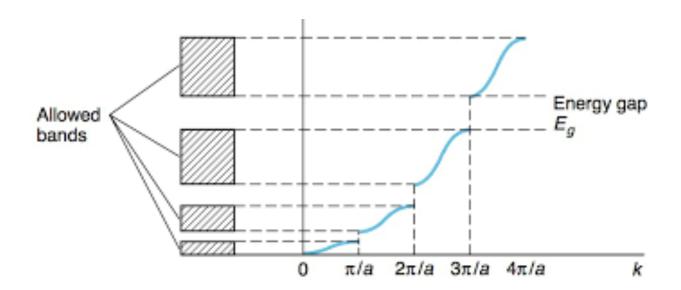
#### **COURS 5. Structures de bandes réelles**

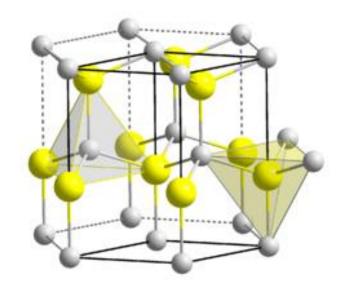
#### Introduction

- 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



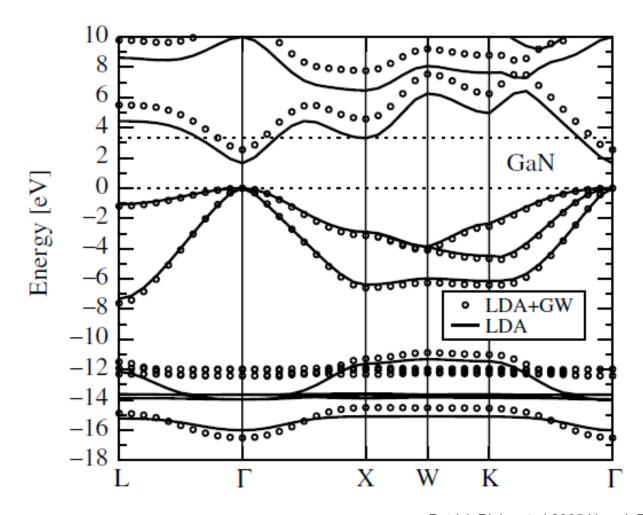


$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

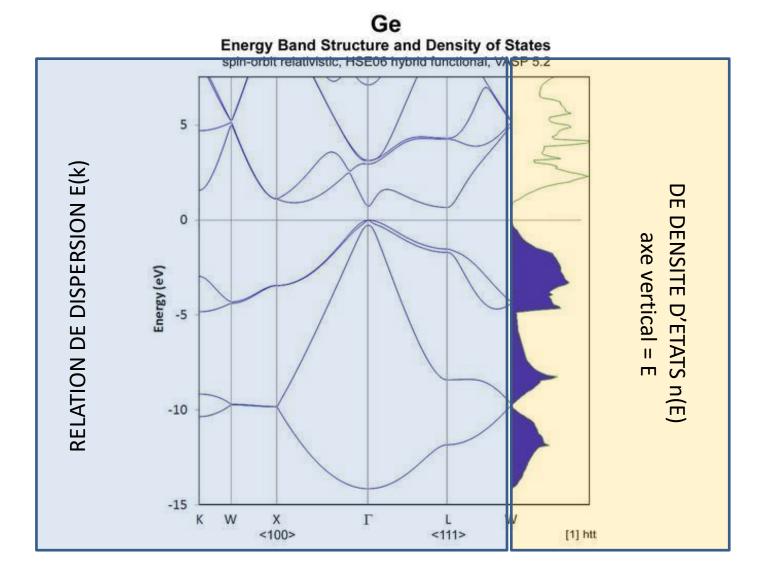
(Exemple : GaN)

Structure de bandes ?

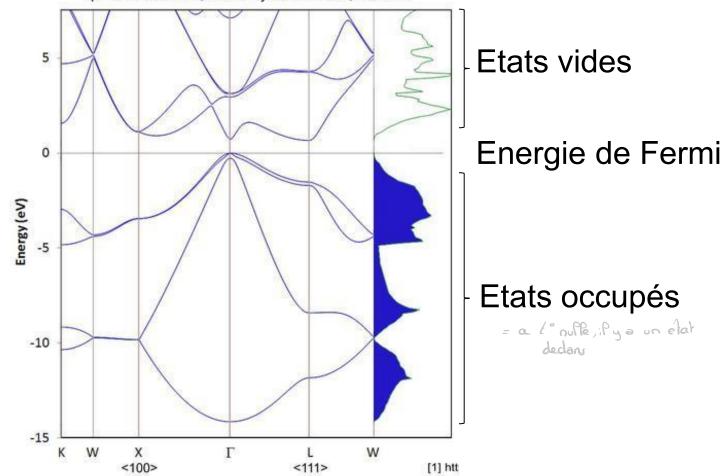
# L'objectif de ce cours : Interpréter ce type de graphe :

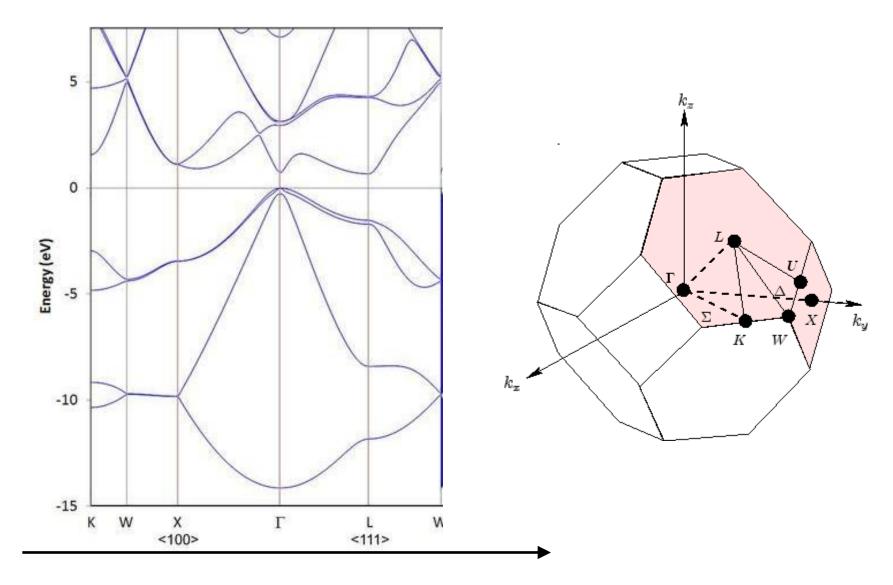


## Description d'une structure de bande réelle



Ge Energy Band Structure and Density of States spin-orbit relativistic, HSE06 hybrid functional, VASP 5.2

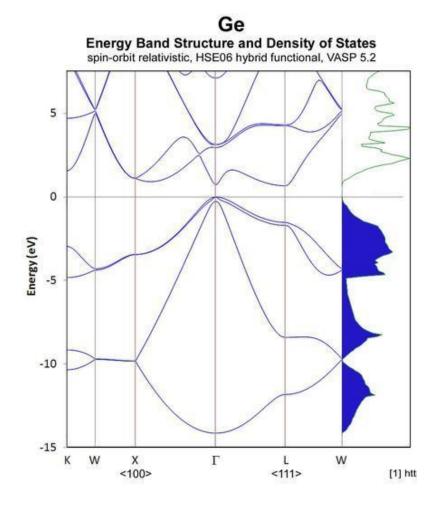




Direction dans l'espace des k

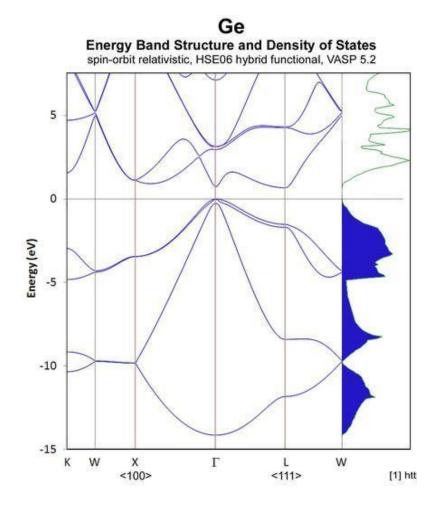
#### a. Faire coincider les demi phrases pour décrire le graphe suivant

La partie de gauche correspond ...
La partie de droite correspond
L'énergie nulle correspond ...
L'axe des abscisses correspond ...

