

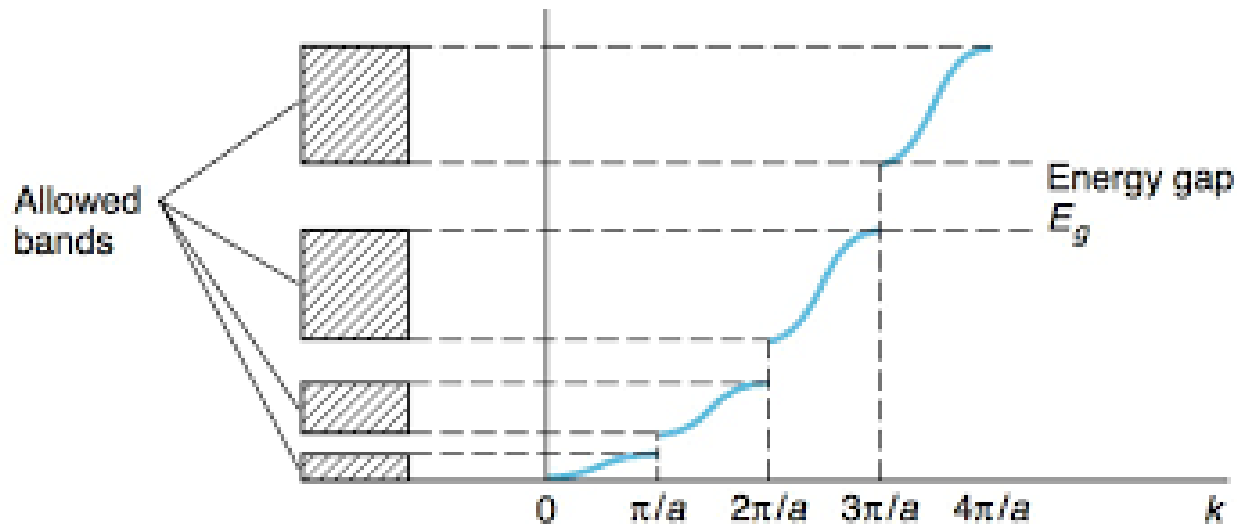
COURS 5. Structures de bandes réelles

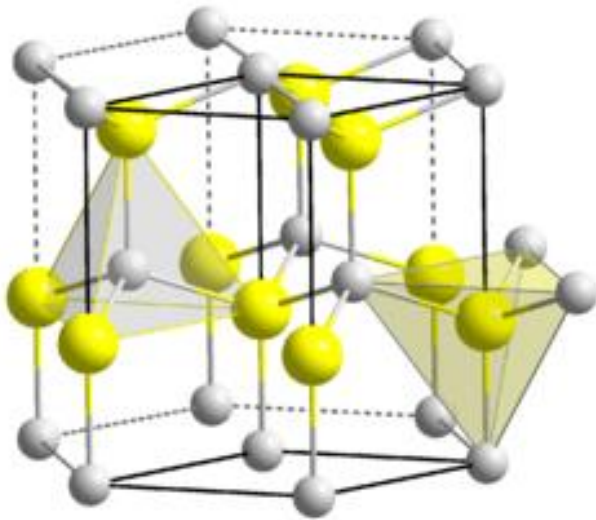
Introduction

- a. Première description d'un graphe de structure de bandes réelle
- b. Relation de dispersion et densité d'états
- c. Recouvrement de bandes
- d. Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
- e. Structure de bandes groupe IV
- f. Notion de masse effective
- g. Semiconducteur direct et indirect
- h. Métal et semimétal

Conclusions et perspectives

Structure de bandes électroniques réelles



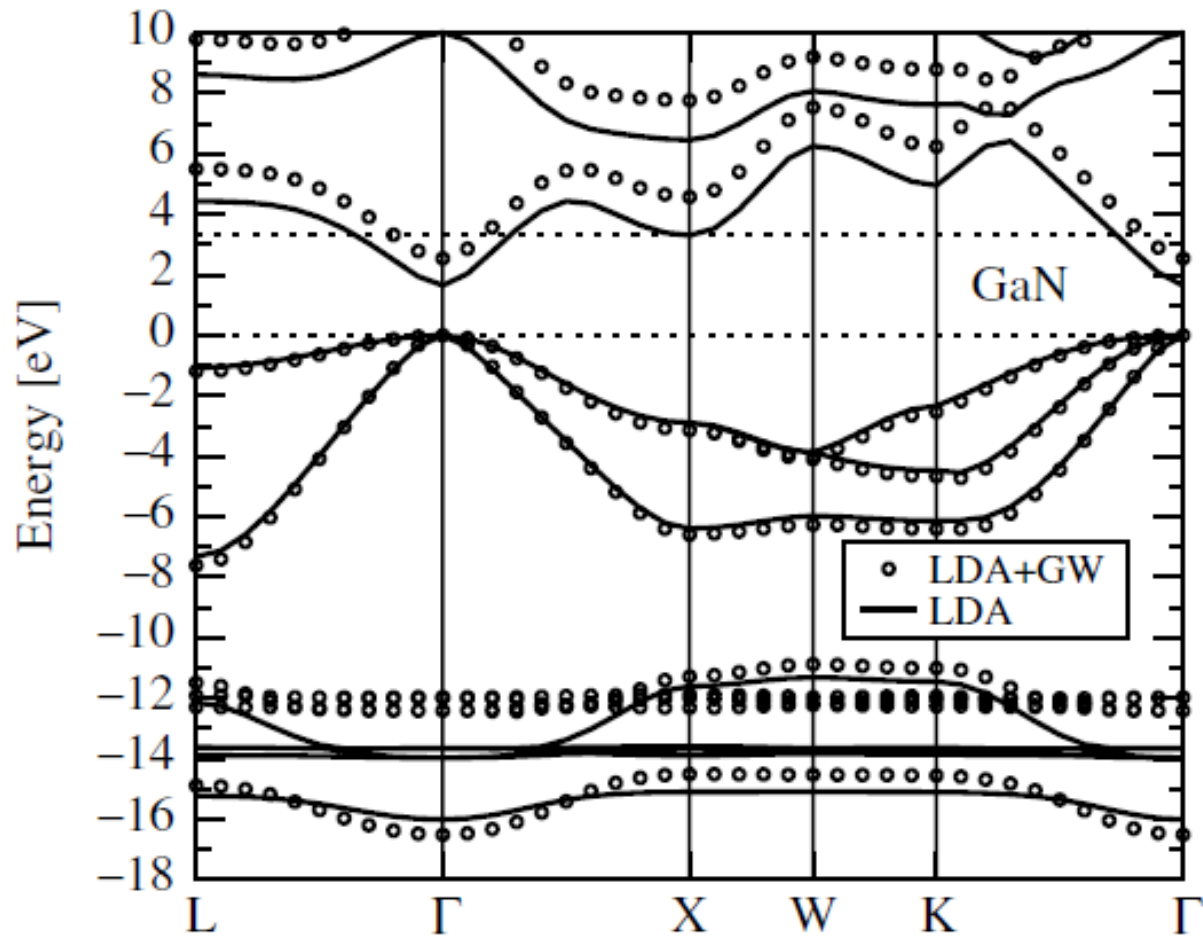


(Exemple : GaN)

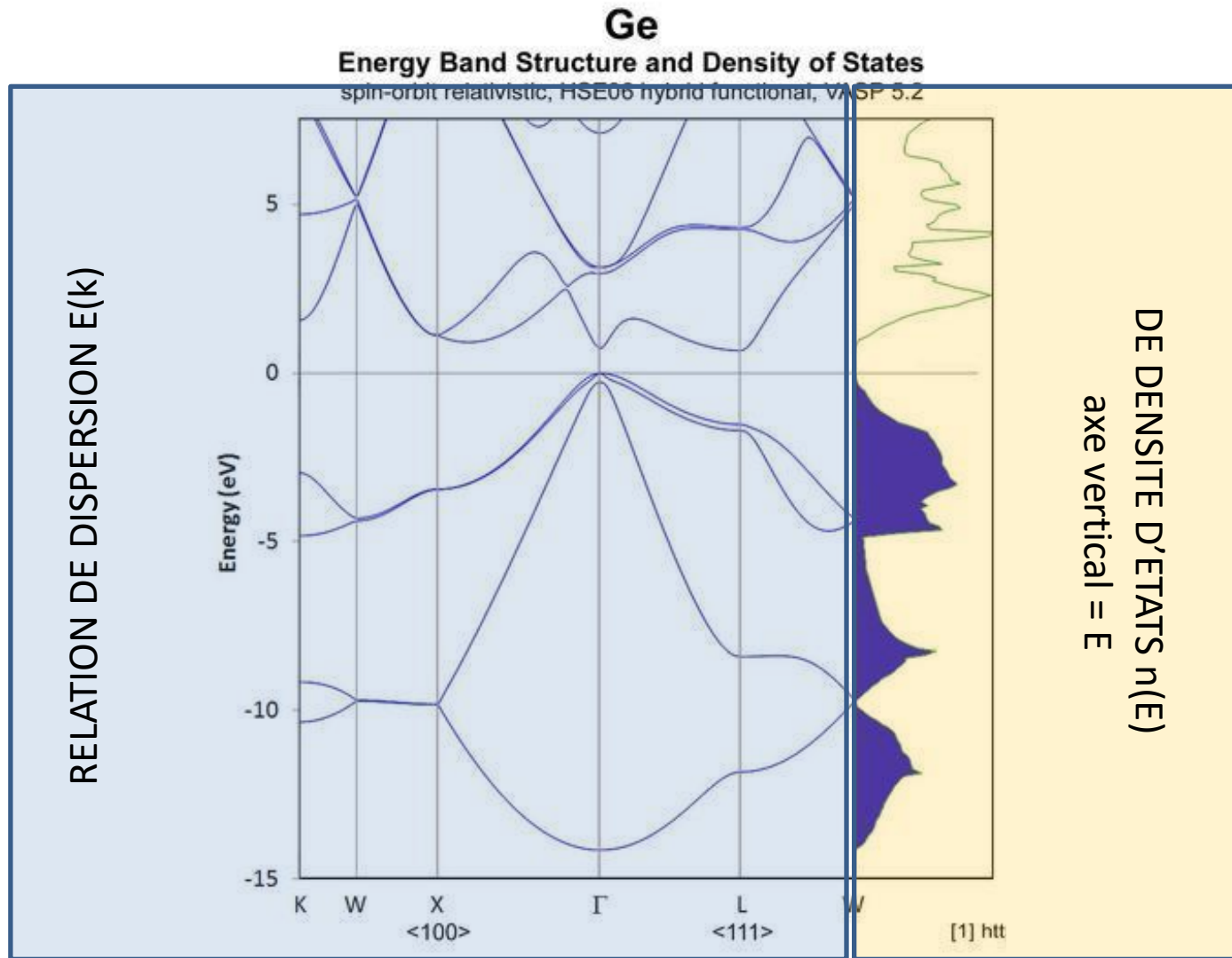
$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

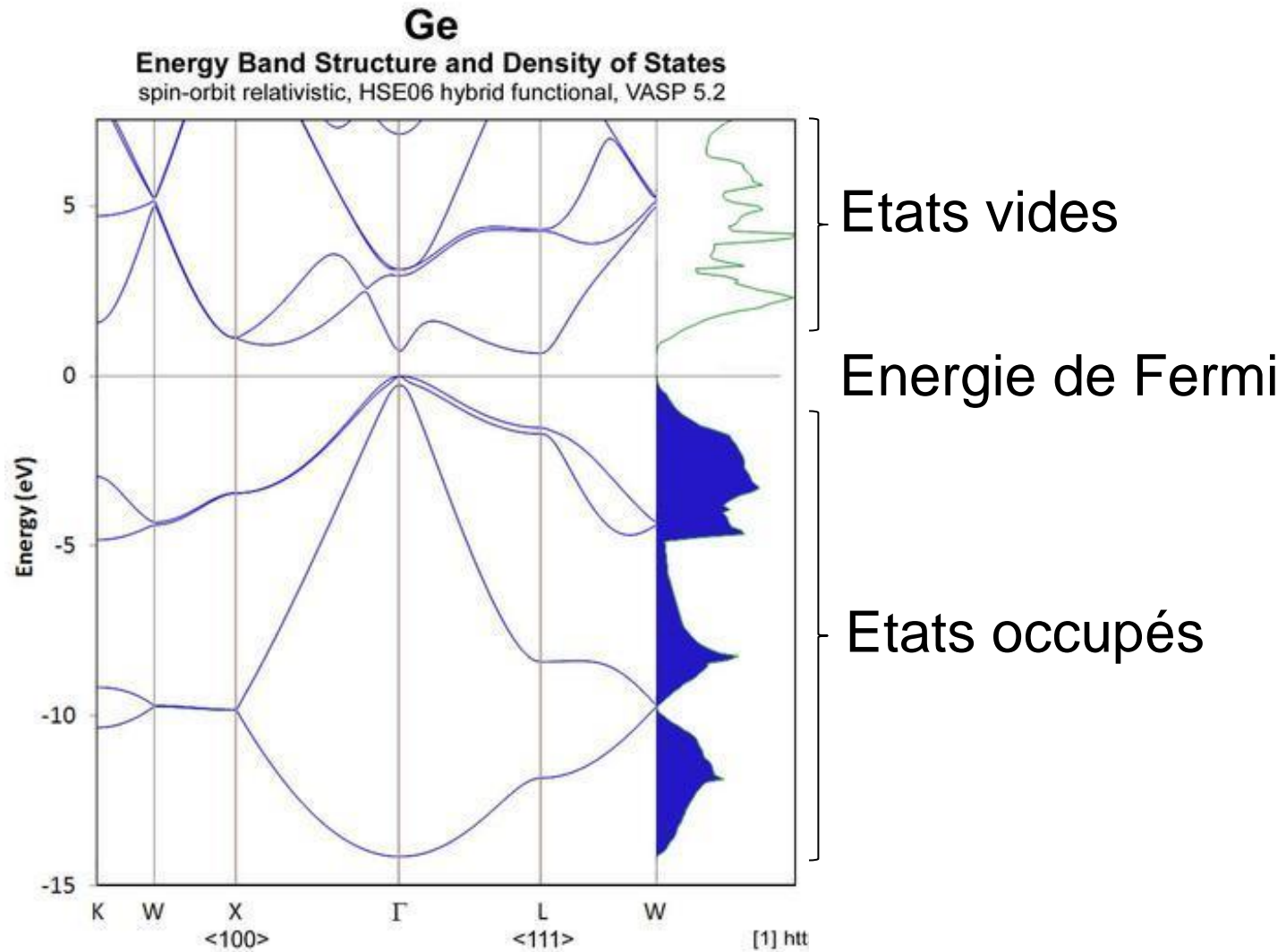
Structure de bandes ?

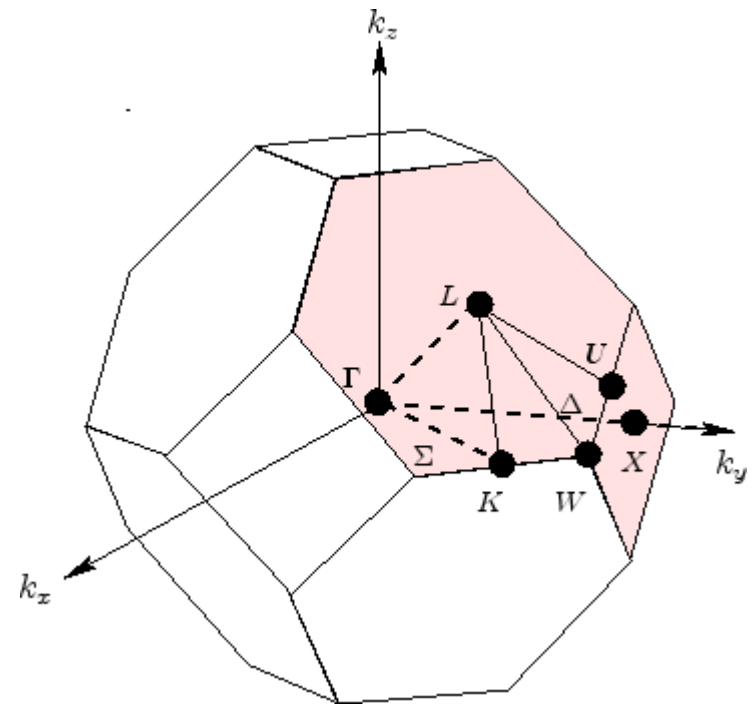
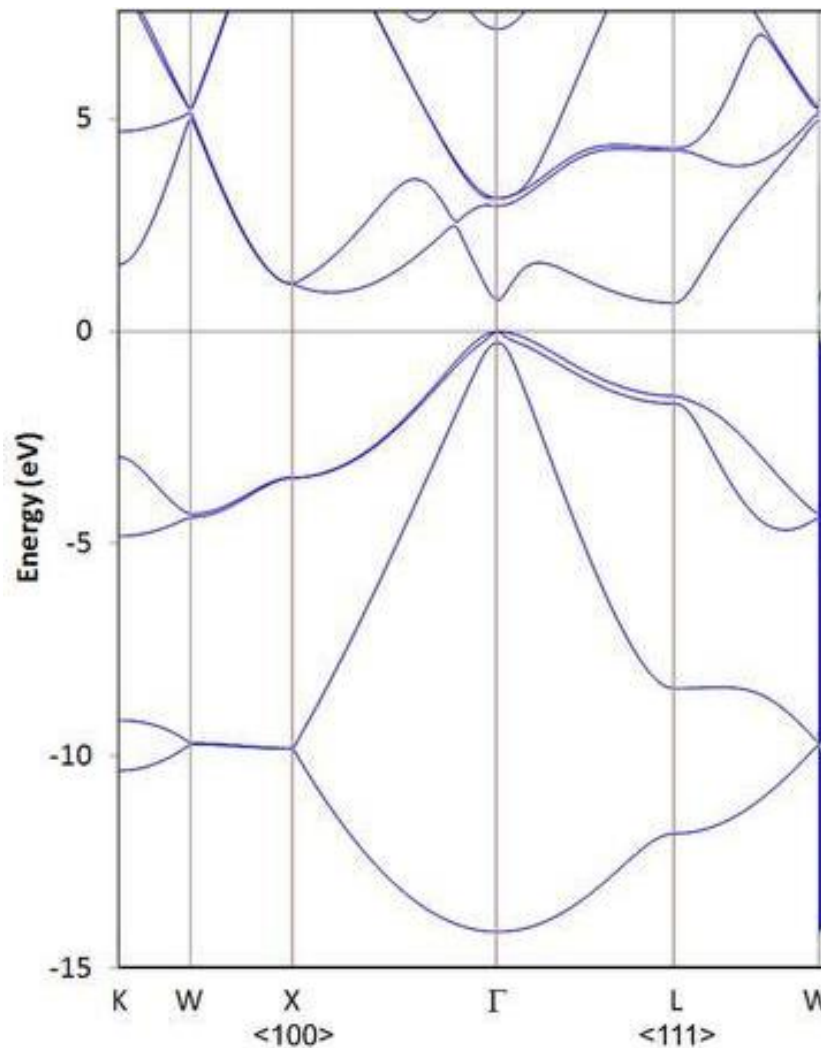
L'objectif de ce cours :
Interpréter ce type de graphe :



Description d'une structure de bande réelle







Direction dans l'espace des k

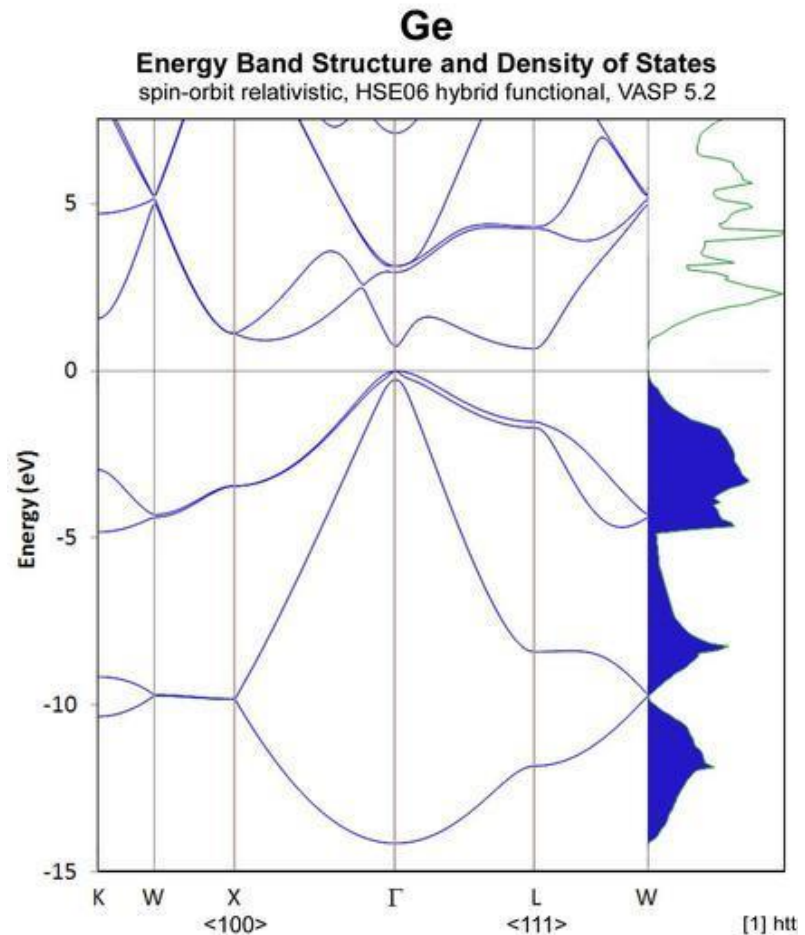
a. Faire coïncider les demi phrases pour décrire le graphe suivant

La partie de gauche correspond ...

La partie de droite correspond

L'énergie nulle correspond ...

L'axe des abscisses correspond ...



