

* Pour remonter aux param. de maille :

$$\text{Loi de Bragg : } 2d \sin\theta = \lambda \rightarrow d = \frac{\lambda}{2 \sin\theta}$$

$$\underline{\text{KCl}} \quad (200) \rightarrow 2\theta = 29^\circ \rightarrow \theta = 14,5^\circ \rightarrow d = \frac{1,54}{2 \sin 14,5^\circ} = 3,2 \text{ \AA}$$

$$d_{(200)} = 3,2 \text{ \AA} = \frac{a}{2} \rightarrow a = 6,4 \text{ \AA}$$

Rq: Largeur des pics dpd de la taille des cristaux (+ cristaux petits \Rightarrow pic large).

Partie III : Structure électronique des solides

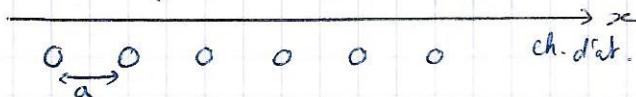
Intro:

↳ uniquement solides périodiques

I) Modèle du gaz d'e⁻ libres

A) Gaz 1D

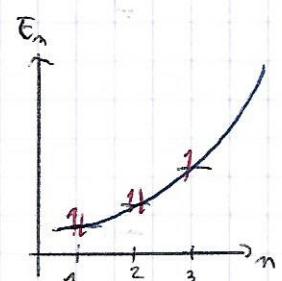
en: Na solide qui se comporte $\approx \text{Na}^+ + e^-$



$$\text{Eq. de Schrödinger: } \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x) = E \Psi(x)$$

• e⁻ libres dans la ch. $\rightarrow \begin{cases} V(x)=0 & \text{si } x \in [0; L] \\ V(x)=\infty & \text{sinon} \end{cases}$

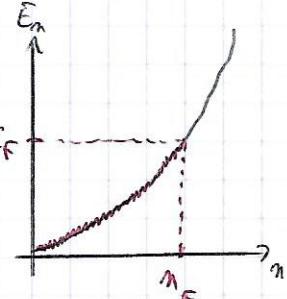
$$\rightarrow \text{pour } x \in [0; L]: \begin{cases} \Psi_n(x) = A \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \\ E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \quad n \in \mathbb{N}^* \end{cases}$$



* Si $L \nearrow$ \rightarrow les états se rapprochent :

$$E_n - E_{n-1} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n^2 - (n-1)^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (2n-1)$$

$\Rightarrow \sim dE_n / dn$ at. \rightarrow les états sont \approx proches (ils sont continus) E_F

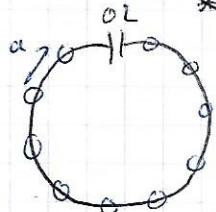


$$\text{Niveau de Fermi: } -E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{m_e \pi}{L} \right)^2$$

$$-n_F = \frac{N}{2} \quad \text{et } L = N a \quad -n_F = \frac{L}{2a}$$

$$\rightarrow E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2 \quad \rightarrow \text{ne dépend pas des param. de mat.}$$

* Nouvelles conditions aux limites = Condition aux lim. périodiques (PBC mangé), aussi appelées Born-von-Karman.



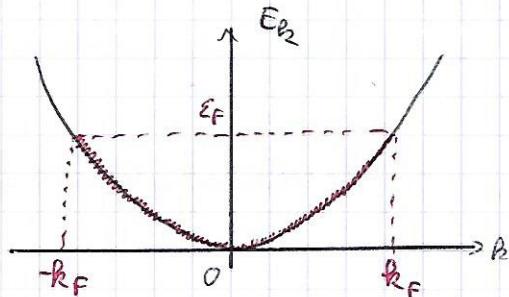
On suppose $\Psi(x) = \Psi(x+L)$

Solut de l'éq. de Schrödinger: $\Psi(x) = A e^{ikx}$

$$\text{CL: } \Psi(x+L) = A e^{ikx} e^{ikL} = A e^{ikx} \rightarrow e^{ikL} = 1$$

$$\rightarrow k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L} \dots$$

$$\hookrightarrow E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$



$$\star E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad \text{avec } k_F = \frac{2m_e \pi}{L}$$

$$n_F = \frac{N}{4} \quad \text{et } L = N a \quad \rightarrow n_F = \frac{L}{4a} \quad \rightarrow E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2$$

\Rightarrow Le niv. de Fermi ne dépend pas des CL.

↳ par la suite on se placera dans les condit' de Born-von-Karman

|| Rq: $E_F = \rho \pi^2 N_F$ des e^- ds le métal

$$\text{b)} \quad G_{xy} \approx 30$$

$$\text{Eq. de Schrödinger: } -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}) = \varepsilon \Psi(\vec{r})$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \Psi_{\vec{k}} = A e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} \\ E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 \end{cases}$$

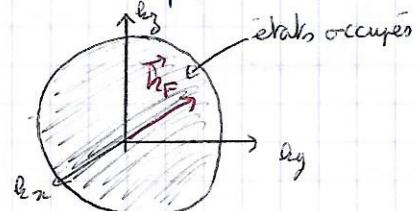
$$\vec{k} \left| \begin{array}{l} k_x = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L} \dots \\ k_y = 0; \pm \frac{\pi}{L}; \pm \frac{3\pi}{L} \dots \\ k_z = 0; \pm \frac{\pi}{L}; \pm \frac{5\pi}{L} \dots \end{array} \right.$$

* \vec{k} = vect. d'onde associé à l'e-

↪ dualité onde particule: $\vec{p} = m\vec{v} = \hbar \vec{k}$

$$\text{Niveau de Fermi: } E_F = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}_F|^2 = \text{l'ens. des } \vec{k} \text{ tq } |\vec{k}| = |\vec{k}_F|$$

→ décrivent une sph. = sph. de Fermi



c) Concept de densité d'état (DOS)

DOS = nombre d'états dans un intervalle d'E.