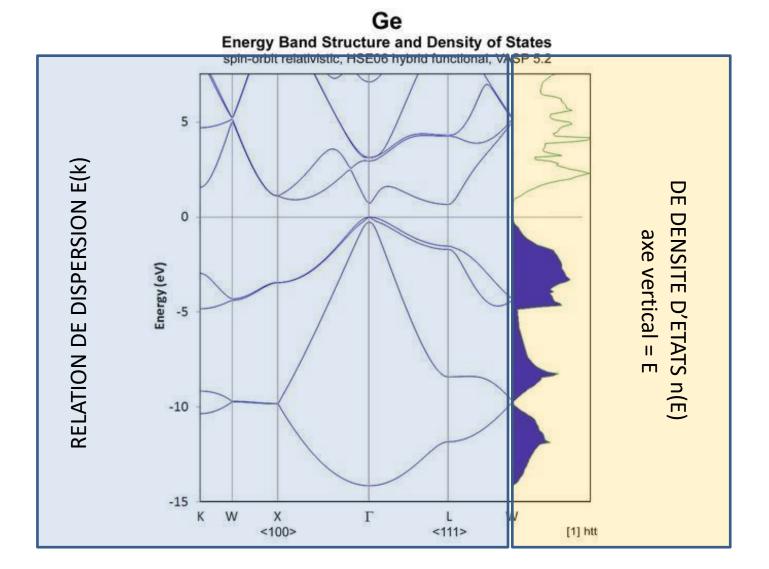


a. Faire coincider les demi phrases pour décrire le graphe suivant

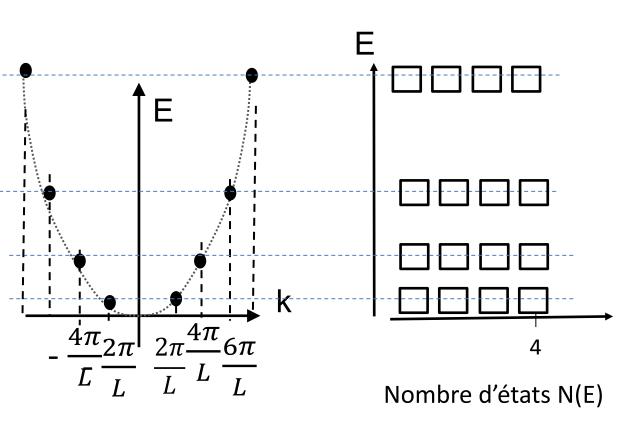
La partie de gauche correspond ... à la relation de dispersion La partie de droite correspond ... à la densité d'états électronique L'énergie nulle correspond ... à l'énergie de Fermi L'axe des abscisses correspond ... au moment cristallin k



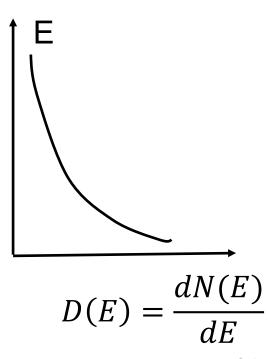
## Représentation E(k) et densité d'états



#### Cas le plus simple : chaine 1D et électrons libres



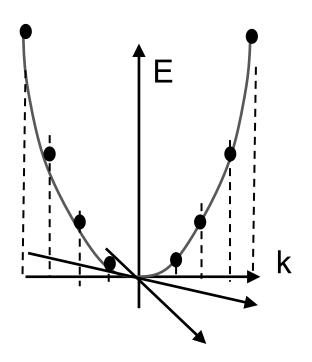
-> Don ? Pars Donadelat

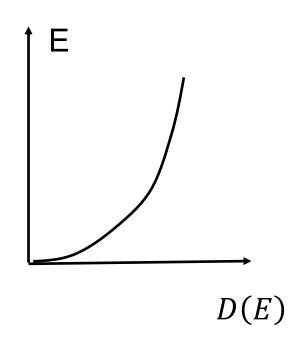


-> @ on > Penergie @ on a d'état

#### Cas cube 3D / électrons libres

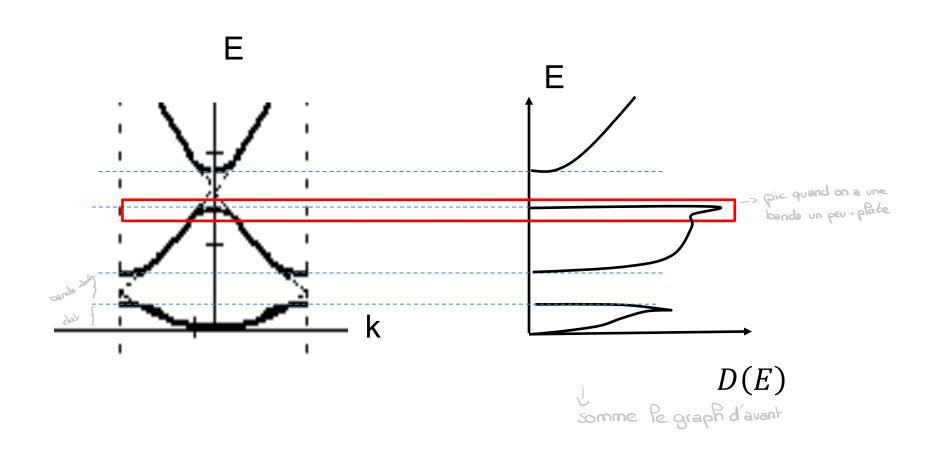
4) cas Eridimensionne?





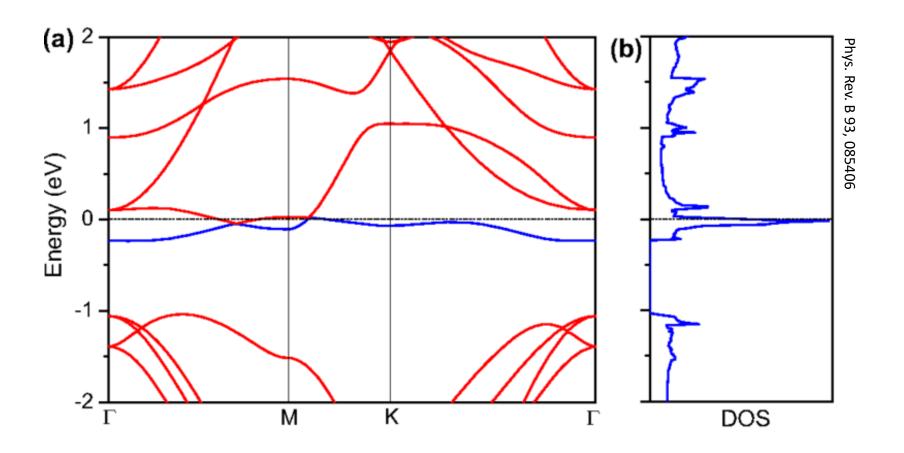
$$D(E) = rac{1}{2\pi^2} \left(rac{2m}{\hbar^2}
ight)^{rac{3}{2}} \sqrt{E}$$

#### Crystal en présence du potentiel cristallin



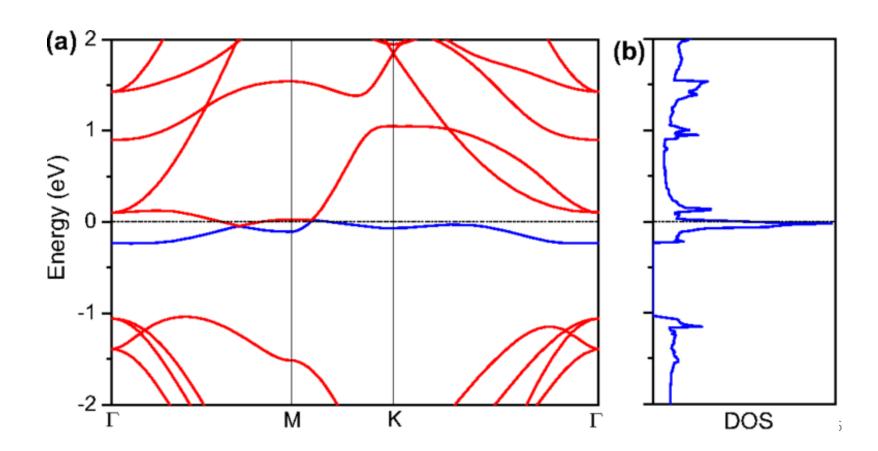
#### Exemple réel - Bore 2D magnétique

(si c'était dans le partie vide sa serait isalant)



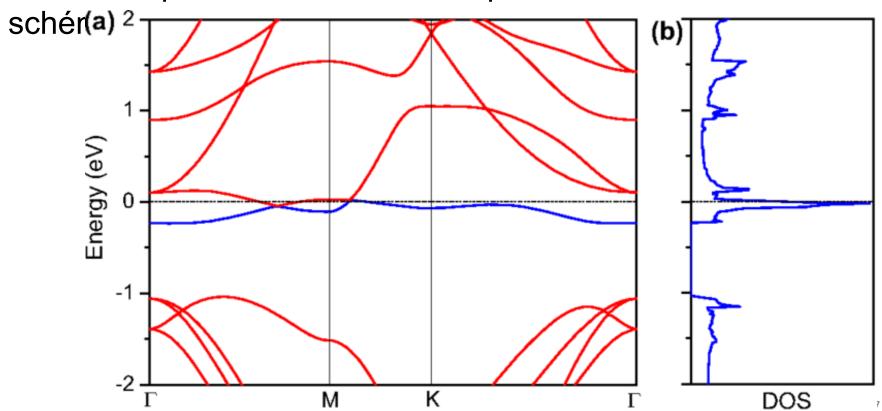
La bande plate en bleu induit une forte densité d'états sur une faible largeur en énergie -> apparition d'un pic dans la densité d'états à droite

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.