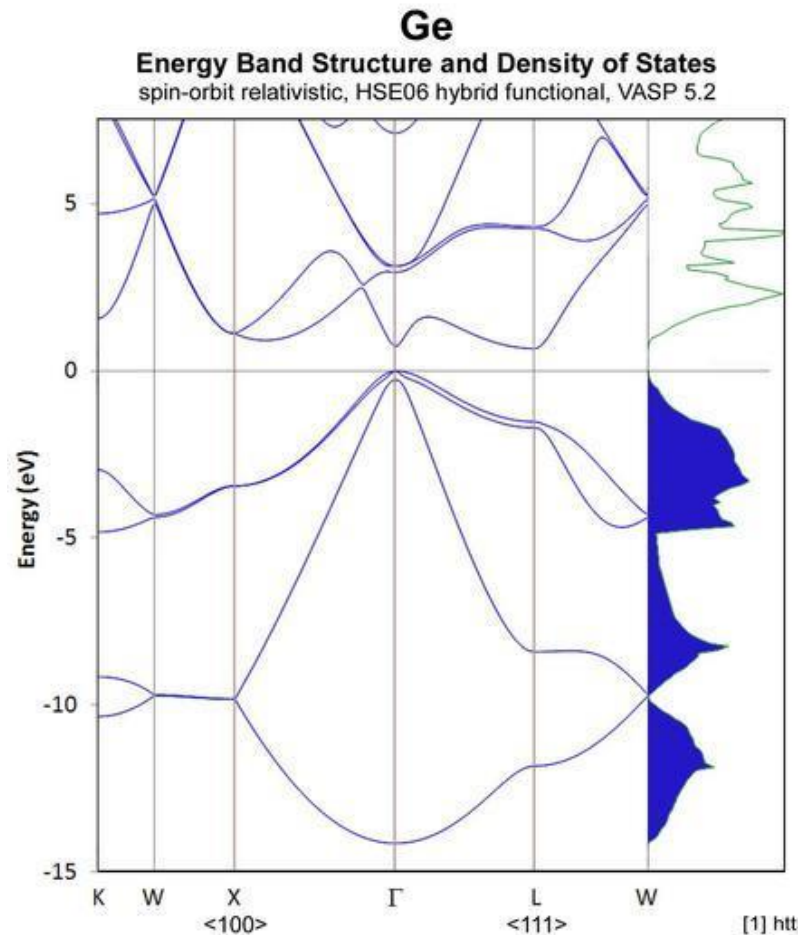
a. Faire coïncider les demi phrases pour décrire le graphe suivant

La partie de gauche correspond ... à la relation de dispersion

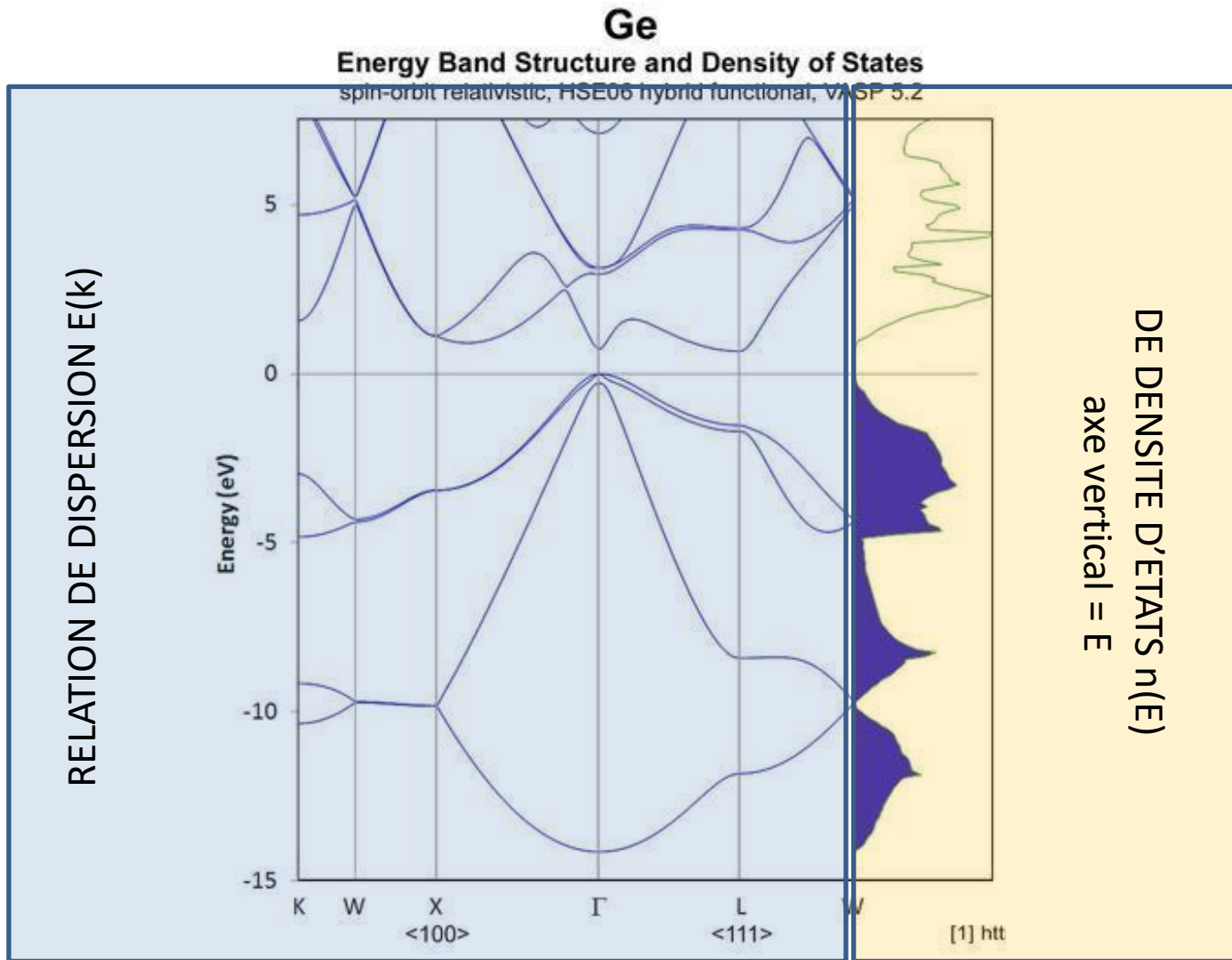
La partie de droite correspond ... à la densité d'états électronique

L'énergie nulle correspond ... à l'énergie de Fermi

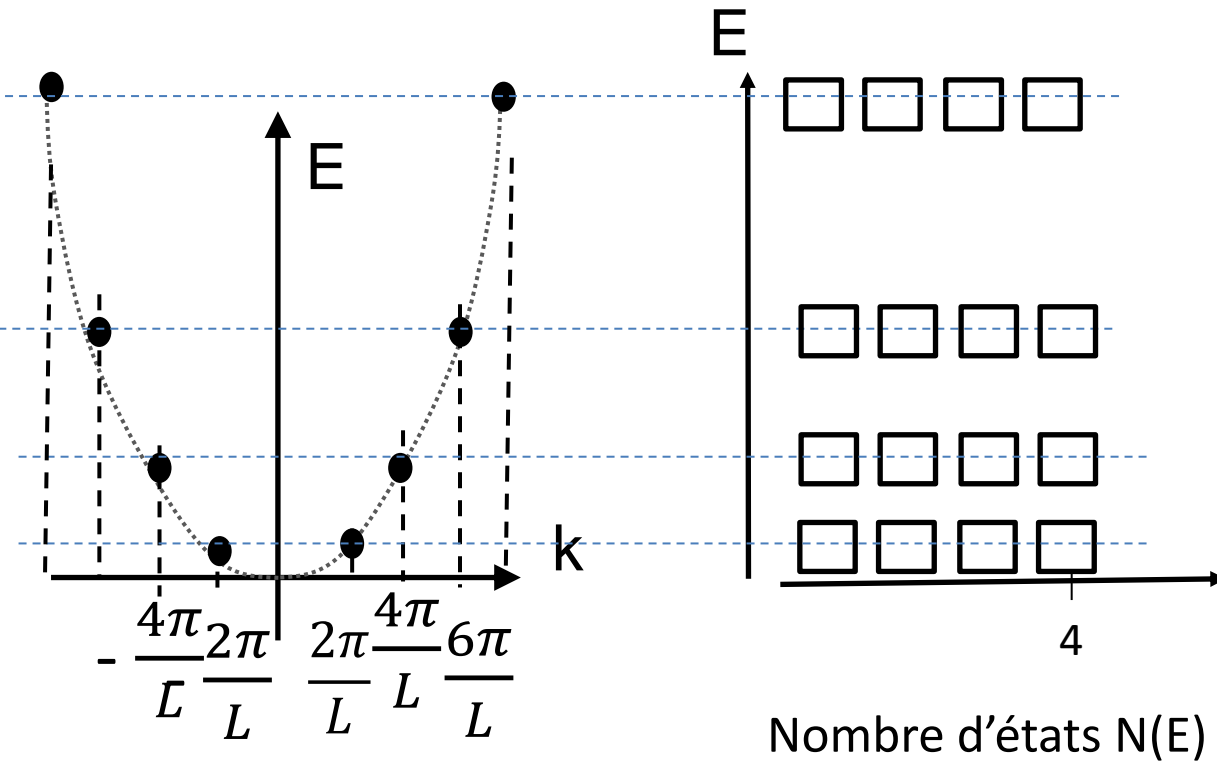
L'axe des abscisses correspond ... au moment cristallin k



Représentation $E(k)$ et densité d'états

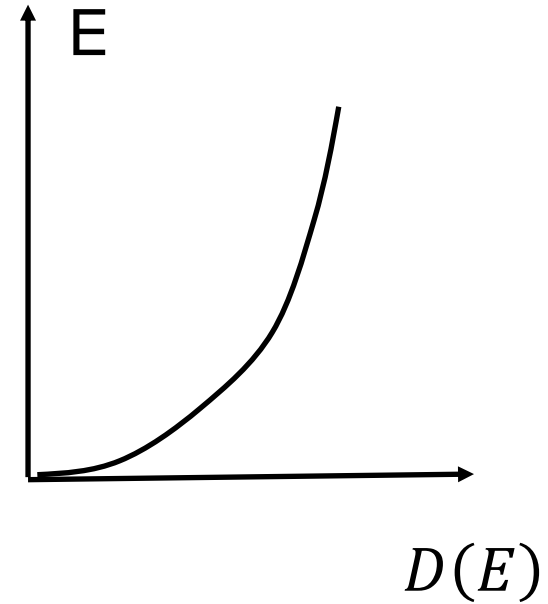
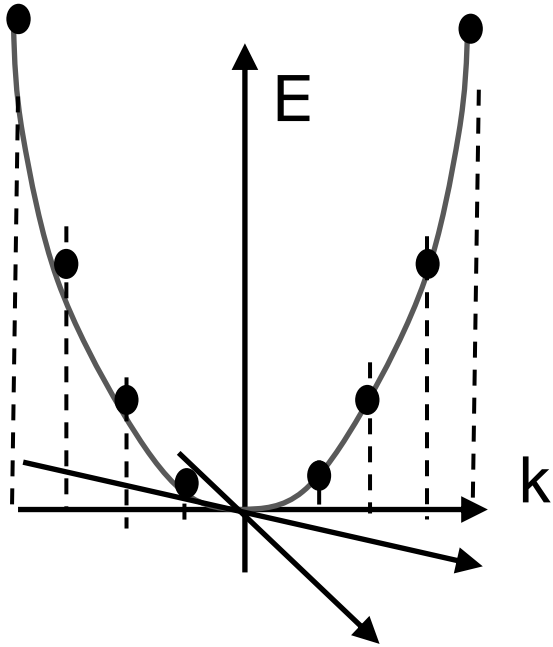


Cas le plus simple : chaine 1D et électrons libres



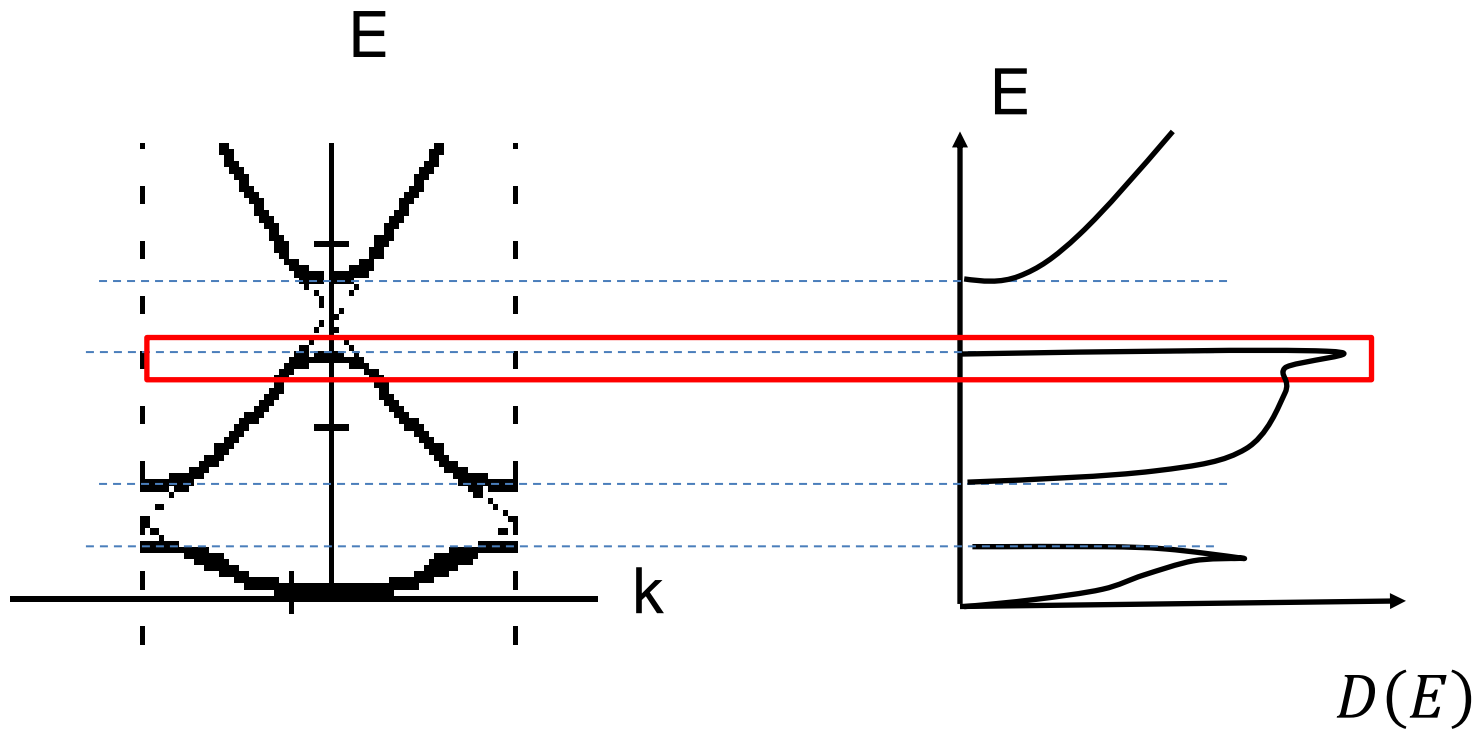
$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE}$$

