

## Physique du solide et des semiconducteurs

### 1 Électrons libres : capacité calorifique, susceptibilité ...

Dans cette partie on considère  $N$  électrons indépendants dont la seule interaction est celle induite par le confinement à l'intérieur d'une boîte de volume  $V$ .

1. Quelle simplification entraîne l'hypothèse d'absence d'interaction entre les électrons ?
2. Ecrire l'équation de Schrödinger satisfaite par les fonctions d'onde stationnaires d'une particule quantique. Quelles sont les solutions, et les énergies  $\epsilon$  associées, si l'on applique des conditions aux limites périodiques ?
3. Définir et calculer la densité d'états  $\rho(\epsilon)$  dans le cas des conditions aux limites périodiques.
4. Rappeler l'expression de la distribution de Fermi-Dirac  $f^{FD}(\epsilon, T, \mu)$  ainsi que sa signification. Représenter son allure pour différentes températures.
5. Quelle condition fixe le potentiel chimique  $\mu$ ? Expliciter la valeur du niveau de Fermi  $\epsilon_F$  en fonction de la densité électronique volumique  $n = N/V$ . Retrouver l'ordre de grandeur de  $n$  et de  $\epsilon_F$  dans un solide. Définir une échelle de température  $T_F$  associée au niveau de Fermi et la comparer aux températures usuelles.
6. On suppose dans cette question que  $T = 0$ . Quelle est l'énergie totale des  $N$  électrons ? Comment peut-on définir une pression pour ce système de particules ? La calculer, ainsi que le module de compression  $-V \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_N$ .
7. On s'intéresse maintenant au régime des basses températures. On peut alors montrer (développements de Sommerfeld) que des intégrales du produit de la distribution de Fermi-Dirac par une fonction une fonction  $g$  régulière, peuvent se développer en puissances paires de  $T$  comme

$$I = \int_0^{+\infty} d\epsilon f^{FD}(\epsilon, T, \mu) g(\epsilon) = \int_0^{\mu} d\epsilon g(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + \mathcal{O}(T^4)$$

8. Déterminer le comportement de la chaleur spécifique à l'ordre le plus bas en température en appliquant le développement de Sommerfeld au calcul du nombre de particules et de l'énergie. De quelle autre contribution à la chaleur spécifique doit-on tenir compte dans un solide ? Laquelle domine à basse température ?
9. Quelle propriété des solides ne peut pas être expliquée dans le cadre du modèle des électrons libres ?

### 2 Structure de bande : électrons presque libres

On considère un modèle de cristal à une dimension consistant en une rangée d'atomes identiques uniformément espacés de  $a$ , disposés le long de l'axe  $Ox$ . Une fraction des électrons de chaque atome est susceptible de se propager le long de la rangée en subissant le potentiel périodique des ions. L'énergie potentielle qui en résulte est de la forme  $U(x) = V_1 \cos(gx)$  avec  $g = 2\pi/a$ . On prendra  $V_1 > 0$ . On suppose que  $V_1$  est suffisamment faible pour que l'on puisse résoudre l'équation de Schrödinger par approximations successives.

1. Donner, en fonction de leur vecteur d'onde  $k$ , la fonction d'onde  $\psi_k^0(x)$  et l'énergie  $E_0$  des électrons considérés quand  $V_1 = 0$ .
2.  $V_1$  est désormais différent de zéro et on cherche pour  $\psi(x)$  des solutions sous la forme :

$$\psi_k(x) = \psi_k^0(x)v(x), \quad \text{où } v(x) = v(x+a).$$

L'énergie associée est  $E = E_0 + E_1$ . Justifier brièvement cette forme de la fonction d'onde.

3. Donner l'équation différentielle satisfait par  $v(x)$ .
4. On décompose l'amplitude  $v(x)$  en ondes planes

$$v(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n e^{ignx},$$

Justifier cette décomposition.

5. Montrer que l'équation différentielle satisfait par  $v(x)$  peut se réécrire :

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{ignx} \left\{ \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (k + ng)^2 - E \right] A_n + \frac{V_1}{2} (A_{n-1} + A_{n+1}) \right\} = 0$$

En déduire les équations satisfaites par les coefficients  $A_n$ .

