a donc $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$ pour les deux électrons de la paire.

- La partie la plus difficile est celle qui consiste à démontrer que la paire peut avoir une énergie inférieure à $2\varepsilon_F$. Ce problème sera abordé en cours si le temps le permet. On démontre ainsi que la mer de Fermi est déstabilisée car l'ajout de deux électrons amène à des états plus stables en énergie. La théorie BCS consiste à traiter le problème de l'instabilité par rapport au métal normal dans son ensemble et non pas pour deux électrons particuliers.

On montre ainsi que

$$\Delta = 2\hbar\omega_D \exp\left[-\frac{1}{V_0g_n(\varepsilon_F)}\right]$$

La présence d'une exponentielle indique bien que l'on ne peut pas traiter le problème en perturbation. V_0 représente la transformée de Fourier en \vec{k} de $V(\vec{r})$ que l'on suppose indépendante de \vec{k} et ω_D est la pulsation de Debye des phonons. $g_n(\varepsilon_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi du métal normal.

7.3.4 Fonction d'onde macroscopique

En présence de mouvement d'ensemble des paires ($\vec{K} \neq 0$), la fonction d'onde des paires s'écrit :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}\phi(\vec{r}) \quad (7.7)$$

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}'} \phi_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \quad (7.8)$$

(7.9)

Traiter rigoureusement la fonction d'onde BCS est d'un niveau M2, on peut cependant en donner une approche simplifiée :

On sait que le courant de particules (en l'absence de champ magnétique) se définit en mécanique quantique par :

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2m} \operatorname{Re} \left[\Psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Psi \right) \right]$$

Si on raisonne sur le centre de masse d'une paire de Cooper donnée, on voit que le courant de paire s'écrit tout simplement $\hbar \vec{K}$, ce qui n'est pas une surprise car on a une fonction d'onde de particule libre.

En inversant le raisonnement précédent, on voit que le courant dans un supraconducteur sans champ magnétique appliqué est associé au même vecteur \vec{K} pour toutes les paires. On définit une fonction d'onde BCS pour l'ensemble des paires, donc normalisée non pas à la valeur 1 mais à la valeur du nombre d'électrons dans la phase supraconductrice. On introduit donc le nombre d'électrons supraconducteurs par unité de volume, n_s ; la fonction d'onde globale sommée sur toutes les paires dont le centre de masse est situé en \vec{R} s'écrit :

$$\Psi_{BCS}(\vec{R}) = e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} \phi_0$$

où ϕ_0 est la sommation des fonctions $\phi(\vec{r})$ pour toutes les paires, en l'absence de courant. Finalement, en introduisant n_s ,

$$\Psi_{BCS}(\vec{R}) = \sqrt{n_s} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}$$

La fonction d'onde BCS s'écrit donc sous la forme d'un produit d'un terme de phase $e^{i\theta}$ par un terme de densité de paires.

Il existe une relation de phase entre les paires de Cooper à des positions différentes. Cette relation de phase n'existe pas dans un métal où le libre parcours moyen est de l'ordre de 1 à 10 nm. On peut ainsi faire dans un supraconducteur une optique cohérente.

On peut retrouver une bonne cohérence de phase dans un métal ordinaire, à condition d'être à suffisamment basse température, $T < 1 K$, et de prendre des circuits de petite taille, typiquement micronique. On parle alors de physique mésoscopique.

7.3.5 Densité d'états en énergie

Voir TD n°14.

On se place à suffisamment basse température, $k_B T \ll \Delta$, et on s'intéresse à une gamme d'énergies autour de ε_F , énergie de Fermi pour le gaz d'électrons dans la phase normale, supposée inchangée dans la phase supraconductrice.

L'énergie des électrons dans la phase supraconductrice est donnée par :

$$\varepsilon = \varepsilon_F - \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \varepsilon_F \right)^2 + \Delta^2} \quad \text{pour } k < k_F$$

et

$$\varepsilon = \varepsilon_F + \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \varepsilon_F \right)^2 + \Delta^2} \quad \text{pour } k > k_F$$

On peut vérifier qu'il n'y a pas d'états dans un intervalle d'énergie 2Δ centré autour de ε_F .