Cas cube 3D / électrons libres

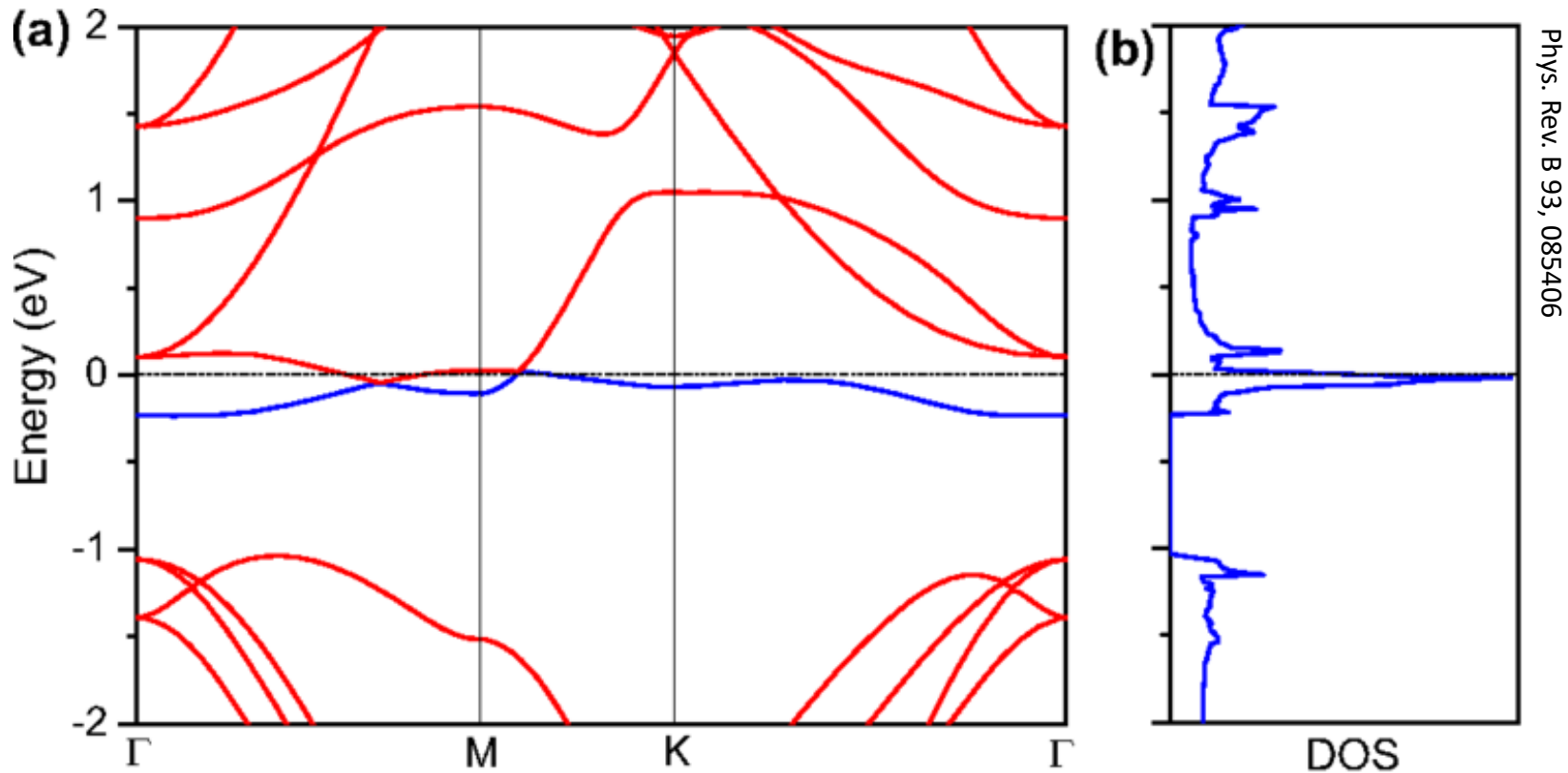


$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

Crystal en présence du potentiel cristallin

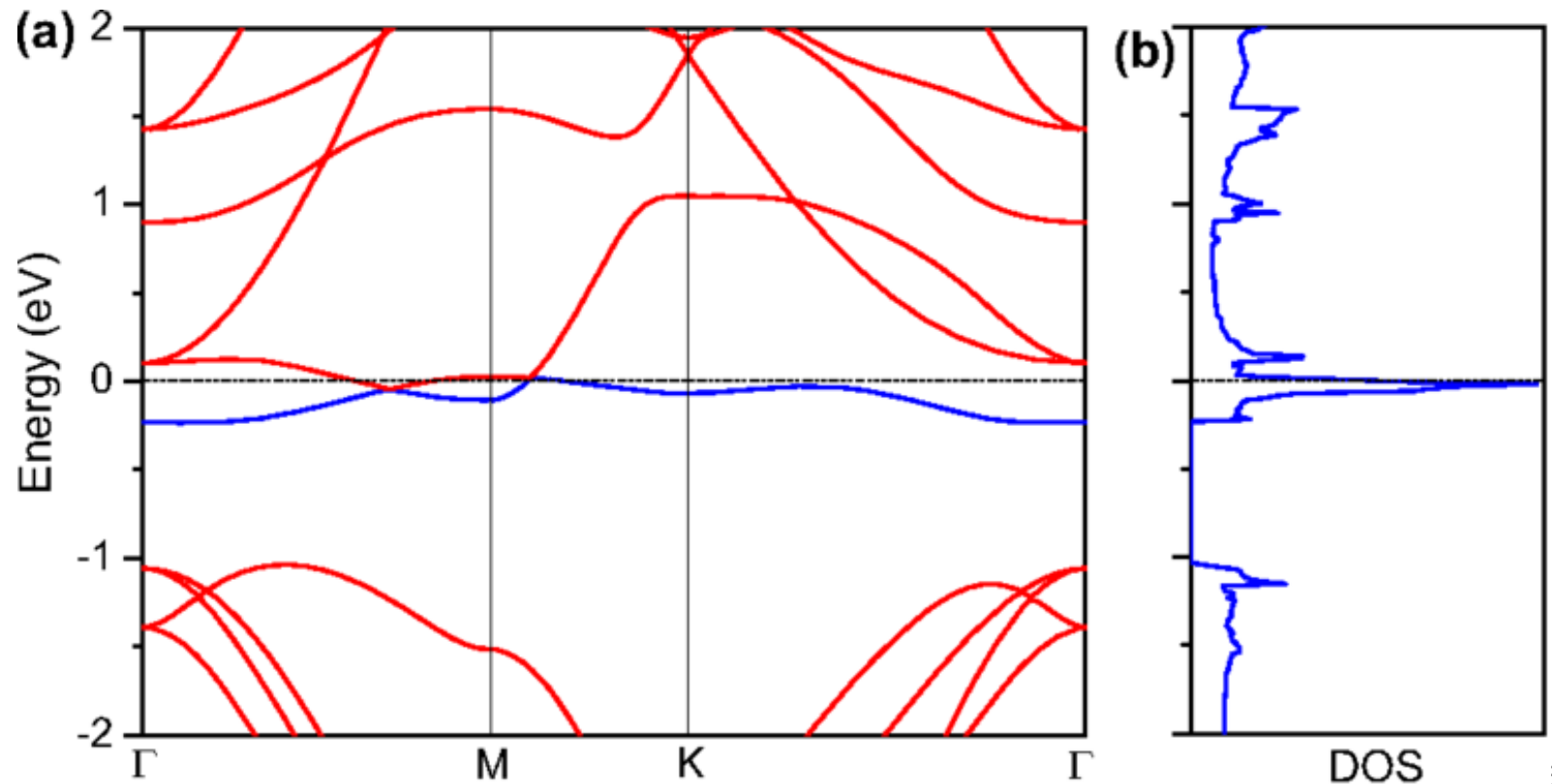


Exemple réel - Bore 2D magnétique



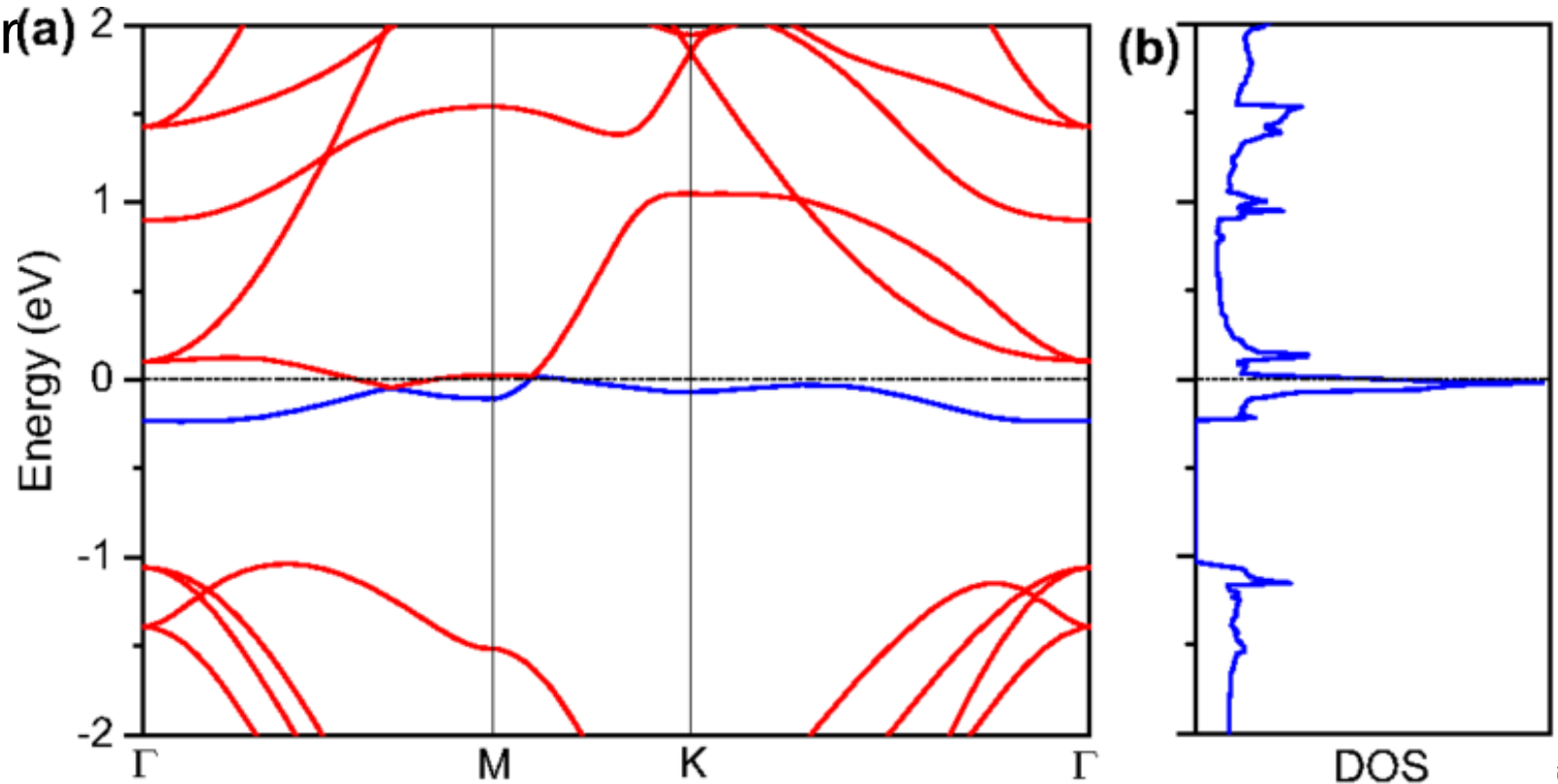
La bande plate en bleu induit une forte densité d'états sur une faible largeur en énergie \rightarrow apparition d'un pic dans la densité d'états à droite

b. Sur le graphe suivant, il y a un **pic/gap** entre -1 eV et -0.2 eV dans la structure de bande, c'est pourquoi la densité d'états électronique (DOS = Density Of States) est **nulle/maximale** sur cette gamme d'énergie. Le pic de la DOS à l'énergie de Fermi est lié à la présence d'une bande plate, en **bleu/rouge** sur le schéma.

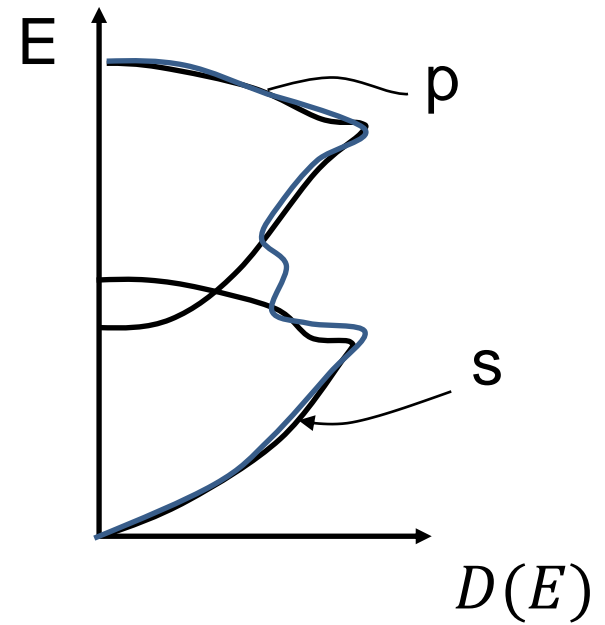
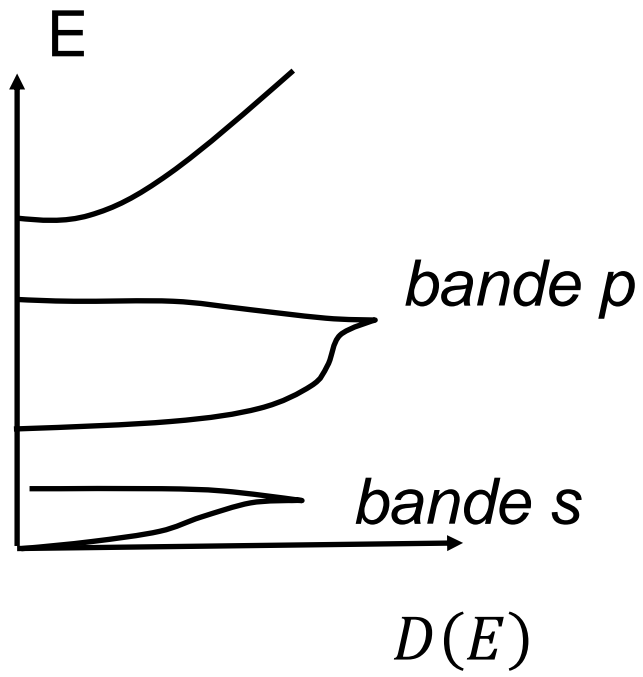


b. Réponses

Sur le graphe suivant, il y a un **gap** entre -1 eV et -0.2 eV dans la structure de bande, c'est pourquoi la densité d'états électronique (DOS = Density Of States) est **nulle** sur cette gamme d'énergie. Le pic de la DOS à l'énergie de Fermi est lié à la présence d'une bande plate, en **bleu** sur le schéma



Recouvrement de bandes



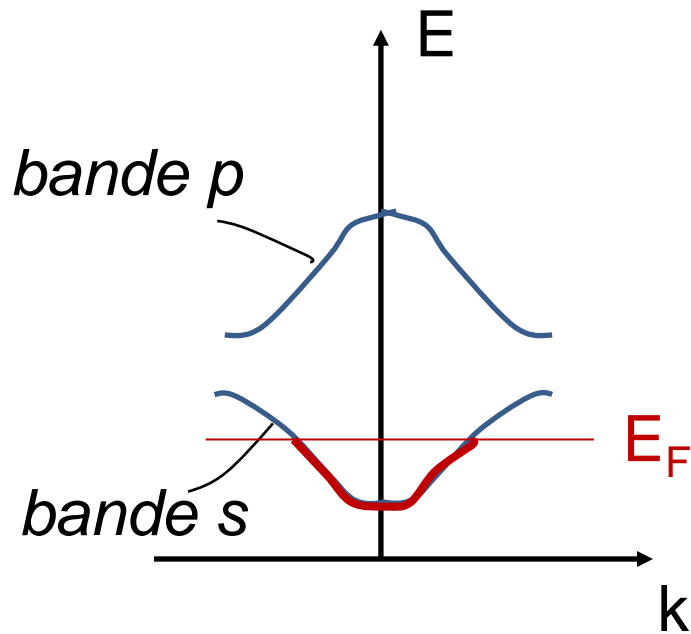
Exemple 1 : Métaux alcalins (Li, Na, K ...)

1 H																	2 He						
3 Li	4 Be																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg																	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo						
			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu						
			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr						

→ Chaque atome possède **1 électron s de valence**

→ **N électrons à placer** dans la structure de bande
(N = nombre d'atomes total)

Energie de Fermi des métaux alcalins ?

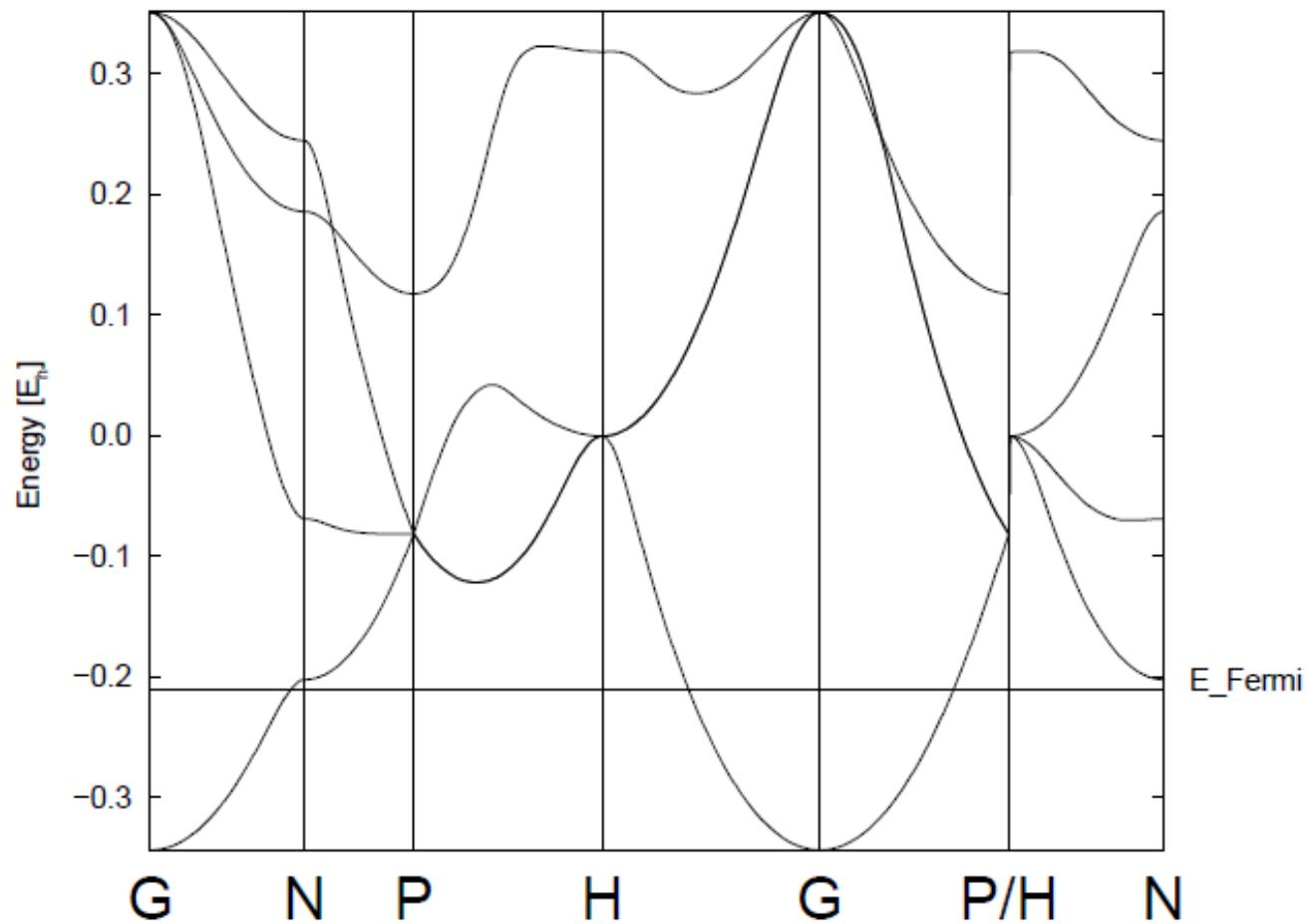


- N électrons
- $2N$ états disponibles par branche

→ Bande S à moitié pleine

→ Composés métalliques

Li: LDA



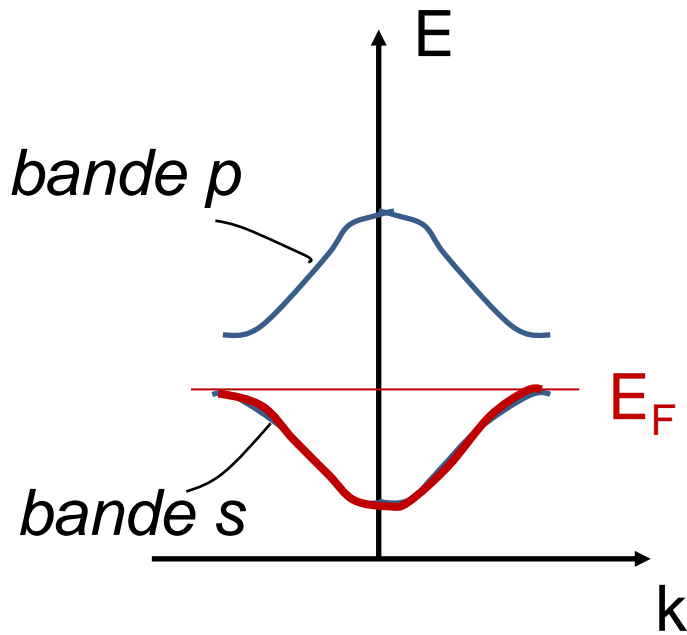
K. Doll, N. M. Harrison, et V. R. Saunders, « A density functional study of lithium bulk and surfaces », *Journal of Physics: Condensed Matter* 11, n° 26 (janvier 1999): 5007–5019, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/26/305>.

Exemple 2: métaux alcalinoterreux : Be, Mg, Ca ...

1 H																	2 He															
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne															
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar															
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr															
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe															
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn															
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo															
																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

→ Chaque atome possède **2 électrons s** de valence
→ **2N électrons à placer** dans la structure de bande

Energie de Fermi des métaux alcalinoterreux ?



- $2N$ électrons
- $2N$ états disponibles par branche

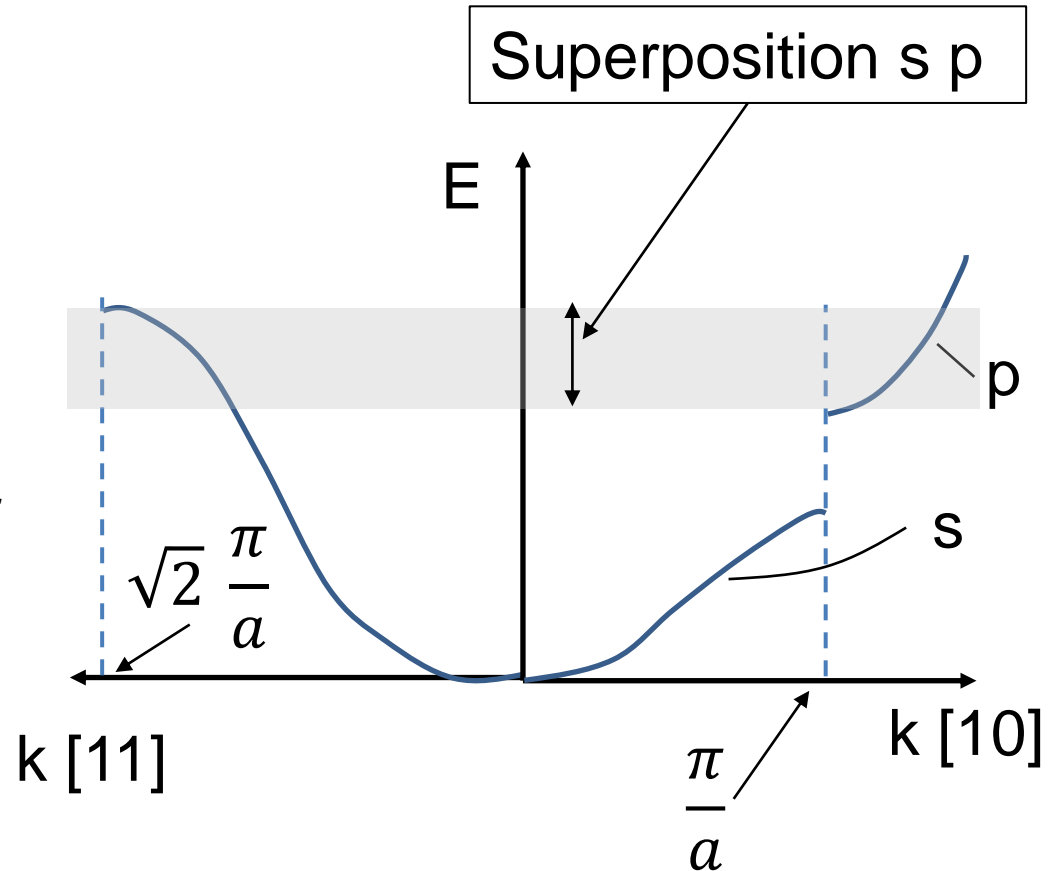
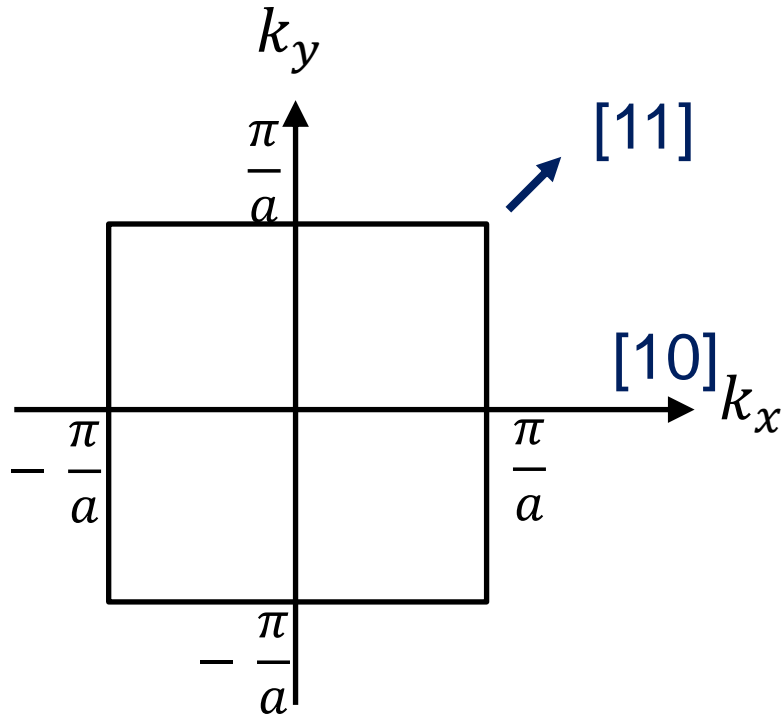
→ Bande S pleine

Pas de bande partiellement remplie → Isolant ?

Non, toujours métallique !