$$N(E) = \frac{\partial N}{\partial E} = \frac{\partial N}{\partial k} \times \frac{\partial k}{\partial E}$$

$$\star \frac{\partial N}{\partial k}$$

$dV = \frac{4}{3}\pi ((k+dk)^3 - k^3) \approx \frac{4}{3}\pi (3k^2 dk)$
 $= 4\pi k^2 dk$

$$V_{el} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \rightarrow V \text{ occupé par 1 état.}$$

$$= 8\pi^3 \quad (L = 1 \text{ cm})$$

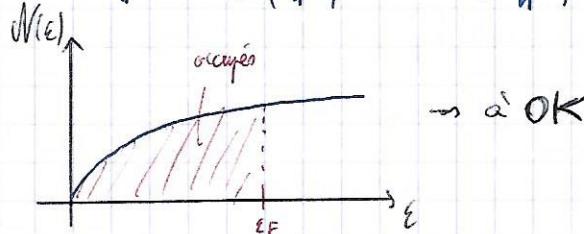
$$dN = \frac{dV}{V_{el}} \times 2 = \frac{8\pi k^2 dk}{8\pi^3} = \frac{k^2 dk}{\pi^2} \Rightarrow \frac{dN}{dk} = \frac{k^2}{\pi^2}$$

$$\star \frac{\partial k}{\partial E} \quad E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \Rightarrow k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

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

$$\Rightarrow N(E) = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} \times \frac{k^2}{\pi^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} \times \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) E \cdot \frac{1}{\pi^2}$$

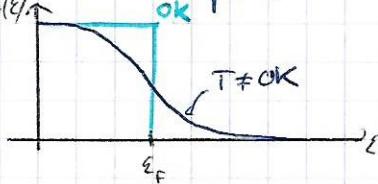
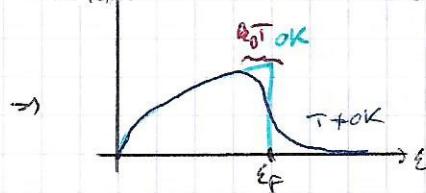
$$N(E) \propto E^{\frac{1}{2}}$$



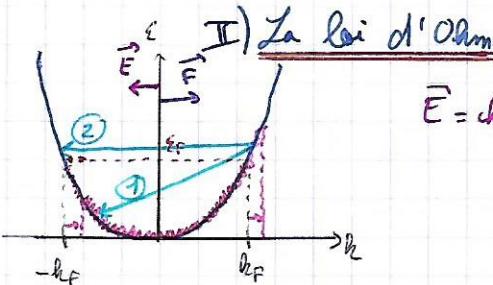
fat de Fermi-Dirac

$$* \text{Densité d'états occupés à } T: n(\varepsilon) = N(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon)$$

$$\text{avec } f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right)}$$



$$\text{Odg: à } T=298 \text{ K: } k_B T \approx 25 \text{ meV.}$$



$$\vec{E} = \text{chp électrique.}$$

\vec{F} : force d'exercice sur e^-

$$* \vec{P} = m \vec{v} = \vec{k} \vec{h}$$

$$* 2^{\text{me}} \text{ loi de Newton: } \vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{k} \frac{d\vec{h}}{dt}$$

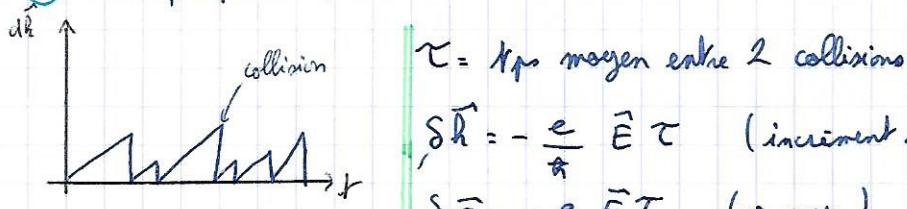
$$\rightarrow -e \vec{E} = \vec{k} \frac{d\vec{h}}{dt} \quad \rightarrow d\vec{h} = -\frac{e \vec{E}}{\vec{k}} dt$$

$$\text{en intégrant: } \vec{h}(t) - \vec{h}(t_0) = -\frac{e \vec{E}}{\vec{k}} t$$

$\Rightarrow \oplus t \nearrow \rightarrow \oplus \vec{h} \nearrow \rightarrow \oplus v \nearrow$ mais collisions \rightarrow les e^- rebroussent chemin

① inélastique (partie d' \vec{E} en libérant de la chaleur) \rightarrow effet Joule.

② élastiq (pas de partie d' \vec{E}).



$\tau = \text{tps moyen entre 2 collisions}$

$$\delta \vec{h} = -\frac{e}{\vec{k}} \vec{E} \tau \quad (\text{increment mag.})$$

$$\delta \vec{v} = -\frac{e}{m} \vec{E} \tau \quad (v. \text{mag.})$$

$$* \vec{J} = \text{densité de courant: } \vec{J} = q \delta \vec{v} n^{-[1]} = -e \left(-\frac{e}{m} \vec{E} \tau \right) n$$

$$\rightarrow \boxed{\vec{J} = \frac{ne^2 \tau}{m} \vec{E} = \sigma \vec{E}} \quad \text{ac} \quad \boxed{\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m}} \quad \text{conductivité}$$

$$* \text{Résistivité: } \rho = \frac{1}{\sigma}$$

* Origine des collisions: les défauts (=les ruptures de périodicité)

(pas de collisions inter éq pour des e^- d'une même bande)

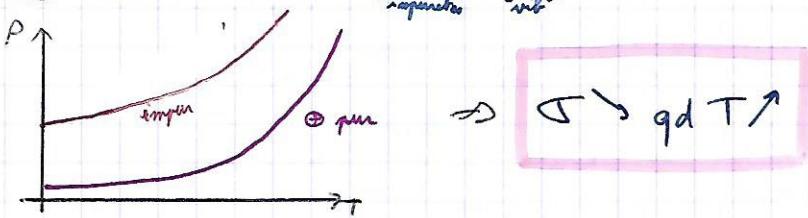
$$\rightarrow \vec{h}_1 \neq \vec{h}_2 \rightarrow \text{si élastiq: } \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \rightarrow |\vec{h}_1| = |\vec{h}_2|$$

\rightarrow si inélastiq: $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 \rightarrow$ vibration = émission d'un phonon

→ Collisions contre les rept. de périodicité causées par les phonons ($m \approx 0$) .

