



NOM : .....

Prénom : .....

# Physique du Solide

## Travaux Dirigés

Equipe enseignante : Charles CROENNE, Pascale DIENER, Bruno GRANDIDIER, Isabelle LEFEBVRE, David MELE, Kekeli N'KONOU et Xavier WALLART.

### Table des matières

TD 1. Conduction électrique dans les métaux.....	2
TD 2. Cristallographie.....	5
TD 3. Description quantique des électrons libres et conditions aux limites .....	10
TD 4. Densité d'états électronique d'un plan d'atomes d'argent adsorbés sur du silicium.....	13
TD 5. Structure de bandes électroniques.....	16
TD 6. Structure de bandes des phonons .....	20
TD 7. Transport électrique dans les semiconducteurs et effet du dopage .....	23
TD 8. Absorption optique dans les semiconducteurs.....	25
Formulaire .....	30

## TD 1. Conduction électrique dans les métaux

**Le transport des électrons dans les solides** a intéressé les chercheurs pendant plus d'un siècle, à partir de la première théorie développée par Paul Drude en 1900.<sup>1</sup> La richesse des phénomènes qui accompagnent le transport électronique en fait encore aujourd'hui l'un des problèmes les plus étudiés en physique, comme en témoignent le prix Nobel sur la magnétorésistance géante en 2007 ou encore celui sur les transitions de phase topologiques en 2016.

**Le modèle le plus simple pour aborder ces phénomènes de transport est celui du gaz d'électrons libres**, applicable principalement aux métaux. Dans ce modèle, on suppose que les électrons de la couche électronique externe des atomes du métal ne vont pas rester liés à leur noyau d'origine mais se déplacer dans tout l'échantillon. Ce sont ces électrons qui constituent le *gaz d'électrons libres* et participent à la conduction électrique.

Dans cet exercice, **on considère une tige métallique d'argent**. Un atome d'argent possède 1 électron sur la couche externe. On suppose que chaque atome d'argent fournit cet électron périphérique au gaz et on appelle  $n$  la concentration de ces électrons par unité de volume.

**On désire déterminer la résistivité de ce fil d'argent.**

### 1) En l'absence de champ électrique

On considère initialement que le champ électrique est nul. Les électrons constituant le gaz possèdent une énergie cinétique et ne sont pas immobiles, même en l'absence de champ. On pourra faire l'analogie avec des molécules de gaz ( $N_2$ ,  $O_2$ ) dans une pièce fermée qui sont sans cesse en mouvement (d'où le nom de gaz d'électrons). On appelle  $E_F$  l'énergie cinétique des électrons.

- Donner l'expression de l'énergie cinétique  $E_F$  en fonction de la vitesse  $v_F$  des électrons.
- Sachant que  $E_F$  vaut 5.49 eV pour l'argent, calculer  $v_F$ . La masse de l'électron est  $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$  et  $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ .

### 2) Loi d'Ohm

On suppose que ces électrons de masse  $m$ , de charge  $-e$  et de vitesse  $\vec{v}$  vérifient l'équation fondamentale de la dynamique lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique  $\vec{E}$  dans la direction du fil d'argent. On prendra garde à ne pas confondre  $\vec{v}$  et  $v_F$ . Il faut interpréter  $\vec{v}$  comme une moyenne sur l'ensemble statistique des vitesses. En fait les directions et les vitesses du mouvement des électrons à chaque point et à chaque instant du temps sont distribuées sur une infinité de valeurs, ce qui justifie l'introduction de la moyenne. En l'absence d'un champ électrique, la direction de la vitesse est distribuée uniformément et  $\vec{v}$  est par conséquent égale à zéro, alors que chaque électron de conduction possède une vitesse  $v_F$ .  $\vec{v}$  représente une vitesse moyenne par électron sur une échelle macroscopique.  $\vec{v}$  est également appelée *vitesse de dérive*.

Au temps  $t = 0$ , le champ électrique  $\vec{E}$  passe brusquement de la valeur 0 à la valeur  $E_0$ .

- Appliquer le principe fondamental de la dynamique à un électron. (On néglige l'effet de la gravité). En déduire la variation de la vitesse  $\vec{v}$  des électrons libres en fonction du temps.
- Donner l'expression de la densité de courant  $\vec{j}$  dans la tige en fonction de  $\vec{v}$  et en déduire la variation de  $\vec{j}$  en fonction du temps.

---

<sup>1</sup> P. Drude, *Annalen der Physik* **1**, 566 et **3**, 369 (1900).

Le résultat obtenu en b) est absolument contredit par l'expérience qui montre une évolution rapide vers un état stationnaire vérifiant l'équation  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ , qui est l'une des formulations de la loi d'Ohm, où  $\sigma$  correspond à la conductivité du matériau (en  $\text{S.m}^{-1}$  ou  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ).

### 3) Modèle de Drude

Pour obtenir un résultat cohérent avec la loi d'Ohm, Drude développe le modèle suivant :

- les électrons sont indépendants et libres ; toutes les interactions coulombiennes sont négligées
- l'interaction entre électrons et ions est simplement décrite par des collisions qui changent la vitesse d'un électron au cours de son mouvement
- un électron subit une collision avec une probabilité par unité de temps  $1/\tau$ . Cette probabilité ne dépend pas de la position et de la vitesse de l'électron. Le temps  $\tau$  est appelé *temps de relaxation*.
- la direction et la vitesse qui caractérisent un électron après une collision ne sont pas corrélées aux quantités respectives avant la collision (*chaos moléculaire*)

Ce modèle revient à ajouter dans la relation fondamentale de la dynamique une force de frottement visqueux appliquée à l'électron libre et proportionnelle à sa vitesse :  $\vec{f}_f = -\frac{m}{\tau} \vec{v}$ .

- a) En appliquant à nouveau le principe fondamental de la dynamique, déterminer l'expression de la vitesse puis de la conductivité  $\sigma$  dans ce modèle.
- b) Une fois le régime stationnaire établi, on coupe le champ  $\vec{E}$  à  $t = t_1$ . Ecrire la loi d'évolution de la vitesse  $\vec{v}$ .
- c) Comment évoluent  $\sigma$  et  $\vec{v}$  en fonction du taux de collisions par unité de temps  $1/\tau$  ?
- d) Estimation de la résistivité d'une tige d'argent dans le modèle de Drude  
On suppose que le temps  $\tau$  entre deux collisions dépend de la distance entre deux atomes voisins  $\ell$ , chaque atome étant supposé occuper un cube de côté  $\ell$ .
  - A partir de la connaissance de la masse molaire de l'argent  $M_{\text{Ag}} = 107.9 \text{ g.mol}^{-1}$ , de la masse volumique de l'argent  $10.5 \text{ g.cm}^{-3}$  et du nombre d'Avogadro:  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , estimer  $\ell$ .
  - Donner la relation entre  $\tau$ ,  $\ell$  et la vitesse de Fermi  $v_F$ . En déduire  $\tau$ ,
  - On considère que chaque atome d'argent apporte un électron libre au cristal. Calculer la résistivité.

#### 4) Mesure de la résistivité d'une tige métallique

On souhaite mesurer la résistance électrique  $R$  d'une tige d'argent à partir des deux méthodes représentées sur la figure 1: soit en connectant un générateur de tension à la tige et en mesurant le courant dans le circuit, soit en utilisant une source de courant et en mesurant la chute de potentiel aux bornes de la tige. On considère que les fils reliant l'alimentation à la tige possèdent une résistance  $R_{\text{fil}}$  et que le multimètre possède une résistance d'entrée  $R_V$  très grande par rapport à la résistance des fils et de la tige.

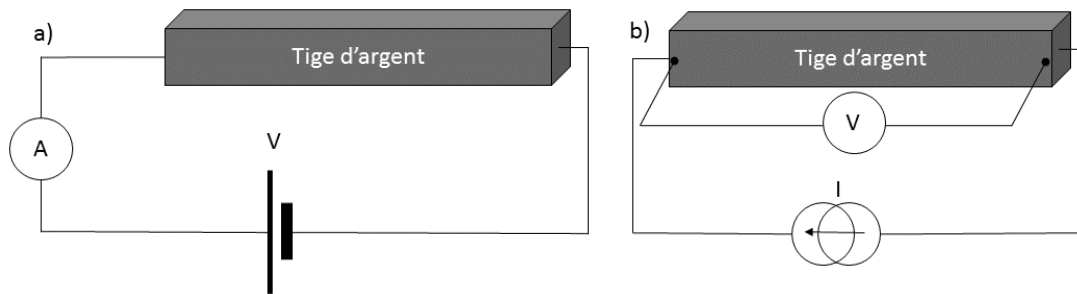


Figure 1 : a) Mesure de résistance traditionnelle à deux fils, b) Mesure à quatre fils : noter que les fils par lesquels on amène le courant sont différents de ceux avec lesquels on fait la mesure de tension.

- a) Pour chacune des deux méthodes, exprimer la tension  $V$  en fonction du courant  $I$  circulant dans la tige.
- b) Pour quel montage obtient-on directement la relation  $V = R I$  ?

La tige a pour longueur  $L$  et pour section  $S$ . On rappelle que la résistivité est définie comme l'inverse de la conductivité.

- c) A partir des relations entre la tension  $V$  et le champ électrique d'une part, entre le courant et la densité de courant d'autre part, et en utilisant la loi d'Ohm définie dans la seconde partie de l'exercice, exprimer la résistivité  $\rho$  en fonction de  $V$ ,  $I$ ,  $L$  et  $S$ .
- d) La tige de longueur 10 cm et de section  $1 \text{ mm}^2$  est parcourue par un courant  $I = 8 \text{ A}$ . La chute de potentiel mesurée est égale à 12,8 mV. Calculer  $\rho$ .

#### 5) Origine de la résistivité

- a) Comparer la valeur mesurée à la question 4.d) à celle estimée à la question 3.d).
- b) L'hypothèse de P. Drude de collisions entre les électrons et les atomes du cristal est-elle juste ? Quelle est alors l'origine des collisions ?

#### 6) Question subsidiaire

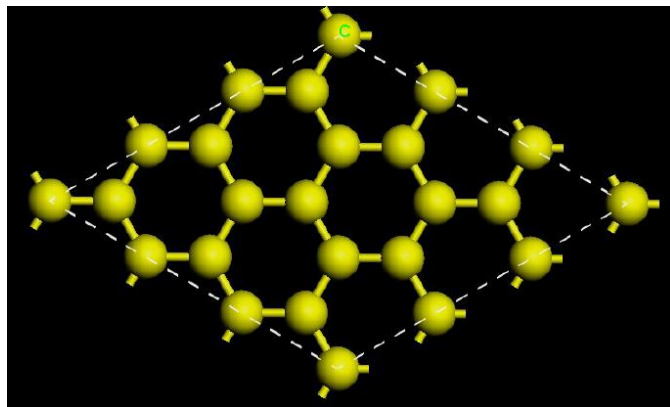
La valeur trouvée pour la vitesse de déplacement des électrons de conduction est-elle compatible avec l'observation quotidienne selon laquelle les lampes s'allument presque immédiatement lorsque l'on actionne l'interrupteur, même si celui-ci est situé à une dizaine de mètres de l'ampoule ?