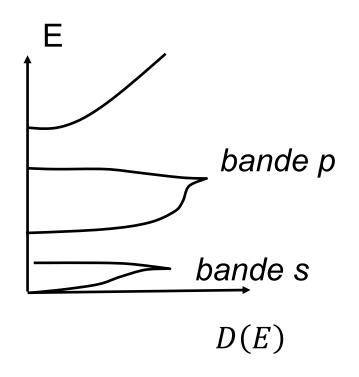


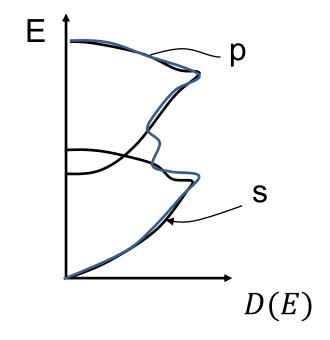
#### b. Réponses

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



#### Recouvrement de bandes



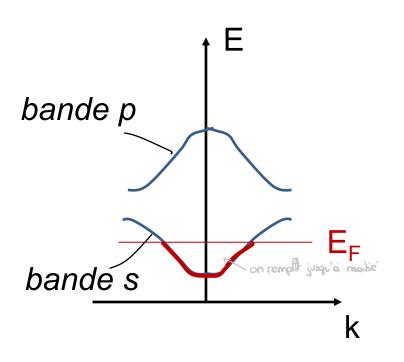


#### Exemple 1: **Métaux alcalins** (Li, Na, K ...)

H	1																	2 He
3 Li		4 Be											5 B	6 C	7 N	8	9 F	10 Ne
11 Na		12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 CI	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 <b>Y</b>	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 	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 TI	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 FI	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuc
			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 <b>N</b> p	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 ?

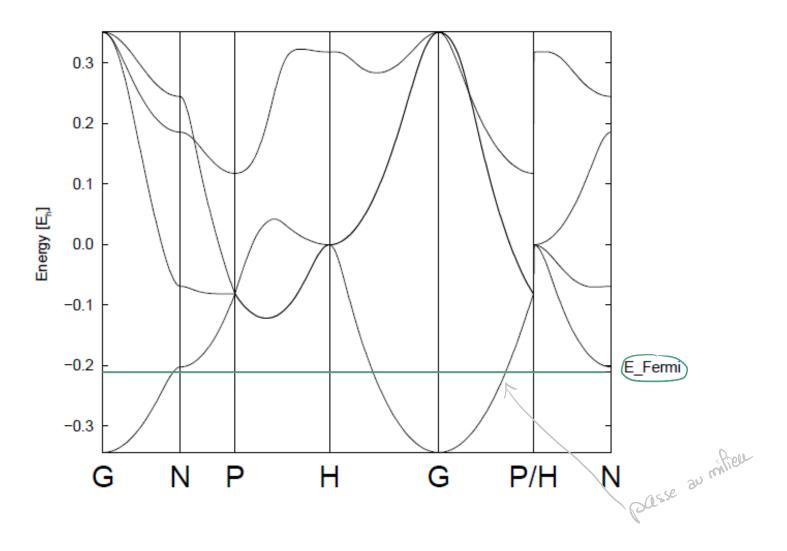


- N électrons
- 2N états disponibles par branche
- → Bande S à moitié pleine

# → Composés métalliques

-> Ici métal car bande d'état Fermi arrive à un niveau d'état permis

#### Li: LDA



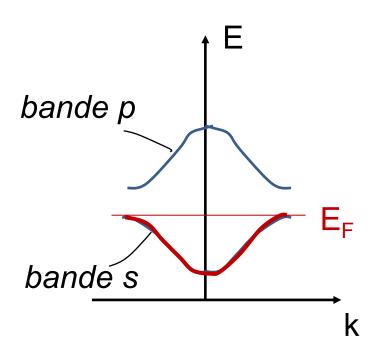
K. Doll, N. M. Harrison, et V. R. Saunders, « A density functional study of lithium bulk and surfaces », *Journal of Physics: Condensed Matter* 11, n° 26 (janvier 1999): 5007–5019, <a href="https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/26/305">https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/26/305</a>.

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

H H																	2 He
3 Li	Be											5 B	6 C	7 N	8	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 CI	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 	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 TI	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 FI	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 <b>N</b> p	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

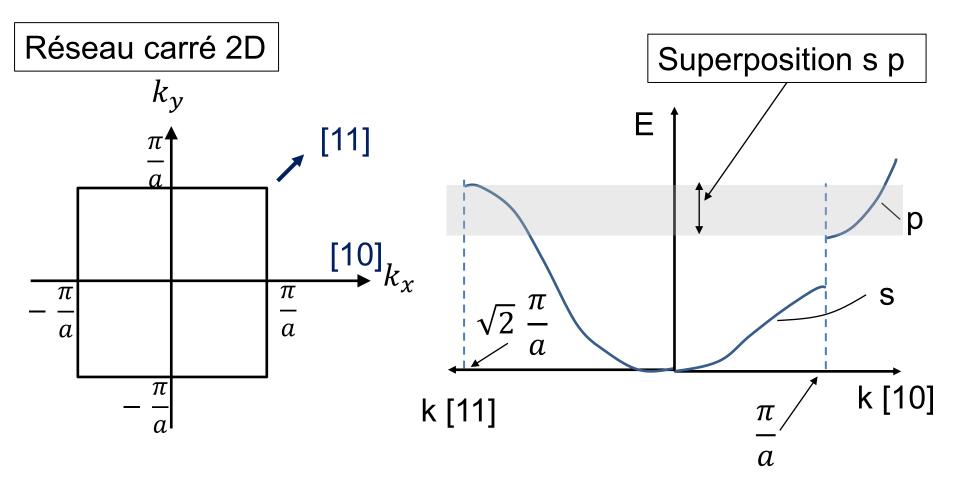
#### Energie de Fermi des métaux alcalinoterreux ?



- 2N électrons
- 2N états disponibles par branche
- → Bande S pleine

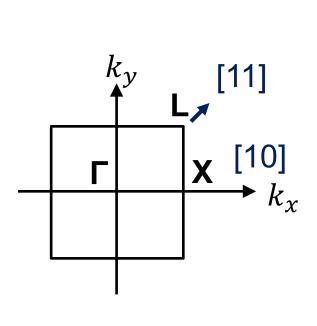
Pas de bande partiellement remplie → Isolant ? Non, toujours métallique !