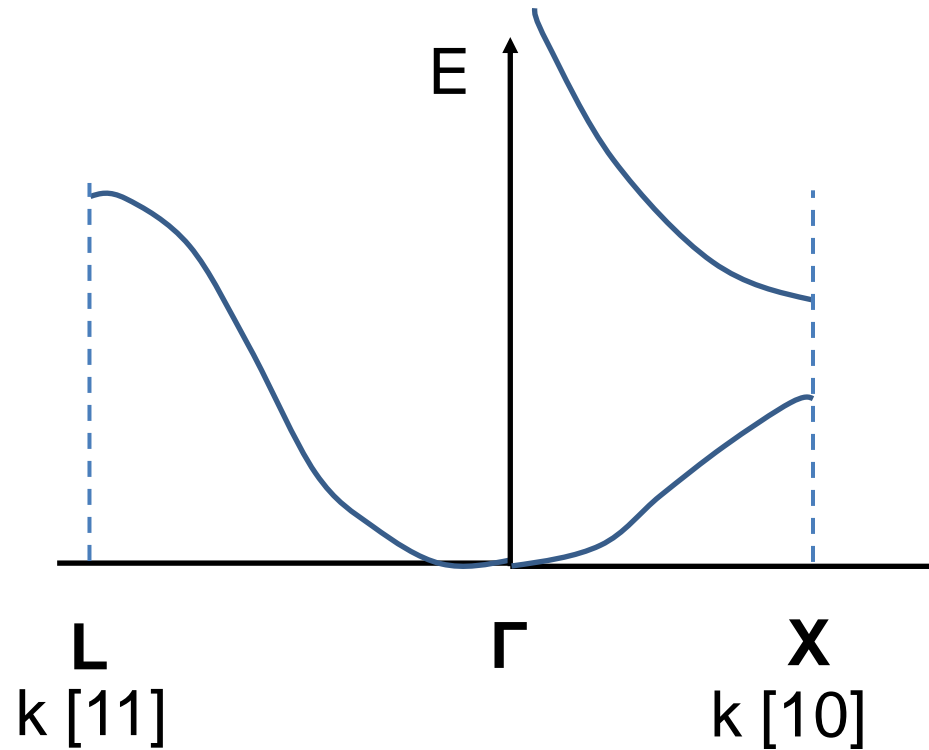
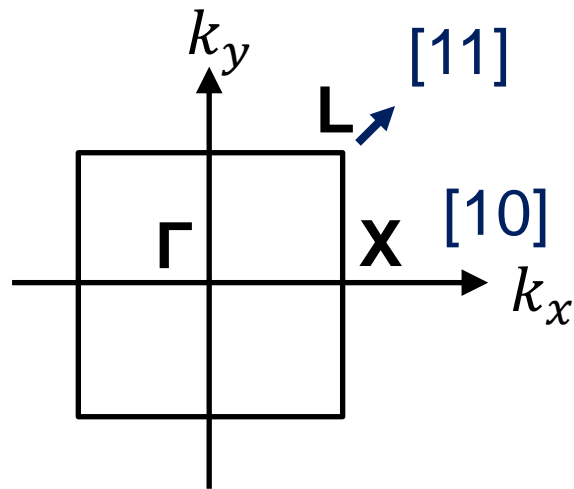
Superposition des bandes S et P en 3D

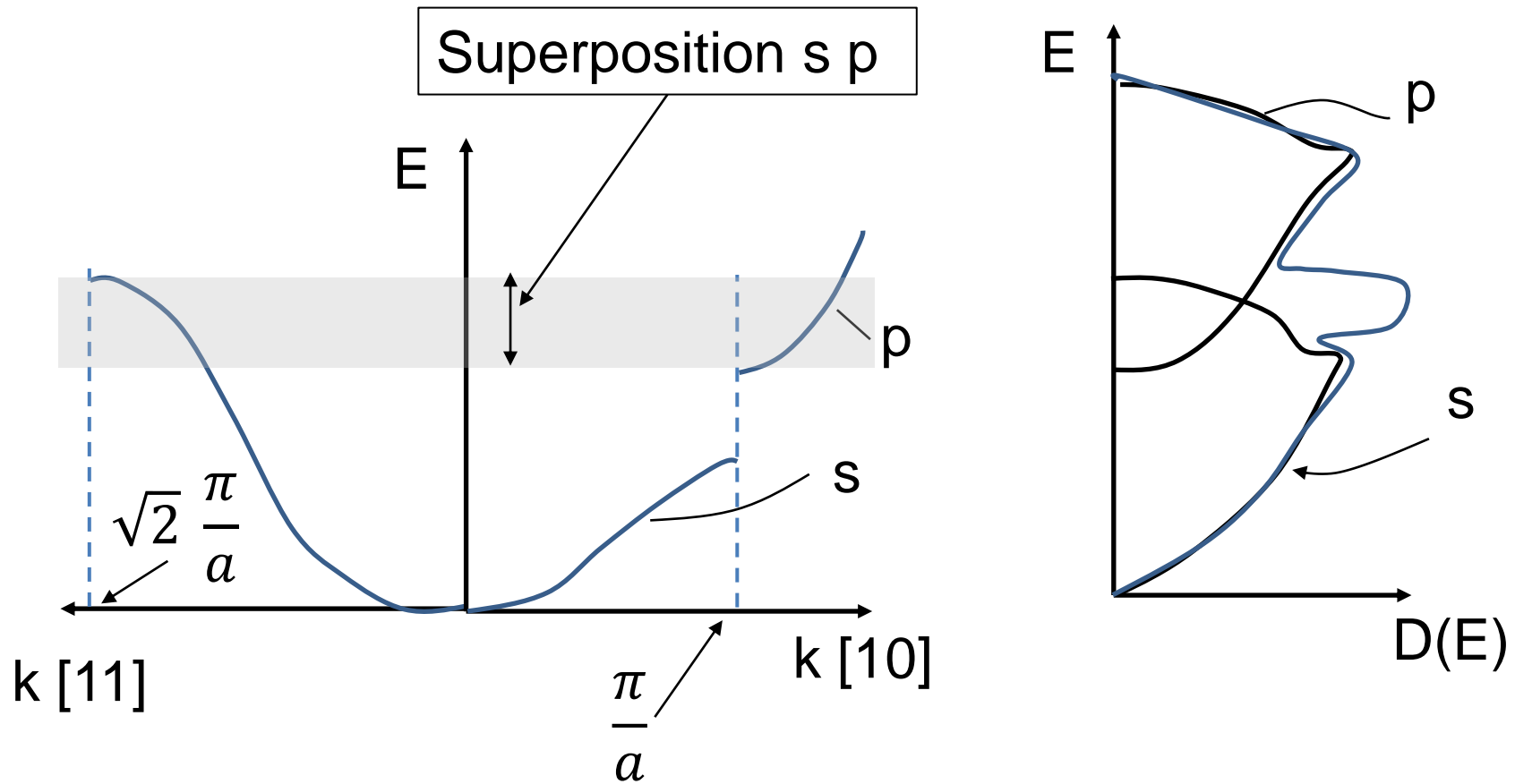
Réseau carré 2D



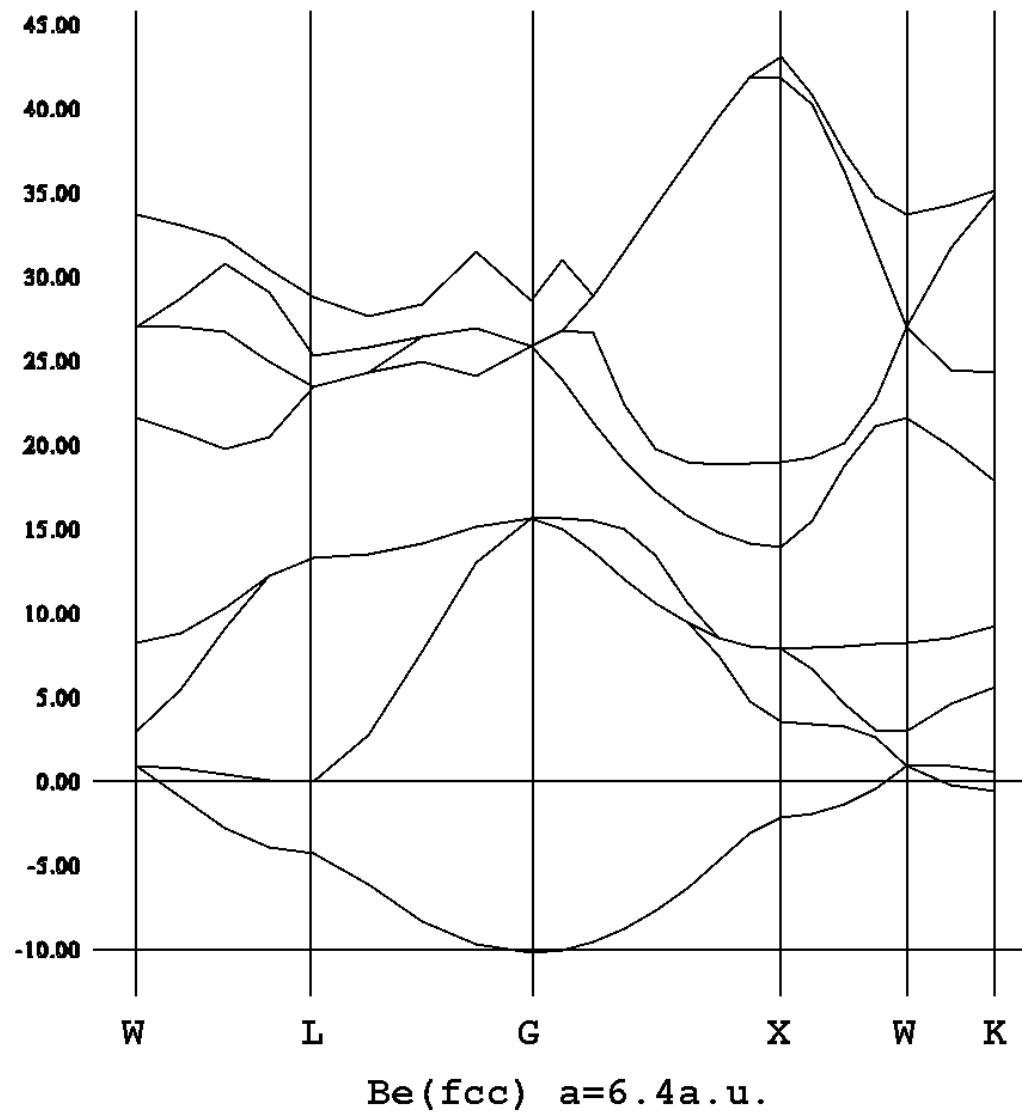
Remarque : par symétrie, même $E(k)$ selon k_x et k_y

Représentation des structures de bandes en 3D





Dans le cas 2D ou 3D, on peut avoir un recouvrement des bandes entre différentes directions cristallines



<http://www.bandstructure.jp/Table/simptab.html>

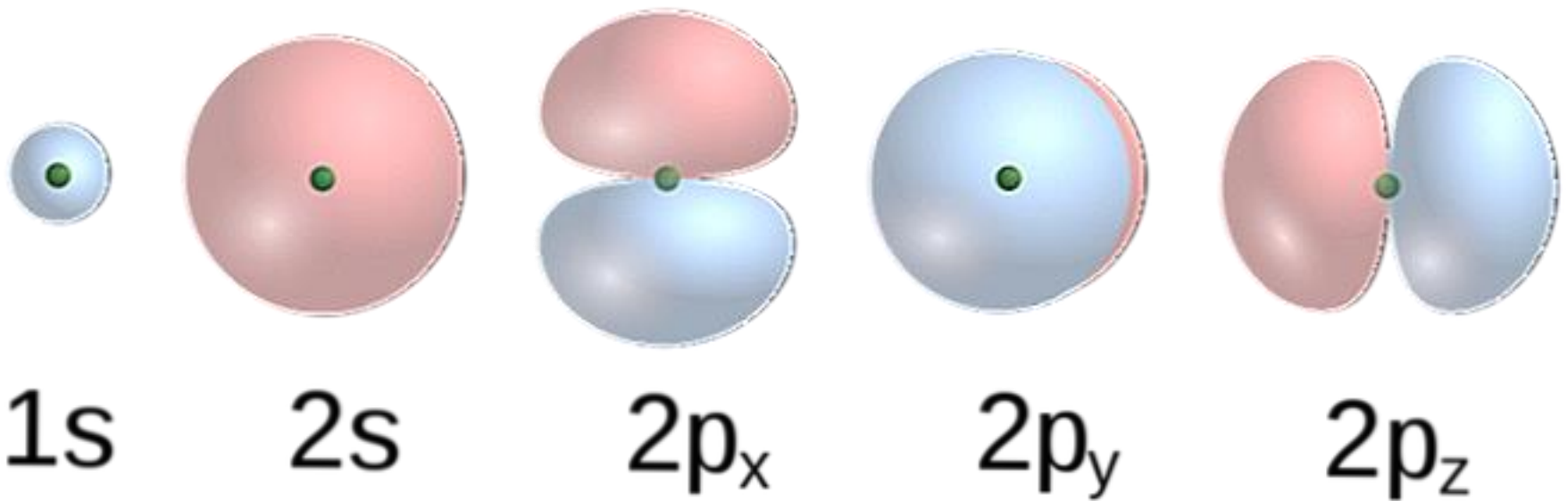
c. Le Béryllium est dans la 2^e colonne du tableau périodique, il a donc 2 électrons de valence. Soit N le nombre d'atomes d'un solide donné. Le nombre d'électrons mis en commun dans le solide est donc **$1N/2N/3N/4N$** . Chaque bande peut contenir **$1N/2N/3N/4N$** électrons, donc il y a **$1/2/3/4$** bande(s) remplie(s) et aucune bande partiellement remplie. Dans cette approche simplifiée il n'y a pas de bande partiellement remplie donc le Béryllium devrait être un **isolant/métal**. En réalité c'est un **isolant/métal** car il y a **un recouvrement/une séparation** des bandes et l'énergie de Fermi est au milieu d'une bande **permise/interdite**.

c. Réponse

Le Béryllium est dans la 2^e colonne du tableau périodique, il a donc 2 électrons de valence. Soit N le nombre d'atomes d'un solide donné. Le nombre d'électrons mis en commun dans le solide est donc **$2N$** . Chaque bande peut contenir **$2N$** électrons, donc il y a **1** bande(s) remplie(s) et aucune bande partiellement remplie. Dans cette approche simplifiée il n'y a pas de bande partiellement remplie donc le Béryllium devrait être un **isolant**. En réalité c'est un **métal** car il y a un **recouvrement** des bandes et l'énergie de Fermi est au milieu d'une bande **permise**.

Combinaison linéaire d'orbitale atomique

le cas des métaux de transition



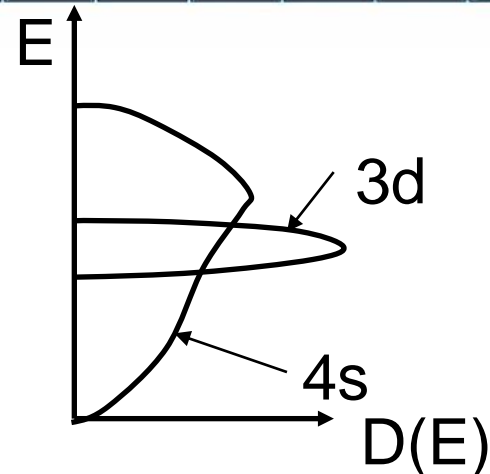
Combinaison linéaire d'orbitale atomique

le cas des métaux de transition

le cas des métaux de transition

1 H																	2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo	
		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Métaux de transition :
→ superposition bande s et d

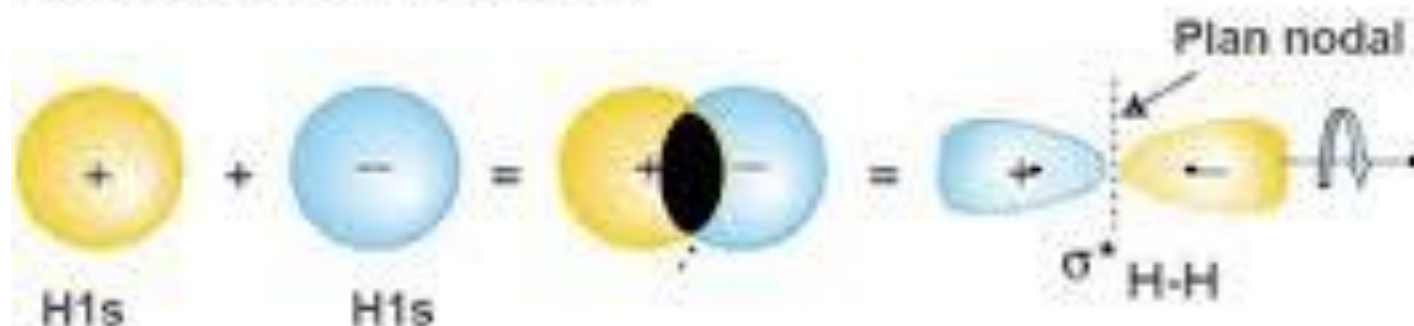


Combinaison liante



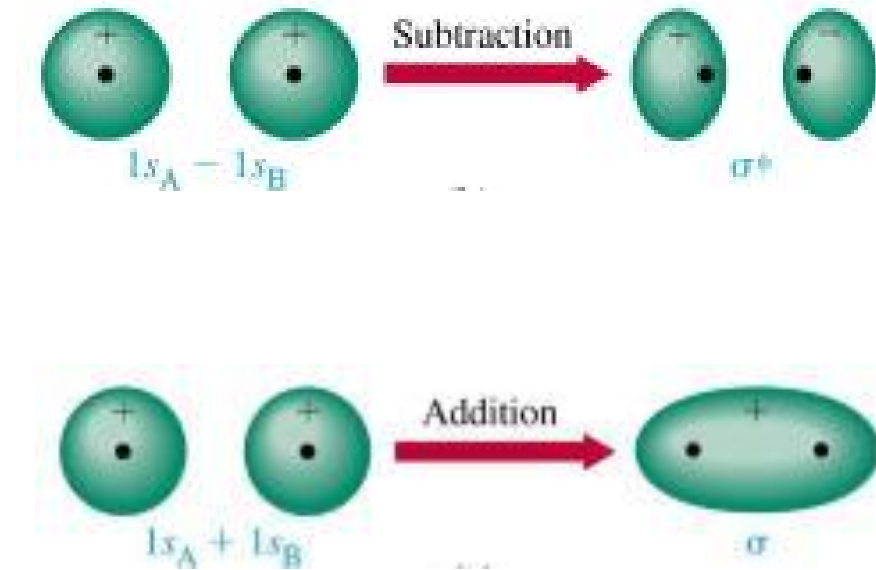
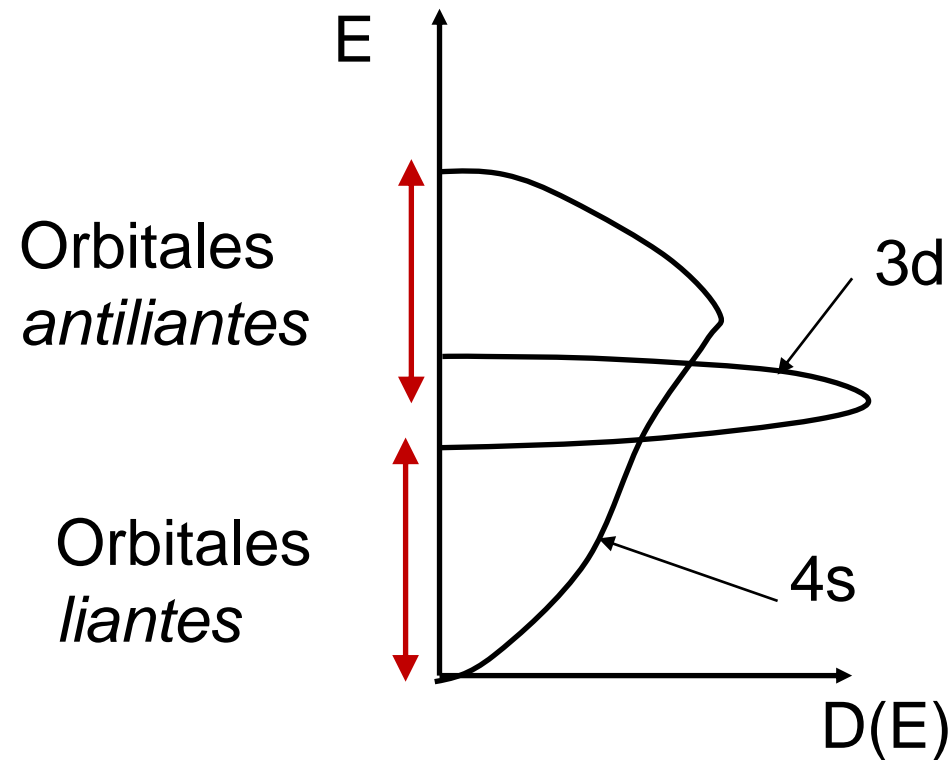
énergie OM plus basse que les OA