## TD 2. Cristallographie

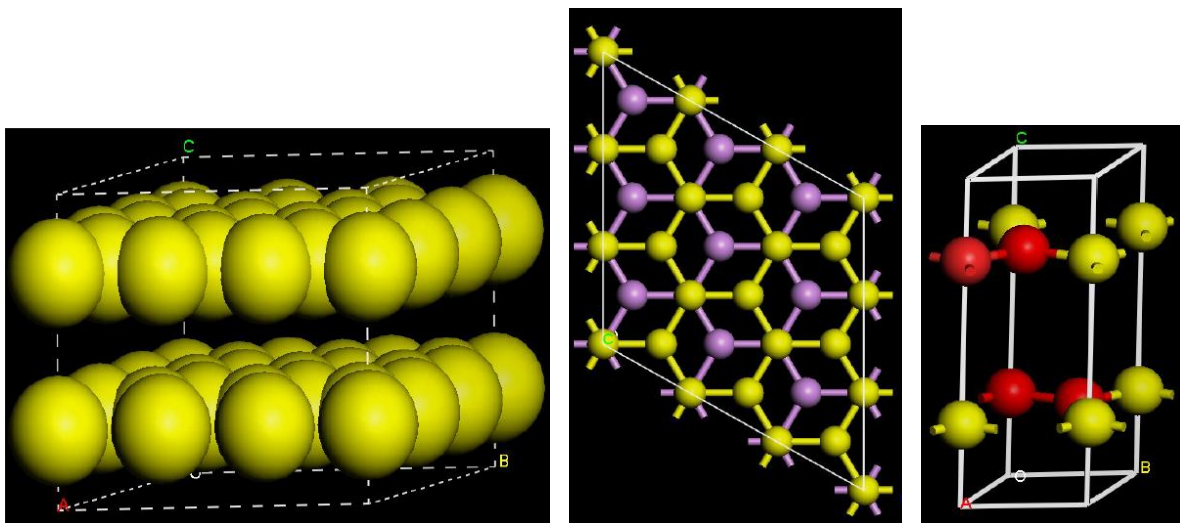
### A. Graphène et graphite

*Le graphène est un cristal bidimensionnel de carbone. Il a été isolé à partir du graphite en 2004 par Andre Geim, du département de physique de l'université de Manchester, qui a reçu pour cette découverte le prix Nobel de physique en 2010 avec Konstantin Novoselov.*

1) La structure générale du graphène est représentée ci-dessous. La distance  $a$  entre atomes de carbone voisins vaut  $1.42\text{\AA}$ . **Indiquer les vecteurs de base du réseau, la maille élémentaire et le motif du graphène.**



2) Le graphite est un empilement de couches de graphène. Les figures ci-dessous présentent différentes vues du graphite. Les sphères jaunes sont des atomes de carbone. A gauche : vue de côté montrant la séparation des plans de graphène (les atomes sont représentés par des sphères de van der Waals – indiquant la compacité de la structure). Au milieu : vue de dessus montrant la structure hexagonale des couches (inférieure en rose, supérieure en jaune). A droite : maille élémentaire du graphite – en rouge, les atomes du motif. La distance  $c$  entre plans de graphène est  $3.35\text{\AA}$  tandis que la distance  $a$  entre atomes de carbone voisins dans un plan de graphène vaut  $1.42\text{\AA}$ . **Vérifier la maille élémentaire et le motif du graphite.**

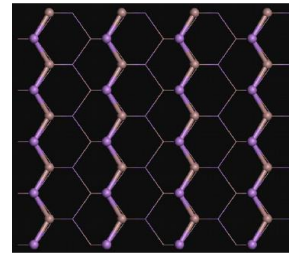
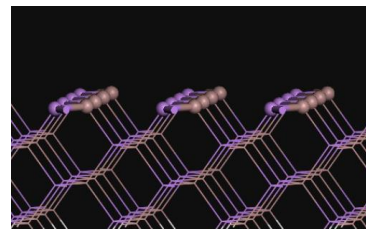
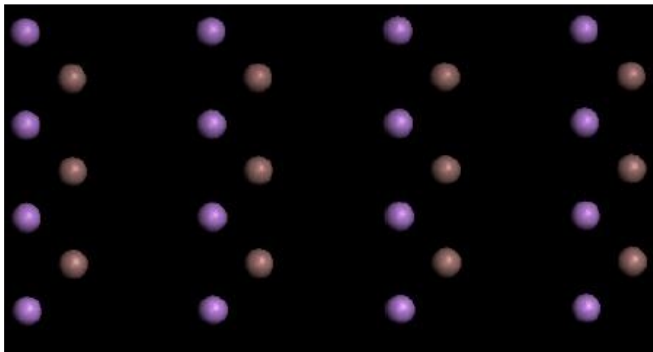


## B. Systèmes 2D

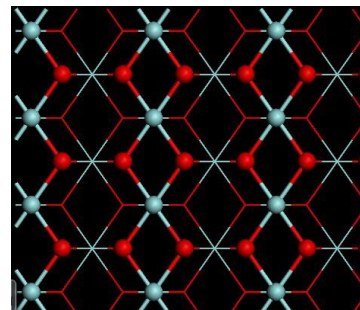
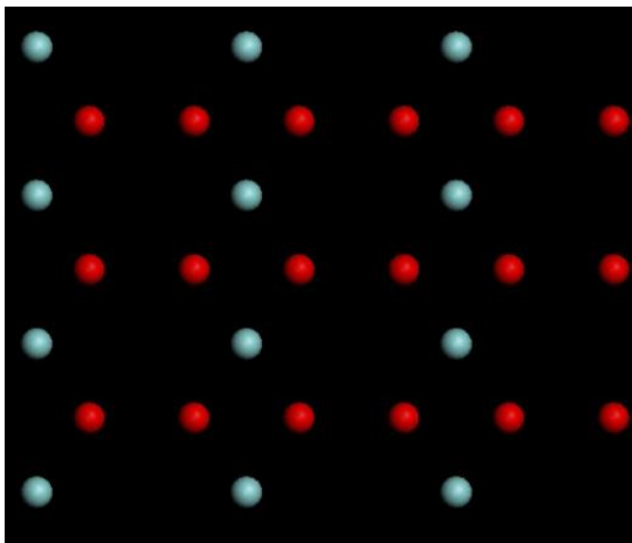
*Les cristaux bidimensionnels tels le graphène constituent des systèmes en deux dimensions. Les surfaces de cristaux constituent elles aussi des systèmes en deux dimensions dont on caractérise la cristallographie. Ces surfaces peuvent être observées à l'aide de microscopes à l'échelle atomique (cf TD 4).*

3) **Pour les surfaces suivantes, indiquer les vecteurs de base du réseau, la maille élémentaire et le motif.** La figure de gauche représente le réseau des atomes de surface. La/les figure(s) de droite donnent une vue de profil et de dessus du cristal complet (les atomes et liaisons représentés par des sphères et bâtons sont en surface)

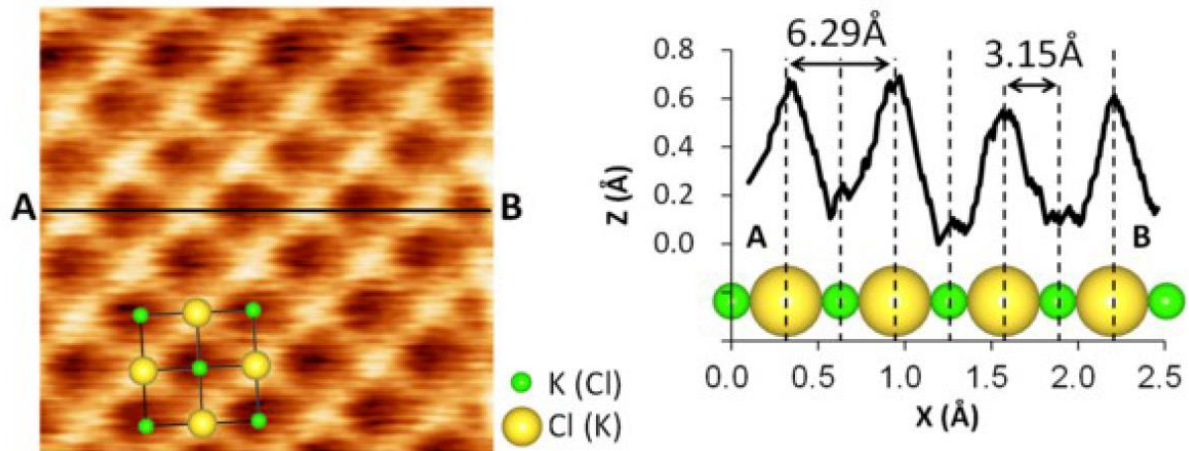
a) Surface (110) de GaAs : les atomes de Ga sont en marron, les atomes d'As en violet.



b) Surface (110) du  $\text{ZrO}_2$  (« oxyde de zirconium ») : les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes de Zr en bleu.



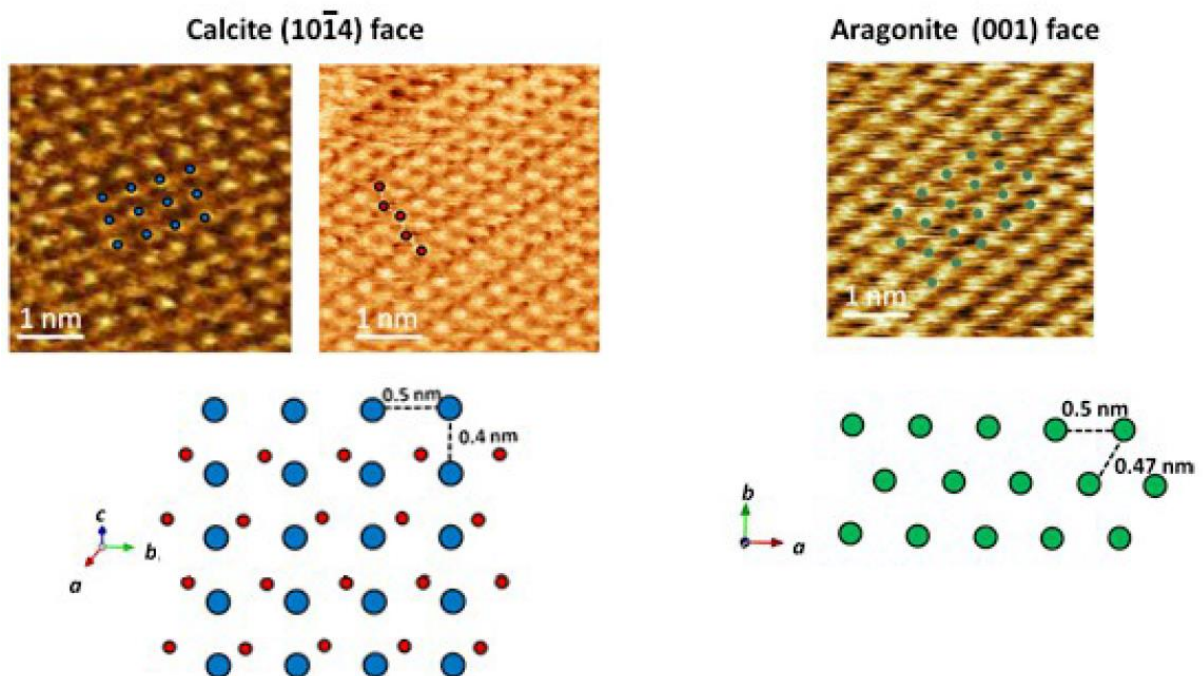
c) Image d'une surface (100) de KCl résolue atomiquement



(Figures issues de l'article : Atomic or molecular resolution investigation of soluble crystals in liquid by frequency modulation non-contact AFM » K.Nagashima et al. Poster at 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy)

d) Surfaces de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , à gauche calcite (1014) et à droite aragonite (001)

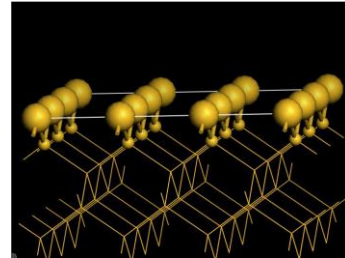
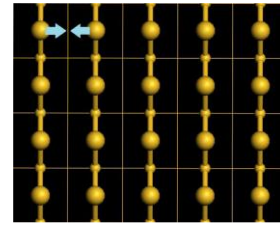
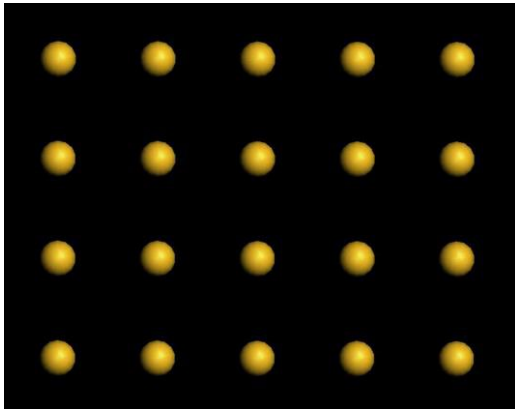
Images expérimentales en haut et modèles obtenus en dessous (en bleu ou vert les atomes de calcium, en rouge ceux d'oxygène).