* Résistivité: $\rho = \frac{1}{\tau} = \frac{m}{ne^2} \times \frac{1}{\tau}$ $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{impur}}} + \frac{1}{\tau_{\text{phonon}}}$

$\Rightarrow \rho = \rho_{\text{impur}} + \rho_{\text{phonon}}$



III) Théorie des bandes

A) Thm de Bloch

* Si V est un potentiel périodq :

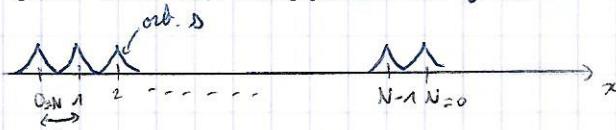
$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$u(\vec{r} + \vec{T}) = u(\vec{r})$ si \vec{T} à la période du réseau

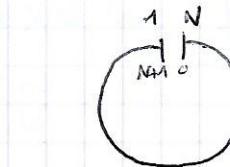
$R_T = \text{GEL } m u(\vec{r}) = 1$

B) Modèle des liaisons fortes

Soit une ch. linéaire d'at. d'H



* ODE: $\Psi(x) = A \sum_{n=1}^N C_n \psi_n(x)$



ψ_n = orb. 1s de l'at. n.

* $\psi_n(x) = \psi(x-na)$

* Quels sont les C_n ?

$$\Psi(x+a) = A \sum_{n=1}^N C_n \psi(x+a-na) = A \sum_{n=1}^N C_n \psi(x-(n-1)a)$$

parsons $n'=n-1 \rightarrow \Psi(x+a) = A \sum_{n'=0}^{N-1} C_{n'+1} \psi(x-n'a)$

* on a les CL périodq :

$$\text{pour } n'=0 \rightarrow \Psi(x) = \psi(x-Na) \quad \left. \begin{array}{l} \Psi(x+a) = A \sum_{n=1}^N C_{n+1} \psi(x-na) \\ C_1 = C_{N+1} \end{array} \right\}$$

* on $\Psi(x) = f(x)$ de Bloch $\rightarrow \Psi(x) = \Psi_{\vec{k}}(x) = u(x) e^{ikx}$

$$\Psi_{\vec{k}}(x+a) = u(x+a) e^{ikx} e^{ika} = u(x) e^{ikx} e^{ika} = \Psi(x) e^{ika}$$

$$\Rightarrow \Psi(x+a) = A \sum_{m=1}^N C_m \Psi(x-ma) e^{ika} = A \sum_{m=1}^N C_{m+1} \ell(x-ma)$$

$$\Rightarrow A \sum_{m=1}^N (C_{m+1} - e^{ika} C_m) \ell(x-ma) = 0$$

$$\Rightarrow \forall m \quad C_{m+1} - e^{ika} C_m = 0$$

$$\Rightarrow C_n = e^{ika(n-1)} C_1$$

$$\text{si } C_1 = e^{ika} \text{ alors } C_m = e^{ikma}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Psi_k(x) = A \sum_{m=1}^N e^{ikma} \ell(x-ma)} \quad \text{On parle d'orbitale cristalline (OC)}$$

C) La 1^{re} zone de Brillouin

$$*\Psi_k(x) = A \sum_{m=1}^N e^{ikma} \ell(x-ma) \quad \text{ac } k=0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L} \dots$$

$$\text{or } L = Na \Rightarrow k=0; \pm \frac{2\pi}{Na} \dots \pm \frac{2\pi N}{Na}$$

$$\xrightarrow{*} 0 < p < \frac{N}{2} \Rightarrow 0 < k < \frac{\pi}{a} \quad \text{et } C_m = e^{ikma}$$

$$\text{si } p' = p + N \Rightarrow k' = \frac{2(p'+\pi)}{Na} = k + \frac{2\pi}{a} \Rightarrow C'_m = e^{ik'ma} = \underbrace{e^{ikma}}_{C_m} \underbrace{e^{\frac{i2\pi}{a}na}}_{=1}$$

\Rightarrow si k déborde de $[-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}]$ on redéfinit la \tilde{m} OC.

$\Rightarrow k \in [-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}] =$ 1^{re} zone de Brillouin

D) Structure de bande ($\Sigma = f(k)$)

$$*\hat{H} \Psi_k(x) = \varepsilon_k \Psi_k(x) \quad - \hat{H} |\Psi_k\rangle = \varepsilon_k |\Psi_k\rangle$$

$$\text{ac } |\Psi_k\rangle = A \sum_{m=1}^N e^{ikma} |\varphi_m\rangle \quad \text{et } \langle \Psi_k | = A \sum_{m=1}^N e^{-ikma} \langle \varphi_m |$$

$$\text{Normalisé } * \langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = A^2 \sum_{m=1}^N \sum_{m'=1}^N e^{-ik(m-m')a} \langle \varphi_m | \varphi_m \rangle$$

approx de Hückel: $\langle \varphi_m | \varphi_{m'} \rangle = \delta_{mm'}$

$$\Rightarrow \langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = A^2 \sum_{m=1}^N 1 = A^2 \cdot N = 1 \Rightarrow \boxed{A = \frac{1}{\sqrt{N}}}$$

$$* \varepsilon: \langle \Psi_h | \hat{H} | \Psi_h \rangle$$

Hückel: si $m=m'$: $\langle \ell_m | \hat{H} | \ell_m \rangle = \alpha$ intégrale coulombienne

si $m=m' \pm 1$: $\langle \ell_m | \hat{H} | \ell_{m'} \rangle = \beta$ intégrale de résonance

sinon $\langle \ell_m | \hat{H} | \ell_{m'} \rangle = 0$

$$\begin{aligned}\langle \Psi_h | \hat{H} | \Psi_h \rangle &= \frac{1}{N} \left(\sum_{m=1}^N \sum_{m'=1}^N e^{ik(m-m')a} \langle \ell_m | \hat{H} | \ell_{m'} \rangle \right) \\ &= \frac{1}{N} \left[\sum_{m=1}^N 1 \times \alpha + \sum_{m=1}^N e^{ik(m-m+1)a} \beta + \sum_{m=1}^N e^{ik(m-m-1)a} \beta \right] \\ &= \frac{1}{N} \left(N\alpha + \sum_{m=1}^N e^{ika} \beta + \sum_{m=1}^N e^{-ika} \beta \right) = \alpha + 2\beta \left(e^{ika} + e^{-ika} \right)\end{aligned}$$