6. Donner les 3 équations obtenues pour  $n = 0, 1$  et  $-1$ .
7. On suppose que  $V_1$  est petit et que l'on peut développer la solution autour de la solution pour  $V_1 = 0$  (méthode des perturbations). Ainsi, on suppose  $A_0 = 1$  et les autres  $A_n$  pour  $n \neq 0$  d'ordre 1. On suppose enfin que l'énergie des solutions peut aussi s'écrire  $E = E_0 + E_1$  où  $E_1$  est au moins d'ordre 1. Avec ce jeu d'approximation, déduire, à l'ordre 1 en perturbation, les coefficients  $A_n$  ainsi que l'énergie  $E_1$ . Commentaires ?
8. Montrer que la première contribution à l'énergie est d'ordre 2 en perturbation. Donner l'expression de l'énergie  $E_1$  à l'ordre 2.

9. Montrer que les résultats ainsi obtenus sont en général compatibles avec les hypothèses faites à savoir  $|A_n| \ll 1$  et  $\frac{|E - E_0|}{E_0} \ll 1$  sauf quand  $k \approx \pm \frac{\pi}{a}$ .

Ordre de grandeur : Pour  $a = 3\text{\AA}$ ,  $U_1 = 2\text{eV}$ . Calculez  $A_1$  et  $A_{-1}$  ainsi que  $|E - E_0|$  pour  $k = \pi/2a$ . On donne  $\frac{\hbar^2}{2m} (\frac{\pi}{2a})^2 = 1\text{ eV}$ .

Quand  $k \approx \pm \frac{\pi}{a}$ , le développement n'est plus valide. Un nouveau jeu d'approximation est alors nécessaire, comme habituel en théorie des perturbations.

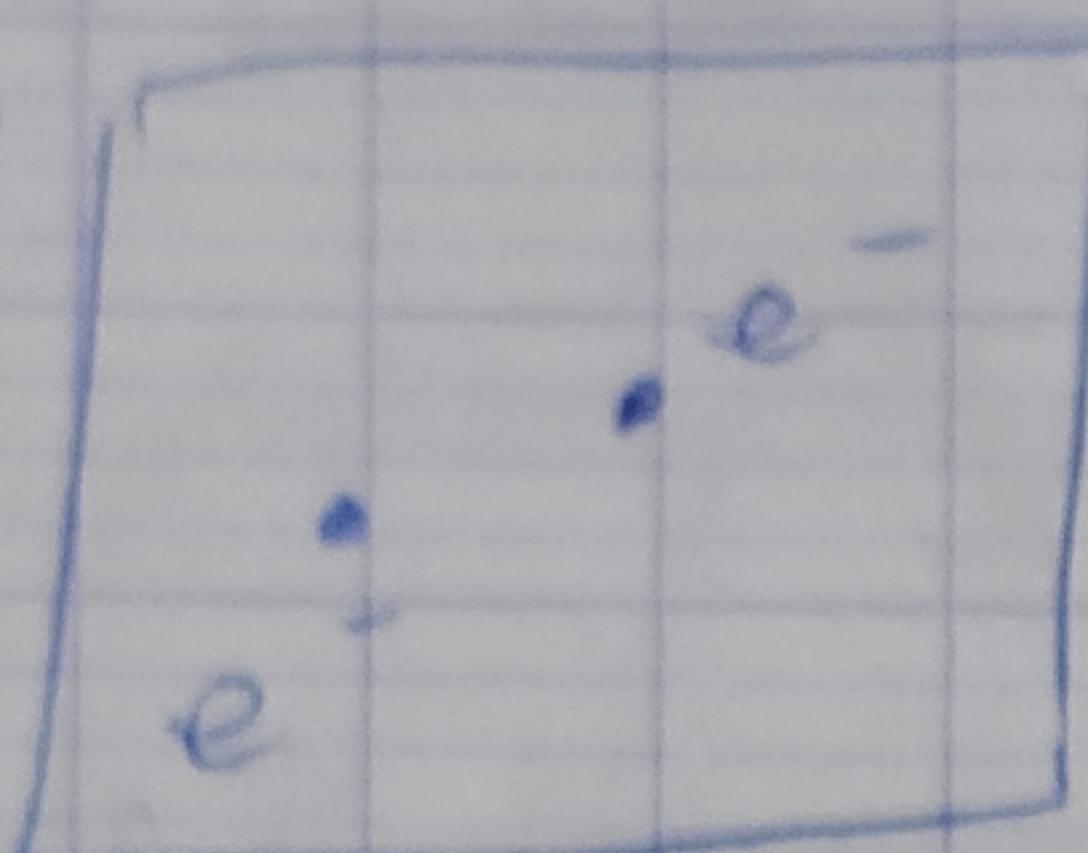
10. Pour étudier l'énergie d'un vecteur d'onde voisin de  $k \approx \pi/a$ , on considère désormais que dans l'expression de  $v(x)$ , le coefficient  $A_{-1}$  n'est plus négligeable, mais peut-être a priori d'ordre 1, les autres coefficients  $A_n$  (sauf  $A_0$ ) étant toujours au moins d'ordre 1. Montrer que le coefficient  $A_{-1}$  intervient simultanément dans deux relations concernant les  $A_n$ . En déduire l'expression de les deux solutions possibles pour l'énergie  $E$ .
11. Quand  $k$  n'est plus au voisinage de  $\pi/a$ , l'énergie  $E$  obtenue à la question 10 doit être sensiblement égale à celle trouvée à la question 8. On pose  $k = \pi/a + \Delta k$ . En séparant le cas  $\Delta k$  positif et négatif, en déduire laquelle des deux solutions de la question 10 doit être sélectionnée selon le signe de  $\Delta k$ .
12. Dans le cas où  $\Delta k$  est petit devant  $g/2$ , donner l'expression simplifiée de  $E$  jusqu'à l'ordre 2 en puissance de  $\Delta k/g$ . En déduire l'existence d'une discontinuité pour  $k = \pi/a$ . Quelle est l'amplitude de cette discontinuité et la valeur prise alors par  $A_{-1}$ ? Remarques ?
13. Donner la forme de la courbe représentative  $E = f(k)$  dans l'intervalle  $-2\pi/a < k < 2\pi/a$ , puis dans la première zone de Brillouin. Commentaires ?
14. L'élément considéré est mono-valent. Sera-t-il conducteur ou isolant ?
15. L'élément considéré est bi-valent. Sera-t-il conducteur ou isolant ?