(Figures issues de l'article : Submerged atomic resolution imaging of calcium carbonate crystal surface , September 5, 2011 By Mikiko Tanifuji, National Institute for Materials Science)

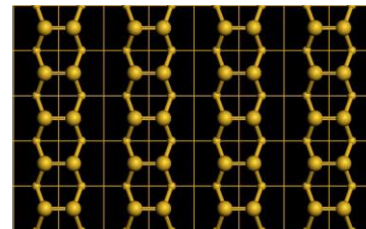
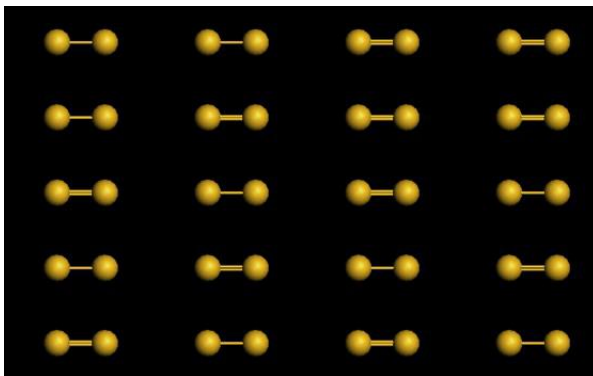


e) Surface (100) du silicium : coupe simple du cristal 3D



f) Reconstruction de la surface (100) du silicium

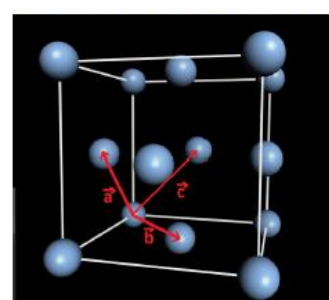
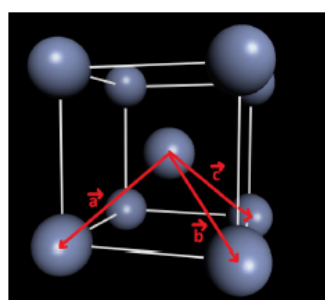
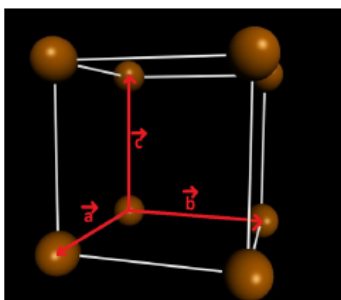
*En réalité, quand le cristal est coupé pour créer une surface, des liaisons sont physiquement coupées elles aussi, ce qui déstabilise les atomes de surface. Ces atomes se restabilisent, suivant les conditions ambiantes, en se réarrangeant dans la but de retrouver des liaisons. Ici, pour le silicium(100), les atomes se rapprochent 2 à 2 (voir flèches bleues sur la figure ci-dessus) pour créer une liaison (et un dimère). C'est ce qu'on appelle une reconstruction. Celle-ci donne lieu à un changement de la géométrie de la surface. L'image ci-dessous illustre la reconstruction de la surface (100) du silicium.*



*(Figures issues de l'article : Si(100) surfaces in a hydrogen-based process ambient, Henning Döscher, Anja Dobrich, Sebastian Brückner, Peter Kleinschmidt, and Thomas Hannappel APPLIED PHYSICS LETTERS 97, 151905 (2010))*

## C. Systèmes cubiques

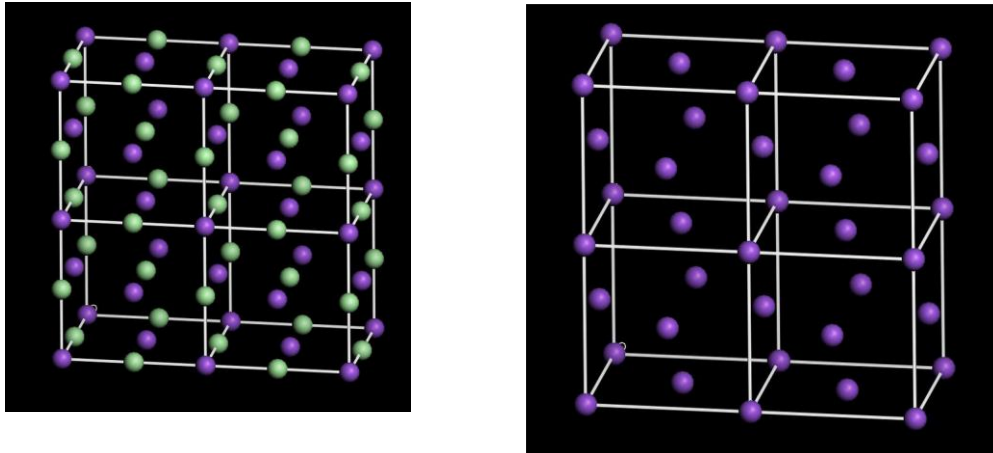
4) Question de cours. Les schémas ci-dessous représentent trois types de réseaux cubiques. **Donner l'expression des vecteurs de base dans chaque cas. Comparer le nombre d'atomes de la maille élémentaire à celui de la maille cubique.**





### 5) Cristal de Chlorure de Sodium

Le cristal de NaCl est représenté ci-dessous, à gauche. Les atomes violets sont des Na et les atomes verts sont des Cl. La figure de droite représente le même cristal en ne gardant que les atomes Na. Soit  $a$  la longueur du côté des cubes blancs. **Indiquer les vecteurs de base du réseau et le motif.**



### 6) Structure du diamant et du sulfure de zinc (ZnS)

*Ces deux structures sont très répandues : les semiconducteurs comme le germanium et le silicium cristallisent dans la structure cubique diamant. Les semiconducteurs III-V tels GaAs ou InP cristallisent dans la même structure que ZnS.*

L'arrangement est décrit par l'interpénétration de deux sous réseaux, cubiques à faces centrées (arête du cube =  $a$ ), décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale de l'un des sous réseaux (voir cours). Dans le cas du diamant, les atomes des deux sous réseaux sont identiques. Dans le cas du sulfure de zinc (figure ci dessous), l'un des sous réseaux est constitué d'atomes d'un type (Zn par exemple) tandis que l'autre est constitué d'atomes de l'autre type (S dans l'exemple choisi).

**Pour le diamant puis pour ZnS, indiquer les vecteurs de base et le motif.**

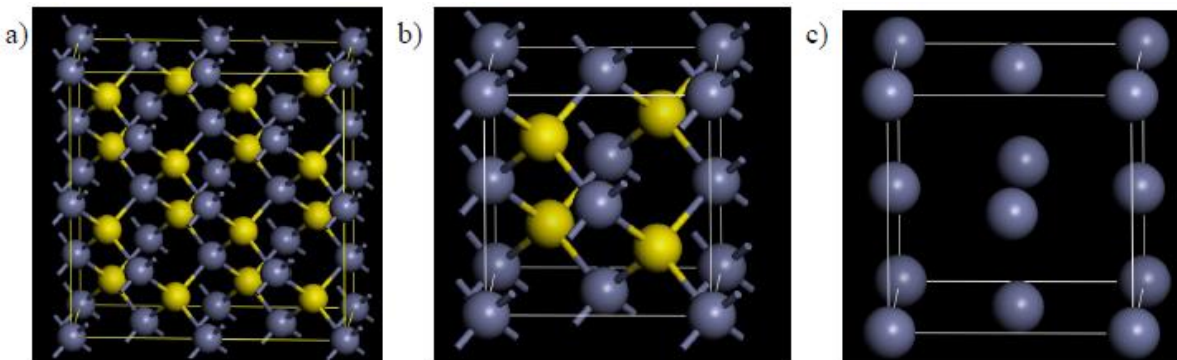
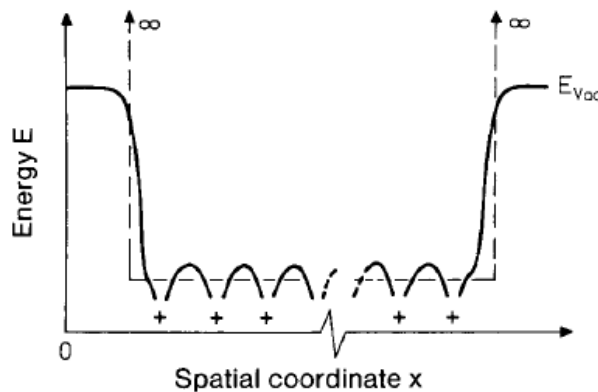


Figure : structure de ZnS. Atomes de soufre en gris, de zinc en jaune. a) vue avec liaisons d'un ensemble de mailles du cristal b) vue d'un cube de ZnS c) vue du même cube avec les seuls Zn.

### TD 3. Description quantique des électrons libres et conditions aux limites

Dans un échantillon métallique, les électrons de la couche atomique externe ne vont pas rester liés à leur noyau d'origine mais se déplacer dans tout l'échantillon. Ce sont ces électrons qui participeront à la conduction électrique. La figure 1 représente de façon qualitative l'énergie potentielle pour un électron dans un réseau périodique de noyaux positifs (traits pleins). Le niveau du vide  $E_{vac}$  représente l'énergie à laquelle il faut amener l'électron pour le faire sortir du métal. L'approximation la plus simple pour décrire ce système est celle d'un puits de potentiel carré avec des murs infinis aux surfaces du cristal (pointillés). Dans ce puits, les électrons sont considérés comme libres : on néglige les interactions avec les atomes du cristal et celles des électrons entre eux.

Figure 1



Pour simplifier les calculs, on adopte un modèle à une dimension, suivant Ox : on suppose que ce gaz d'électrons libres est placé dans une boîte de longueur L.

On pose 
$$\begin{cases} V(x) = 0 & \text{pour } 0 \leq x \leq L \\ V(x) = \infty & \text{ailleurs} \end{cases}$$

On veut étudier ce problème et comparer deux types de conditions aux limites: conditions d'annulation des fonctions d'onde et conditions cycliques de Born et Von Karman.

1) Ecrire l'équation de Schrödinger pour un électron de ce gaz en posant :  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$

Les fonctions d'onde  $\psi(x)$  solutions de cette équation s'écrivent dans la base des ondes planes  $\exp(ikx)$ .

Nous allons maintenant appliquer les conditions aux limites du puits ( $x = 0$  et  $x = L$ ), conditions qui vont quantifier les vecteurs d'onde  $k$  (et les niveaux d'énergie  $E$ ).

#### I Conditions d'annulation

On rappelle que les conditions d'annulation pour le puits infini correspondent à établir la continuité de la fonction d'onde en  $x = 0$  et  $x = L$ . Or cette fonction d'onde est nulle à l'extérieur du puits puisque le potentiel y est infini. Dans ces conditions (potentiel infini aux bords du puits), on considère que l'onde aller (vecteur d'onde  $+k$  avec  $k$  positif) va se superposer à l'onde retour (de vecteur d'onde  $-k$ ) en se réfléchissant entièrement sur le mur de potentiel. On considère donc que la solution générale de l'équation de Schrödinger va s'écrire:

$$\psi_k(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes à déterminer.

- 2) Appliquer les conditions d'annulation pour déduire la forme générale des fonctions propres. Normaliser ces fonctions. Préciser la quantification de  $k$ , y compris si ses valeurs peuvent être positives, nulles ou négatives.
- 3) Calculer la densité  $n(k)$  d'états  $k$  permis, en considérant que  $n(k)dk$  correspond au nombre d'états permis entre  $k$  et  $k+dk$ .
- 4) On s'attache maintenant à calculer  $\rho(x)$  la densité électronique. Il y a donc  $\rho(x)dx$  électrons dans le puits entre  $x$  et  $x+dx$ .
  - a) Ecrire  $\rho_1(x)$  la part de densité électronique par unité de longueur apportée par l'état fondamental (celui de plus basse énergie, correspondant à  $k_1$ ).  
NB : ne pas oublier la contribution du spin.
  - b) On considère  $E_f$  le niveau de Fermi (le dernier état occupé à  $T=0K$ ), correspondant au vecteur d'onde  $k_f$ . En supposant que le gaz contient  $N$  électrons, calculer  $k_f$  puis écrire  $\rho(x)$  sous la forme d'une somme.  
Cette somme mettant en jeu les vecteurs d'onde quantifiés, il est possible de passer à la notation intégrale en utilisant la densité d'états pour trouver:

$$\rho(x) = \int_0^{k_f} 2|\psi_k(x)|^2 n(k) dk$$

- c) Calculer et représenter graphiquement  $\rho(x)$  au voisinage de  $x = 0$ .