$$\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos(ka)$$

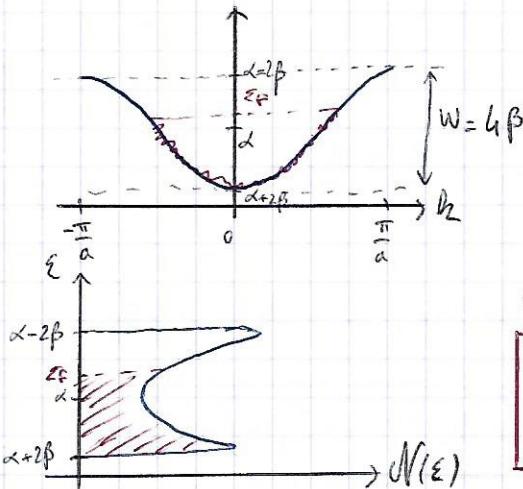
$$* \text{Struct. de bande: } -\varepsilon(k=0) = \alpha + 2\beta$$

$$-\langle \Psi_{k=0} | \hat{H} | \Psi_{k=0} \rangle \propto |\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle + \dots + |\Psi_N\rangle$$

$$-\varepsilon(k=\pm\frac{\pi}{a}) = \alpha - 2\beta$$

$$-\langle \Psi_{k=\pm\frac{\pi}{a}} | \hat{H} | \Psi_{k=\pm\frac{\pi}{a}} \rangle \propto |\Psi_1\rangle - |\Psi_2\rangle + |\Psi_3\rangle \dots$$

$$\Rightarrow \beta < 0$$

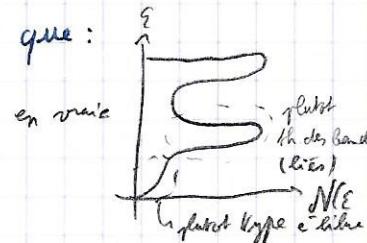


Rq.: $\oplus \beta$ grande \rightarrow cristal covalent (vague "grande")

- cristal ionique (ex: NaCl) \rightarrow plus difficile: état \approx at. seuls $\approx \alpha$.

Pour la DOS, on peut montrer que:

$$N(\varepsilon) = \frac{N}{\pi} \times \frac{1}{[4\beta^2 - (\varepsilon - \alpha)^2]^{\frac{1}{2}}}$$



* Avec des CA p:

$$\alpha_p \equiv 2p \quad p_{z\perp} \cdot h = 0: \quad \text{antiliante} \quad \alpha_p + 2\beta_p^+$$

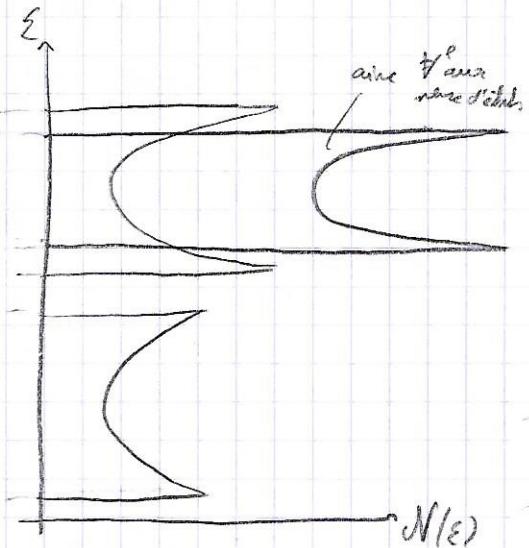
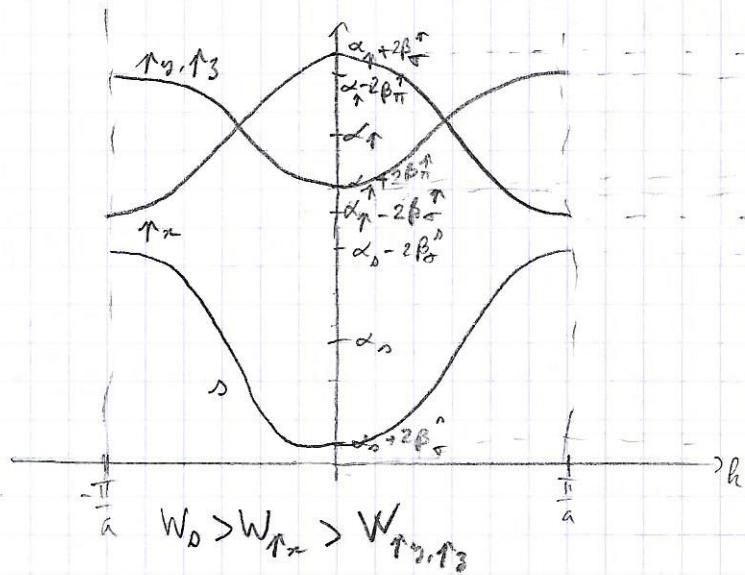
$$\alpha_p - 2\beta: \quad p_z = \frac{\pi}{a}: \quad \text{liante} \quad \alpha_p - 2\beta_p^+$$

$$\Rightarrow \beta_p^+ > 0 \quad (\beta_p^+ < 0 \text{ inconvient})$$

$$\rho_g, \rho_3 : h=0 \quad \begin{array}{cccccc} & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 \end{array} \rightarrow \text{liante} \quad \rightarrow \beta_\pi^+ < 0$$

$$h = \frac{\pi}{a} \quad \begin{array}{cccccc} & 8 & 8 & 8 & 8 & 8 \end{array} \rightarrow \text{anti-liante}$$

$$\Rightarrow |\beta_\sigma^0| > |\beta_\sigma^+| > |\beta_\pi^+|$$



IV) Le solide à 3D

$$\vec{k} \rightarrow k_x = 0; \pm \frac{2\pi}{Na}; \dots \pm \frac{2m\pi}{Na}$$

$$k_y = 0; \pm \frac{2\pi}{Nb}; \dots \pm \frac{2n\pi}{Nb}$$

$$k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{Nc}; \dots \pm \frac{2l\pi}{Nc}$$