# TD: Physique du solide et des semi-conducteurs.

①

## 1) Electrons libres : capacité calorifique, susceptibilité.

Modèle 1:



Electrons indépendants  
quantiques  $\rightarrow$  dynamique  
 $\rightarrow$  statistique

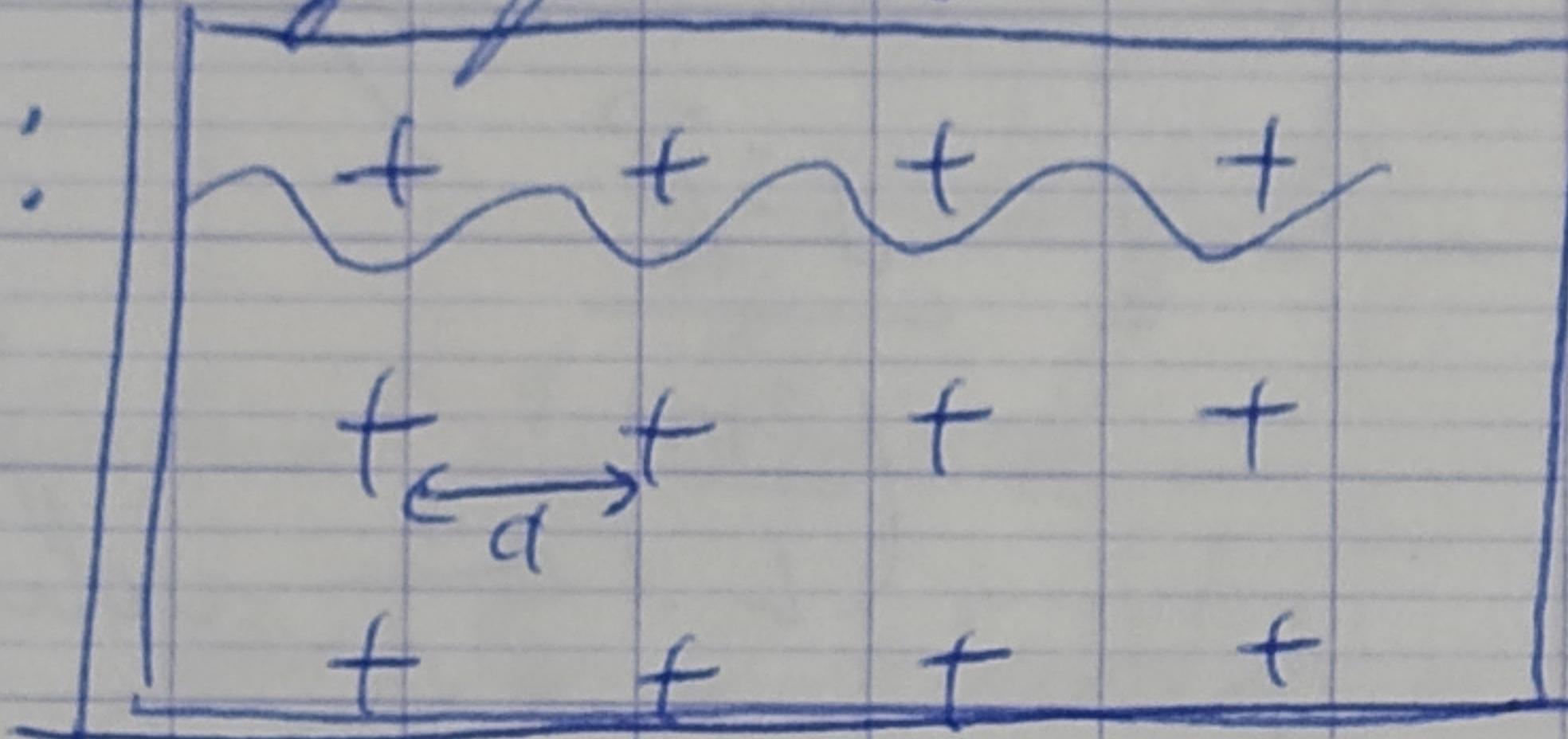
Dans une boîte

$\hookrightarrow$  taille finie

$\hookrightarrow$  décret de fagon (long moyen)  $\rightarrow$  l'interaction avec les ions