## II Conditions périodiques

On cherche maintenant à refaire le même problème en appliquant les conditions aux limites périodiques ("cycliques" ou de "Born et Von Karmann"). On rappelle que ces conditions reviennent à juxtaposer le cristal à lui-même de manière infinie.

- 1) Ecrire cette condition pour la fonction d'onde  $\psi(x)$   
Dans ce cas, on remarque que la limite du puits n'est plus considérée comme un mur infranchissable mais "disparaît" pour l'électron. De ce fait, une onde aller  $e^{ikx}$  ne revient pas (et vice versa). On considère donc que la solution générale de l'équation de Schrödinger va s'écrire:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} \text{ où } A \text{ est une constante à déterminer.}$$

- 2) Appliquer les conditions périodiques pour déduire les fonctions propres. Normaliser ces fonctions. Préciser la quantification de  $k$ , y compris si ses valeurs peuvent être positives, nulles ou négatives. On remarquera que la fonction  $\psi(x) = Ae^{ikx}$  et la fonction  $\psi(x) = Ae^{-ikx}$  (en prenant le même  $k$ ) correspondent à la même valeur d'énergie, ce qui a permis précédemment de considérer que leur combinaison linéaire était aussi solution.
- 3) Calculer la densité  $n(k)$  d'états  $k$  permis dans ce cas.
- 4) En reprenant le même processus que ci-avant, calculer et représenter graphiquement  $\rho(x)$  au voisinage de  $x = 0$ .
- 5) En déduire la distance où la densité électronique est perturbée par la proximité de la surface.

## CONCLUSION

Les conditions d'annulation et les conditions périodiques sont donc équivalentes en volume, la différence apparaissant sur quelques plans atomiques près de la surface.

**Eléments de réponse**

I.4.c)

$$\rho(x) = \frac{2k_f}{\pi} \left[ 1 - \frac{\sin(2k_f x)}{2k_f x} \right]$$

II.4.

$$\rho(x) = \frac{2k_f}{\pi}$$

## TD 4. Densité d'états électronique d'un plan d'atomes d'argent adsorbés sur du silicium

La fabrication d'un plan métallique d'un seul atome d'épaisseur peut être obtenue en évaporant des atomes d'argent sur la surface propre d'un cristal de silicium maintenu à 580°C et en chauffant ensuite ce cristal à 640°C pour désorber l'excès d'atomes d'argent. La figure 1 montre l'arrangement des atomes d'argent à la surface du cristal de silicium. En raison de la nature électronique différente des deux matériaux (métallique pour l'argent, semi-conducteur pour le silicium), les propriétés électroniques du plan d'argent sont considérées comme découplées de celles du cristal de silicium. Le but de cet exercice est de caractériser la structure électronique de ce plan d'argent. Plus précisément, nous allons calculer la densité d'états électroniques dans le modèle du gaz d'électrons libres à 2 dimensions puis comparer le résultat obtenu à la mesure réalisée par spectroscopie tunnel.

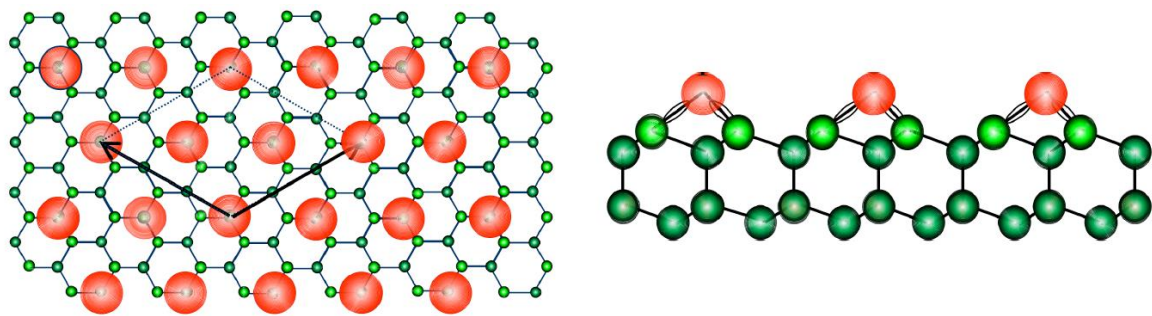


Figure 1: Structure atomique de la surface du cristal de silicium après formation du plan d'atomes d'argent. Les atomes d'argent et de silicium sont respectivement représentés en rouge et vert. Image de gauche: vue de dessus ; image de droite: vue de profil.

On admet que chaque atome d'argent cède un électron<sup>2</sup> pour former un gaz d'électrons libres à deux dimensions.

On considère que ce plan atomique est fini et a pour longueur et largeur  $L$ , grandes devant l'épaisseur du plan. On souhaite déterminer l'expression de la densité d'états électroniques du plan d'argent.

- Ecrire l'équation de Schrödinger vérifiée par un électron dans le cristal.
- On cherche à résoudre cette équation par des solutions à variables séparées du type :

$$\Phi(x,y) = \varphi_x(x) \cdot \varphi_y(y)$$

Montrer que l'équation se met sous la forme :

$$\frac{1}{\varphi_x} \frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} + \frac{1}{\varphi_y} \frac{\partial^2 \varphi_y}{\partial y^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E$$

<sup>2</sup> Avec 47 électrons, l'atome d'argent devrait avoir la configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^9$  d'après la règle de Klechkowski. L'argent est en fait une exception à cette règle, sa configuration est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$ , il possède donc un seul électron de valence 5s pouvant participer à la conduction électrique.

et qu'il suffit de résoudre deux équations différentielles indépendantes pour obtenir les solutions de l'équation de Schrödinger. On pourra poser :

$$k_x^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E_x \quad k_y^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E_y \quad \text{avec } E = E_x + E_y$$

- Appliquer les conditions aux limites de Born-Von Karman pour déduire la forme générale des fonctions propres. Normaliser ces fonctions. Préciser la quantification de  $k_x$  et  $k_y$ .
- En tenant compte de la quantification de  $k_x$  et  $k_y$ , positionner dans le plan  $(k_x, k_y)$  les vecteurs  $\vec{k}$ .
- Quel contour géométrique définissent les vecteurs  $\vec{k}$  de même énergie ? A l'intérieur de ce contour géométrique, quel est le nombre total  $N(\vec{k})$  de vecteurs  $\vec{k}$  ?
- A chaque vecteur  $\vec{k}$  correspondent deux états électroniques d'énergie  $E$ , l'un pouvant accueillir un électron de spin up et l'autre un électron de spin down (Principe de Pauli). Déterminer l'expression du nombre  $N(E)$  d'états électroniques par unité de surface à partir de  $N(\vec{k})$  ?
- La densité  $n(E)$  d'états électroniques est égale à  $\frac{dN(E)}{dE}$ . Donner son expression et dire comment elle varie en fonction de l'énergie.

Le plan d'atomes d'argent peut être imagé à la résolution atomique avec un microscope à effet tunnel (voir TD microscopie à effet tunnel du 1er semestre). La figure 2 montre un tel plan où chaque atome d'argent apparaît sous forme d'un rond jaune clair. Ce plan comporte aussi un excès faible d'atomes d'argent adsorbés à sa surface, chaque atome supplémentaire apparaissant sous la forme d'un trèfle. Il présente un contraste plus clair que la surface de silicium qui se trouve en dessous, celle-ci étant visible en haut à gauche de l'image. Sur cette surface, les atomes de silicium apparaissent également sous forme de ronds et semblent appariés. Leur arrangement diffère clairement de celui des atomes d'argent. Entre les deux, l'interface est reconnaissable par des rangées rectilignes d'atomes, ce qui dénote la présence d'atomes d'argent avec une densité plus faible.

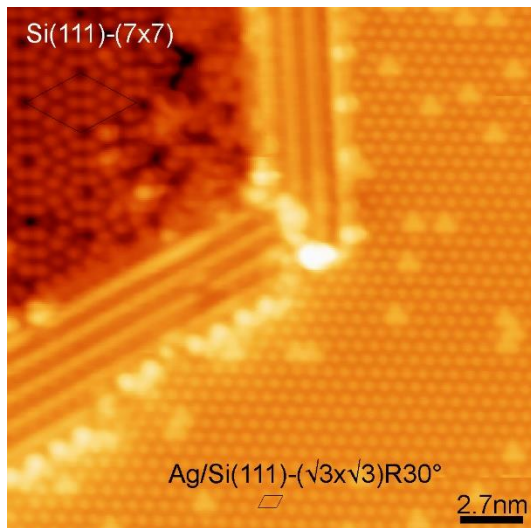


Figure 2: Image obtenue par microscopie à effet tunnel de la surface d'un cristal de silicium partiellement recouverte d'un plan d'atomes d'argent. Les mailles élémentaires qui définissent la structure élémentaire du réseau d'atomes pour la surface de silicium et le plan d'atomes d'argent sont tracées sur l'image.



En effectuant une mesure spectroscopique au cours de laquelle on mesure le courant en fonction de la tension appliquée entre la pointe du microscope et le cristal de silicium, on peut obtenir la densité d'états électroniques à partir de la dérivée du courant tunnel. Le résultat d'une telle mesure enregistrée sur le plan d'atomes d'argent est présenté figure 3.

- Comparer la variation de la dérivée du courant dans la région non grisée à la variation de la densité  $n(E)$  d'états électroniques d'un gaz d'électrons libres calculée ci-dessus. Que pouvez-vous conclure sur la dimensionnalité du gaz d'électrons libres ?

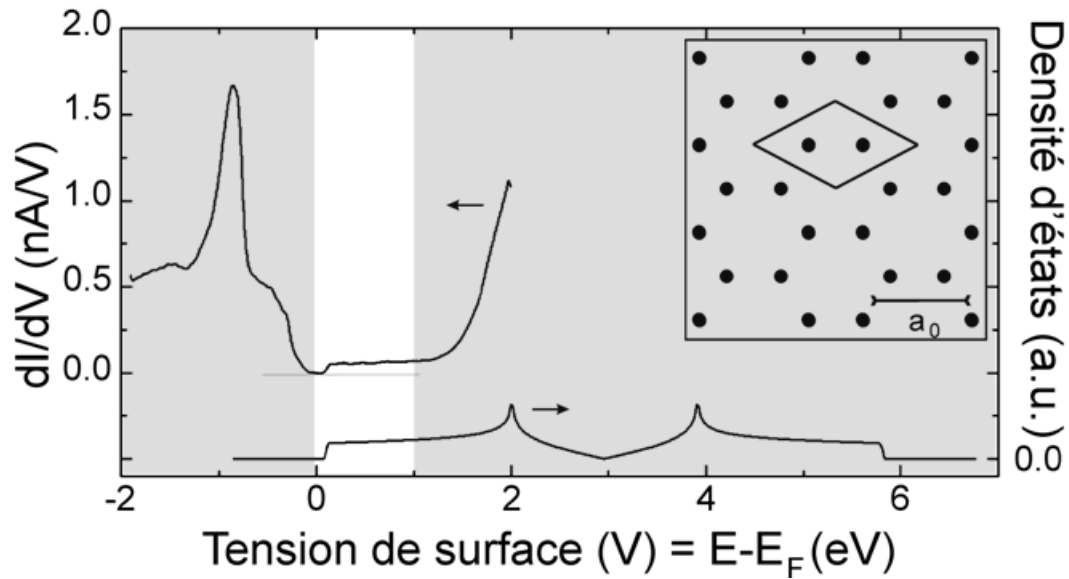


Figure 3: Spectre tunnel mesuré sur plan d'atomes d'argent adsorbé à la surface d'un cristal de silicium. La courbe inférieure correspond à la densité d'états électroniques calculée par la méthode des liaisons fortes en considérant le même modèle où la maille élémentaire contient deux atomes d'argent et chaque atome d'argent possède un électron placé sur une orbitale  $s$ .