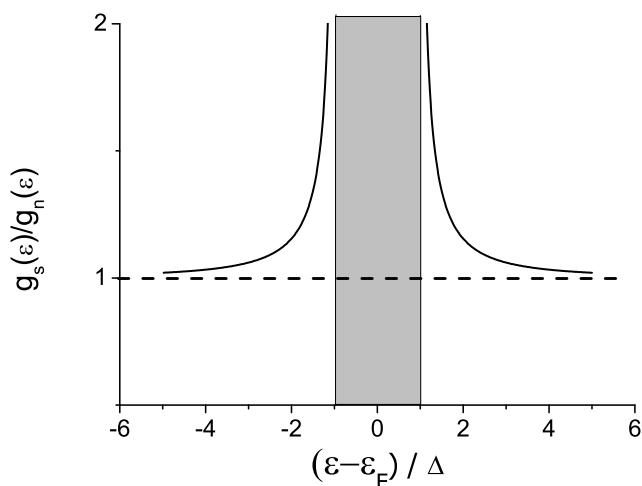
Sachant que la densité d'états dans l'espace des \vec{k} est inchangée par rapport à la phase normale, on peut écrire la densité d'états en énergie dans la phase supraconductrice :

$$g_s(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} \frac{|\varepsilon - \varepsilon_F|}{\sqrt{(\varepsilon - \varepsilon_F)^2 - \Delta^2}} k$$

Pour des énergies proches du niveau de Fermi, on remplace k par k_F dans la formule précédente et on déduit :

$$g_s(\varepsilon) = \frac{|\varepsilon - \varepsilon_F|}{\sqrt{(\varepsilon - \varepsilon_F)^2 - \Delta^2}} g_n(\varepsilon_F)$$

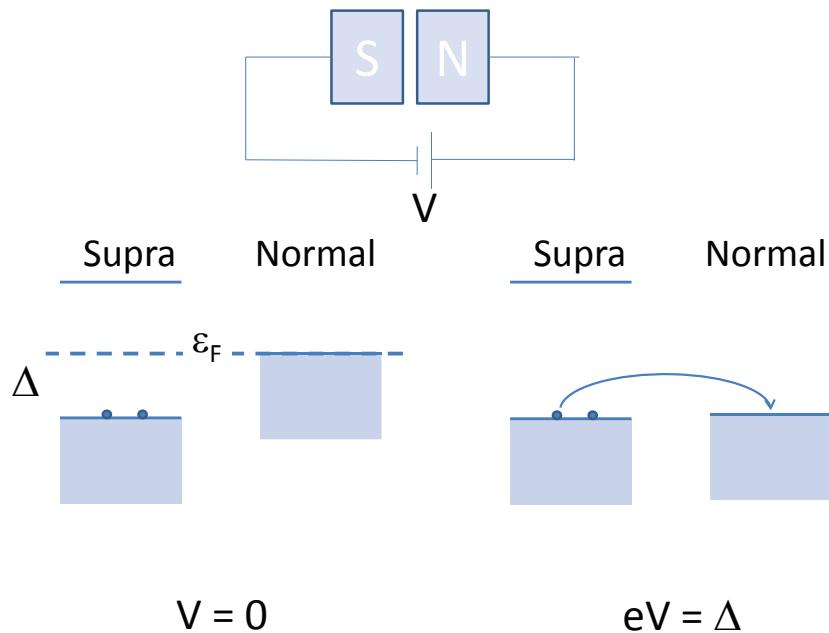
Si on néglige la variation du potentiel chimique en fonction de la température, cette densité d'états a l'allure :



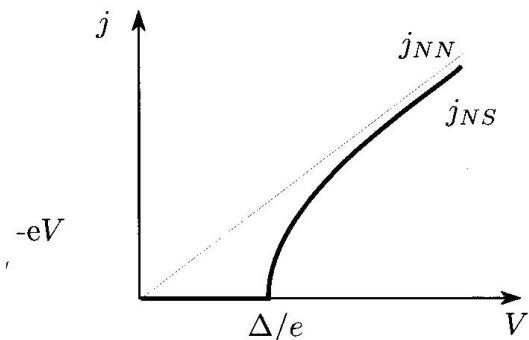
On peut montrer qu'à $T = 0$, tous les électrons occupent, dans la phase supraconductrice, tous les états dont l'énergie est inférieure à $\varepsilon_F - \Delta$. Pour les exciter, il faut donc franchir la barrière d'énergie 2Δ . On a un développement conceptuellement identique à celui des supraconducteurs.

Par effet tunnel (STM), nous avons vu que l'on peut sonder la densité d'états en énergie. Ceci est développé en TD.