énergie potentielle

Modèle 2:



Interaction électron-ion est  
périodique<sup>(a)</sup> et peut entrer  
en résonance avec l'onde  
propre des électrons  $e$  ( $\chi_{dB}$ )

$\hookrightarrow$  de Brag  
boîte

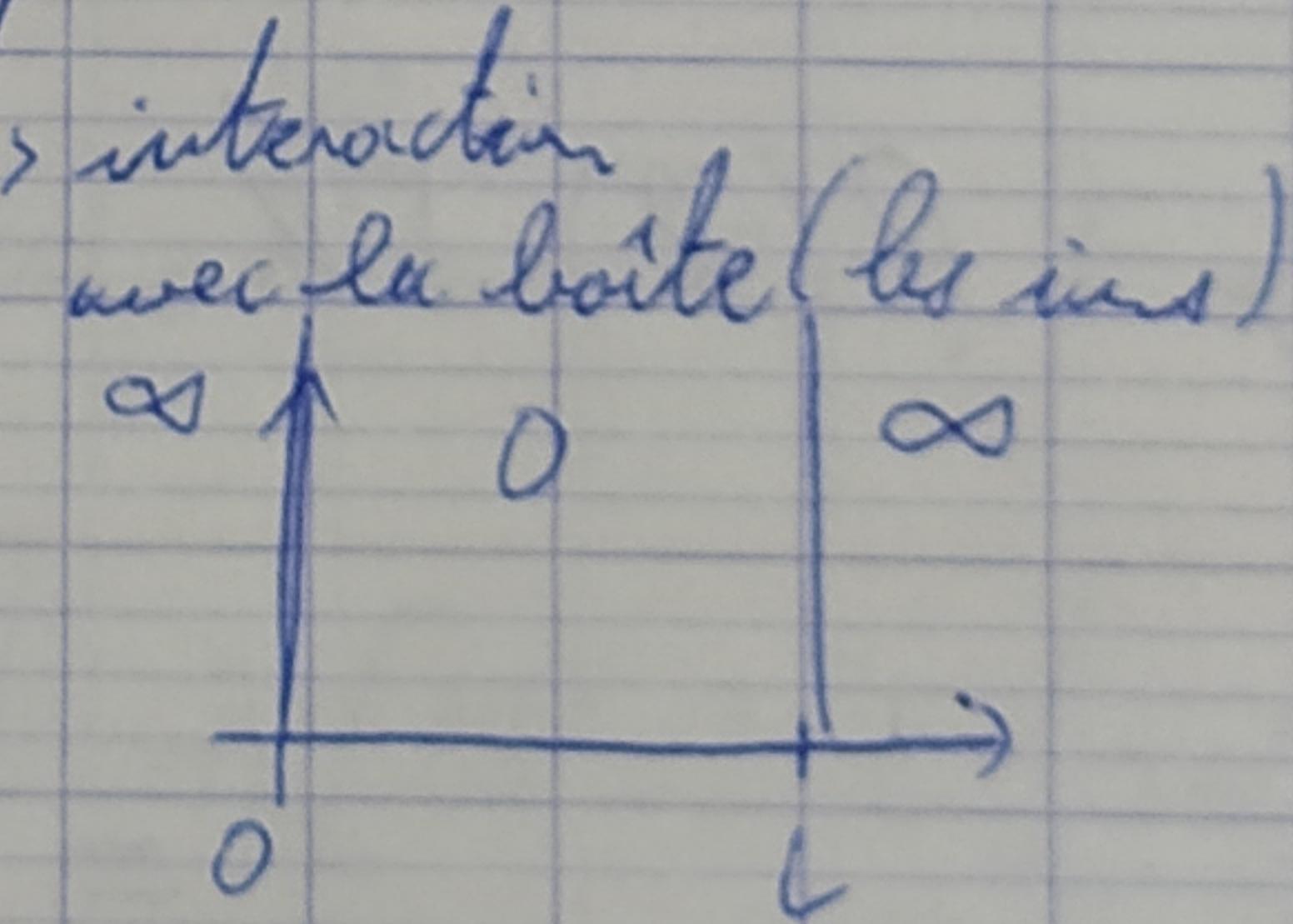
## 1) Electrons libres : capacité calorifique, susceptibilité.