$$m, n, l \in \mathbb{N}^3$$

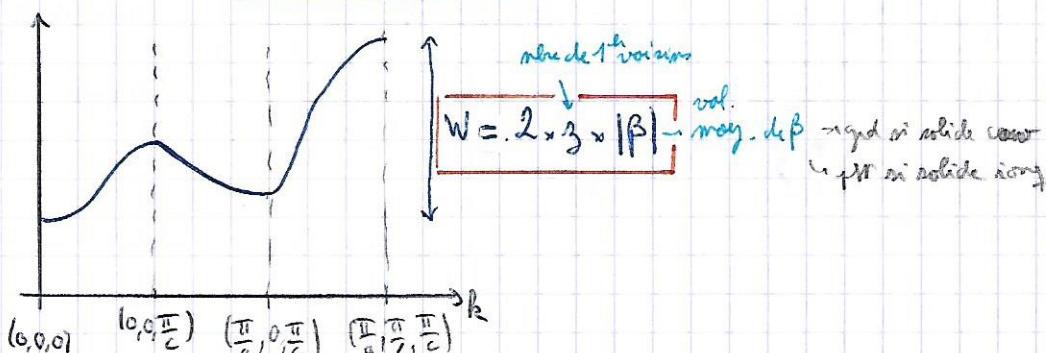
$$\Rightarrow -\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a} ; -\frac{\pi}{b} \leq k_y \leq \frac{\pi}{b} ; -\frac{\pi}{c} \leq k_z \leq \frac{\pi}{c}$$



$$\Rightarrow E = \alpha + 2\beta_x \cos(k_x a) + 2\beta_y \cos(k_y b) + 2\beta_z \cos(k_z c)$$

↳ fct à 3 variables \rightarrow impossible à représenter (il faudrait une 4^{me} dim pour E)

\Rightarrow représentat d'un chemin de points k



Qq noms de pts de k : - Γ (0,0,0)

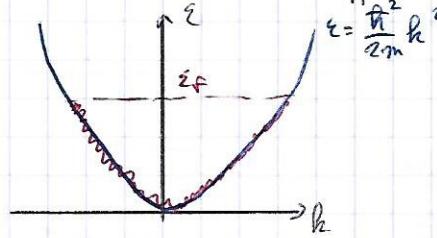
$$-Z (0,0,\frac{\pi}{c}) \quad X (\frac{\pi}{a},0,0) \quad Y (0,\frac{\pi}{a},0)$$

$$-R (\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{c})$$

V) Propriétés des solides

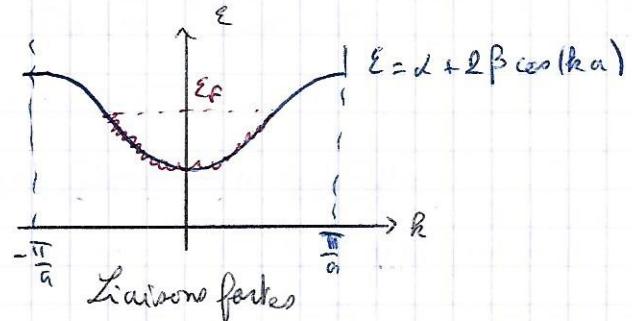
A) Concept de masse effective

en 1D :



Gaz d'e⁻ libres (GEL)

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial k^2}\right)_{k=0} = \frac{\pi^2}{m}$$



au min. d'un extrémum :

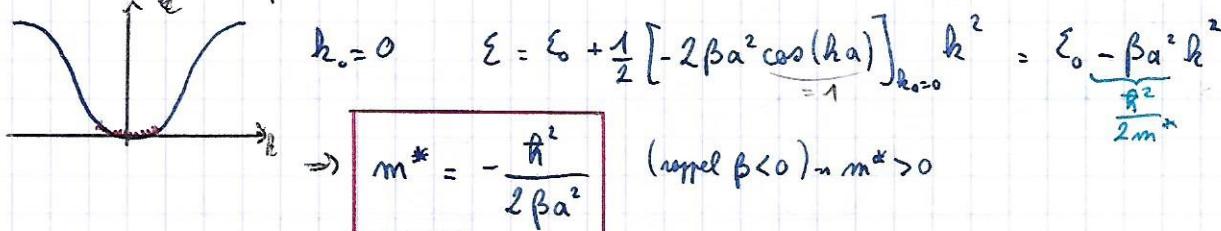
$$\begin{aligned} \epsilon(k) &= \epsilon_0 + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial k}\right)_{k_0} (k-k_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2}\right)_{k_0} (k-k_0)^2 \\ &= \epsilon_0 + 0 + \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2}\right)_{k_0}}_{\frac{\pi^2}{m^*}} (k-k_0)^2 \end{aligned}$$

$\frac{\pi^2}{m^*} \leftarrow$ masse effective

* Si $m^* < m_e$ \rightarrow e⁻ léger \rightarrow { bonne conduct. forte corr. }

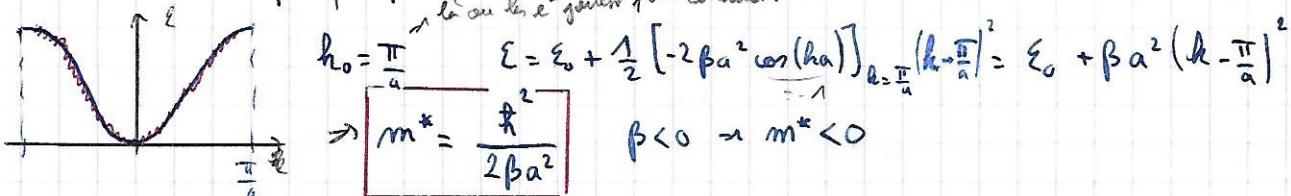
* Si $m^* > m_e$ \rightarrow e⁻ lourd \rightarrow { mauv. conduct. fble corr. }

* Bande faiblement remplie :



On a vu $|\beta_\sigma| > |\beta_\pi| > |\beta_d| \Rightarrow m_\sigma^* < m_\pi^* < m_d^*$