Combinaison Antiliante



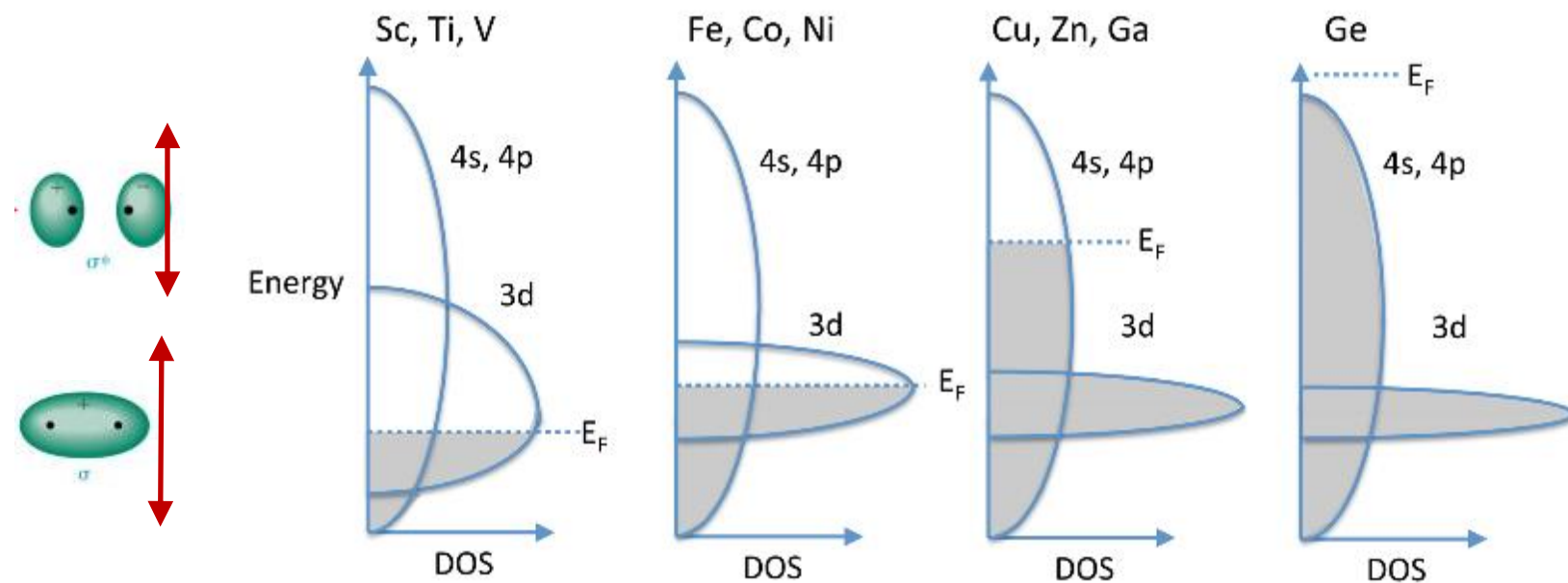
énergie OM plus haute que les OA

combinaison d'orbitales atomiques

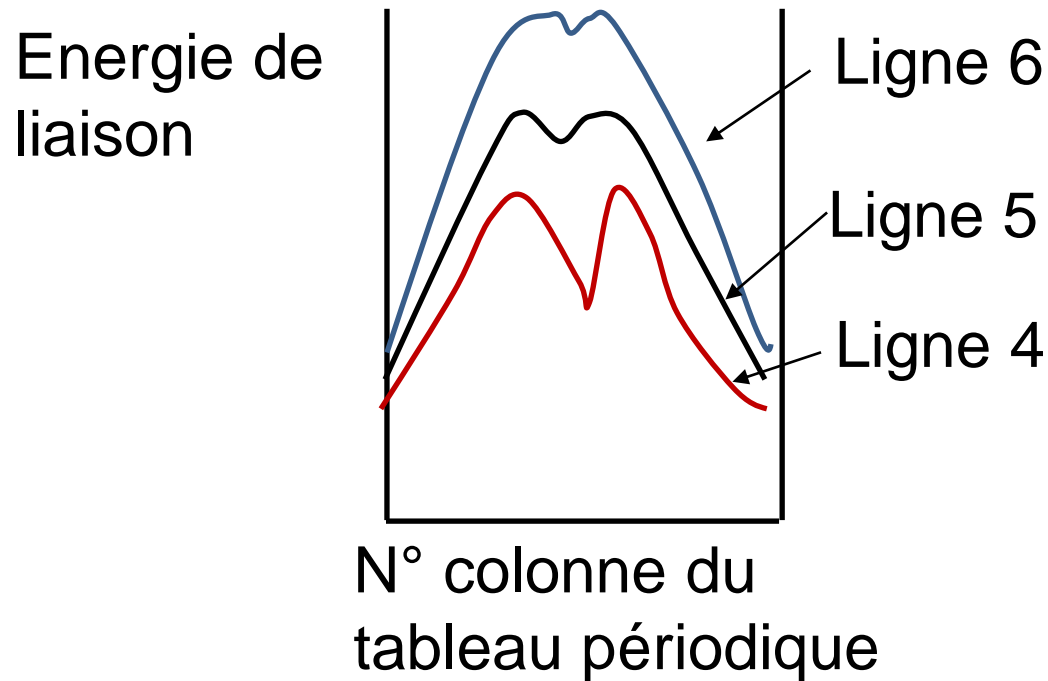


Les orbitales moléculaires les plus stables, les orbitales liantes, ont une énergie plus basse

	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge
	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn
	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb
	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114



Stabilité des composés



- La stabilité augmente vers le milieu de tableau
- Et le pic vers le bas ? Effets magnétiques

d. Les combinaison d'orbitales appelées orbitales liantes sont **plus/moins** stables que les orbitales dites anti-liantes. Elles **diminuent/améliorent** la cohésion d'un cristal. Elles correspondent à une probabilité de présence électronique **nulle/maximale** entre les atomes.



d. Les combinaison d'orbitales appelées orbitales liantes sont **plus** stables que les orbitales dites anti-liantes. Elles **améliorent** la cohésion d'un cristal. Elles correspondent à une probabilité de présence électronique **maximale** entre les atomes.

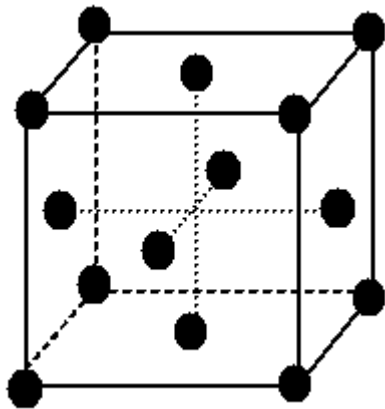


Structure de bandes du groupe 14 (groupe IV)

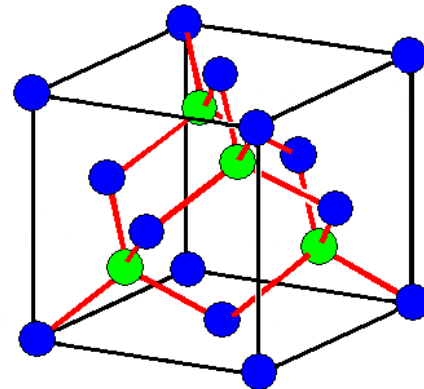
carbone, silicium, germanium, ...

1 H																	2 He															
3 Li	4 Be													5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne													
11 Na	12 Mg													13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar													
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr															
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe															
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn															
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo															
																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Structure cristalline



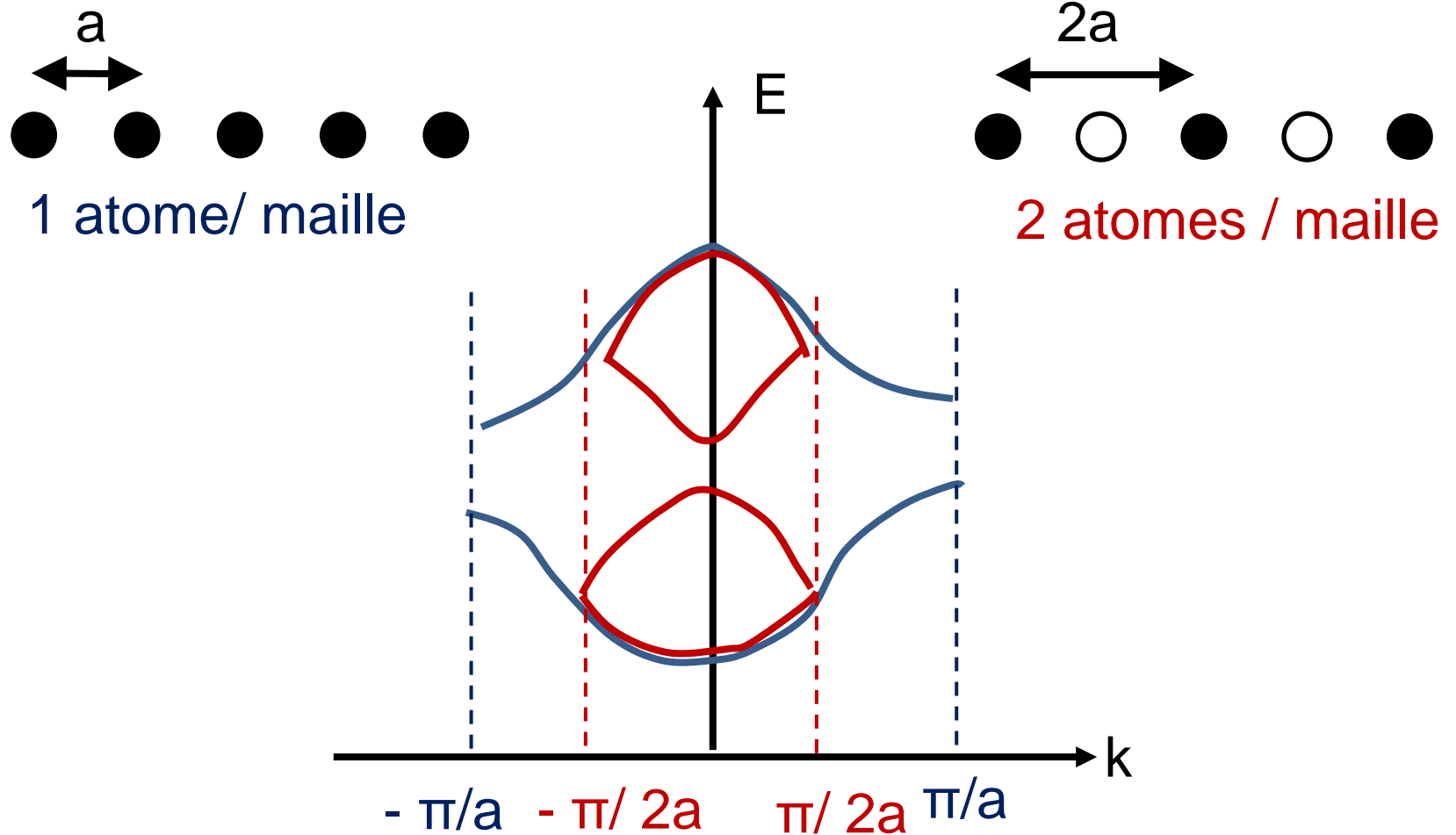
x 2

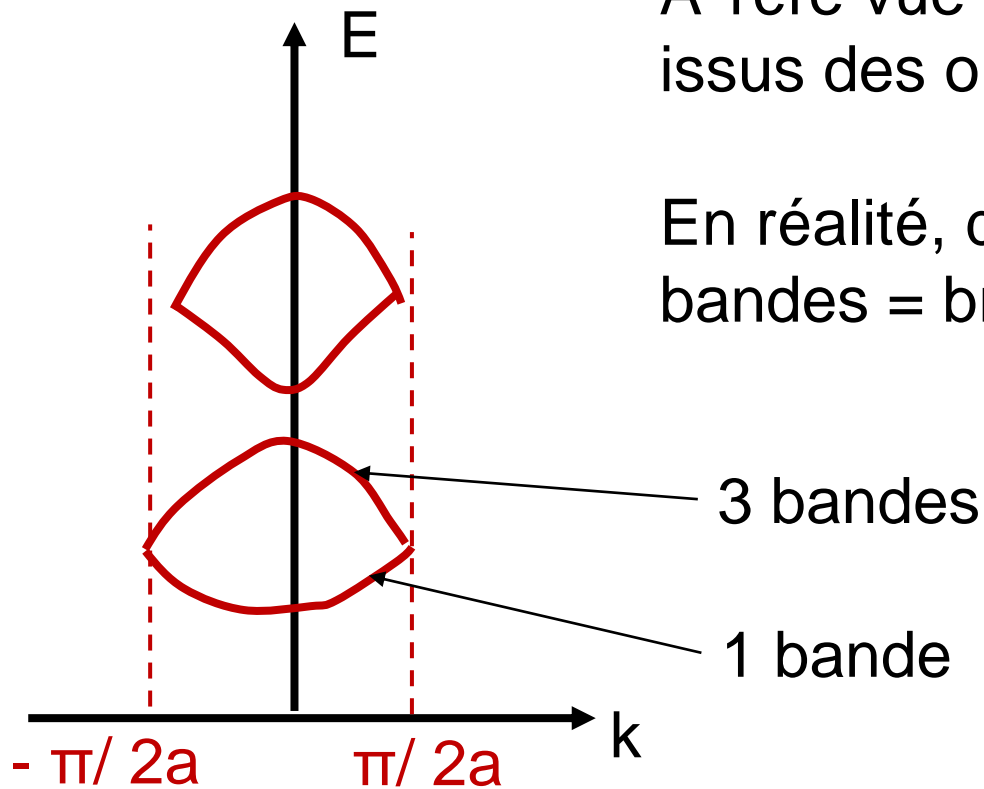


Structure cubique diamant : 2 sous réseaux CFC

→ 2 atomes par maille élémentaire

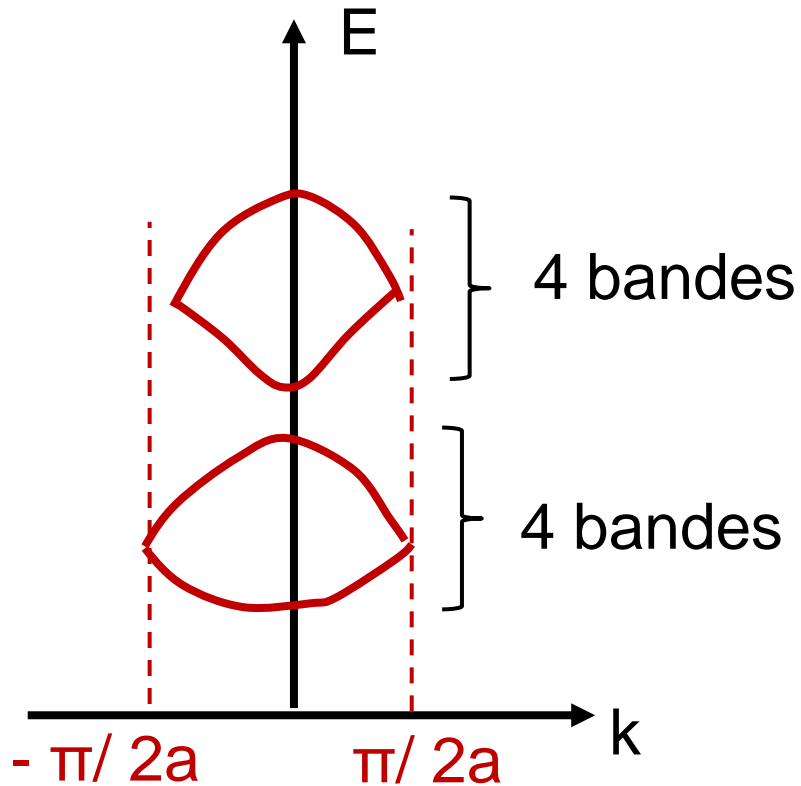
2 atomes par maille élémentaire





A 1ère vue : 4 bandes sur le schéma
issus des orbitales s et p

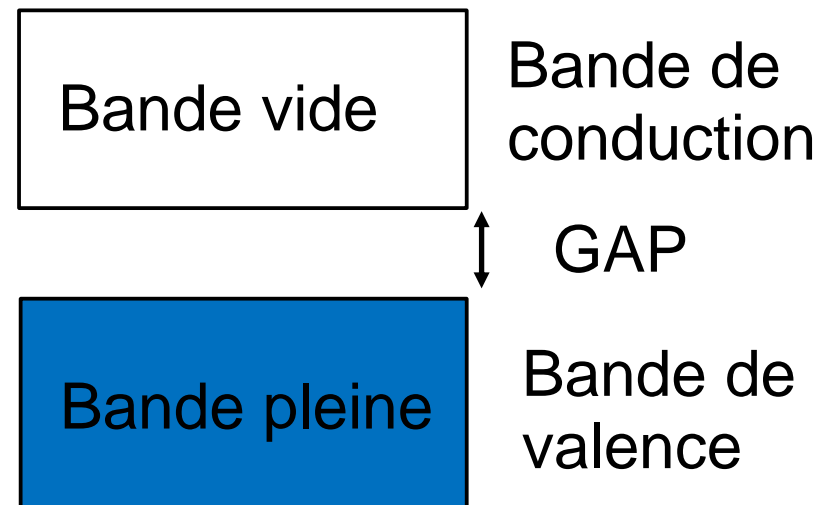
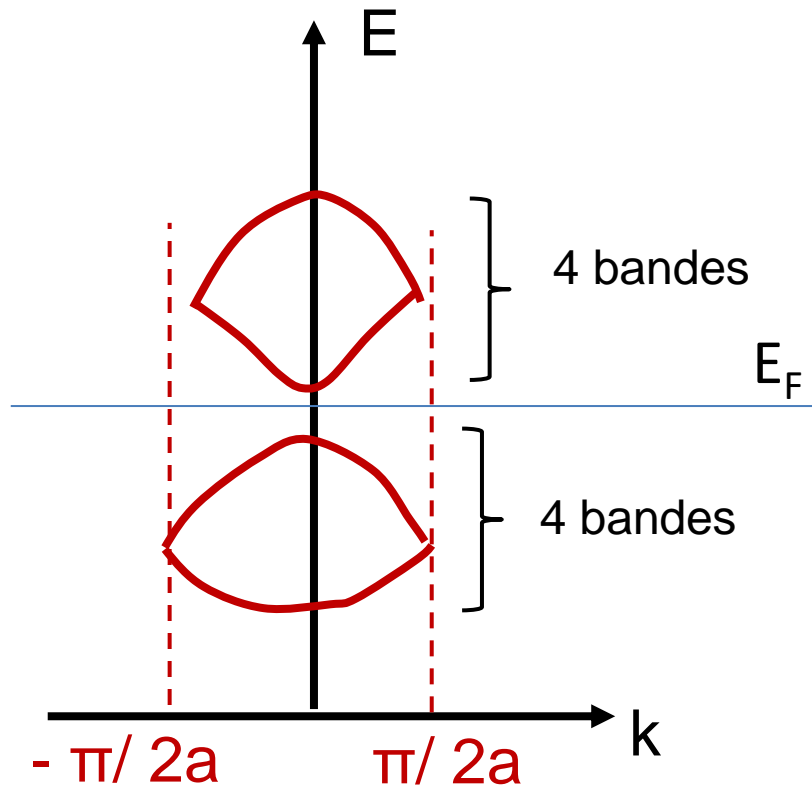
En réalité, dégénérescence de certaines
bandes = branches confondues



Remplissage électronique ?
 $2N$ états / bande

2 atomes / maille
4 électrons / atome
 $8N$ électrons

\rightarrow 4 bandes pleines



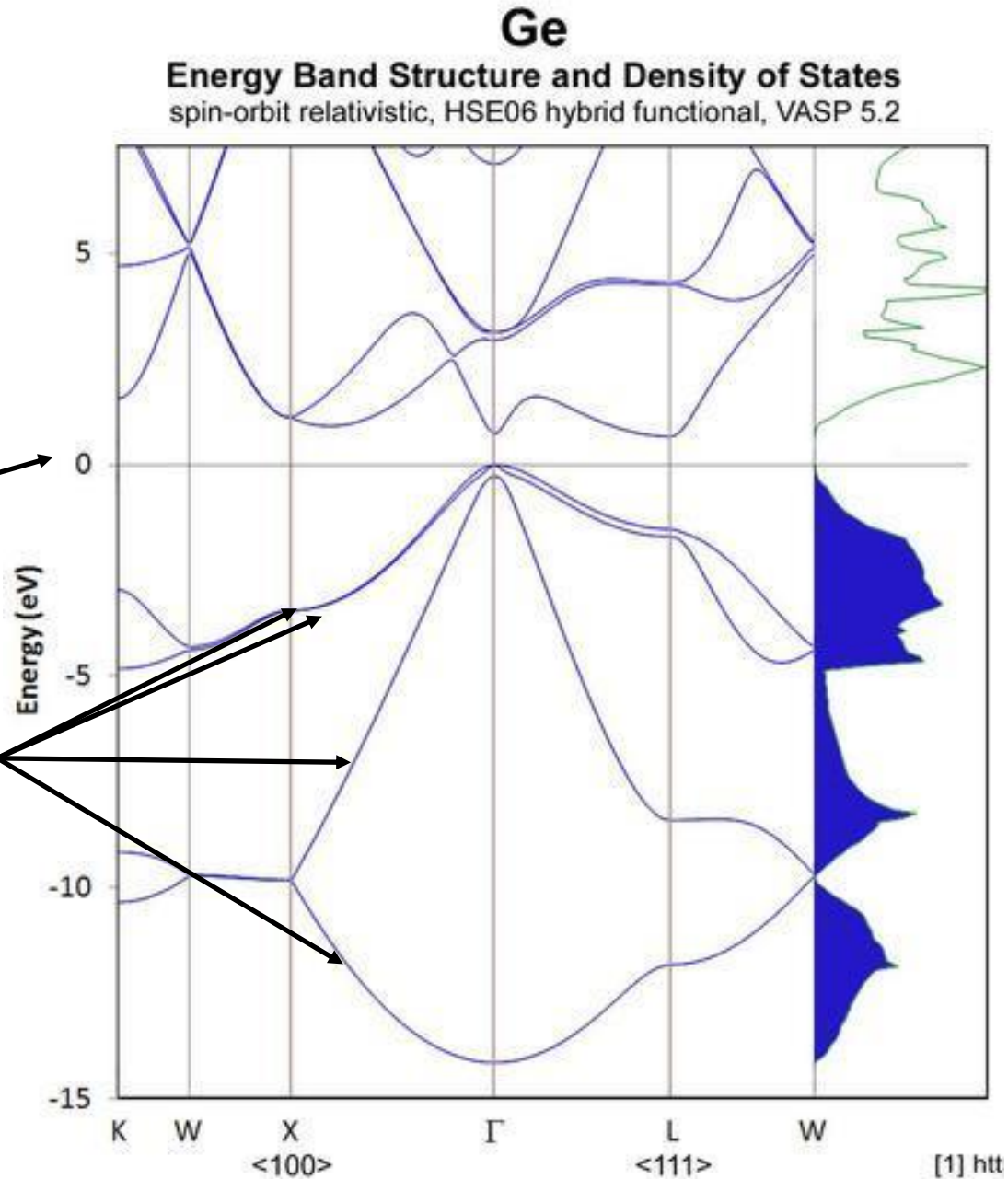
Représentation simplifiée

Germanium

Bandes de conduction

Energie de Fermi à 0

4 bandes de valence



1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Récapitulatif. Structure de bandes de composés élémentaires