1) On considère des électrons indépendants

2) Équation de Schrödinger stationnaire :

$$\hookrightarrow \hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\text{où } \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}$$



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

Solutions :  $\psi(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left( A \sin(\vec{k}\cdot\vec{r}) + B \cos(\vec{k}\cdot\vec{r}) \right)$   
du type où  $A$  est déterminée par normalisation

$$A = \frac{1}{\sqrt{V_0}} \text{ volume}$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

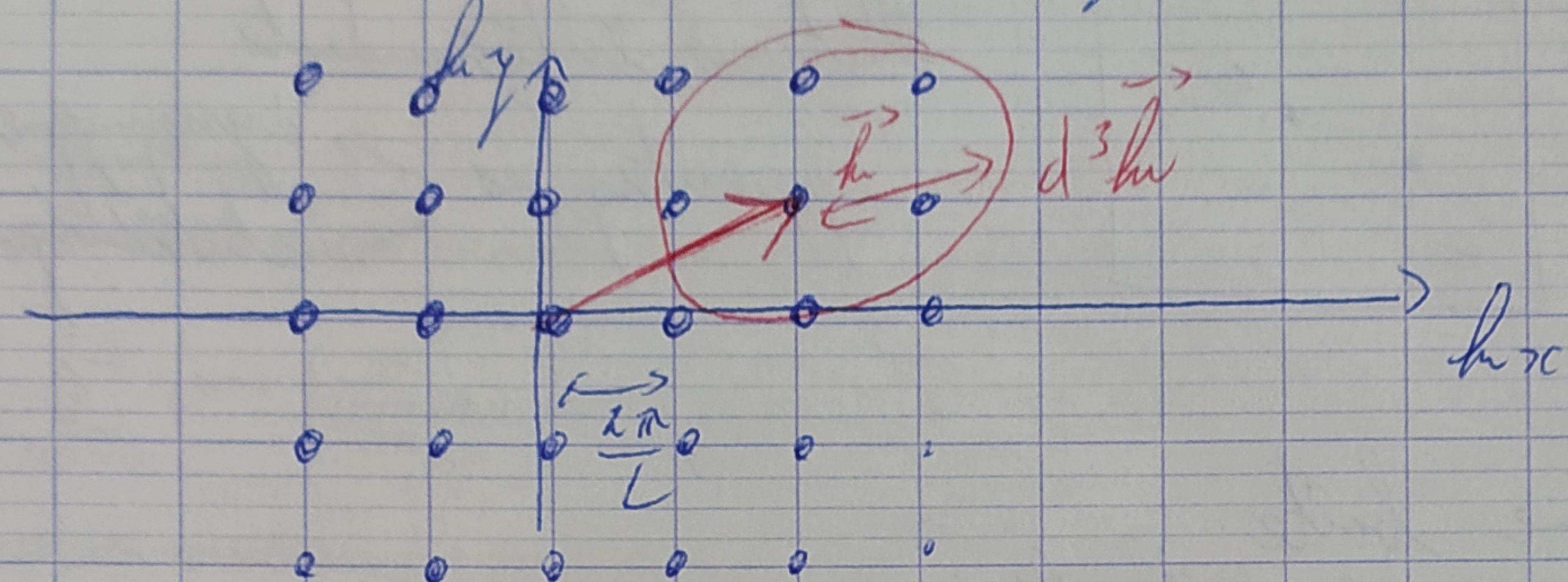
Conditions aux limites périodiques (artificielles) : segment (pas toxiques (toxic))