## TD 5. Structure de bandes électroniques

*Des relations de dispersion aux propriétés des solides*

### **Electrons libres**

Pour un électron libre, c'est à dire dans une zone de potentiel nul et sans interactions avec d'autres particules, les fonctions d'onde possibles sont les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi = E\varphi$$

Il est facile de montrer que les ondes planes sont des solutions de base en posant  $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ .

Ainsi E et k ne sont pas indépendants et cette équation est appelée *relation de dispersion*. La

relation de dispersion s'écrit ici  $E(k) = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$  et a la forme d'une parabole. Ici la valeur de

l'énergie dépend de manière univoque du module du vecteur d'onde donc indépendamment de la direction (isotropie). Dans le cas plus général des électrons soumis à un potentiel la relation de dispersion est différente et souvent même pour une valeur du vecteur d'onde il y aura plusieurs valeurs de l'énergie possibles. Par ailleurs, la direction du vecteur d'onde pourra avoir une importance. (anisotropie). On écrira  $f(E, \vec{k}) = 0$  la relation de dispersion.

### **Périodicité**

Dans un milieu périodique tel qu'un cristal, une contrainte supplémentaire existe, le théorème de Bloch fait que les fonctions d'onde sont de la forme  $\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r})$  où  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  est une fonction périodique de l'espace réel (avec la même périodicité que le cristal). Dans le cas de la chaîne linéaire la relation de dispersion est périodique :  $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G})$ . On pourrait montrer que cette propriété est vérifiée dans tous les systèmes périodiques. Ce qu'il faut retenir, c'est que dans un cristal, il ne sert à rien d'étudier les valeurs de  $\vec{k}$  au delà de  $[-\vec{G}/2 \quad \vec{G}/2]$  car au-delà on retrouve indéfiniment les mêmes valeurs de l'énergie. Cet intervalle est appelé première zone de Brillouin.

1. En traçant la relation de dispersion des électrons libres en 1D et en la répétant tous les  $2\pi/a$ , tracez la structure de bandes des électrons libres en 1D.
2. Expliquez la notion de "repliement dans la première zone de Brillouin".

### **Représentation de la première zone de Brillouin en 2D, 3D**

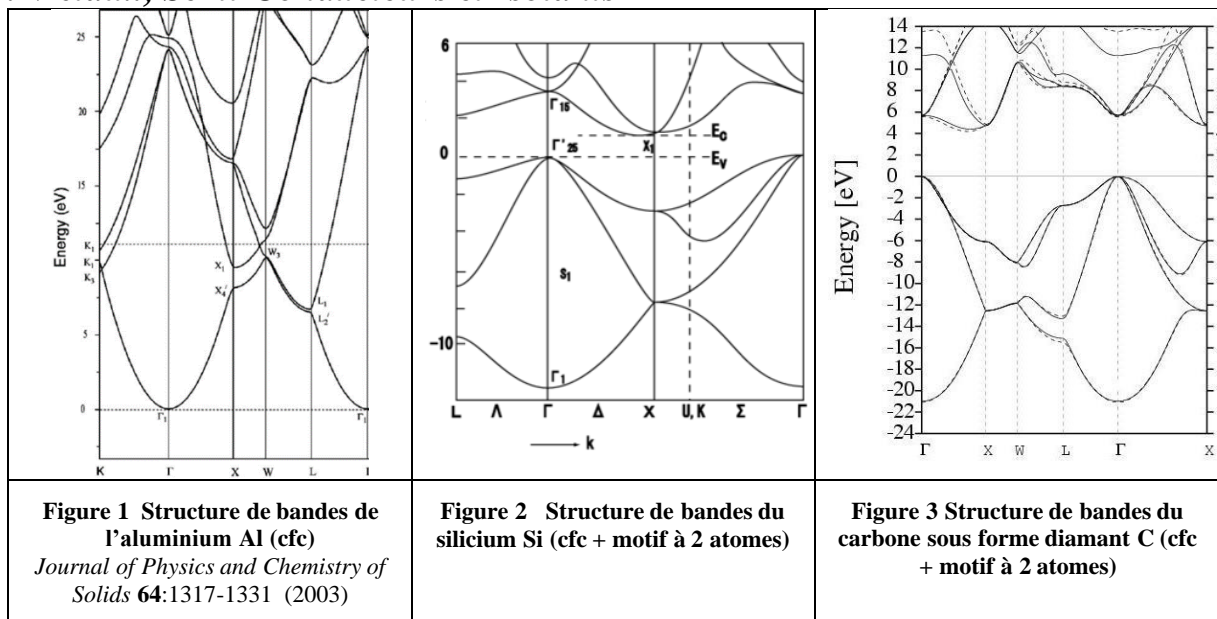
Dans un véritable cristal en 2D ou 3D, la première zone de Brillouin est également (2D, 3D) mais sa structure n'est pas forcément celle d'un parallélepède, c'est même rarement le cas. représenter les courbes de dispersion dans cette zone est impossible car il faudrait représenter de nombreuses informations (énergie des modes) en chaque point de l'espace. Le plus souvent, on se contente de représenter les courbes de dispersion sur un sous-ensemble de la première zone de Brillouin qui correspond à un contour particulier.

### **Conditions aux limites**

Dans un échantillon de taille finie il existe une barrière de potentiel très élevée à la frontière avec l'extérieur. Que l'on choisisse les conditions aux limites d'annulation (Dirichlet) ou périodiques (BVK), la conséquence est toujours une quantification du vecteur d'onde.

3. Soit un segment de longueur  $L$ . En utilisant les conditions aux limites de BVK déterminer la différence  $\Delta k$  entre deux vecteurs d'onde consécutifs permis.
4. Sachant que  $L = Na$  avec  $N$  le nombre d'atome dans l'échantillon. Quel est l'ordre de grandeur de  $N$  ? Qu'en déduisez-vous sur le rapport entre  $\Delta k$  et l'extension de la première zone de Brillouin ?
5. Combien y-a-t-il de modes  $(E,k)$  sur la branche de plus basse énergie des courbes de dispersion ?
6. Pour chaque mode deux états dégénérés existent. Pour quelle raison ?
7. Si on suppose que chaque atome peut donner un électron libre, jusqu'à quel niveau (approximatif) sera "remplie" la première branche ? Le matériau est-il isolant ou conducteur ?

## I. Métaux, Semi-Conducteurs et Isolants



8. Quelles sont les configurations électroniques de l'aluminium, du silicium et du carbone ? Pour chacun de ces éléments, dire pourquoi on peut s'attendre ou pas à ce qu'il soit conducteur électrique ?

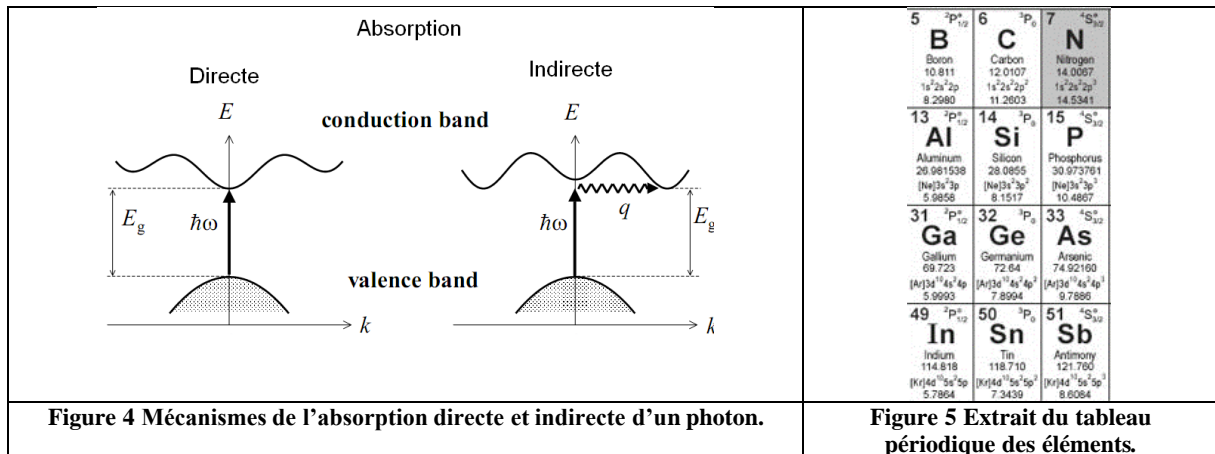
Les figures 1,2 et 3 présentent les courbes de dispersion électroniques de ces matériaux.

9. Pour chaque matériau, dire s'il existe ou non une bande interdite (gap), le cas échéant donner la largeur approximative de cette bande interdite et de la bande de valence ?
10. En déduire si le matériau correspondant est métallique, semi-conducteur ou isolant ?

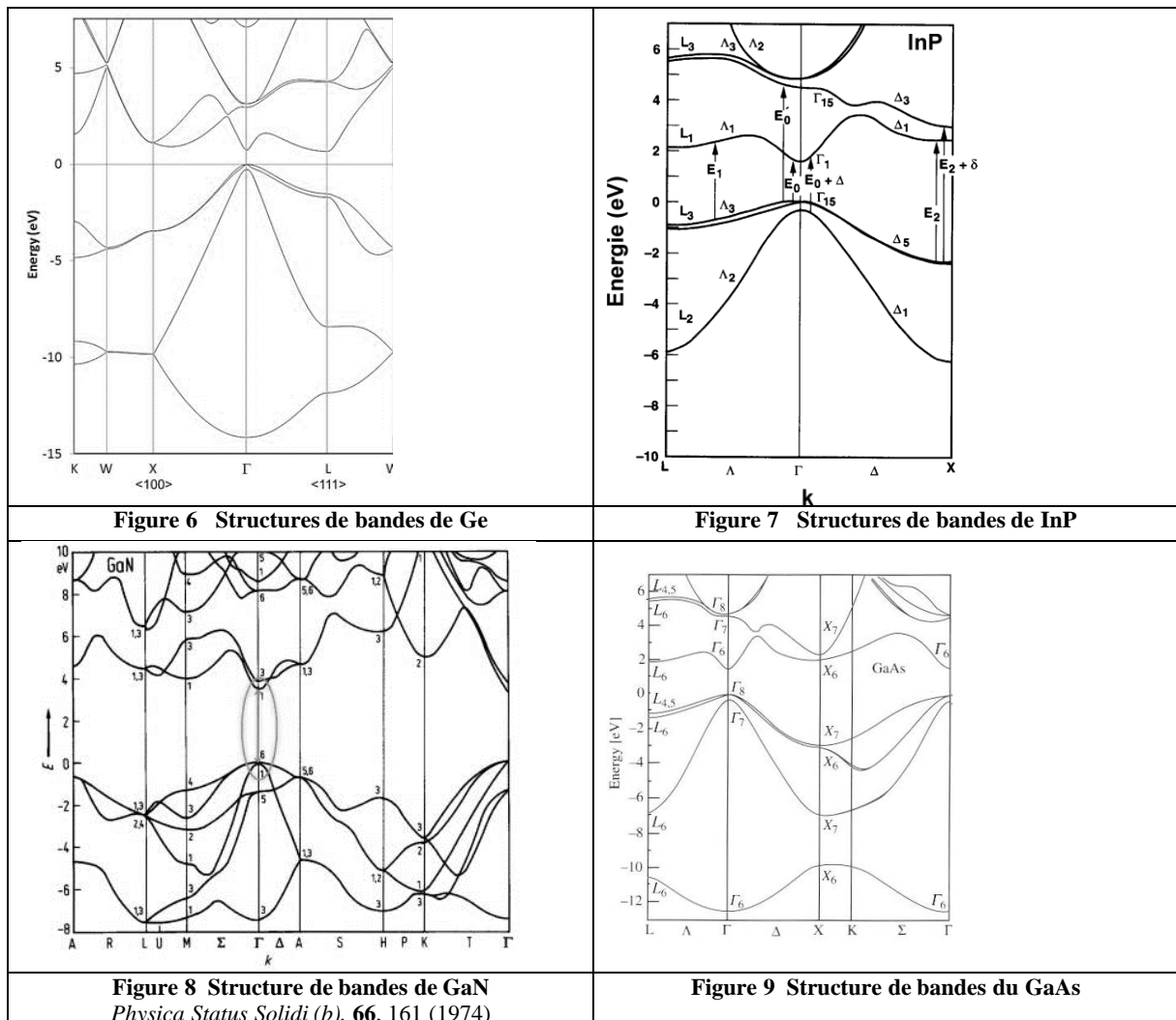
## II. Semi-conducteurs à gap direct / indirect

Considérons l'absorption d'un photon. Le vecteur d'onde d'un photon est de l'ordre de  $k_{\text{photon}} = 2\pi/\lambda \sim 10^7 \text{ m}^{-1}$  qui est négligeable devant la taille de la zone de Brillouin (de l'ordre de  $\pi/a \sim 10^{11} \text{ m}^{-1}$ ). Ce vecteur est donc représenté verticalement sur la structure de bandes ; l'absorption du photon se fait à  $k$  constant. Si le gap est indirect, le processus d'absorption nécessite d'ajouter un autre processus (Figure 4), et la probabilité d'absorption est plus faible. Les semiconducteurs à gap direct sont donc importants pour les applications en optoélectronique. GaAs et InP sont des matériaux de structure cristalline similaire (cubiques à faces centrées à deux atomes par

maille) mais les atomes du motif sont de configuration électronique différente (Ga, In : colonne III et As, P colonne V) (Figure 5).