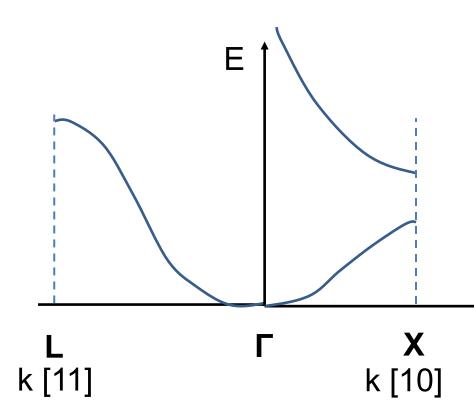
Superposition des bandes S et P en 3D

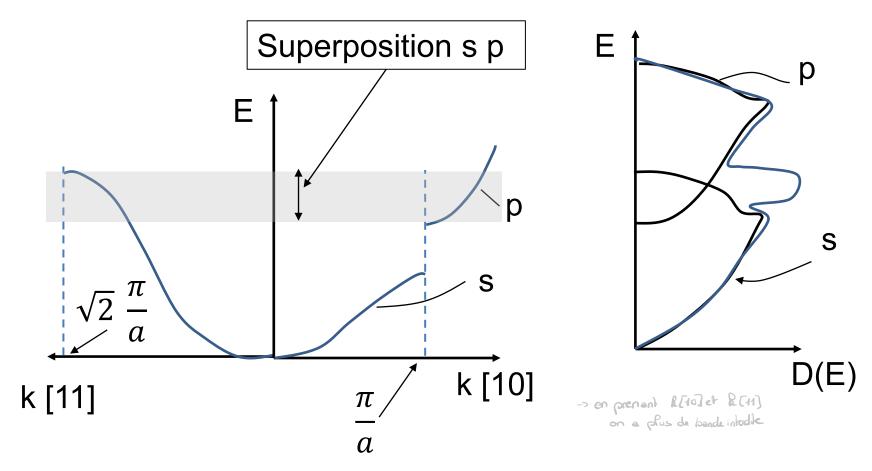


Remarque : par symétrie, même E(k) selon k<sub>x</sub> et k<sub>y</sub>

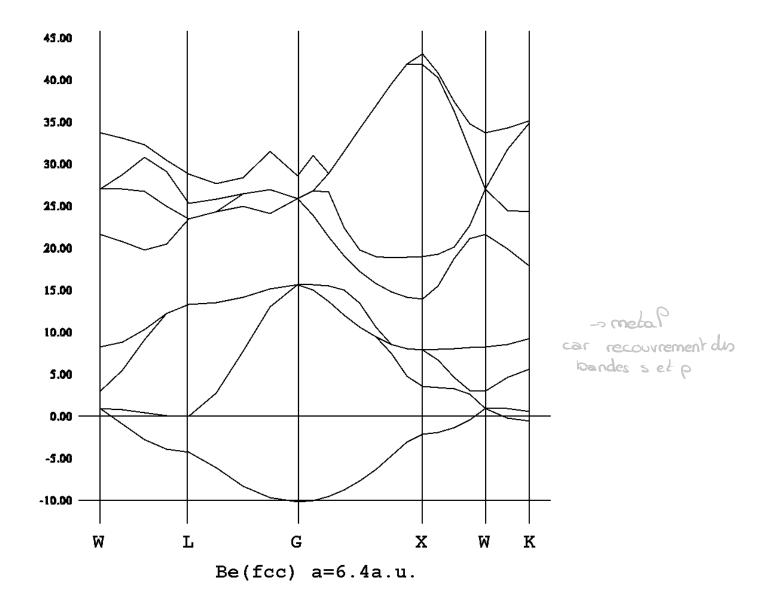
## Représentation des structures de bandes en 3D







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



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

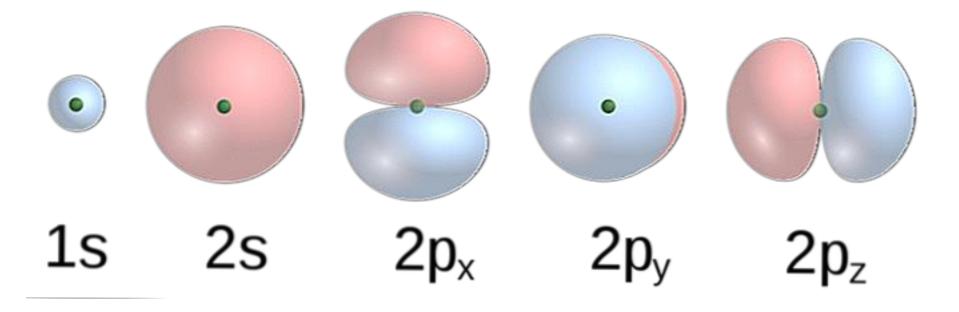
c. Le Béryllium est dans la 2<sup>e</sup> colonne du tableau périodique, il a donc 2 électrons de valence. Soit N le nombre d'atomes d'un solide donné. Le nombre d'électrons mis en commun dans le solide est donc 1N/2N/3N/4N. Chaque bande peut contenir 1N/2N/3N/4N électrons, donc il y a 1/2/3/4 bande(s) 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

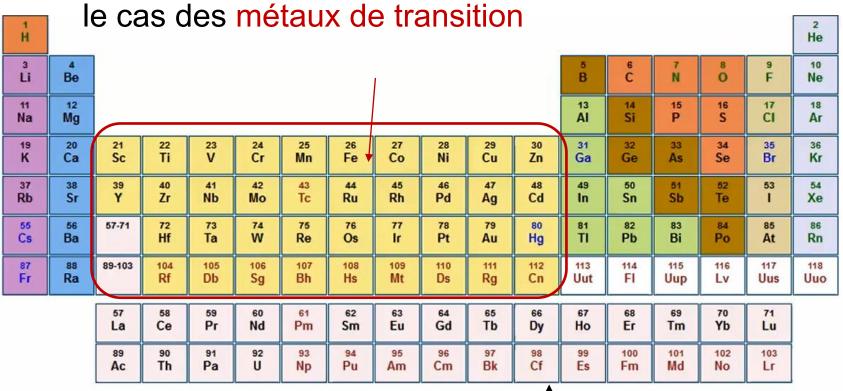
Le Béryllium est dans la 2<sup>e</sup> colonne du tableau périodique, il a donc 2 électrons de valence. Soit N le nombre d'atomes d'un solide donné. Le nombre d'électrons mis en commun dans le solide est donc **2N.** Chaque bande peut contenir **2N** électrons, donc il y a **1** bande(s) remplie(s) et 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

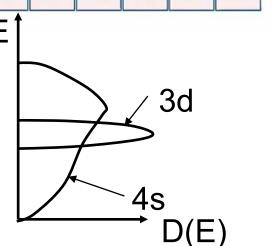


#### Combinaison linéaire d'orbitale atomique



Métaux de transition :

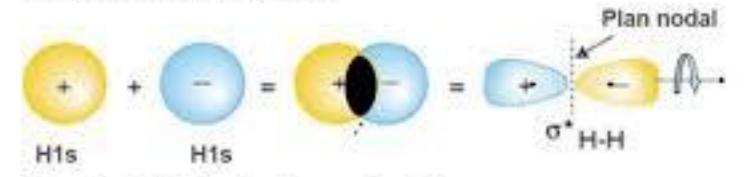
→ superposition bande s et d



#### Combinaison liante

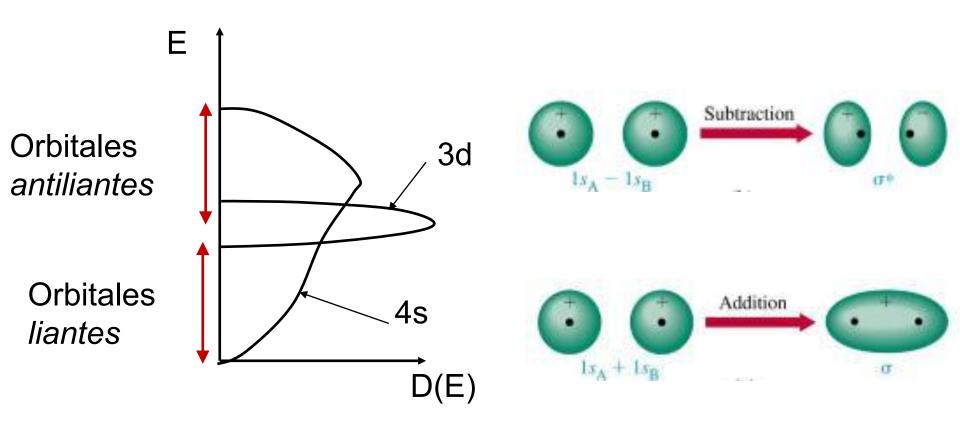


énergie OM plus basse que les OA Combinaison Antiliante



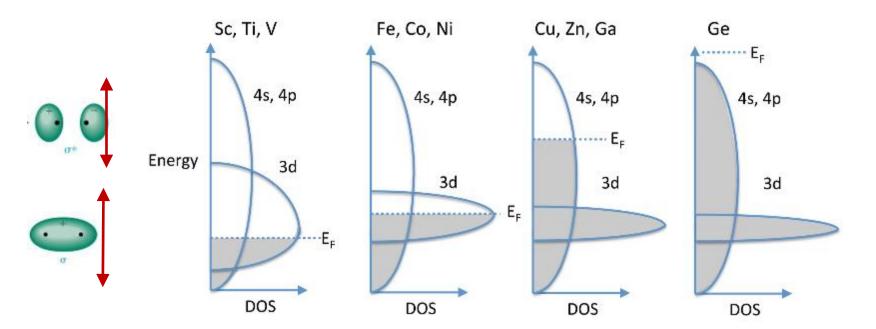
énergie OM plus haute que les OA

#### combinaison d'orbitales atomiques

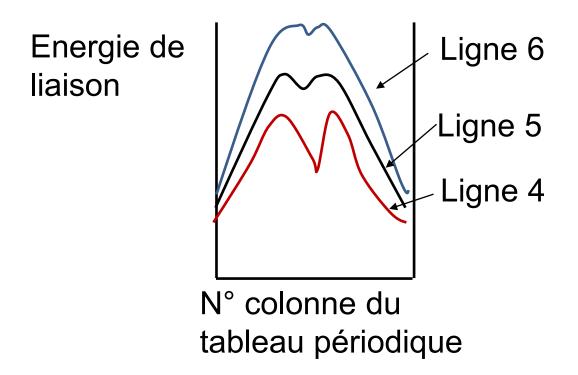


Les orbitales moléculaires les plus stables, les orbitales liantes, ont une énergie plus basse

1	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
One very	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 TI	82 Pb
	00.402	404	40E	400	407	400	400	440	444	442	442	44.4

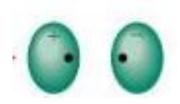


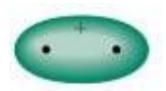
#### Stabilité des composés



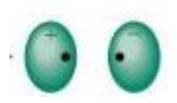
- La stabilité augmente vers le milieu de tableau
- Et le pic vers le bas ? Effets magnétiques

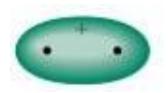
d. Les combinaison d'orbitales appelées orbitales liantes sont **plus/moins** stables que les orbitales dites anti-liantes. Elles **diminuent/améliorent** la cohésion d'un cristal. Elles correspondent à une probabilité de présence électronique **nulle/maximale** entre les atomes.