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + L\hat{e}_x) \quad (\text{boîte de taille } L)$$

$$\Rightarrow e^{i\vec{h} \cdot L\hat{e}_x} = 1 \Rightarrow h_x = \frac{2\pi}{L} n_x, n_x \in \mathbb{Z}$$

3)  $P(E) = \text{densité d'états}$

$$P(E)dE = \text{nombre d'états d'énergie } E [E, E+dE]$$



Le nombre de vecteur d'onde compris entre  $\vec{h}$  et  $\vec{h} + d^3 \vec{h}$

$$= \frac{d^3 \vec{h}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \quad \begin{matrix} \leftarrow \text{volume d'un état dans l'espace} \\ \text{des } \vec{h} \end{matrix}$$

1 état d'énergie :  $\bar{\Psi} = |\Psi\rangle \times |\Psi \text{ spin}\rangle$

$\vec{h}$  (2 état T, L)

$$* P(\vec{h}) d^3 \vec{h} = 2 \times \frac{d^3 \vec{h}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{4\pi^3} d^3 \vec{h} \Rightarrow P(\vec{h}) = \frac{V}{4\pi^3}$$

\*  $P(h) dh = \text{nombre d'état dont le module du vecteur d'onde est } h \text{ à } dh \text{ près}$

$$= \frac{V}{4\pi^3} 4\pi h^2 dh = \frac{V}{\pi^2} h^2 dh$$

$$\text{Or } E(h) = \frac{\hbar^2 h^2}{2m}$$

( $E$  et  $|\vec{h}|$  sont en bijection)

$$\Rightarrow P(E) dE = P(h) dh$$

au  $E = EH$ )

$$E + dE = E(h + dh)$$

$$\Rightarrow E = \frac{\hbar^2 h^2}{2m} \Rightarrow h = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{E}$$

$$\Rightarrow dh = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{dE}{2\sqrt{E}}$$

en 3D :

$$P(E) \propto E = \frac{V}{\pi^2} h^2 dE = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{E dE}{2\sqrt{E}} = A V \sqrt{E} dE$$

$$\text{où } A = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

4)  $f^{FD}$  = nombre moyen de ~~parties~~ <sup>parties indiscernables et indépendantes</sup> dans un état donné qui a une énergie  $E$  dans un système à l'équilibre lors de l'ensemble grand canadien à  $(T, \mu)$

$$= \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$$

$\hookrightarrow \frac{1}{e^{\beta E} + 1}$

(Grand canadien car plus simple)

$\hookrightarrow$  De N posé  $n_h = \# \text{ de particules à } h$

$$N = \sum_h n_h$$

(sous grand canadien)

$$N \neq \sum_h n_h$$

(n\_h discernables indépendants)

$\Rightarrow$  On se place dans l'ensemble grand canadien où les calculs sont simples, puis on utilise l'équivalence grand canadien / canadien à condition que T soit le même et  $N = N(\mu, T)$

relation moyenne des quantités égales

$$N = \int_0^{+\infty} dE P(E) f^{FD}(E, T, \mu)$$

canadien

grand canadien

$T=0$ :  $\mu = E_F$  (le potentiel chimique qui à  $T=0$  donne  $N=N(T=0, E_F)$ )

$$\Rightarrow N = \int_0^{E_F} f^{FD} A V \sqrt{E} dE = A V \left[ \frac{2}{3} E^{\frac{5}{2}} \right]_0^{E_F}$$