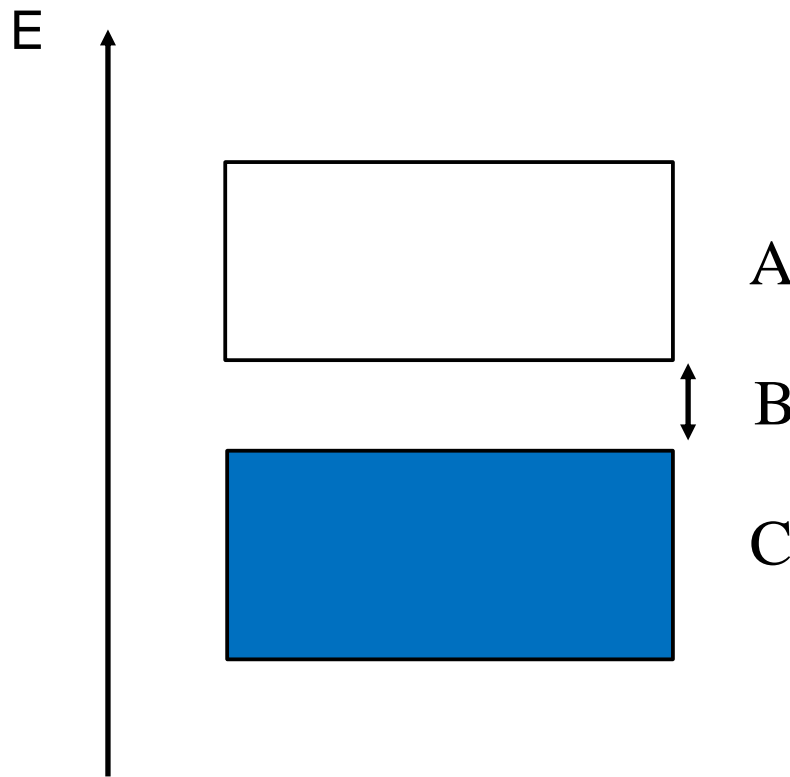
Alcalins : bande s à demi remplie → métaux

Alcalino terreux → superposition bande s et p → métaux

Métaux de transition → superposition bande s et p → métaux

« Groupe IV » (C, Si, Ge) → 2 atomes/ maille → semiconducteurs

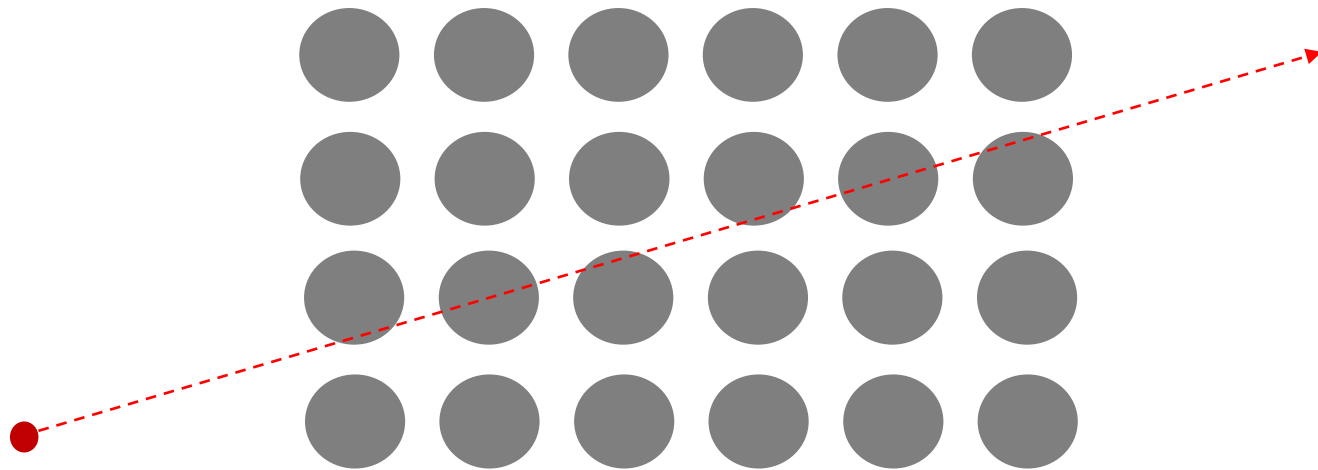
e. Voici le schéma simplifié de la structure de bande des semiconducteurs. Comment s'appellent les trois gammes d'énergie A, B et C ?



e. Réponse

- A. « bande de conduction »
- B. « bande interdite » ou «gap»
- C. « bande de valence »

Notion de masse effective



Un électron est freiné ou accéléré par ses interactions dans le solide

Approche semiclassique de la structure de bande

$F = m^* a$ avec m^* la masse effective

$$E = \hbar\omega = h\nu$$

$$a = \frac{dv_g}{dt} \quad \text{vitesse de groupe } v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

$$a = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} F$$

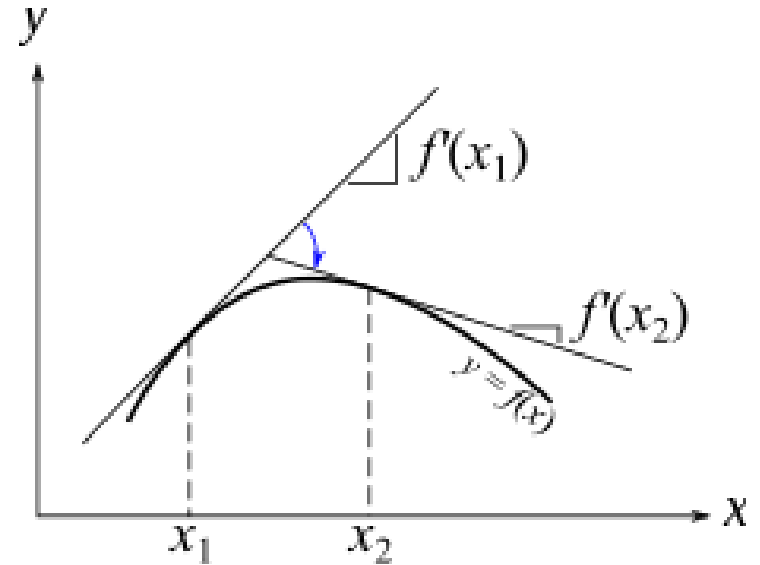
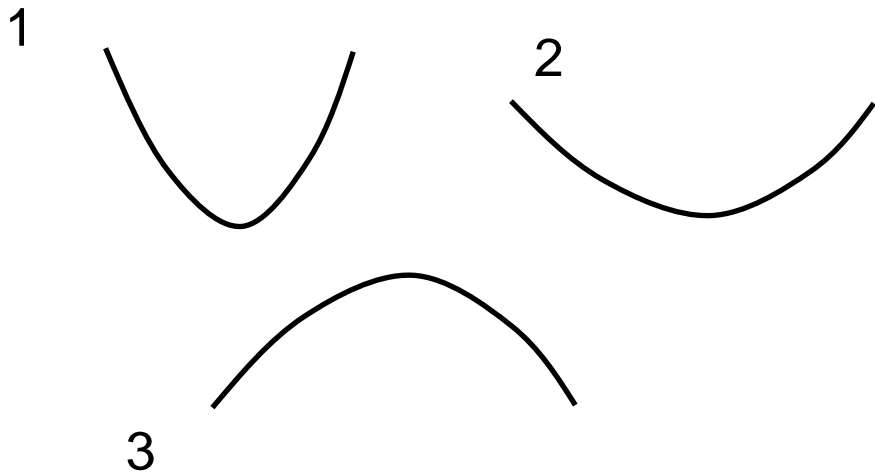
$$\text{avec } F \equiv \hbar \frac{dk}{dt}$$

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$$

Pente de $E(k)$ \rightarrow vitesse

Courbure de $E(k)$ \rightarrow masse

Rappel : dérivée seconde et courbure



Courbure 1 > Courbure 2
Courbure 3 < 0

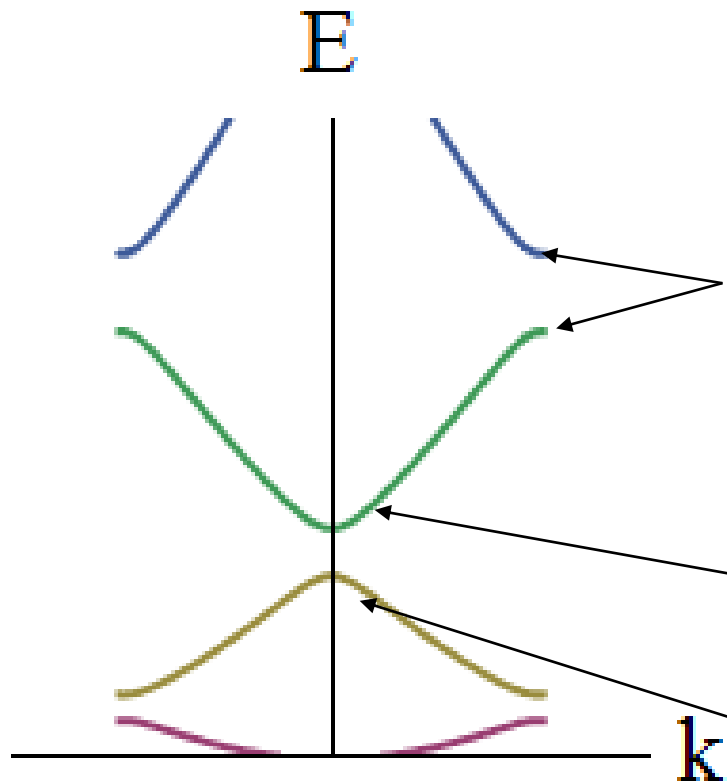
$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$$

*masse effective proportionnelle
à l'inverse de la courbure*

Pente de $E(k) \rightarrow$ vitesse
Courbure de $E(k) \rightarrow$ masse

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$$



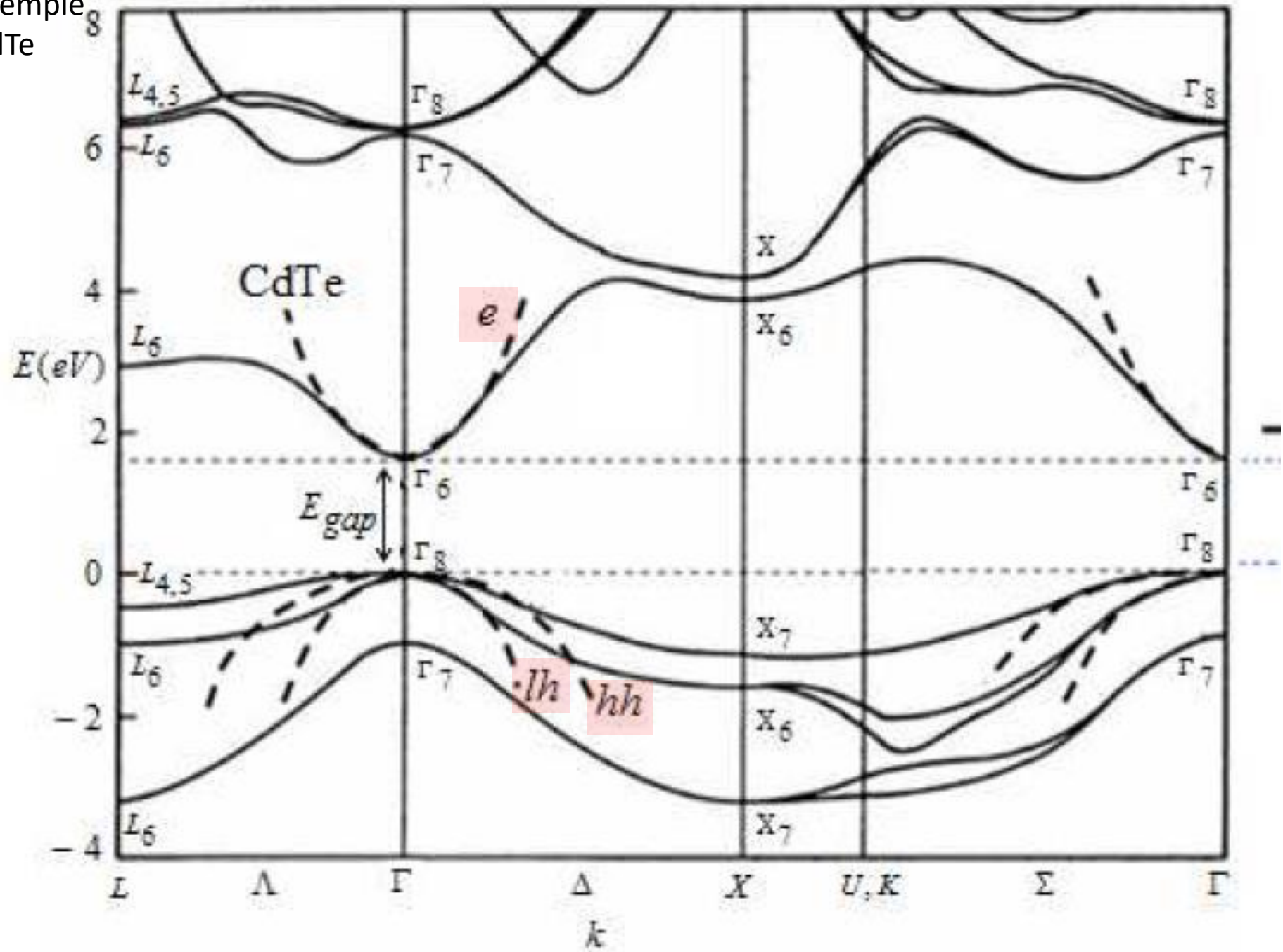
Exemple

Pente $dE/dk=0$ à $k = \pi/a$
 $\rightarrow v = 0 \rightarrow$ onde stationnaires

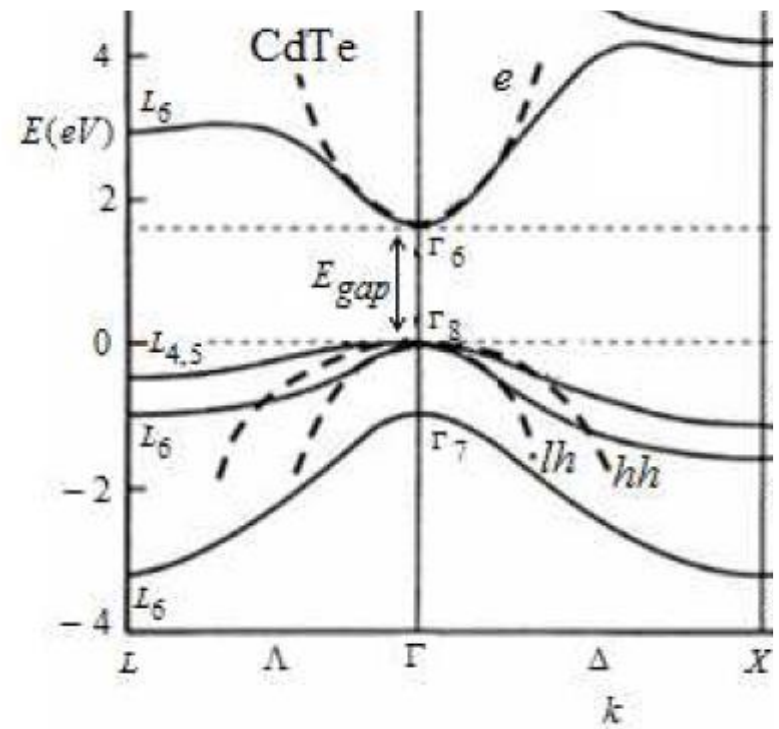
Masse effective > 0 : électrons

Masse effective < 0 : trous
(se comporte comme l'inverse d'un électron)

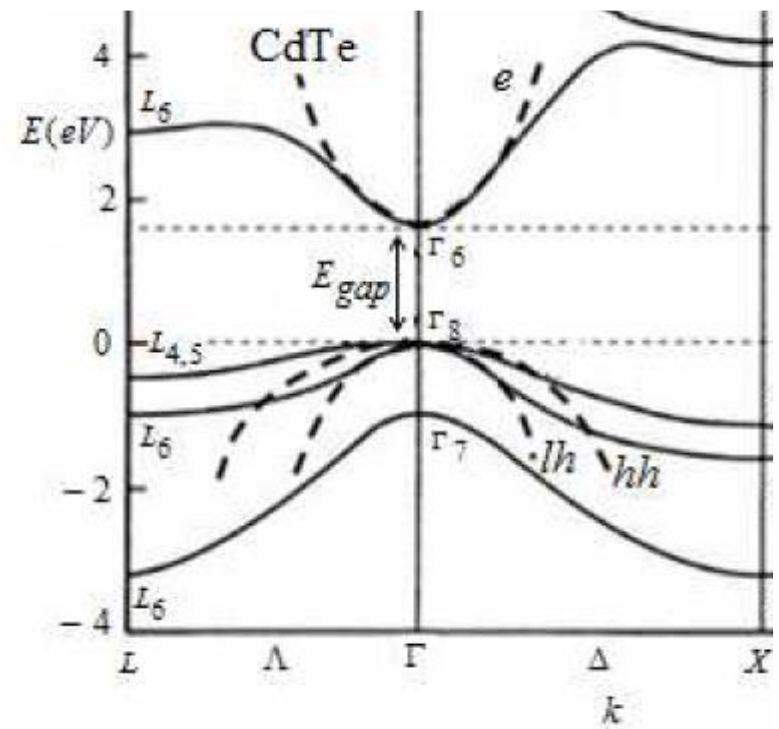
Exemple
CdTe



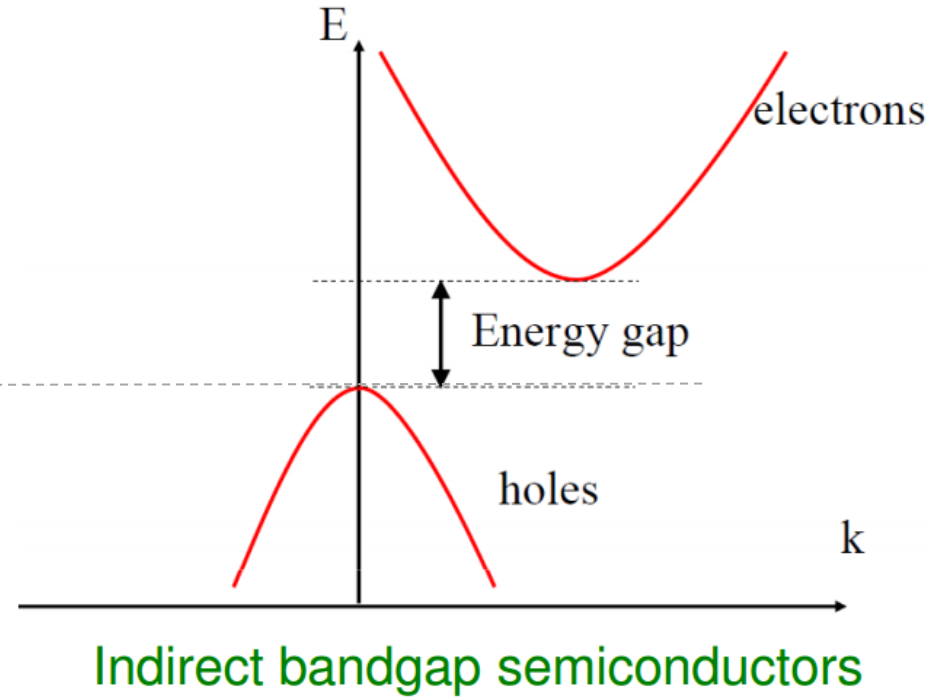
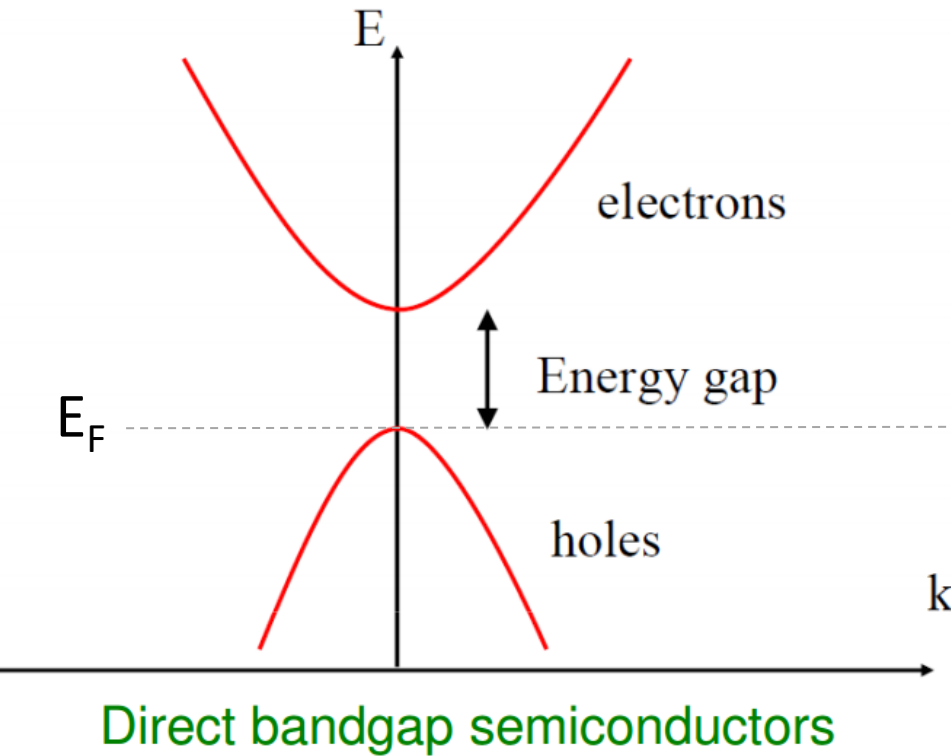
f. Voici la structure de bande de CdTe. Sachant que la masse effective est proportionnelle à l'inverse de la courbure, indiquer une bande avec une masse effective positive : **e/lh/hh** ? Indiquer la bande qui a la masse effective (en valeur absolue) la plus grande : **lh/hh** ?