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.



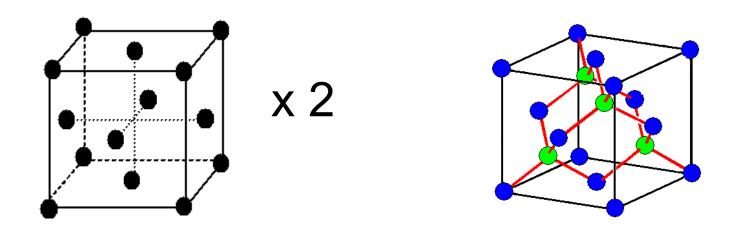


# Structure de bandes du groupe 14 (groupe IV)

carbone, silicium, germanium, ...

					,		•	<b>J</b>			,						
H														1			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 CI	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 <b>As</b>	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 	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 TI	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	FI	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 <b>N</b> p	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

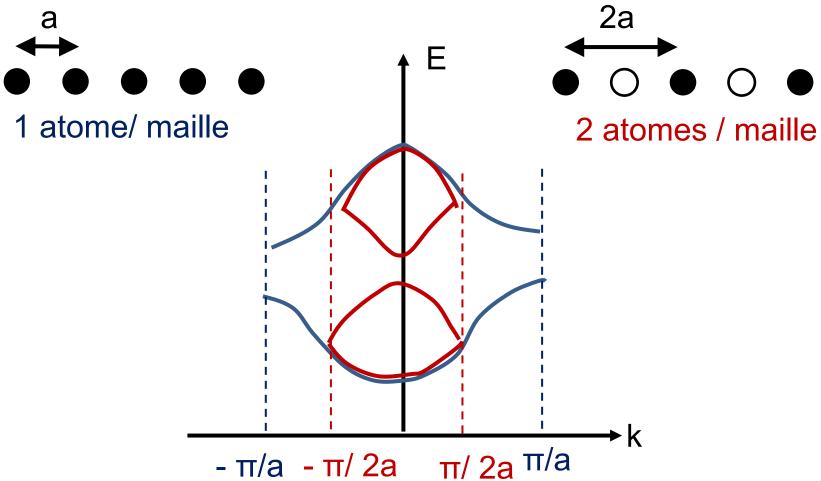
## Structure cristalline

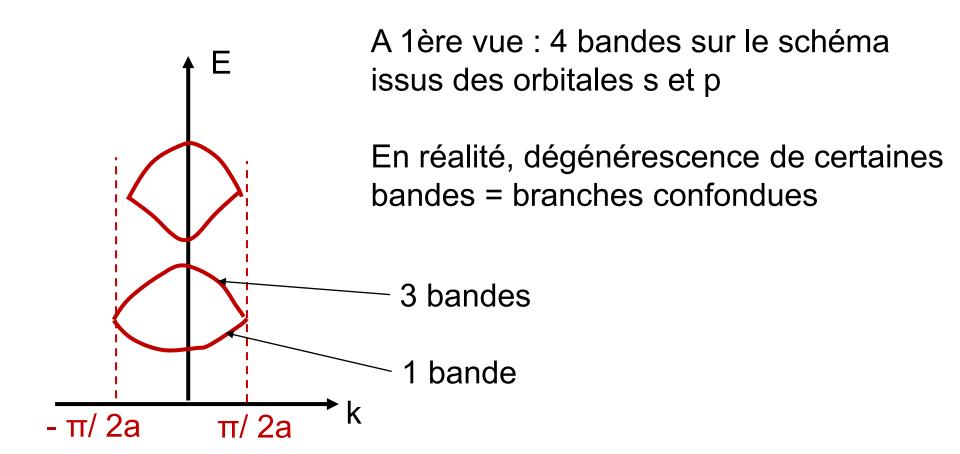


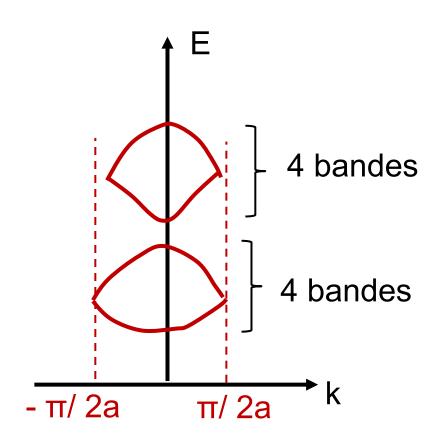
Structure cubique diamant : 2 sous réseaux CFC

# → 2 atomes par maille élémentaire

# 2 atomes par maille élémentaire



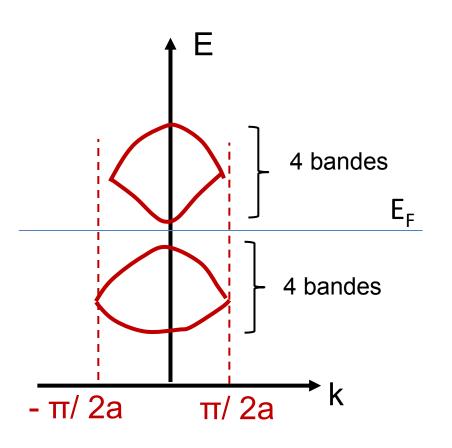


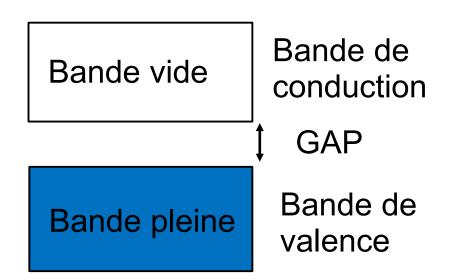


# Remplissage électronique ? **2N états / bande**

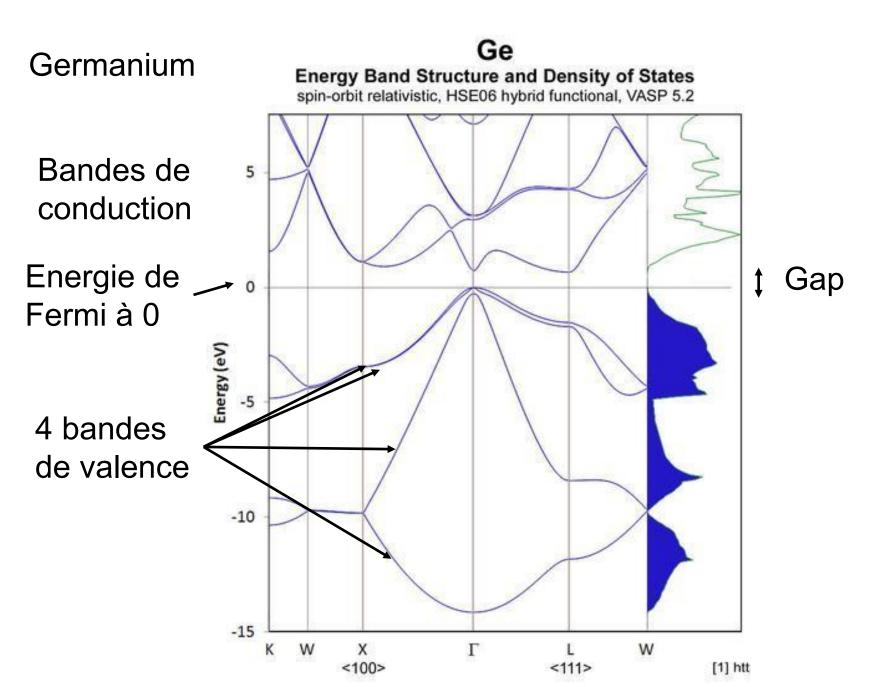
2 atomes / maille 4 électrons / atome 8N électrons