On peut faire le petit schéma suivant :



La caractéristique tunnel N-S qui est reliée, au voisinage du gap, à la dérivée de la densité d'états a l'allure suivante :



En représentant la dérivée du courant par rapport à la tension :

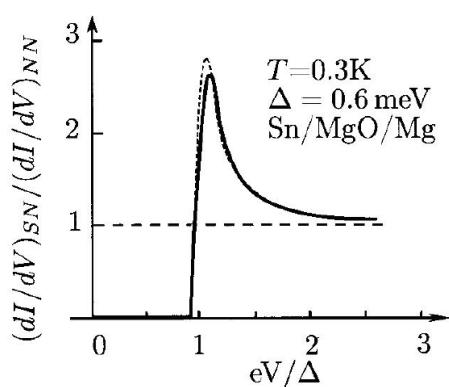


Figure 10.
Conductance tunnel en fonction de V obtenue pour une jonction Mg/MgO/Sn à $T = 0.3K$. La mesure expérimentale en trait plein est en très bon accord avec la forme calculée à partir de la densité d'états de BCS (en pointillés) (D'après I. Giaver, H.R. Hart et K. Megerle, Phys. Rev. **126**, 941 (1962). Accord © American Physical Society (APS)).

7.4 Effet Josephson : un exemple de la cohérence de phase

Voir cours : on peut faire de l'effet tunnel de paires supraconductrices entre deux supraconducteurs de même nature séparés par une fine barrière isolante. Le courant est relié à la différence de phase entre les deux supraconducteurs. Cette phase est, comme nous l'avons vu, reliée au courant donc au potentiel vecteur quand un champ magnétique est appliqué. On peut ainsi réaliser des dispositifs d'interférence quantique quand on applique un champ. C'est la base du SQUID.

On peut dériver simplement l'effet Josephson de la façon suivante :

Nous avons vu que $\Psi_{BCS}(\vec{R}) = \sqrt{n_s} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}$ à un facteur de phase près, comme toujours. On peut donc écrire la fonction d'onde macroscopique dans chacun des deux supraconducteurs notés 1 et 2 sous la forme : $\Psi_1 = \sqrt{n_1} e^{i\theta_1}$ et $\Psi_2 = \sqrt{n_2} e^{i\theta_2}$, où θ désigne la phase de part et d'autre de la barrière. Pour décrire que les paires ont une probabilité non nulle de traverser la barrière tunnel, on introduit un terme de couplage effectif dans le hamiltonien, K qui couple (*i.e.* mélange) les états de part et d'autre de cette barrière. Le hamiltonien s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_0 & K \\ K & E_0 \end{pmatrix}$$

L'équation de Schrodinger dépendante du temps s'écrit

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \mathcal{H} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}$$

En remplaçant les fonctions d'onde Ψ par leur expression en fonction de n pour chacun des supraconducteurs et en prenant pour référence des énergies $E_0 = 0$, on a :

$$\begin{aligned} i\hbar \left[\frac{1}{2\sqrt{n_1}} \frac{\partial n_1}{\partial t} + i\sqrt{n_1} \frac{\partial \theta_1}{\partial t} \right] e^{i\theta_1} &= K\sqrt{n_2} e^{i\theta_2} \\ i\hbar \left[\frac{1}{2\sqrt{n_2}} \frac{\partial n_2}{\partial t} + i\sqrt{n_2} \frac{\partial \theta_2}{\partial t} \right] e^{i\theta_2} &= K\sqrt{n_1} e^{i\theta_1} \end{aligned} \tag{7.10}$$

soit

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial n_1}{\partial t} - 2\hbar n_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} &= 2K\sqrt{n_1 n_2} e^{i(\theta_2 - \theta_1)} \\ i\hbar \frac{\partial n_2}{\partial t} - 2\hbar n_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} &= 2K\sqrt{n_1 n_2} e^{i(\theta_1 - \theta_2)} \end{aligned} \tag{7.11}$$

et en considérant les parties réelles et imaginaires, on est conduit à :

$$n_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = n_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t}$$

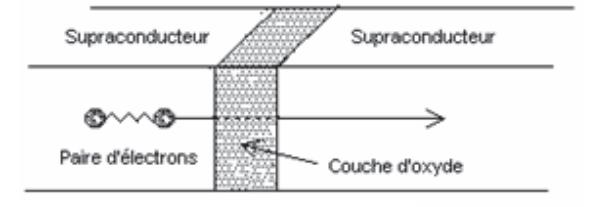
$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial n_2}{\partial t} = \frac{2K\sqrt{n_1 n_2}}{\hbar} \sin(\theta_1 - \theta_2)$$

Si $n_1 = n_2$, la différence de phase est constante au cours du temps et le courant tunnel $I = -2e\frac{\partial n_1}{\partial t}$ peut donc s'écrire :

$$I = I_0 \sin(\theta_1 - \theta_2)$$

où I_0 est proportionnel au couplage tunnel K et à la densité de paires des deux supraconducteurs supposés identiques.

Effet Josephson



Jonction Josephson