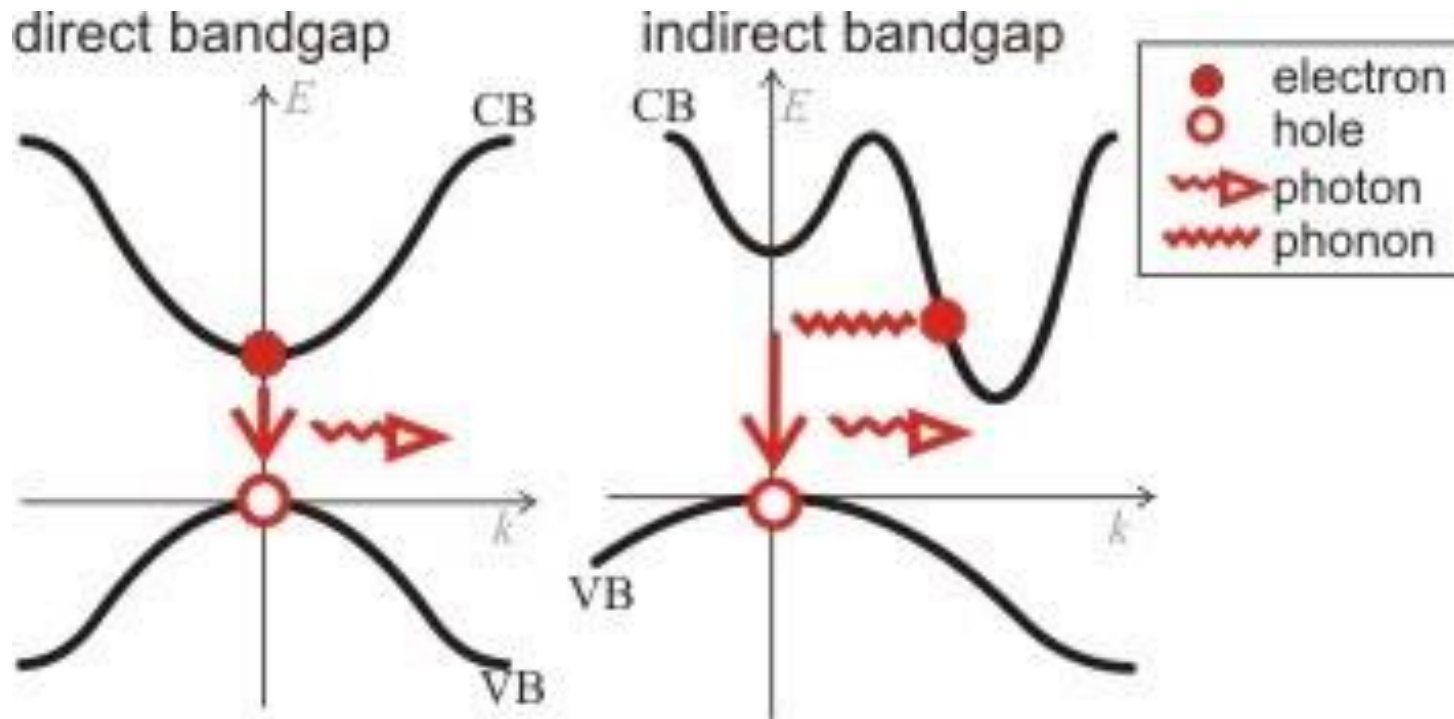


f. Réponse. Voici la structure de bande de CdTe. Sachant que la masse effective est proportionnelle à l'inverse de la courbure, indiquer une bande avec une masse effective positive : **e** . Indiquer la bande qui a la masse effective (en valeur absolue) la plus grande : **hh** .



Semiconducteurs direct et indirect

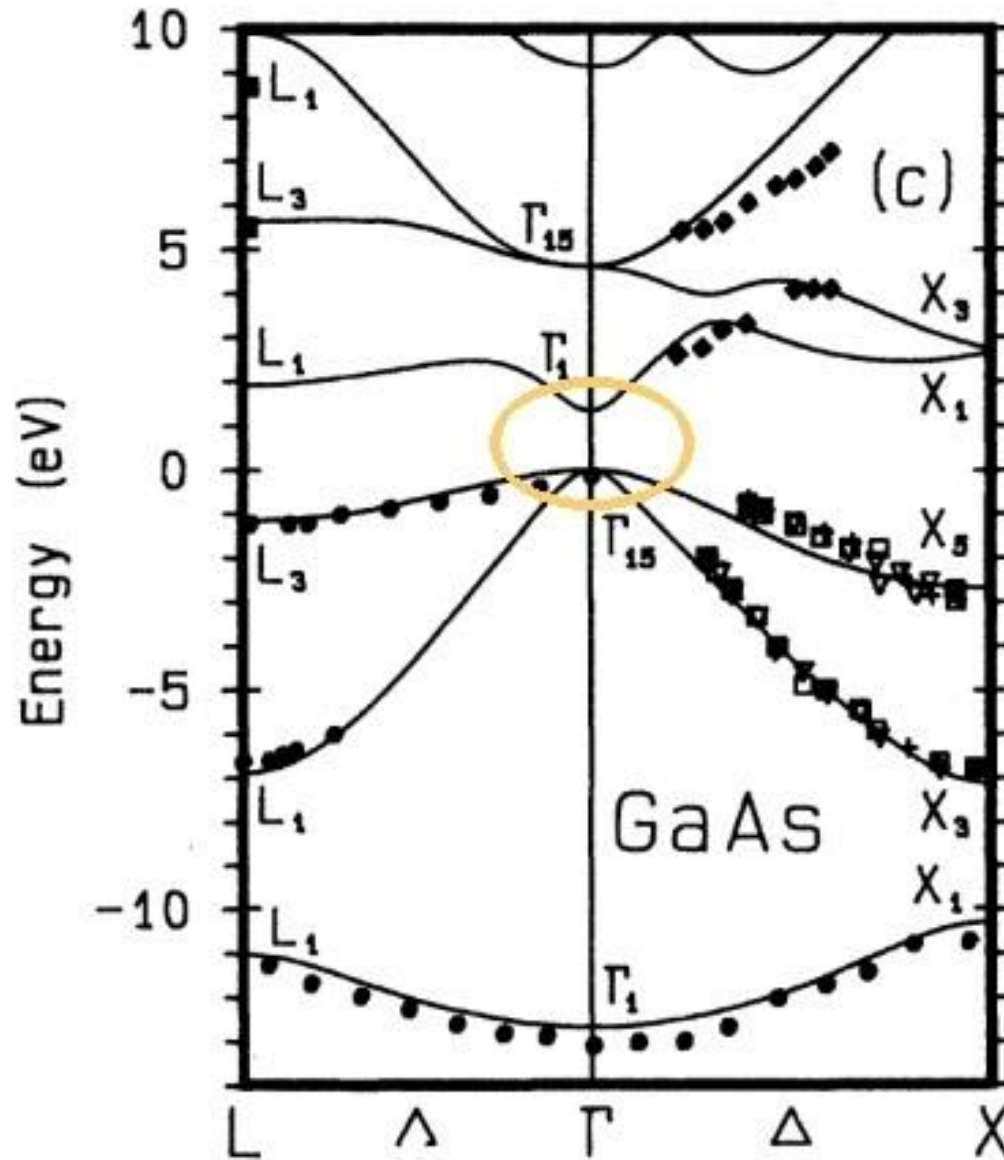




Notion essentielle pour les propriétés optiques des SC

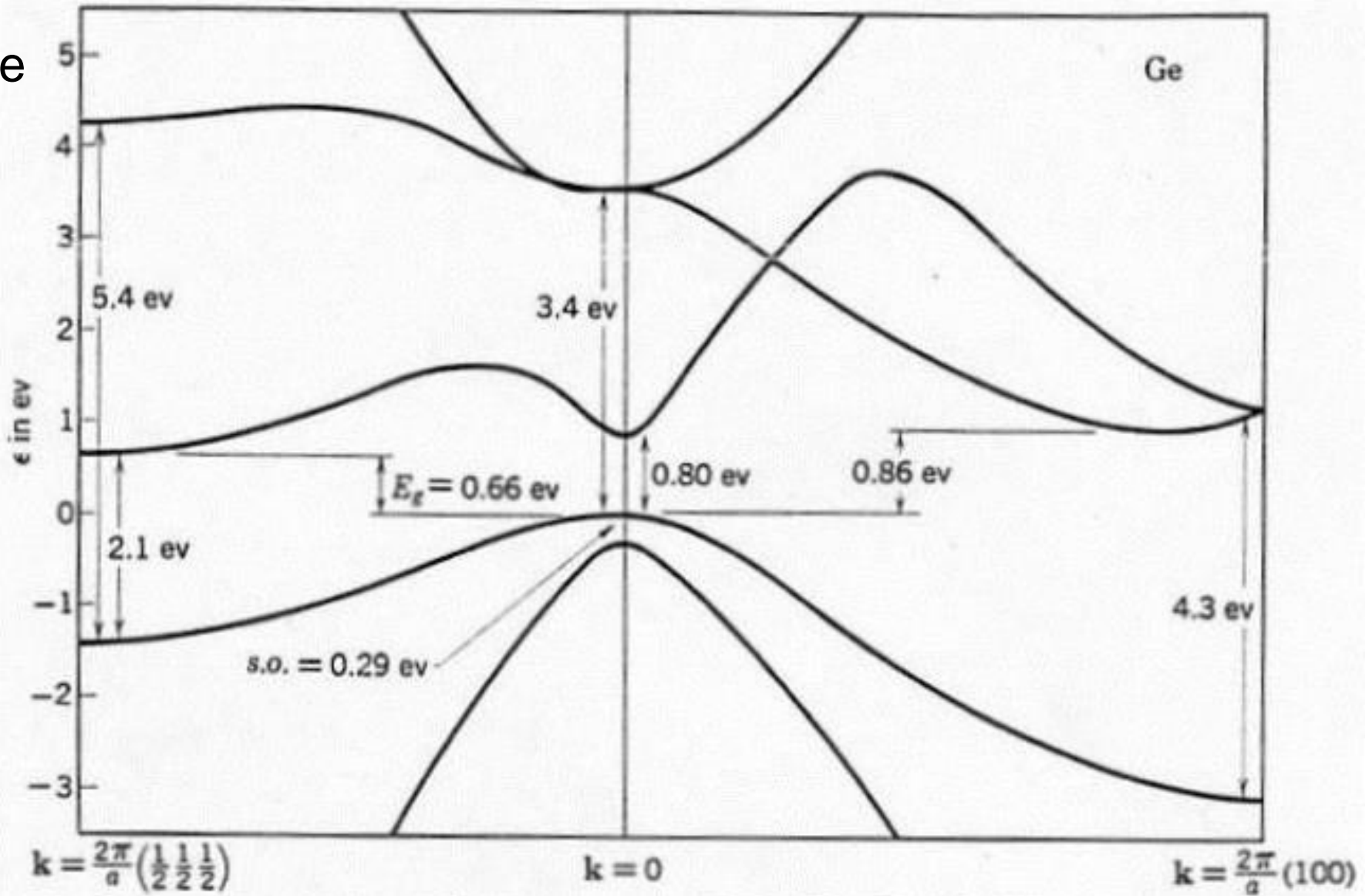
Gap indirect : les transitions optiques, verticales, nécessitent un phonon.

GaAs



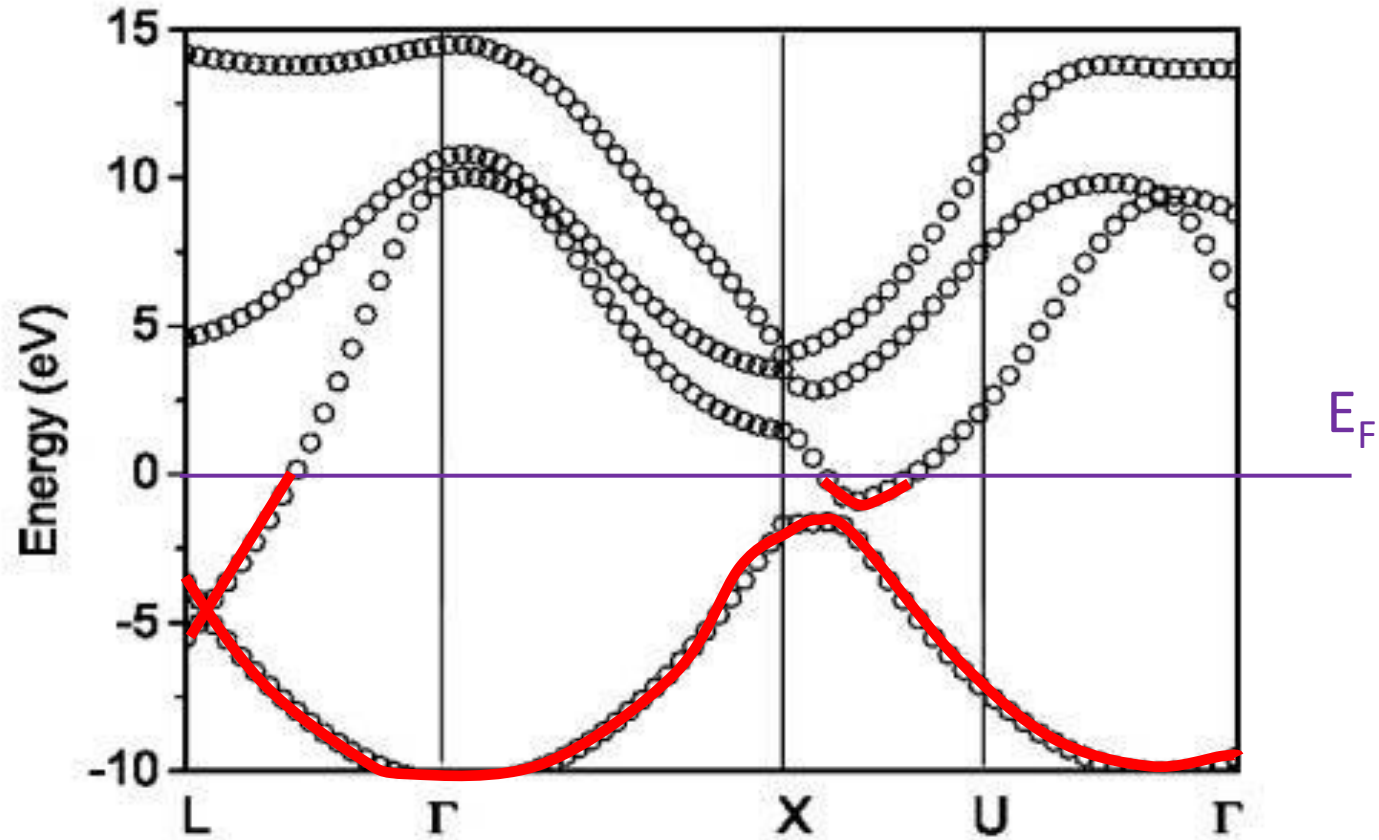
gap **direct** en $\Gamma \rightarrow$ Semiconducteur DIRECT

Ge

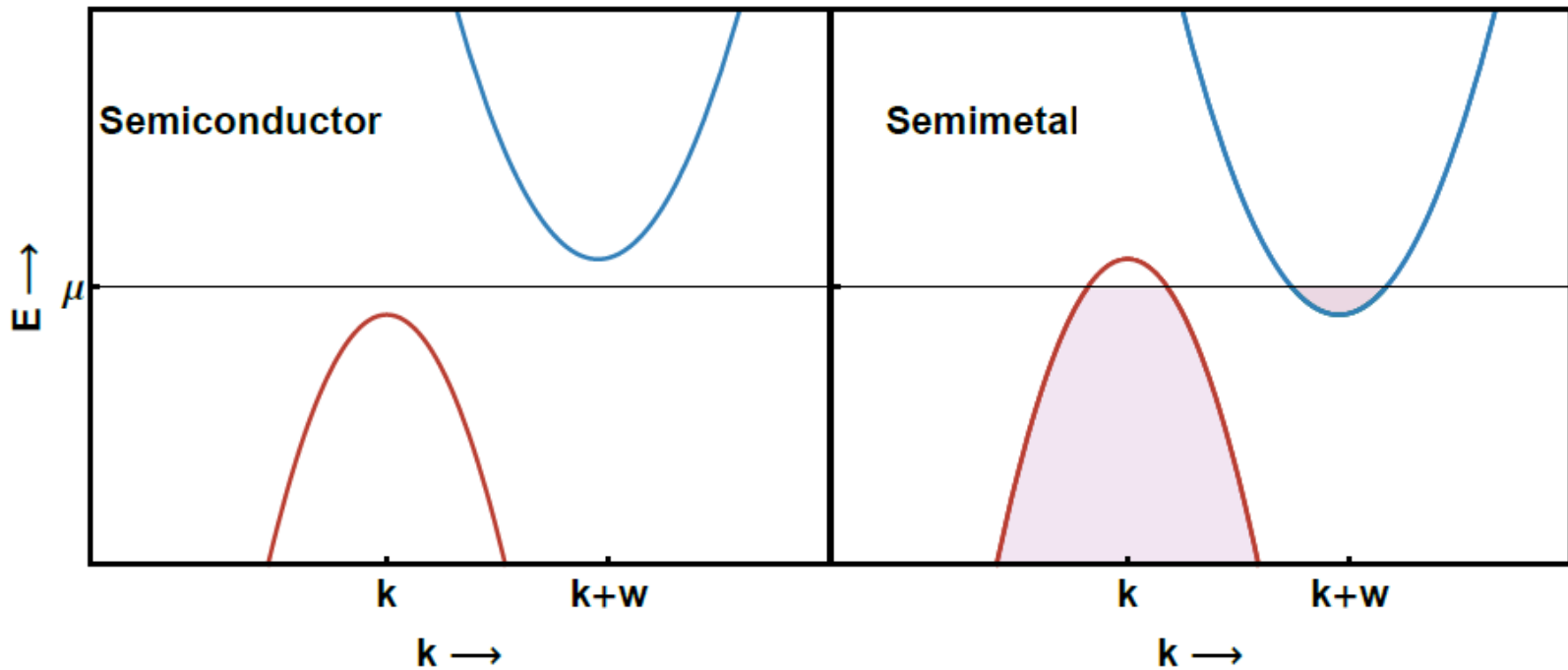


Métal et semimétal

Aluminium

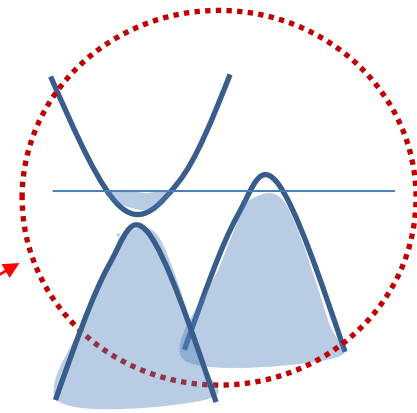
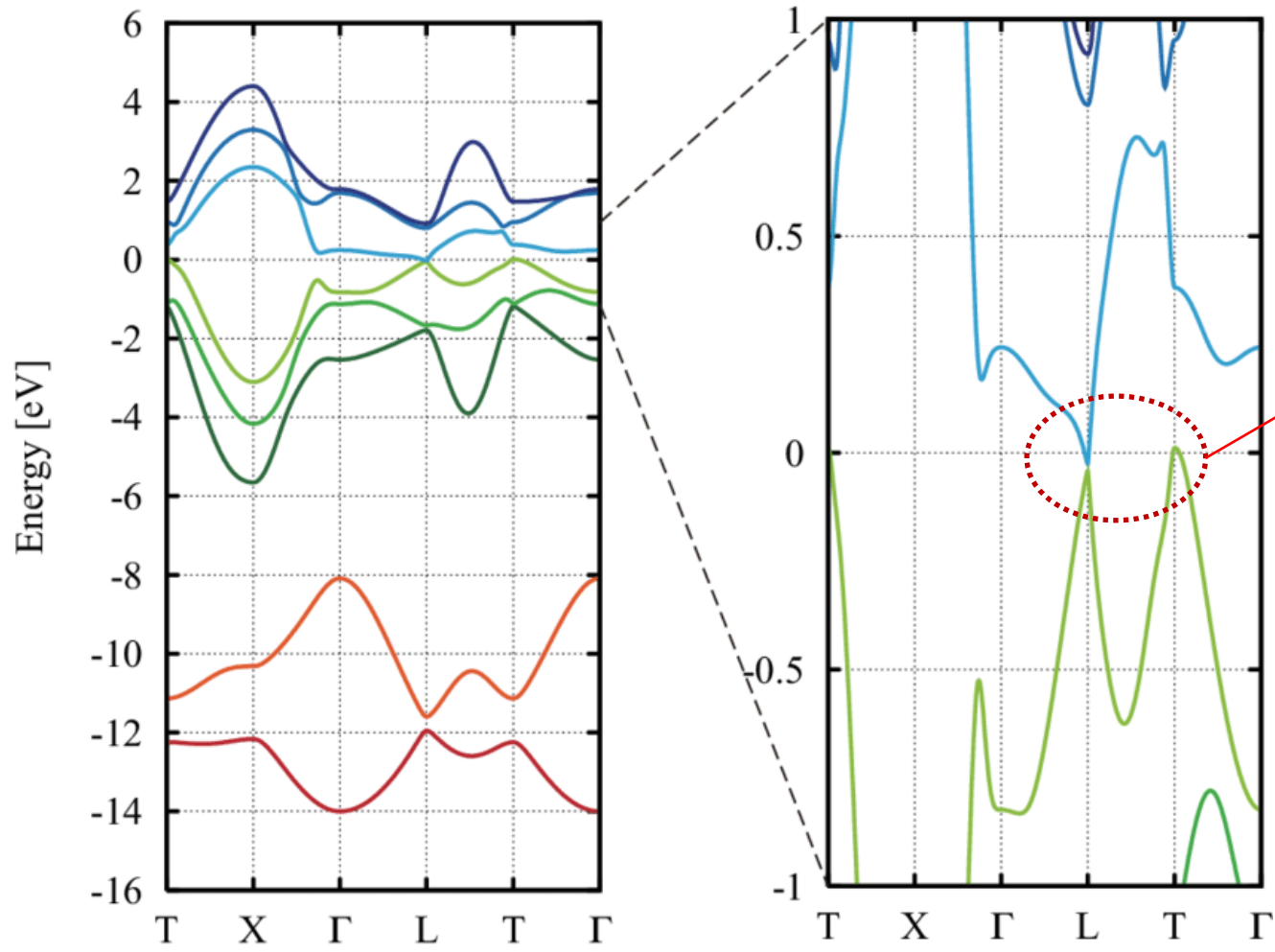