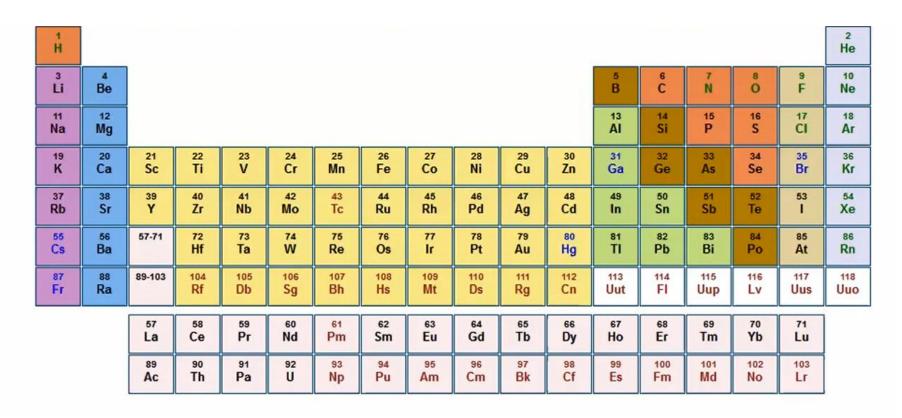
→ 4 bandes pleines





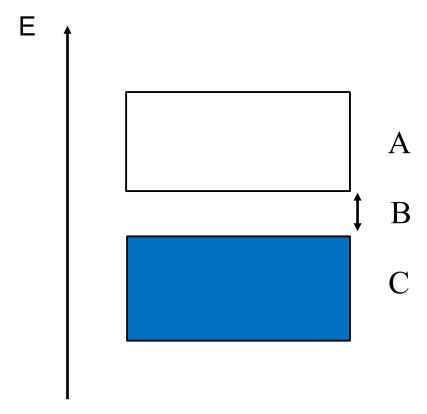
Représentation simplifiée





**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

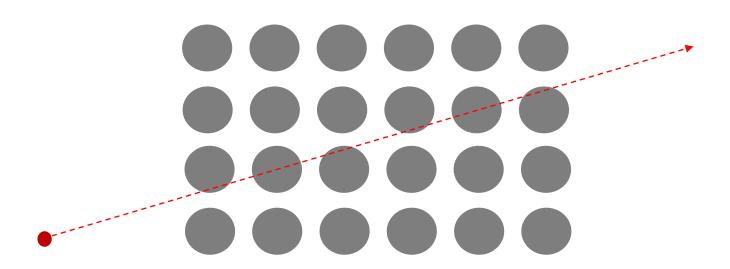
e. Voici le schéma simplifié de la structure de bande des semiconducteurs. Comment s'appellent les trois gammes d'énergie A, B et C?



# 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

$$F = m^* a \text{ avec } m^* \text{ la masse effective}$$

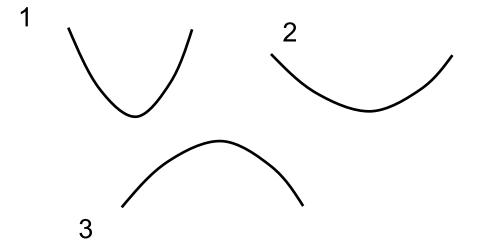
$$a = \frac{dv_g}{dt} \qquad \text{vitesse de groupe } v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

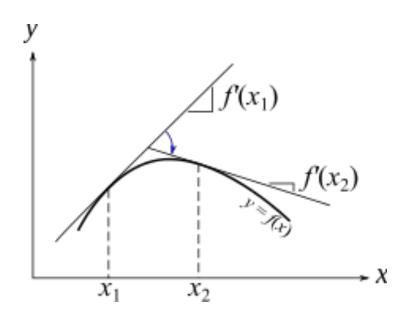
$$a = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dkdt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} F \qquad \text{avec } F \equiv \hbar \frac{dk}{dt}$$

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

Pente de E(k) → vitesse Courbure de E(k) → masse

# Rappel : dérivée seconde et courbure





Courbure 1 > Courbure 2 Courbure 3 < 0

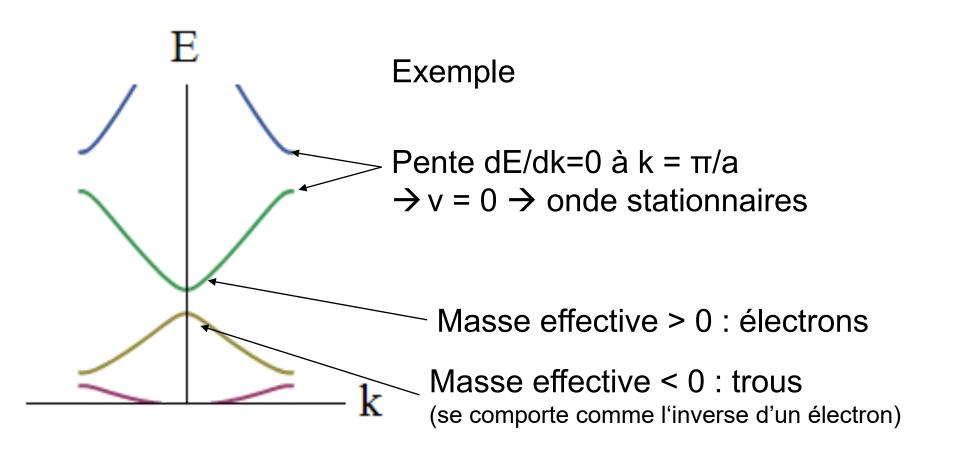
$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right)^{-1}$$

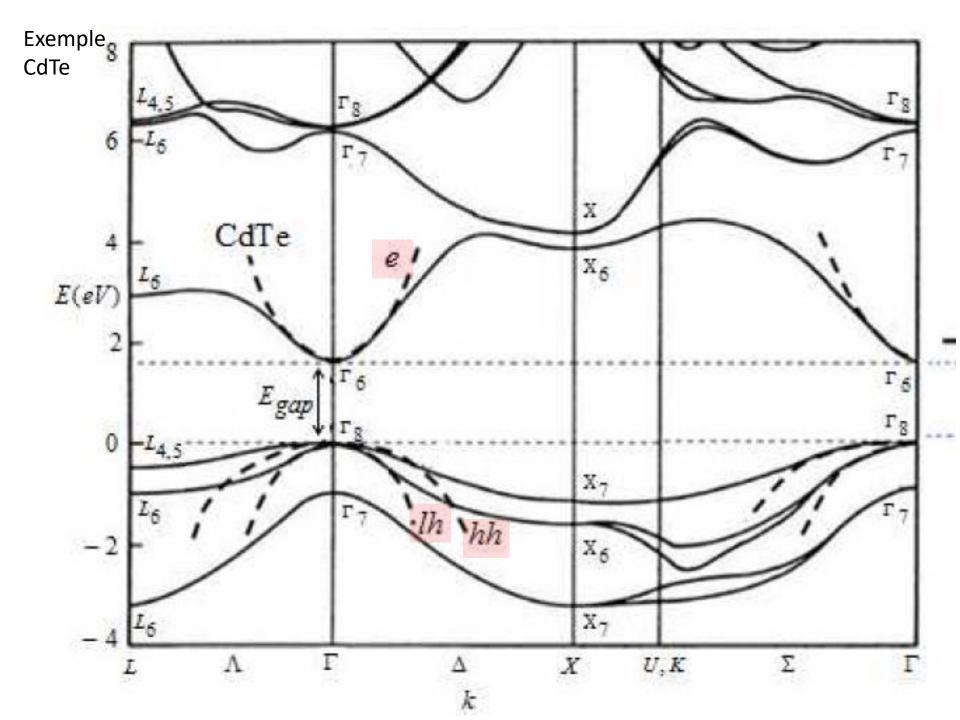
masse effective proportionnelle à **l'inverse** de la courbure

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

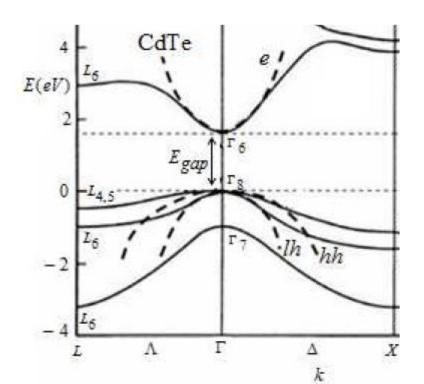
$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