11. Repérer le haut de valence et le bas de bande de conduction du Si (Fig. 2) et de Ge (Fig. 6). Sont-ils situés au même point de la zone de Brillouin ?
12. Pour les matériaux suivants, Ge, InP, GaN et GaAs dire s'il s'agit de matériaux a gap direct ou indirect.



### Notion de masse effective

En dépit de la complexité des structures de bandes, l'essentiel des propriétés des semi-conducteurs sont gouvernées par les régions situées au voisinage du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction. En effet, de par la distribution de Fermi, les électrons occupent les états proches du minimum de la bande de conduction. Or, localement, un extrema peut toujours être approximé par une parabole. De sorte que l'on peut approcher la courbe  $E(k)$  par  $E(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$  avec  $m^*$  la masse effective des électrons en bas de bande conduction. Cette approximation revient à considérer les électrons comme des électrons libres mais avec une masse effective  $m^*$  différente de la masse dans le vide  $m_0$ .

### III. Un matériau 2D : le graphène

13. Quelle est la configuration électronique des atomes de carbone ?

14. Rappeler le réseau et le motif du graphène.

La structure de bandes du graphène est représentée sur la Figure 10.

15. Où se trouve le niveau de Fermi ?

16. Le graphène est-il isolant ou conducteur à 0K ?

Le graphène fait actuellement l'objet d'intenses recherches à cause d'une propriété particulière. Les bandes autour du niveau de Fermi présentent une dispersion linéaire autour du point K.

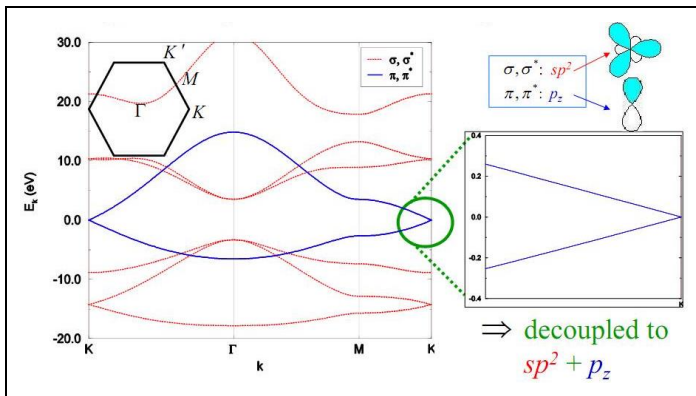


Figure 10 Structure de bandes du graphène. Détail autour du point K.

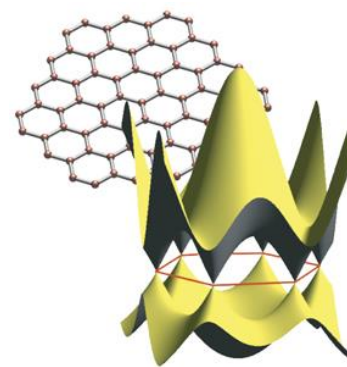


Figure 11 Structure cristalline du graphène et représentation de la structure de bande en 3D.

# TD 6. Structure de bandes des phonons

Les électrons ne sont pas seuls...

## Introduction

Jusqu'à aujourd'hui nous nous sommes intéressés aux conséquences pour les électrons de la présence d'une structure régulière (le cristal). En particulier nous avons vu que l'hypothèse des électrons libres (consistant à négliger la présence du potentiel périodique) est insuffisante. Une description plus fine (par les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques ou le modèle des électrons quasilibres) permet de rendre compte de la présence de bandes interdites et de la masse effective des électrons. Le confinement des électrons dans le cristal induit une quantification du vecteur d'onde  $\Delta k = 2\pi/L$  et la nature périodique du potentiel implique la périodicité des courbes de dispersion ( $E(k)$  est  $2\pi/a$  périodique).

Dans ce TD nous allons transposer ces résultats au mouvement des atomes dans le cristal. En effet, nous avons oublié jusqu'à présent que les atomes ne sont pas tout à fait statiques dans le cristal mais peuvent vibrer de façon très faible autour de leur position d'équilibre.

## Chaîne linéaire à deux atomes par maille

On étudie un cristal 1D à deux atomes A et B de masses  $m_A$  et  $m_B$ . Ces atomes peuvent se déplacer uniquement suivant cette dimension. Leur position d'équilibre est notée  $x^0$  et leur position à un instant donné  $x$ . (voir Figure 2) on note le déplacement  $u = x - x^0$ . Les atomes sont maintenus dans le cristal en raison du potentiel dû aux atomes voisins. Bien que d'origines variées (liaisons covalentes, forces de Van-Der-Vals, interactions Coulombiennes) ce potentiel présente toujours un minimum au voisinage des sites occupés par les atomes dans le cristal et, au voisinage de ce minimum, on peut approximer le potentiel par une parabole dont la constante de rappel est  $C$ .

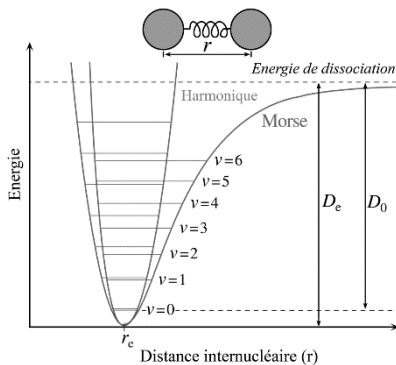


Figure 1 - Approximation harmonique

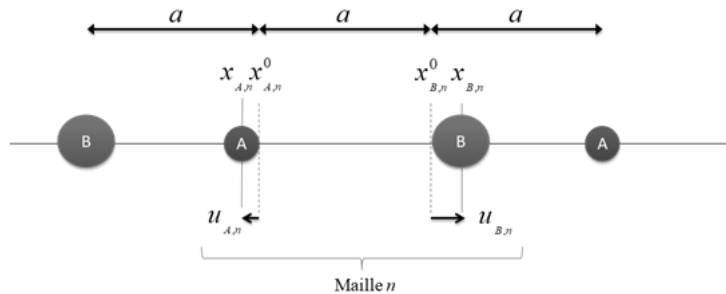


Figure 2 - Chaîne linéaire à deux atomes, notations

1. Quelles forces sont exercées sur l'atome  $A,n$  par ses premiers voisins ? Même chose pour l'atome  $B,n$ . Les écrire en fonction des déplacements  $u$ .
2. Ecrire le principe fondamental de la dynamique pour l'atome  $A,n$  et pour l'atome  $B,n$ .

On suppose que les solutions décrivant les déplacements des atomes sont de la forme :

$$u_{A,n} = c_A e^{i(2nka - \omega t)}, \quad u_{B,n} = c_B e^{i((2n+1)ka - \omega t)}$$

3. Réécrire les équations obtenues à la question précédente et les mettre sous forme d'un système matriciel. A quelle condition ce système a des solutions non triviales ?

On en déduit les relations de dispersion :  $\omega_{\pm}^2 = \frac{\omega_0^2}{2} \left( 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{m_A m_B} \sin^2(ka)} \right)$  où on a posé

$\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$  et  $\omega_0^2 = 2C/\mu$ .



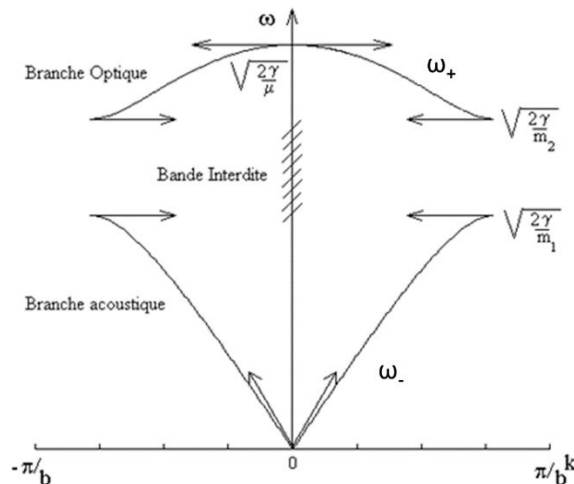


Figure 3 - Chaîne linéaire à deux atomes, notations

Grâce à cette équation, vous pourriez tracer les courbes de dispersion pour les ondes élastiques dans le cristal. Avec les mêmes hypothèses (conditions BVK) on pourrait montrer que les modes de vibration des atomes sont quantifiés et on associe des particules à cette quantification : **les phonons** d'énergie  $E(k) = \hbar\omega(k)$ .

4. Donner une approximation de  $\omega_+$  et  $\omega_-$  au voisinage de  $k=0$ .
5. Commenter la forme des courbes de dispersion à basse fréquence  $\omega_-$ . Quelle est la masse des phonons ?
6. Quelle est la fréquence du mode dont la pulsation n'est pas nulle à  $k=0$  ? Application numérique,  $\omega_0 = 2\pi \times 15.6\text{THz}$ ,  $\mu = 46.48 \times 10^{-27}\text{kg}$ , quelle est la constante de raideur  $C$  ? Pourquoi parle-t-on de "phonons optiques" ?

### **Application au calcul de la capacité thermique des solides**

Les modes de vibration du réseau cristallin vont avoir plusieurs rôles importants. Premièrement ils brisent légèrement la régularité du réseau ce qui va perturber la propagation des électrons telle qu'elle a été étudiée jusqu'ici, cette perturbation est à l'origine de la résistivité électrique. Nous n'étudions pas ce problème ici. Deuxièmement, les phonons stockent de l'énergie sous forme vibratoire et donc contribuent à la capacité thermique des matériaux (ou chaleur spécifique). En effet la capacité thermique molaire d'un solide est définie par :

$$c_{V,m} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

où  $U$  est l'énergie totale. Dans le modèle d'Einstein les vibrations des atomes sont représentées par  $3N$  oscillateurs harmoniques ayant la même pulsation  $\omega_E$  l'énergie moyenne d'un tel oscillateur quantique à la température  $T$  est :

$$E = \frac{\hbar\omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{kT}\right) - 1}$$

7. Quelle est l'énergie totale d'un cristal contenant une mole d'atomes ? Expliquer le facteur 3.
8. En déduire la capacité thermique molaire d'un cristal  $c_{V,m}$ .
9. Définir une "température d'Einstein"  $\Theta_E$  et montrer que pour  $\Theta_E \ll T$   $c_{V,m}$  tend vers une constante.