$$N = \frac{2}{3} A V E_F^{\frac{5}{2}}$$

$$E_F = \left( \frac{3N}{2V} - \frac{1}{\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$
$$= \frac{\hbar^2}{2m} h_F^2 \text{ où } h_F = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$5) U = \int_0^{\infty} dE \rho(E) f^{FD}(E, T, \mu) E$$

$$\text{at } T=0: U = \int_0^{E_F} dE A V \sqrt{E} E$$

$$= A V \int_0^{E_F} dE E E^{\frac{3}{2}}$$

$$= A V \frac{2}{5} E_F^{\frac{5}{2}}$$

$$\text{On } N = \frac{2}{3} A V E_F^{\frac{3}{2}}$$

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{5} E_F \Rightarrow U = \frac{3}{5} N E_F$$

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}$$

$$\text{at } T=0 \quad F = U - TS = U \text{ at } T=0$$

$$\Rightarrow P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T=0, N} = - \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{3}{5} N \frac{k^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right]$$

$\underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{BV^{-\frac{2}{3}}}$

$$P = + \frac{2}{3} BV^{-\frac{2}{3}} = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

$$\Rightarrow P \sim 10^{10} \text{ Pa} \quad (\text{Li}, a = 3 \text{ \AA})$$

(compensée par cohérence)

$$E_F = k_B T_F \quad \text{ordre de grandeur de } T_F \sim 10^4 - 10^5 \text{ K}$$

$$E_F = \frac{1}{2} m v_F^2 \quad \Rightarrow v_F \sim 10^6 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\frac{k_B T_F}{k_B T_F} \ll 1$$

(suite)

2

2) Structure de bande : électrons perdus libres.

$\exists V$  interaction  $e^-/\text{réseau ionisé}$

périodique, faible (traité de manière perturbative)

1) Quand  $V=0 \Rightarrow$  électrons libres  $\Rightarrow \Psi_m^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$

$$\text{et } E^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

2)  $\Psi_m(x) = \Psi_m^0(x) v(x)$   
perturbation

↳ Théorème de Bloch

↳ Lien, système périodique sur  $a$ . On cherche une solution

périodique sur  $a$ . Ici la physique est connue par  $|\Psi(x)| = |v(x)|$

↳ On cherche  $v$  périodique sur  $a$

3) Équation de Schrödinger

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$

$$\Rightarrow \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right] \Psi_m^0(x) v(x) = (\underbrace{E^0 + E^1}_{E}) \Psi_m^0(x) v(x)$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ e^{ikx} v(x) \right] + U(x) e^{ikx} v(x) = E e^{ikx} v(x)$$

$$\Rightarrow \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} e^{-ikx} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ e^{ikx} v(x) \right] + [U(x) - E] v(x) = 0}$$

4) Série de Fourier pour  $v(x)$  périodique

$$v(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n e^{\frac{2\pi i n}{a} x}$$

$$e^{ikx} v(x) = \sum_n A_n e^{i(k+n) x}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ e^{ikx} v(x) \right] = -\sum_n A_n (k+n)^2 e^{i(k+n)x}$$

$$= -e^{ikx} \sum_n A_n (k+n)^2 e^{inx}$$

$$U(x) = V_1 \cos(yx) = \frac{V_1}{2} (e^{iyx} + e^{-iyx})$$

$$\begin{aligned} e^{iyx} v(x) &= e^{iyx} \sum_n A_n e^{inx} \\ &= \sum_n A_n e^{\frac{i(h+ng)}{2} yx} \\ &= \sum_{n'} A_{n'-1} e^{in'yx} - \sum_n A_{n-1} e^{inx} \end{aligned}$$

$$e^{-iyx} v(x) = \sum_n A_{n+1} e^{inx}$$

idem

$$\Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \sum_n A_n (h+ng)^2 e^{inx} - E \sum_n A_n e^{inx} + \frac{V_1}{2} \sum_n e^{inx} (A_{n+1} + A_{n-1}) = 0$$

$$\Rightarrow \sum_n e^{inx} \left[ A_n \frac{\hbar^2 (h+ng)^2 - E}{2m} + \frac{V_1}{2} (A_{n+1} + A_{n-1}) \right] = 0 \quad \forall x$$