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

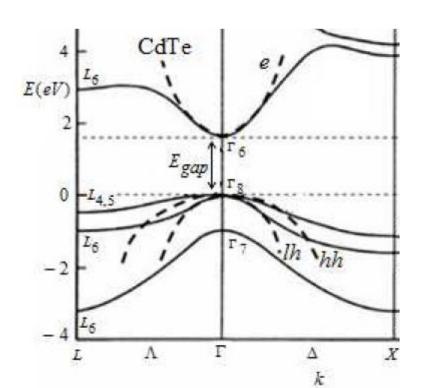




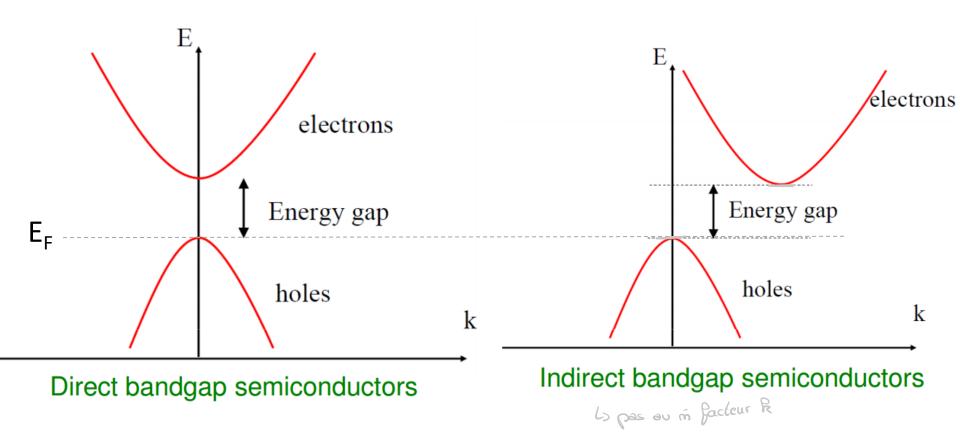
f. Voici la structure de bande de CdTe. Sachant que la masse effective est proportionnelle à l'inverse de la courbure, indiquer une bande avec une masse effective positive : e/lh/hh ? Indiquer la bande qui a la masse effective (en valeur absolue) la plus grande : lh/hh ?

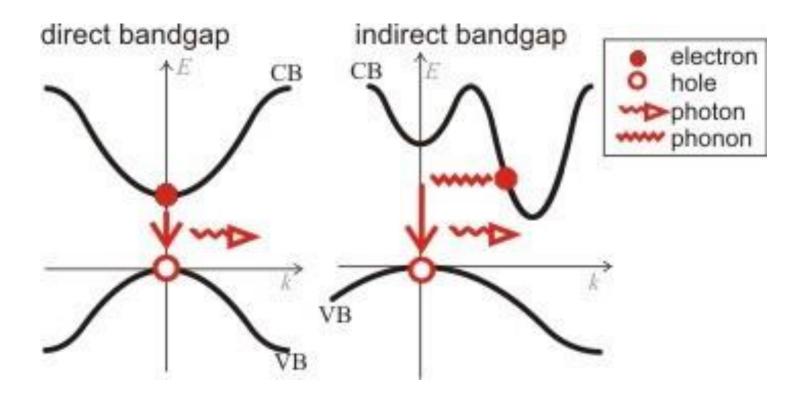


f. Réponse. Voici la structure de bande de CdTe. Sachant que la masse effective est proportionnelle à l'inverse de la courbure, indiquer une bande avec une masse effective positive : **e** . Indiquer la bande qui a la masse effective (en valeur absolue) la plus grande : **hh** .

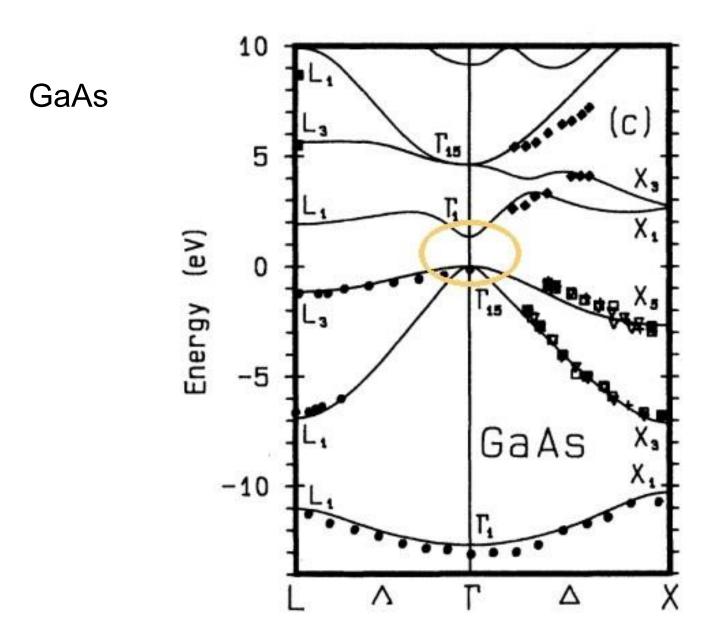


# Semiconducteurs direct et indirect

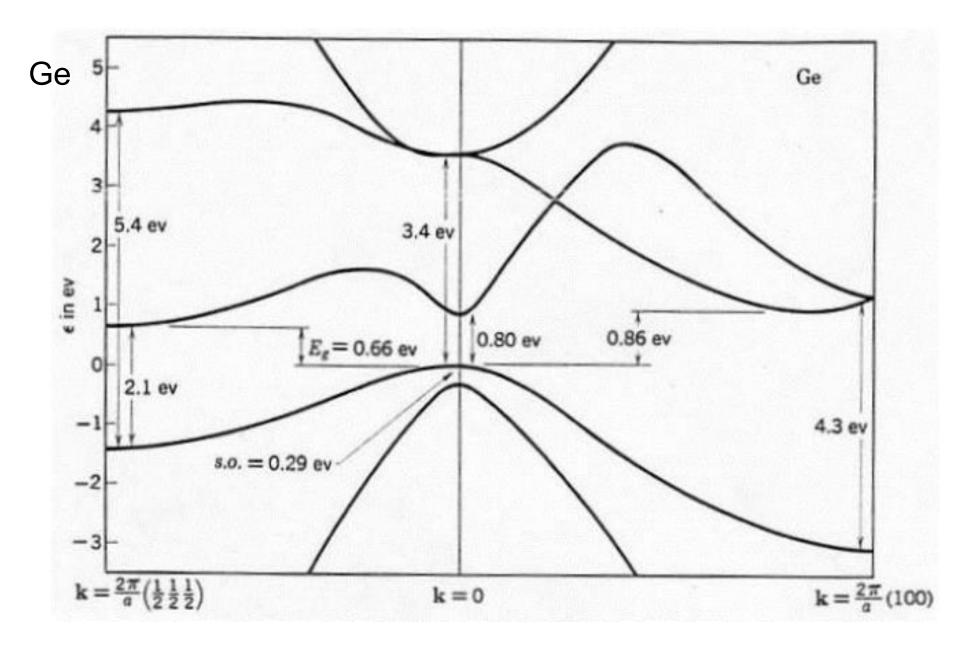




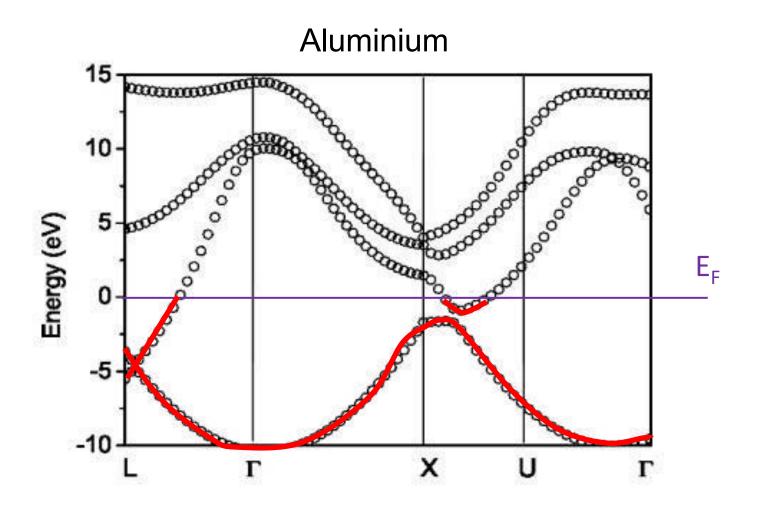
Notion essentielle pour les propriétés optiques des SC Gap indirect : les transitions optiques, verticales, nécessitent un phonon.