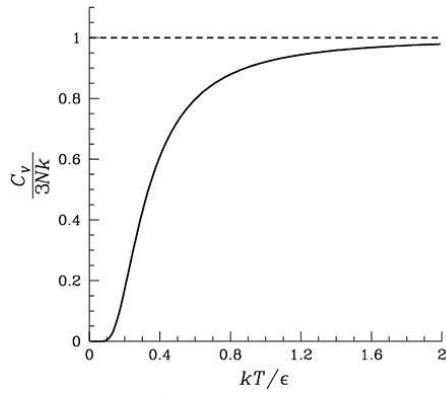


Figure 4 - Capacité thermique molaire dans le cadre du modèle d'Einstein ( $\hbar\omega_E = \epsilon$ )

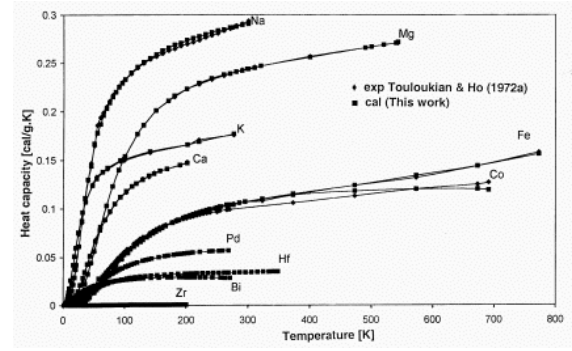


Figure 5 - Capacité thermique massique de divers solides.

## TD 7. Transport électrique dans les semiconducteurs et effet du dopage

### Introduction

Pour les applications hyperfréquences (par exemple les télécommunications), l'industrie microélectronique utilise non plus le silicium mais plutôt les semi-conducteurs III-V. Ces semi-conducteurs présentent des mobilités électroniques plus élevées que le silicium et, en utilisant des alliages de différents semi-conducteurs III-V, il est possible de réaliser des hétérostructures ayant des propriétés différentes des matériaux massifs. Ces hétérostructures sont réalisées par épitaxie, c'est-à-dire par croissance cristalline sur un substrat de même nature. Le substrat sert de support mécanique et thermique mais ne doit pas court-circuiter les composants : il doit donc être très résistif.

L'objectif de ce T.D. est de considérer comment on peut rendre isolant un monocristal d'arséniure de gallium (GaAs) comportant des impuretés résiduelles par un dopage approprié en impuretés profondes. On rappelle que la résistivité  $\rho$  est reliée aux nombres  $n$  et  $p$  d'électrons en bande de conduction et de trous en bande de valence par unité de volume par :

$$\rho = \frac{1}{ne\mu_e + pe\mu_h}$$

où  $\mu_e$  et  $\mu_h$  désignent la mobilité des électrons et des trous respectivement et  $e$  la valeur absolue de la charge de l'électron.

Les caractéristiques de GaAs sont les suivantes :

Bande interdite :  $E_g = 1.4$  eV ; permittivité diélectrique relative :  $\epsilon_r = 11$

masse effective des électrons :  $m_e^* = 0.07m_0$  ; masse effective des trous :  $m_h^* = 0.5m_0$

mobilité des électrons :  $\mu_e = 8500$  cm<sup>2</sup> / V.s ; mobilité des trous :  $\mu_h = 400$  cm<sup>2</sup> / V.s

On pourra également utiliser les données suivantes :

$$N_0 = 2 \left( \frac{2\pi m_0 kT}{h^2} \right)^{3/2} = 2 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3 \quad \text{à } T = 300\text{K}$$

$$N_c = \left( \frac{m_e^*}{m_0} \right)^{3/2} N_0 \quad \text{et} \quad N_v = \left( \frac{m_h^*}{m_0} \right)^{3/2} N_0$$

$$\text{Energie de liaison de l'atome d'hydrogène : } E_H = \frac{m_0 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV}$$

$m_0$  est la masse de l'électron dans le vide :  $9.1 \cdot 10^{-31}$  kg

Pour les applications numériques, on approximera  $kT$  à 300K à 25 meV

### Questions

- 1) On suppose que le semi-conducteur est parfaitement pur. Calculer la densité de porteurs intrinsèques  $n_i$ , la position du niveau de Fermi  $E_{Fi}$  et la résistivité  $\rho_i$  à  $T=300\text{K}$
- 2) Dans la pratique, on est incapable de fabriquer un matériau ayant moins de  $10^{14}$  impuretés par cm<sup>3</sup>. On admettra que ces impuretés se comportent comme des donneurs. Elles introduisent donc près de la bande de conduction des niveaux peu profonds que l'on peut calculer en assimilant le donneur à un atome d'hydrogène modifié pour tenir compte : (i) de l'effet d'écran (qui se traduit par la constante diélectrique) et (ii) du fait que l'électron de conduction est une quasi-particule de masse effective  $m_e$  (modèle hydrogénoïde).
  - a) On ne considère que le niveau fondamental  $E_d$  des niveaux hydrogénoïdes. Quelle est la valeur de  $E_c - E_d$  ? Comment se compare-t-elle à  $kT$  à  $T=300\text{K}$  ? Conclusion.

- b) Calculer la densité d'électrons  $n$ , de trous  $p$ , la position du niveau de Fermi  $E_F$  et la résistivité du matériau le plus pur obtenu en pratique.
- 3) Pour augmenter la résistivité trouvée au 2), on introduit volontairement dans le cristal des atomes de chrome en densité suffisante ( $N_{Cr} > 10^{17}/\text{cm}^3$ ) auxquels correspond un niveau électronique non ionisé  $E_{Cr}$  se situant au milieu de la bande interdite. Cette adjonction d'atomes de chrome ayant un niveau profond a pour effet de bloquer la position du niveau de Fermi  $E_F$  sur le niveau  $E_{Cr}$  (le modèle hydrogénoïde n'est pas applicable à ce type d'impuretés).  
Calculer à nouveau la densité d'électrons  $n$ , de trous  $p$  et la résistivité du matériau.

### Formulaire

On rappelle que dans un semiconducteur les concentrations d'électrons dans la bande de conduction  $n$  et de trous dans la bande de valence  $p$  sont données par :

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \text{ et } p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right)$$

### Eléments de réponse

1)  $n_i = 1.1 \cdot 10^{12}/\text{m}^3$ ;  $E_{Fi} - E_v = 0.737 \text{ eV}$ ;  $\rho_i = 6.25 \cdot 10^6 \Omega\text{m}$

2.a)  $E_c - E_d = 8 \text{ meV}$

2.b)  $n = 10^{20}/\text{m}^3$ ;  $p = 10^4/\text{m}^3$ ;  $E_F - E_v = 1.2 \text{ eV}$ ;  $\rho = 7 \cdot 10^{-2} \Omega\text{m}$

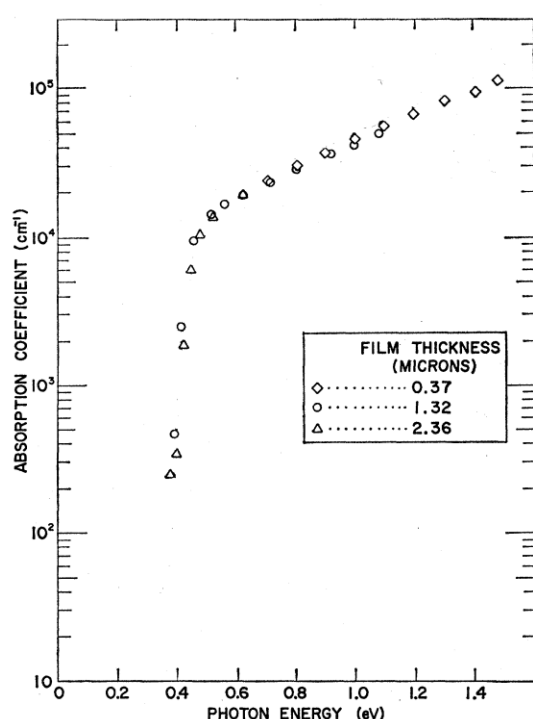
3)  $n = 2.6 \cdot 10^{11}/\text{m}^3$ ;  $n_h = 4.9 \cdot 10^{12}/\text{m}^3$ ;  $\rho = 1.5 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$

## TD 8. Absorption optique dans les semiconducteurs

Nous abordons dans cet exercice l'interaction entre la lumière et un semi-conducteur par l'étude du phénomène d'absorption optique dont l'analyse en fonction de la longueur d'onde de la lumière donne des informations sur la structure de bandes du matériau.

De manière générale, quand on envoie une onde électromagnétique sur un échantillon solide, une partie de la lumière est réfléchi sur la surface, le reste est transmis à travers le matériau. L'onde transmise perd de l'intensité  $I(z) = I_0 \exp(-\alpha z)$  à mesure qu'elle s'enfonce dans le milieu en lui cédant de l'énergie.  $\alpha$  est le coefficient d'absorption qui dépend de l'énergie  $h\nu$  des photons. Le matériau est transparent si  $\alpha=0$  (en pratique, si  $\alpha$  est faible tel que  $I$  reste proche de  $I_0$  pour l'épaisseur de matériau considérée).

### Coefficient d'absorption de PbS

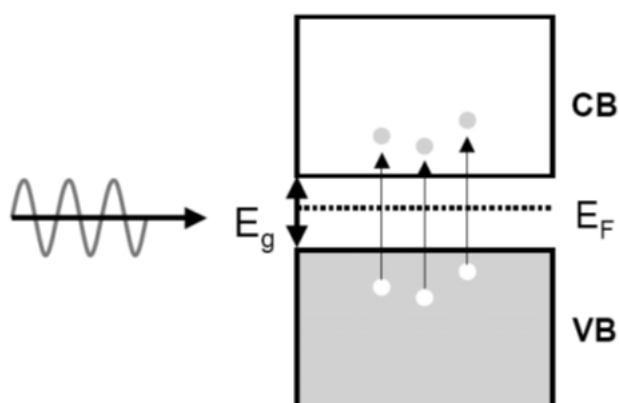


La figure 1 montre le coefficient d'absorption obtenu sur des films minces monocristallins de PbS (Schoolar et Dixon, Physical Review 137, A667, 1965). Les mesures montrent une croissance très importante de  $\alpha(h\nu)$  au dessus d'un certain seuil en énergie, ce qui est typique d'un semi-conducteur (ou d'un isolant), en particulier quand la bande interdite est directe.

1. Les résultats de la figure 1 ont été obtenus par mesure de la lumière transmise à travers les échantillons. Expliquer pourquoi la mesure du coefficient d'absorption à une énergie de 1.4 eV ( $\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) n'a été faite que sur l'échantillon de 0.37  $\mu\text{m}$ , et qu'elle s'avère difficile voire impossible sur les échantillons plus épais.

**Figure 1 :** *spectre d'absorption de films de PbS (300K).*

Quand un photon est absorbé, son énergie  $h\nu$  est cédée à un électron qui est excité vers un niveau de plus haute énergie (cet état doit être vide suivant le principe de Pauli). Le coefficient d'absorption renseigne donc sur les transitions possibles des états électroniques occupés vers les niveaux vides. Dans un solide cristallin, les états électroniques permis se regroupent en paquets très denses, les bandes. Dans un semi-conducteur intrinsèque à  $T=0\text{K}$  (ou un isolant), les états occupés et vides sont séparés par une bande



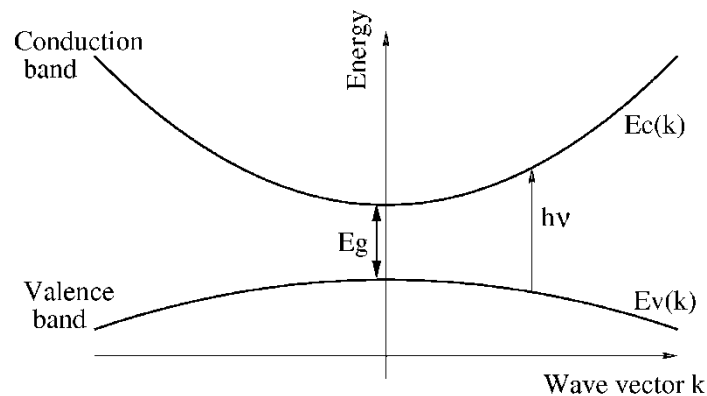
interdite de largeur  $E_g$ . Les états occupés forment la bande de valence (VB), et les états vides la bande de conduction (CB).

2. Quelle est l'énergie la plus basse pour exciter un électron dans un semi-conducteur intrinsèque ? Comment peut-on interpréter le seuil observé dans le spectre d'absorption de PbS ? A quelle grandeur caractérisant la structure de bandes du semi-conducteur peut-on relier le seuil d'absorption ?