~~QED~~ Or,  $\sum_n e^{inx} B_n = 0 \quad \forall x \Leftrightarrow B_n = 0 \quad \forall n$  (unicité de la série de Fourier)

$$\Rightarrow \boxed{A_n \left[ \frac{\hbar^2 (h+ng)^2 - E}{2m} + \frac{V_1}{2} (A_{n+1} + A_{n-1}) \right] = 0 \quad \forall n} \quad (*)$$

$$7) v(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{inx} A_n$$

$$\text{Quand } V_1 = 0, \text{ alors } v(x) = 1 \Rightarrow \begin{cases} A_0^{(0)} = 1 \\ A_n^{(0)} = 0 \quad \forall n \neq 0 \end{cases}$$

Hypothèses: On suppose qu'on peut faire un développement perturbatif  $\rightarrow A_0 = O(1)$

$$\begin{cases} A_0 \approx 1 \\ A_m \approx 0 \quad \forall n \neq 0 \\ A_n \approx O(V_1) \end{cases}$$

\*  $n \neq 0, 1 \text{ et } -1$ :

Alors (\*) ne fait jamais intervenir  $A_0 \rightarrow$  tous les  $A_m = O(V_1)$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{2} (A_{m+1} + A_{m-1}) = O(V_1^2)$$

Alors ce cas  $A_m = O(V_1^2)$  sur  $\underbrace{\frac{h^2}{2m} h^2 + \frac{h^2}{2m} 2hy + \frac{(h^2 + hy)^2 - E^2}{2m}}_{\text{apartir de } 0} = O(V_1)$

\*  $n=0$ :  $A_0 \left[ \frac{h^2}{2m} h^2 - E \right] + \frac{V_1}{2} (A_1 + A_{-1}) = 0$

\*  $n=1$ :  $A_1 \left[ (h+g)^2 - E \right] + \frac{V_1 A_2}{2} + \frac{V_1 A_0}{2} = 0$

\*  $n=-1$ :  $A_{-1} \left[ (h-g)^2 - E \right] + \frac{V_1 A_0}{2} + \frac{V_1 A_{-2}}{2} = 0$

$$\Rightarrow A_1 \left[ \underbrace{\frac{h^2}{2m} (h+g)^2}_{\frac{h^2}{2m} h^2 + \frac{h^2}{2m} (g^2 + 2hy)} - \frac{h^2}{2m} h^2 - E^2 \right] = V_1 \frac{A_0}{2} + O(V_1^2)$$

$$\Rightarrow A_1 \left[ \frac{h^2}{2m} (g^2 + 2hy) - E^2 \right] = V_1 \frac{A_0}{2} + O(V_1^2)$$

$\Rightarrow O(V_1)$

$$\Rightarrow A_1 = \frac{-V_1 \frac{A_0}{2}}{\frac{h^2}{2m} g(g+2h)} \times [1 + O(V_1)]$$

Alors pour  $n=-1$

$$A_{-1} = \frac{-V_1 \frac{A_0}{2}}{\frac{h^2}{2m} g(g-2h)} [1 + O(V_1)]$$

on a  $A_0$  est fixé par la normalisation

$$A_0 \left[ \frac{h^2 k^2}{\pi m} - \frac{h^2 k^2 - E^2}{2m} - E^2 \right] = -\frac{V_1}{2} (A_1 + A_{-1})$$

$$\Rightarrow E_1 = \frac{V_1}{2A_0} (A_1 + A_{-1}) = -\frac{V_1^2}{4 \frac{\hbar^2 q}{\pi m}} \cancel{\frac{1}{2k^2 g}} \cancel{\frac{1}{2m}} \cancel{\frac{g(g+2k)}{g(g-2k)}} \cancel{\frac{(1+O(V_1))}{(1+O(V_1))}}$$

$$E_1 = -\frac{V_1^2}{4 \frac{\hbar^2 q}{\pi m}} \frac{1}{g} \left( \frac{1}{g+2k} + \frac{1}{g-2k} \right) (1+O(V_1))$$

Quand  $k = \pm \frac{\pi}{2}$   $\Rightarrow$  un démonstrateur s'annule  
 (les hypothèses du calcul ne sont plus valables  
 $\Rightarrow$  résonance pour  $k = \pm \frac{\pi}{2}$ )

$$\text{Sur } k = \pm \frac{\pi}{2}$$

bord de la zone de Brillouin

$$\begin{aligned} & \Rightarrow |A_{-1}| = O(1) \\ & A_0 \approx O(1) \\ & \text{et les autres } n \approx O(V_1) \end{aligned}$$