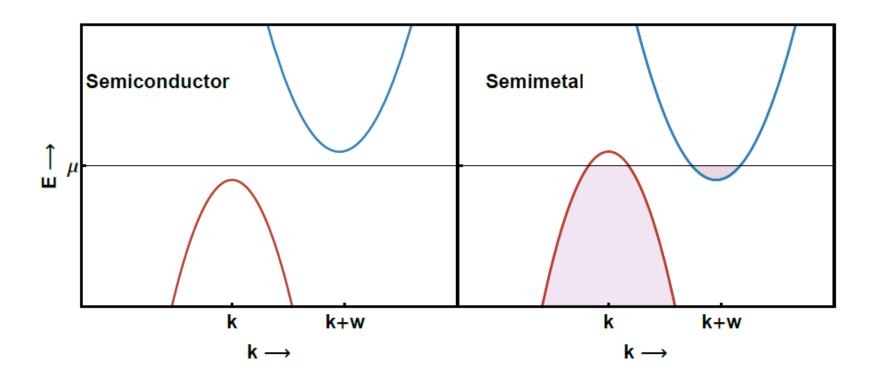
gap **direct** en Γ → Semiconducteur DIRECT



# Métal et semimétal

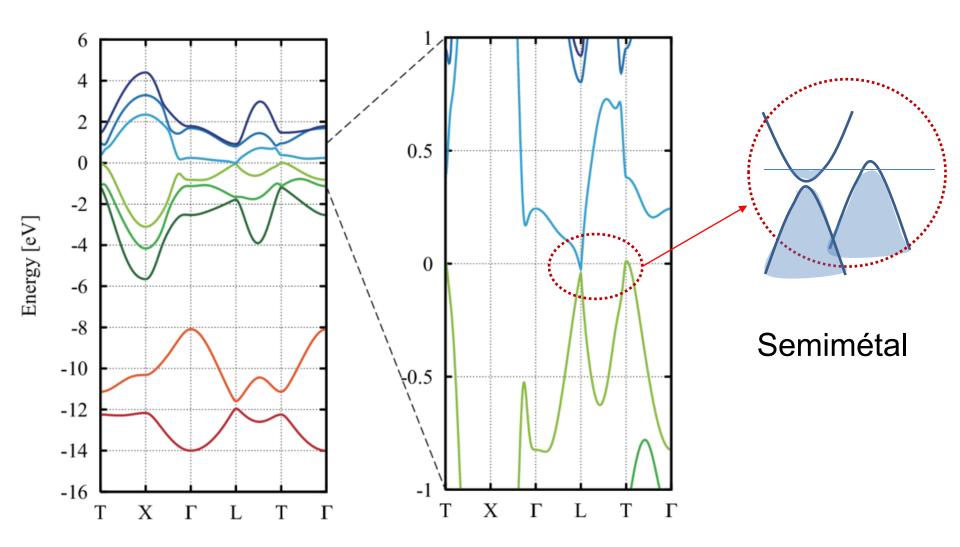


## Semimétal

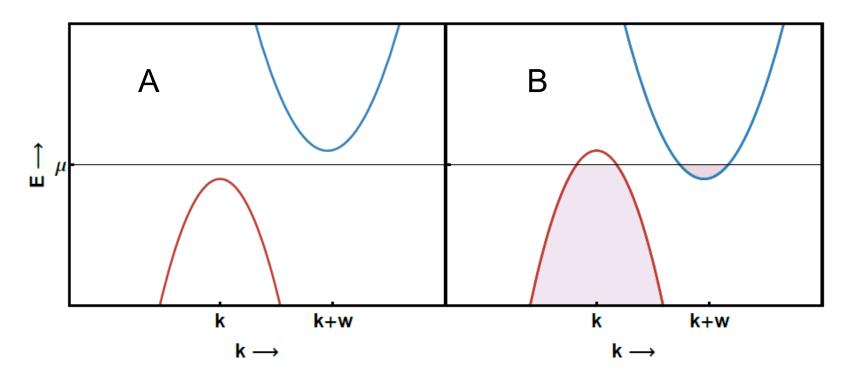


Semi métal : pas de gap, mais très peu d'électrons de conduction

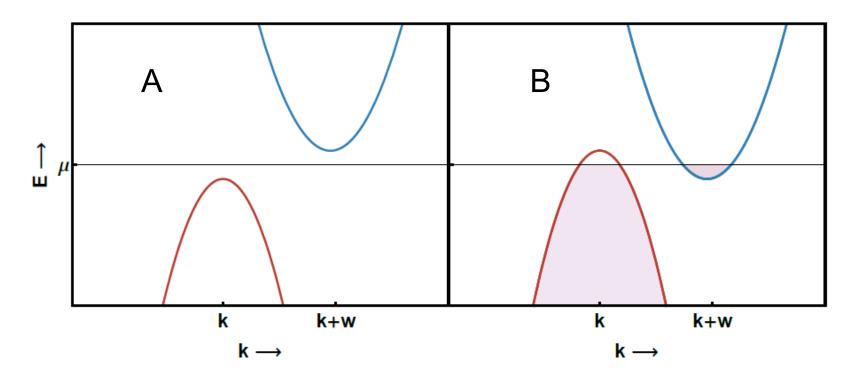
# **Bismuth**



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

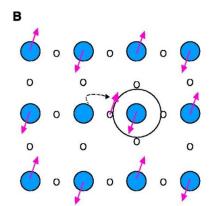
# Supraconductivité



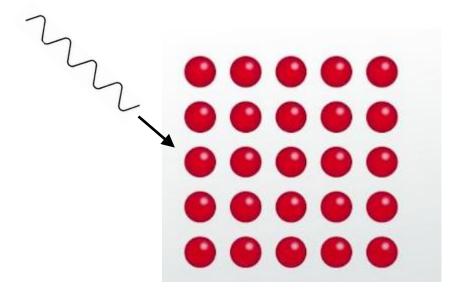
# Magnétisme

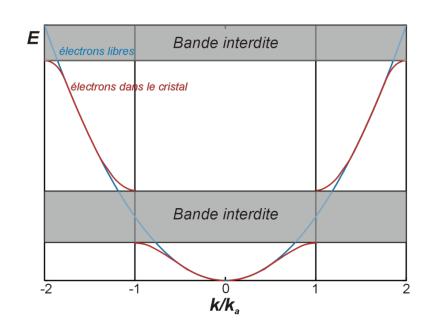


## Isolants de Mott



# → Théorie des bandes - Pas uniquement pour les électrons

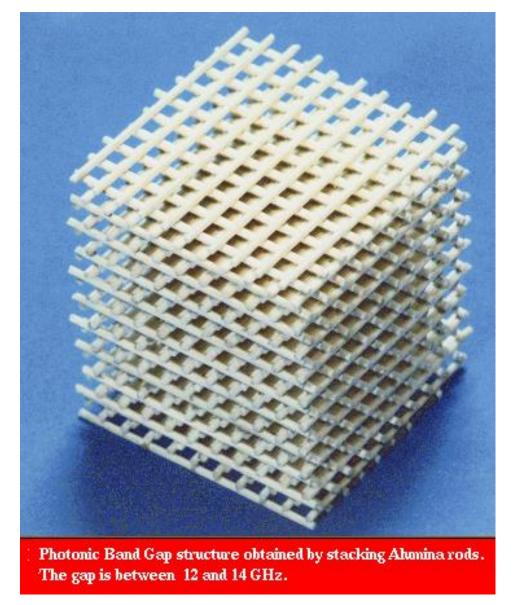




Photon, phonon dans une structure périodique

# CRISTAUX PHOTONIQUES

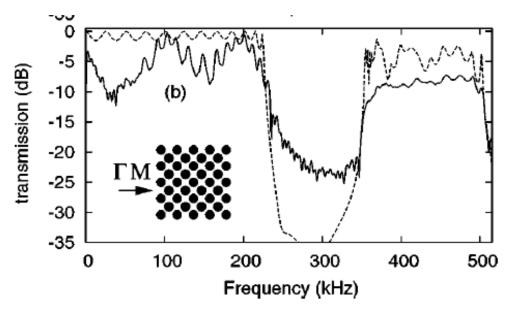
formation de bandes interdites optiques

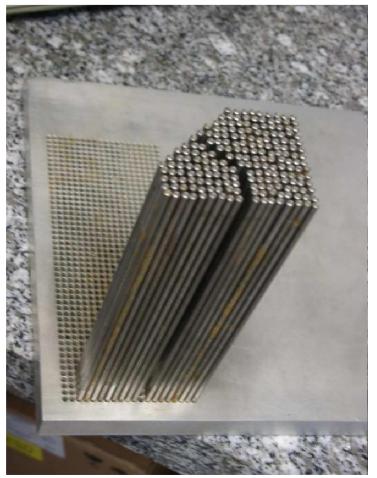


Electron  $\rightarrow$  photon; Potentiel coulombien périodique  $\rightarrow$  constante diélectrique périodique

# **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 direct, bandes d'électrons/ de trous, bande de plus grande/plus petite masse effective .