La figure 1 ne permet pas une détermination très précise du seuil d'absorption sans établir la loi de variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons au voisinage de ce seuil. Pour cela, il faut utiliser quelques règles gouvernant les transitions optiques dans un solide cristallin.

Dans un solide cristallin, les états électroniques sont des ondes caractérisées par un vecteur d'onde  $\vec{k}$  suivant le théorème de Bloch. Les énergies associées aux bandes permises, solutions de l'équation de Schrödinger, sont donc des fonctions de  $\vec{k}$  mais il a été vu en cours qu'il suffit de restreindre  $\vec{k}$  à la première zone de Brillouin pour explorer toutes les solutions du problème. Considérons un électron dans un état de vecteur d'onde  $\vec{k}$  qui est excité lors d'une transition optique vers un état de vecteur d'onde  $\vec{k}'$ . La règle de conservation de la quantité de mouvement impose  $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{k}_{ph}$  où  $\vec{k}_{ph}$  est le vecteur d'onde du photon.

3. Pour un photon d'énergie 1 eV, quelle est sa longueur d'onde dans le vide ? En déduire  $k_{ph}$  ( $k_{ph} = |\vec{k}_{ph}|$ ). Comparer cette valeur à la dimension caractéristique de la zone de Brillouin (pour avoir un ordre de grandeur, on pourra supposer un réseau cubique simple de paramètre  $a = 0.2$  nm). En déduire que  $\vec{k} \approx \vec{k}'$  lors d'une transition optique. On parle alors de transition verticale. Dans la suite, on prendra  $\vec{k} = \vec{k}'$ .



**Figure 2 :** représentation de la bande de valence et de conduction en fonction du vecteur d'onde. Dans cette représentation, les transitions optiques d'énergie  $h\nu$  sont verticales.

On considère maintenant les transitions optiques correspondant à l'excitation d'électrons des états proches du sommet de la bande de valence vers les états du bas de la bande de conduction. Dans un semi-conducteur à bande interdite directe dont les extrema sont situés en  $\vec{k} = 0$ , les relations de dispersion peuvent s'écrire comme :



$$\text{Bande de valence : } E_v(k) = E_v(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}$$

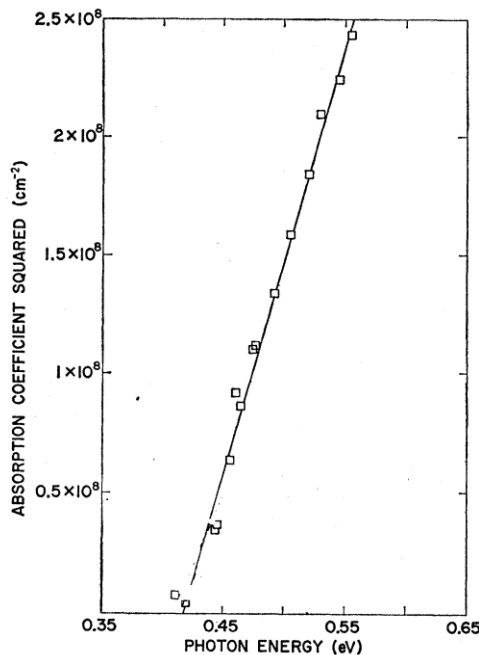
$$\text{Bande de conduction : } E_c(k) = E_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}$$

où  $E_c(0) - E_v(0) = E_g$  et  $m_n^*$  ( $m_p^*$ ) est la masse effective dans la bande de conduction (valence). Appliquant les règles de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, un photon d'énergie  $h\nu$  sera absorbé pour exciter un électron d'énergie  $E_v(k)$  si et seulement si  $E_c(k) = E_v(k) + h\nu$  (figure 2), c'est-à-dire si :

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) k^2$$

On montre alors que le coefficient d'absorption peut s'écrire comme  $\alpha(h\nu) = A \times n(h\nu)/V$  où  $A$  est une constante qu'on ne cherchera pas à calculer,  $V$  est le volume de l'échantillon et  $n(h\nu)$  est la densité de transitions à l'énergie  $h\nu$ . Dans la suite, on posera  $E = h\nu - E_g$  pour simplifier les calculs.

4. Calculer  $n(E)/V$ . On précise que  $n(E)d(E)$  est le nombre de transitions optiques possibles entre  $E$  et  $E+dE$ . On considèrera un échantillon cubique de côté  $L$  ( $V=L^3$ ) auquel on applique les conditions aux limites périodiques de Born-von-Karman. On en déduira les valeurs possibles de  $\vec{k}$ , donc de  $E$ , et on en déduira  $n(E)/V$  en tenant compte du fait que le spin de l'électron reste inchangé lors d'une transition optique. Note : ce calcul est formellement le même que celui effectué en cours pour déterminer la densité d'états dans un gaz d'électrons à trois dimensions.
5. Dédire de la question précédente que  $\alpha(h\nu)$  est proportionnel à  $(h\nu - h\nu_0)^m$ , préciser la valeur du seuil  $h\nu_0$  en fonction de  $E_g$ , et préciser la valeur de l'exposant  $m$ .



**Figure 3 :** carré du coefficient d'absorption mesuré sur des couches minces de PbS.

La figure 3 reprend les données de la figure 1 mais on trace maintenant le carré de  $\alpha(h\nu)$  en fonction de  $h\nu$ .

6. Justifier cette représentation compte tenu des résultats de la question 5. En déduire une valeur précise de  $h\nu_0$  et donc de la largeur de bande interdite  $E_g$  de PbS.

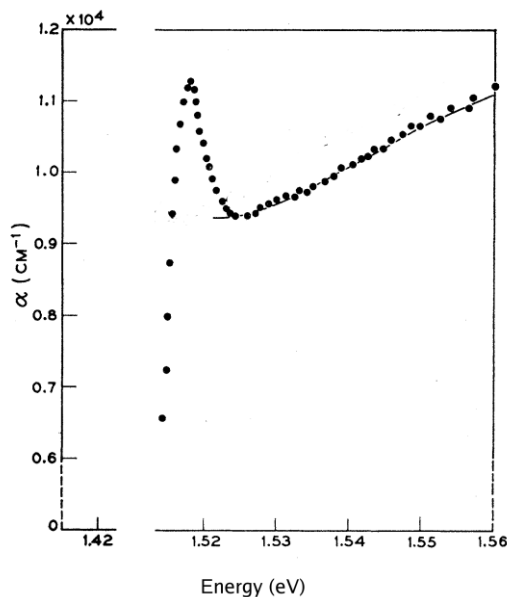
## Eléments de réponse

$$4) \frac{n(E)}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_r^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad \text{où} \quad \frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*}.$$

$$5) \hbar \nu_0 = E_g, m=1/2.$$

$$6) E_g = 0.42 \text{ eV pour PbS.}$$

## Coefficient d'absorption de GaAs



**Figure 4 :** *spectre d'absorption optique mesuré à 21 K sur un échantillon de GaAs (Sturge, Physical Review 127, 768, 1962).*

GaAs (et d'autres alliages dérivés tels que  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ) est un semi-conducteur fortement employé en optoélectronique. La figure 4 présente le coefficient d'absorption de GaAs mesuré à basse température en fonction de l'énergie des photons. Ce spectre diffère beaucoup de celui de PbS : il y a en particulier un pic marqué au seuil d'absorption qui ne peut pas être expliqué par la théorie précédente.

Précédemment, nous avons considéré qu'un photon absorbé permet l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, formant un trou dans la bande

de valence. Dans cette approche, les fonctions d'onde respectives du trou et de l'électron excité sont des états de Bloch, délocalisés dans tout le cristal. Ce raisonnement néglige l'interaction Coulombienne qui existe entre l'électron et le trou. En effet, l'électron et le trou s'attirent et peuvent former à température assez basse une paire liée appelée exciton, qui est formellement analogue à un atome d'hydrogène. L'état excitonique apparaît à une énergie plus basse que la bande interdite du semiconducteur, puisque la paire est stable (typiquement quelques dizaines de meV en dessous). Le pic observé correspond à l'absorption d'un photon dont l'énergie est transmise à un exciton. Dans le cas de PbS, l'effet excitonique est faible car la constante diélectrique du matériau est grande, et donc l'interaction Coulombienne entre l'électron et le trou est fortement écrantée (réduite).

Plus d'informations sur : <http://en.wikipedia.org/wiki/Exciton>.

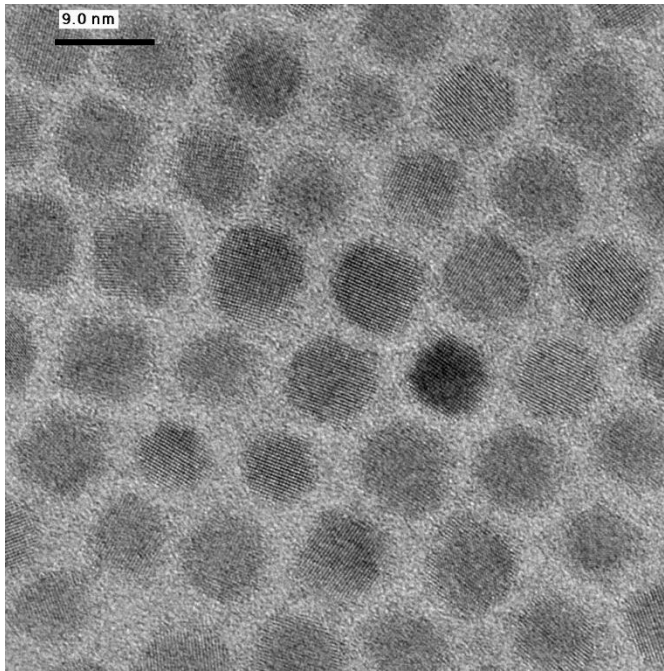
## Annexe

### PbS, la galène : aspects historiques

Le PbS, la galène, a été l'un des premiers semiconducteurs employé en électronique. Il a servi à faire des postes récepteurs radio dans les années 1920-1950 (les fameux postes à galène). Pour plus d'informations, consulter :

[http://fr.wikipedia.org/wiki/Poste\\_à\\_galène](http://fr.wikipedia.org/wiki/Poste_à_galène) et [http://dspt.club.fr/La\\_galene.htm](http://dspt.club.fr/La_galene.htm).

## PbS : un matériau pour l'électronique du futur ?



**Figure 5 :** *nanocristaux de PbS observés par microscopie électronique à transmission (TEM). H. Weller, Université de Hambourg.*

L'intérêt pour le PbS est actuellement fortement renouvelé car il est possible de fabriquer des cristaux de dimensions nanométriques par des voies chimiques (figure 5). Ces nanocristaux peuvent être incorporés dans des polymères conducteurs pour la fabrication de matériaux nano structurés aux propriétés nouvelles. Ces systèmes sont étudiés pour la fabrication de photo-détecteurs infrarouges ou de cellules solaires plus efficaces. Notons que le spectre d'absorption optique des nanocristaux ressemble à celui de PbS massif mais on observe un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies. Ce décalage augmente quand la taille des nanocristaux diminue. Nous verrons plus tard que c'est un

effet (quantique) du confinement sur les électrons qui est à l'origine de ce phénomène (cours d'introduction aux nanosciences, nanotechnologies).

## Formulaire et valeur des constantes usuelles

### Métaux

Densité de courant  $j = \sigma E$

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

Mobilité  $\mu = \frac{e\tau}{m}$

Semiconducteurs (concentration d'électrons  $n$  et de trous  $p$ )

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h$$

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) \quad \text{et} \quad p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right)$$

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \left( \frac{m_e^*}{m_0} \right)^{3/2} N_0$$

$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \left( \frac{m_h^*}{m_0} \right)^{3/2} N_0$$

$$N_0 = 2 \left( \frac{2\pi m_0 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = 2.10^{19} / \text{cm}^3 \quad \text{à température ambiante}$$

$$h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s} = 4,136.10^{-15} \text{ eV.s}$$

$$\hbar = h / 2\pi$$

$$c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

$$e = 1,602.10^{-19} \text{ C}$$

$$m_e = 9,1.10^{-31} \text{ kg}$$

$$k_B T = 25 \text{ meV} \quad \text{à température ambiante}$$