* Bande presque pleine



→ Conduct. d'une bande faiblement remplie :

$$\vec{F} = -e\vec{E} = \frac{m^*}{m^*} \frac{d\vec{v}}{dt} \quad \rightarrow m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = \tau \frac{d\vec{v}}{dt}$$

$$\rightarrow m^* \frac{d\vec{v}}{\tau} = \tau \frac{d\vec{v}}{\tau}$$

$$\Rightarrow \delta v = -\frac{e\tau}{m^*} \vec{E} \quad \rightarrow \vec{J} = n(1-e)\delta v = \frac{ne^2\tau}{m^*} \vec{E}$$

$$\tau = nq\mu \xrightarrow{\text{mobilité}} \mu_e = -\frac{e\tau}{m^*} < 0$$

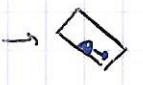
→ Conduct d'une bande presque pleine

$$\text{de mma: } \delta v = -\frac{e\tau}{m^*} \vec{E} \quad \rightarrow \delta v = \text{du le m sens que } \vec{E} \quad (\text{car } m^* < 0)$$

$$\text{or } \vec{F} = -e\vec{E} \quad (\text{sens opposé à } \vec{E})$$

⇒ mouv. part. = trou (particule fictive)

$$e^- \left| \begin{array}{l} q=-e \\ m^* < 0 \end{array} \right. \rightarrow h^+ \left| \begin{array}{l} q=+e \\ m^* > 0 \end{array} \right. \rightarrow \mu_h > 0$$

analyse:  → 

* Bande pleine

$$\text{densité de courant: } \vec{J} = n(1-e) \delta v = \tau \vec{E}$$

$$\Rightarrow \delta v = 0 \quad \rightarrow \vec{J} = 0 \quad \rightarrow \mathcal{J} = 0$$

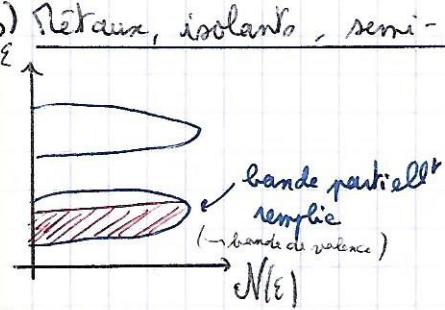
⇒ isolant

on $\delta k = 0$ car il y a la bande est occupée
→ pas de déplacement

⇒ Les isolants sont caract. par une séparation E_g entre le dernier état occupé et le 1er vide = gap : E_g

B) Métaux, isolants, semi-conducteurs

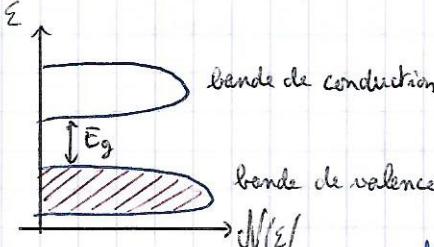
Métaux



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

$\rightarrow T \uparrow \rightarrow \sigma \downarrow$ à cause des collisions ($\approx \omega$)

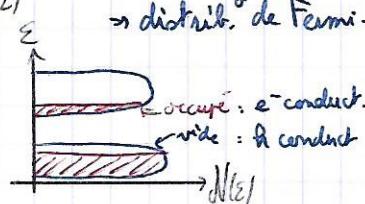
Isolant



σ très faible mais $\neq 0$, pq?

Grâce aux transitions dûes à l'agitation ΔE .

à $T \neq 0K$:



$$\text{distrib. de Fermi-Dirac: } f(E) = \frac{1}{1 + \exp(\frac{E - E_F}{k_B T})}$$

$\rightarrow \sigma \neq 0$ et $T \uparrow \rightarrow \sigma \uparrow$.

Rq: $\oplus E_g$ sera faible, \oplus il sera facile de peupler la bande de conduct. \Rightarrow semi-conducteur ($0 < E_g < 4 \text{ eV}$)

- La mesure de $\sigma = f(T)$ caract. le caract. métallique vs isolant.

Odg: isolant: $\sigma : 10^{-22} \text{ à } 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

semi-conducteur: $\sigma : 10^{-9} \text{ à } 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

métal: $\sigma > 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

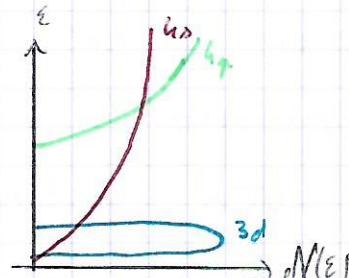
} à TA.

C) Conductivité des métaux (cf figure 7)