Semimétal



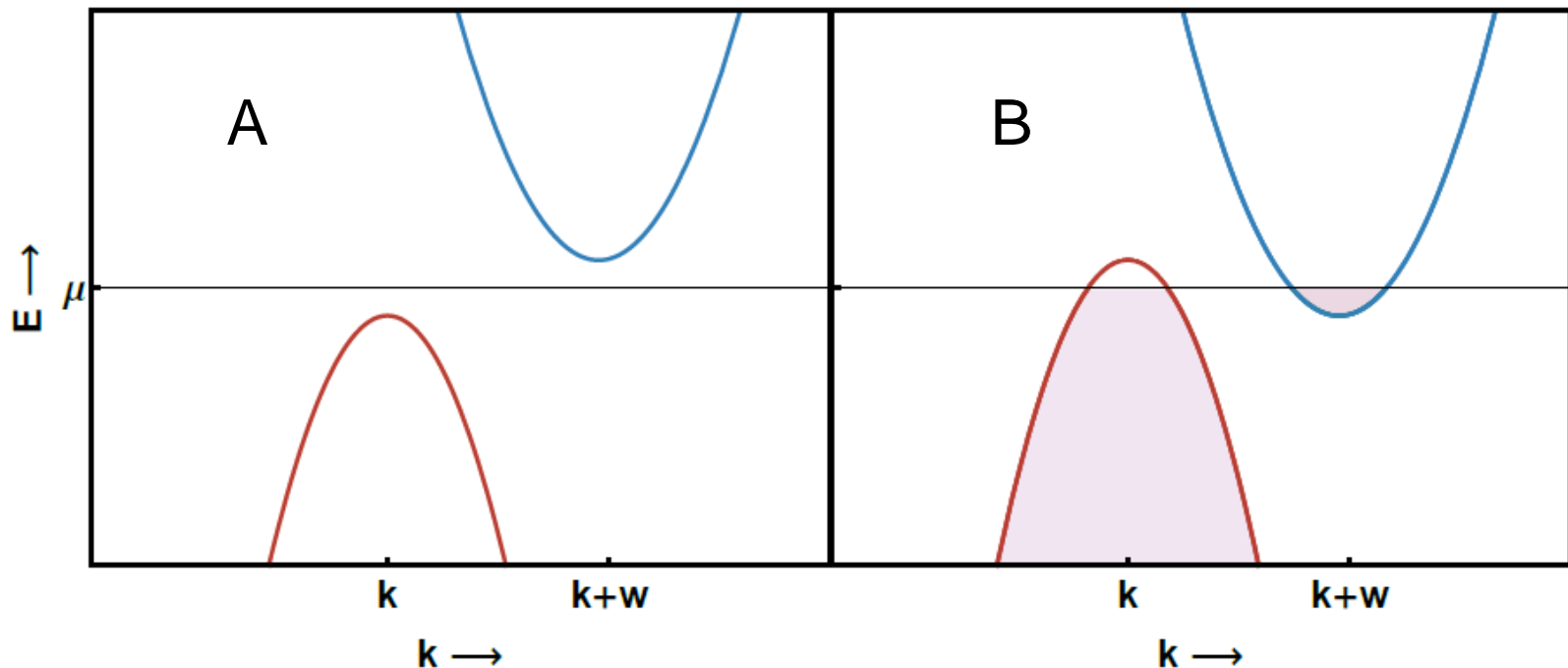
Semi métal : pas de gap, mais très peu d'électrons de conduction

Bismuth

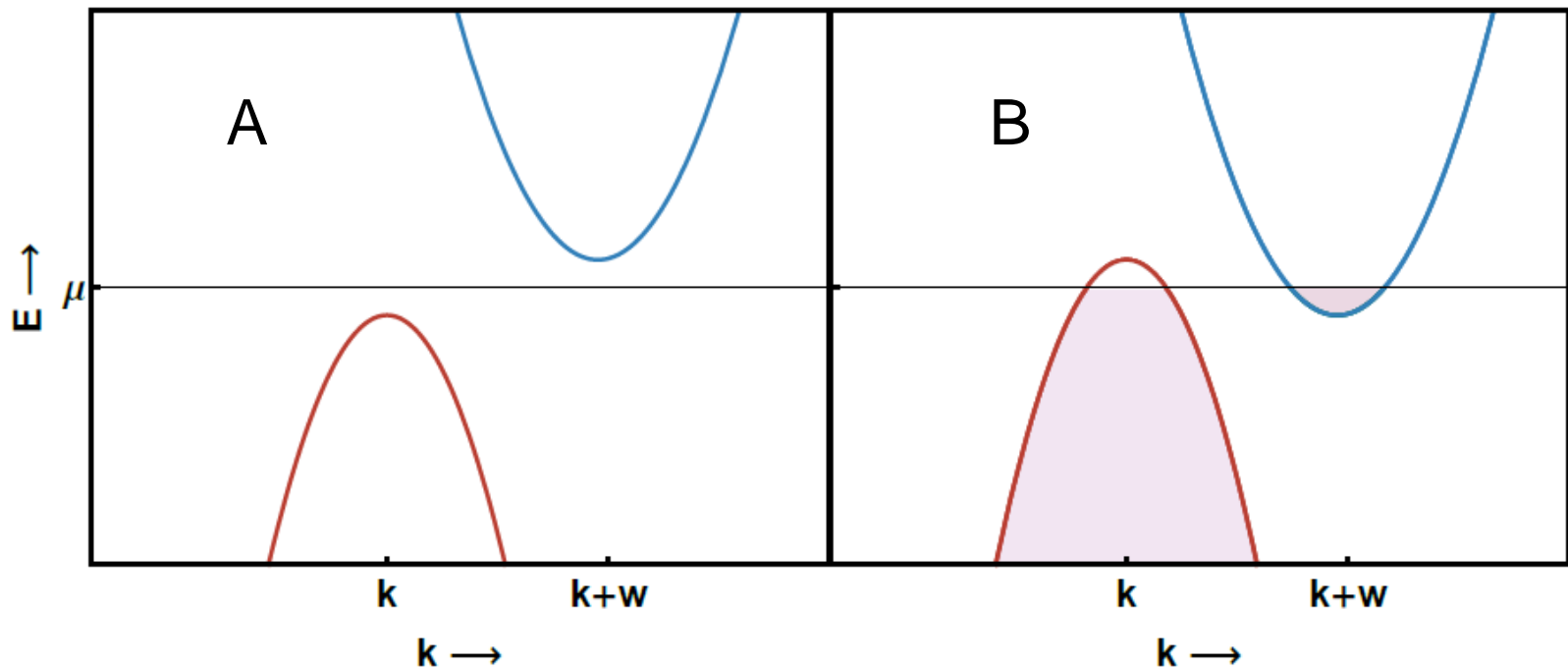


Semimétal

g et h. Sur le schéma suivant La structure de bande A est celle d'un **semiconducteur direct/semiconducteur indirect/semimétal** ? La structure de bande B est celle d'un **semiconducteur direct/semiconducteur indirect/semimétal** ?



g et h. Sur le schéma suivant La structure de bande A est celle d'un **semiconducteur indirect**. La structure de bande B est celle d'un **semimétal**.



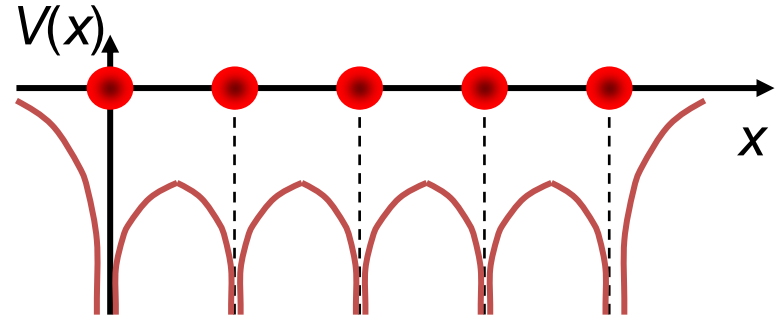
Structure de bandes électroniques

Conclusion et perspectives

Théorie des bandes

Electrons indépendants + potentiel périodique

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

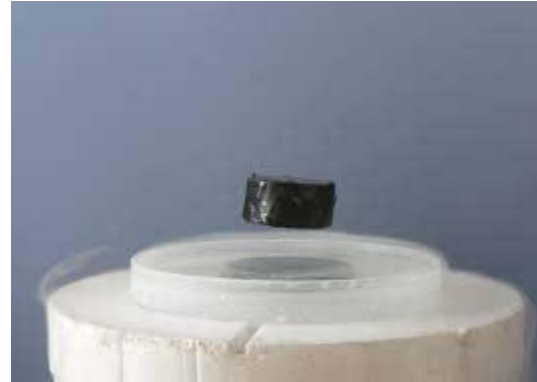


Théorie qui permet de décrire avec succès les propriétés de base d'un grand nombre de matériaux

Gap, Conduction électrique, propriétés optiques etc....

Théorie des bandes insuffisante lorsque l'interaction entre électrons est forte

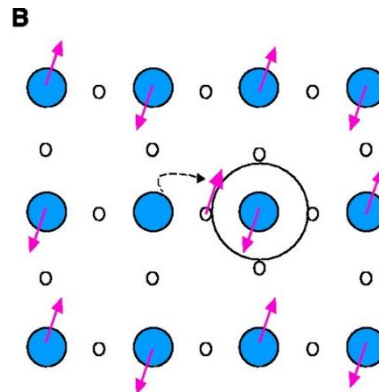
Supraconductivité



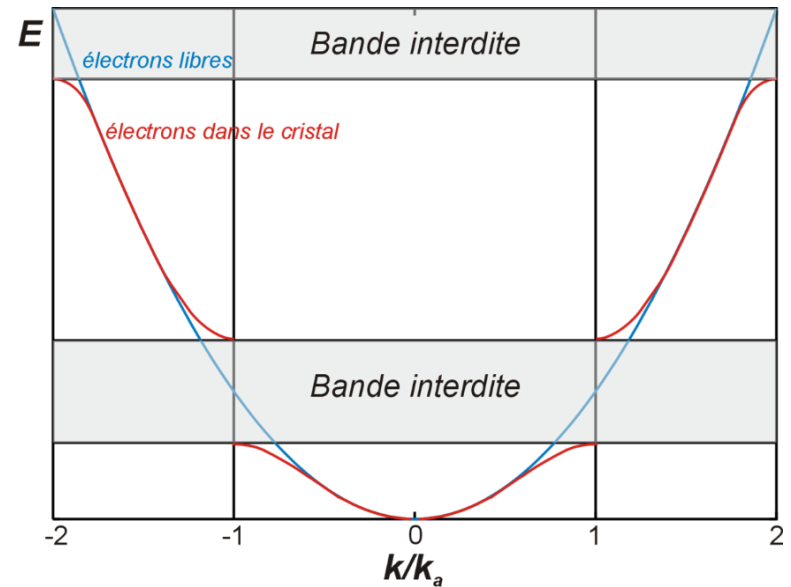
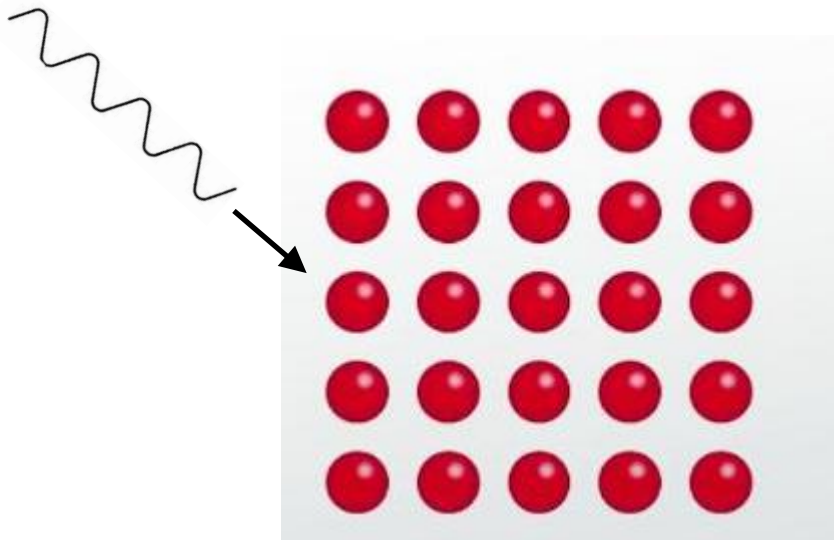
Magnétisme



Isolants de Mott



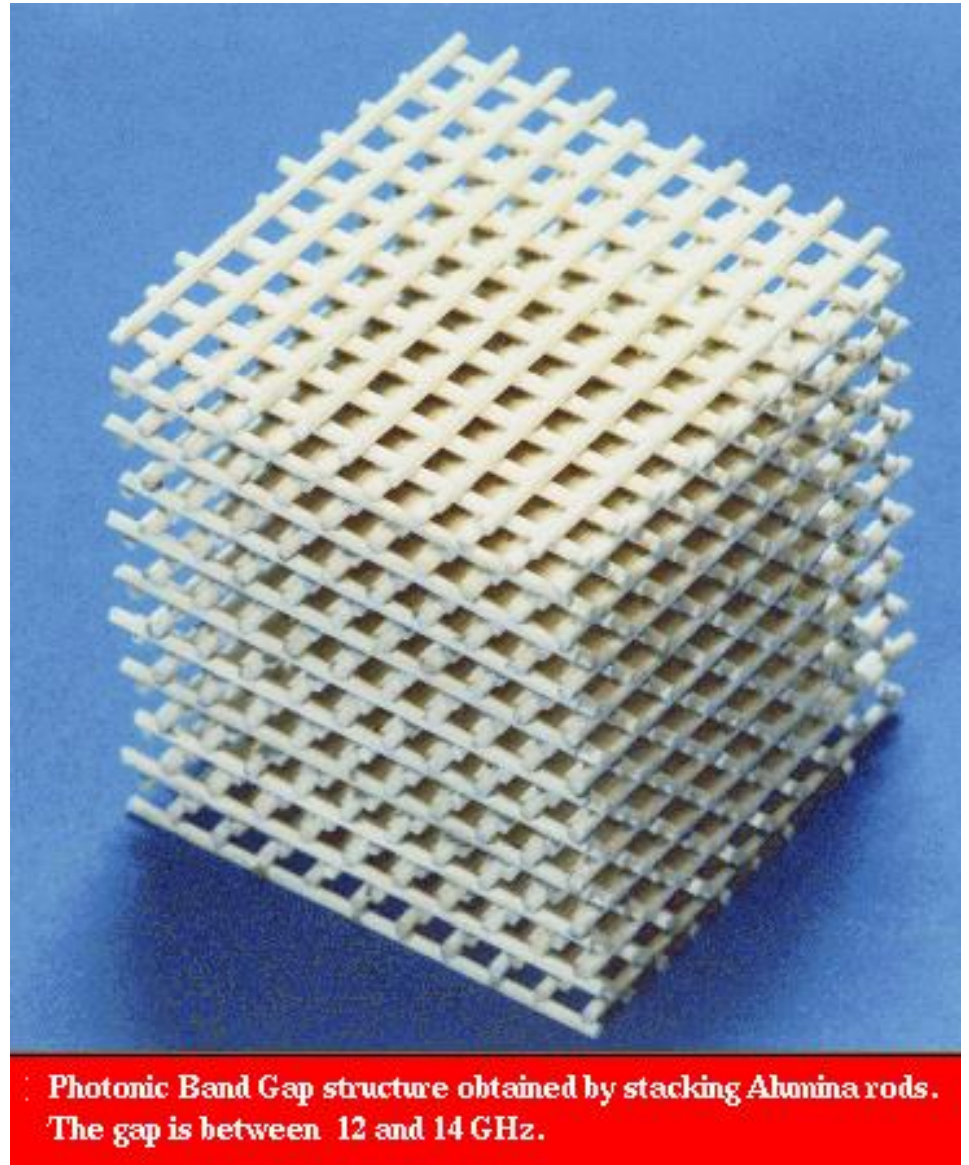
→ Théorie des bandes - Pas uniquement pour les électrons



Photon, phonon dans une structure périodique

CRISTAUX PHOTONIQUES

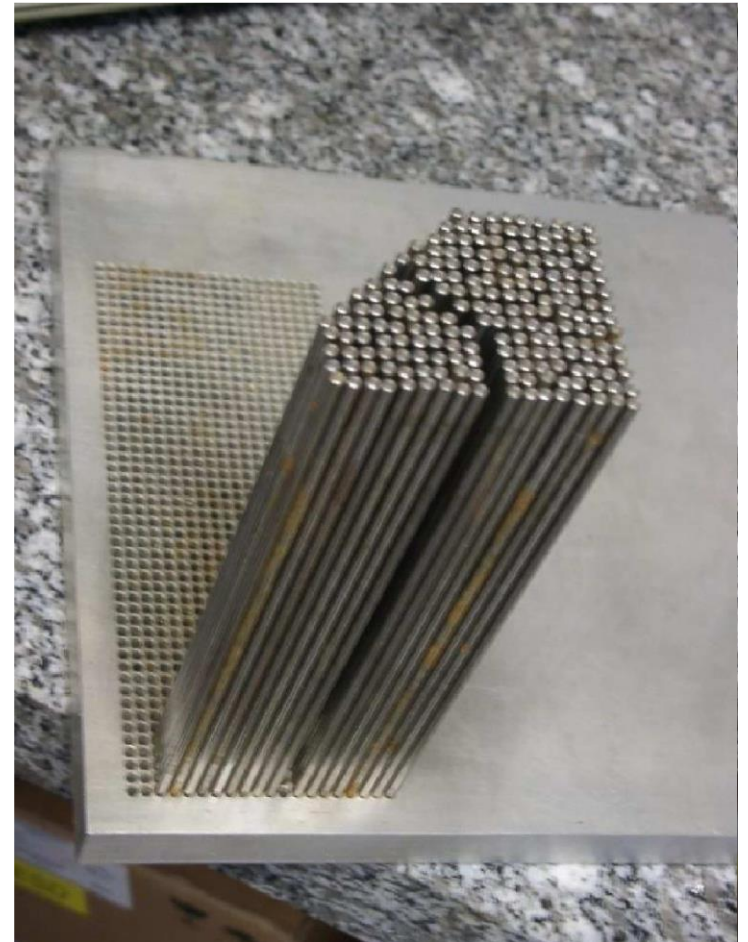
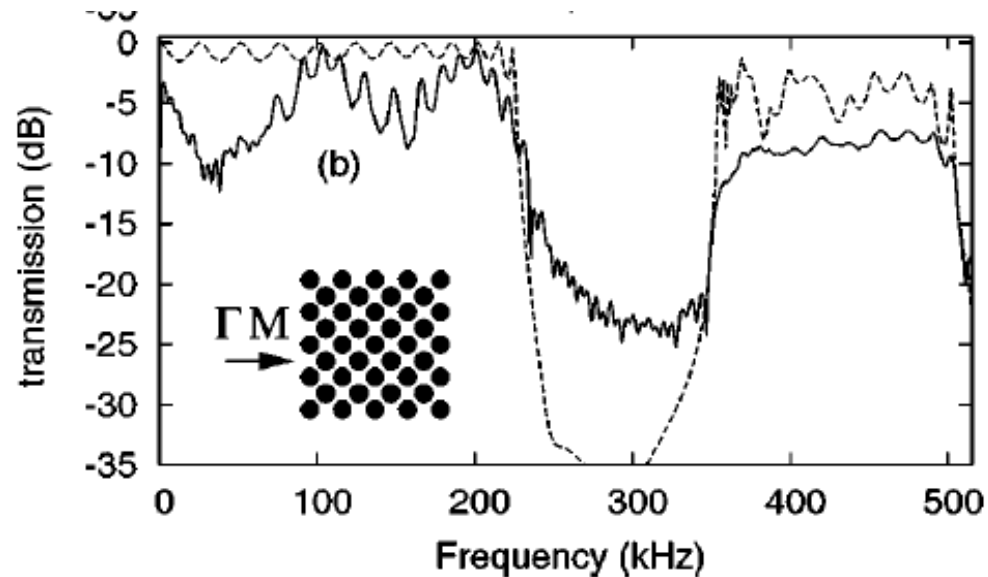
formation de bandes
interdites optiques



Electron \rightarrow photon ; Potentiel coulombien périodique \rightarrow constante diélectrique périodique

CRISTAUX PHONONIQUES

→ Contrôle des ondes acoustiques



Réseau de tubes d'acier

STRUCTURE DE BANDES REELLES - RESUME

Description et concepts développés

Ce cours porte sur la compréhension de graphes de structures de bandes réelles. Il permet aussi d'illustrer le succès de la théorie des bandes pour expliquer les propriétés d'un grand nombre de composés. Pour lire une structure de bandes réelles, il faut repérer notamment que les directions dans l'espace des k sont indiquées par des lettres grecques majuscules et que l'énergie de Fermi correspond souvent à l'énergie nulle, par convention. Ce chapitre permet ensuite de discuter le lien entre relation de dispersion et densité d'états électronique et de revoir le remplissage électronique. On évoque aussi les notions de recouvrement de bandes et d'orbitales liantes/anti liantes, de semi-métal. Enfin des notions clés de la physique des semi-conducteurs sont introduits : bande de conduction et de valence des semi-conducteurs du groupe IV, masse effective des électrons et des trous, semi-conducteurs directs et indirects.

Vocabulaire, notions définis dans ce cours

Structure de bande réelle d'un composé tridimensionnel, recouvrement de bandes, orbitales liantes et anti liantes, éléments du groupe IV, masse effective des électrons et des trous, semi-conducteurs directs et indirects, semi-métal.

Savoir-faire

- Lire un graphe de structure de bandes réelle : détermination de la bande interdite, propriétés électriques (métal, semi métal, semi-conducteur, isolant), gap direct ou indirect, bandes d'électrons/ de trous, bande de plus grande/plus petite masse effective .