* Struct. éq: $K: [Ar] 4s^1$ $Ca: [Ar] 4s^2$

$Sc \dots Zn: [Ar] 4s^2 3d^n 4p^0$

at. isolé
 $4p$
 $4s$
 $3d$

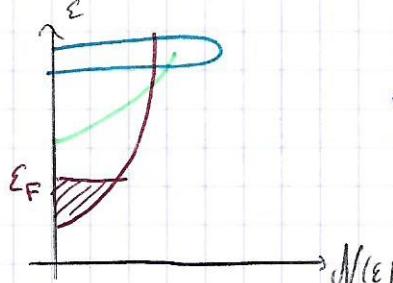


largeur de bande $\propto \beta$

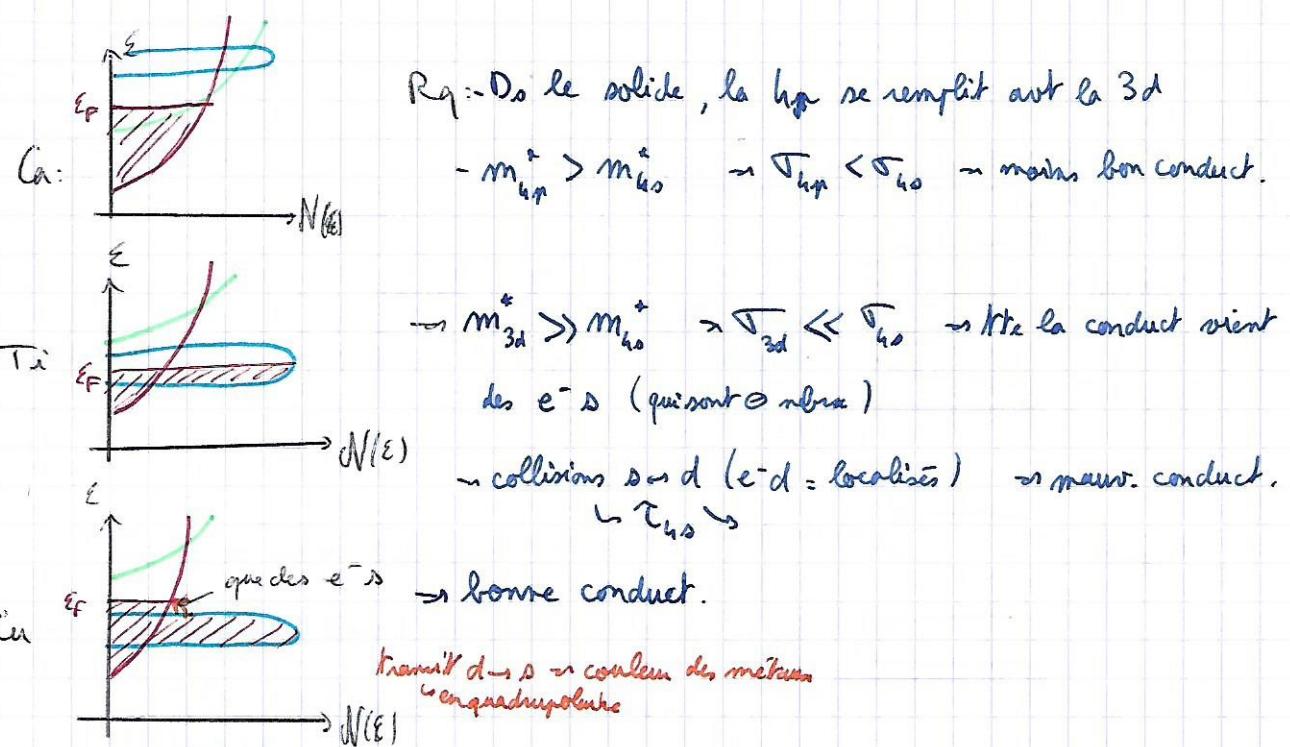
$|\beta_{4s}| > |\beta_{4p}| > |\beta_{3d}|$

$W_{4s} > W_{4p} > W_{3d}$

K:



au min. de Fermi que des e_{4s} et $m_{4s}^* \propto \frac{1}{\beta_{4s}}$ $\Rightarrow e_{4s}$ très léger
à très bon conduct.



D) Propriétés optiques

1) Réflexion de la lumière par les métaux (Modèle de Drude)

$$\vec{E}_{ext} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$$

Diagramme d'un métal avec un champ électrique extérieur \vec{E}_{ext} .

$\vec{E}_{int} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ (onde EM)

Onde diélectrique : $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$

$$\epsilon_2(\omega) = \text{réspo de l'échantillon} : \text{hyp} : \epsilon_2(\omega) = 0$$

$$\rightarrow \text{si } \epsilon_1(\omega) = \epsilon(\omega) > 0 \rightarrow \text{propagation}$$

$< 0 \rightarrow$ réflexion

$$\star \epsilon(\omega) = \frac{\vec{E}_{int}}{\vec{E}_{ext}} = \frac{\vec{E}_{ext} + \vec{E}_{ind}}{\vec{E}_{ext}} = 1 + \frac{\vec{E}_{ind}}{\vec{E}_{ext}}$$

$$\star \text{moment dipolaire : } \mu = -ex \text{ pour } 1 e^-$$

$$\text{moment dipolaire tot : } \mu = -mex \text{ [] en } e^- \text{ libre}$$

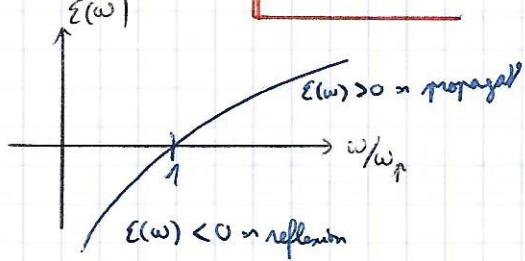
$$\star \text{Thm de Gauss : } E_{ind} = 4\pi p \rightarrow \epsilon(\omega) = 1 - 4\pi \frac{mex}{E_{ext}}$$

$$\star F = -eE_{ext} = m \frac{dx}{dt} \quad \text{si } x_t = x_0 e^{-i\omega t}$$

$$\Rightarrow -eE_{ext} = -m x_0 w^2 e^{-i\omega t} = -m w^2 x_t \quad \Rightarrow x_t = \frac{eE_{ext}}{mw^2}$$

$$\Rightarrow \epsilon(\omega) = 1 - 4\pi \frac{ne^2}{mw^2}$$

• Freq plasma : $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}$



Modèle de Drude

$$\tau_p = \frac{e}{C} \sqrt{\frac{\pi m}{n}}$$

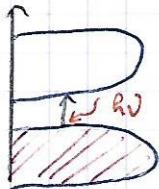
n_m	τ_p (fs)	λ_p (nm)
Li	155	155
Na	203	210
K	287	315
Rb	362	360

→ peut permettre de remonter à la densité d'e⁻ libres du solide.

Rq: - la plupart des métaux ont une [] en e⁻ libre n tq la propagat= des UV et réflexion dans le visible.

2) Absorption de la lumière

- Les isolants et les 1/2-conduct ne réfléchissent pas bcp la lum car les e⁻ ne peuvent pas beaucoup bouger "mais transit possible".



Règles de sélection $\hat{e} \text{ en } \hat{T}^{ik} \rightarrow$ Règle d'or de Fermi:

$$\Gamma_{ak} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_a | \hat{V} | \psi_k \rangle|^2 S(E_a - E_k - \hbar\omega)$$

⇒ Règles de sélection sur la sym des orb. cristalline (cf livre)

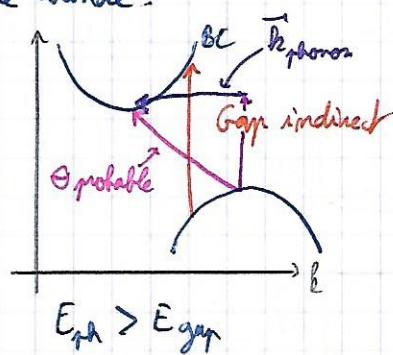
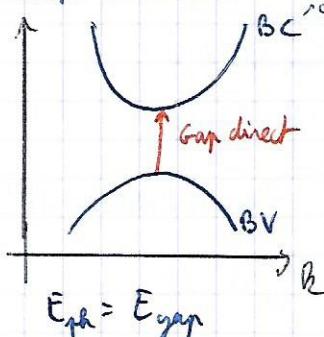
En périodiq: Ψ_{k_1}, Ψ_{k_2} ?

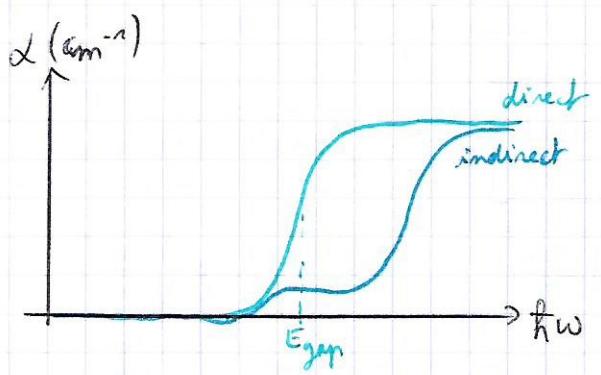
↳ la q^{te} de mot doit être conservée : photon \vec{k}_{ph} ; état init. : Ψ_{k_1} ; état final : Ψ_{k_2}

$$\rightarrow \hbar \vec{k}_{k_1} + \hbar \vec{k}_{k_2} = \hbar \vec{k}_{ph} \quad \rightarrow \Delta k \approx 0$$

$\sim \frac{\pi}{a} \sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$ $\frac{1}{\lambda} \sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$ $\sim \frac{\pi}{a} \sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$

⇒ absorp' verticale ds une struct. de bande.





ex: fig. 8:

• C-Si \rightarrow gap indirect

+ les autres = gap direct \rightarrow marche d'escabeau nette.

VI) Quelques mots sur la physique des semi-cond. (SC)

A) Résumé gé

SC $\propto E_g \in [0; 4]$ eV \rightarrow colorés

$\propto T \uparrow \propto T^2$ et $T \in 10^{-3} \text{ à } 10^2 \text{ K}$ (à TA)

Ex: - Si : $E_g \approx 1,12$ eV

- GaN : $E_g = 3,4$ eV

- GaAs : $E_g = 1,5$ eV

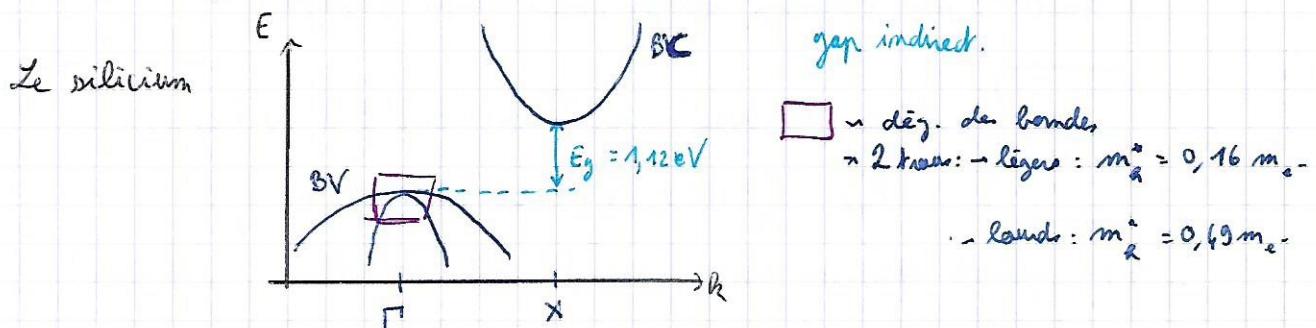
- Ge : $E_g = 0,67$ eV

- GaP : $E_g = 2,4$ eV

- GaSb : $E_g = 0,8$ eV

Rq: \rightarrow on descend du tableau périodique \rightarrow \oplus orb. grosses \rightarrow \oplus d'interact $\rightarrow E_g \downarrow$.

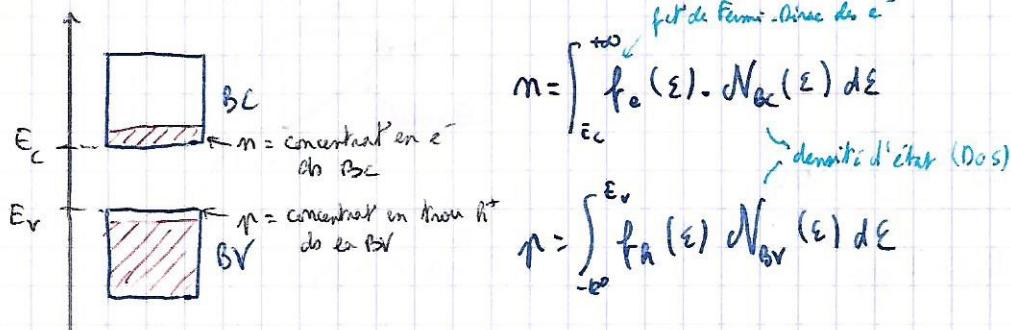
\rightarrow masse effective \rightarrow aussi \rightarrow \oplus conduct.



\hookrightarrow La masse effective dep de la direction cristallo. $\Rightarrow \begin{cases} m_{e\parallel}'' = 0.98 m_e \\ m_{e\perp}''' = 0.19 m_e \end{cases}$
 \Rightarrow anisotropie de la conduct.

B) Semi-conducteur intrinsèque

1) Concentration en porteur de charge



Hyp: On suppose que le bas de la BC et le At de la BV sont bien décrits par le gaz d'e- libres (GEL)

$$\Rightarrow N_{BC}(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m^*)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon - E_c)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow m = \underbrace{\frac{2\pi^{\frac{3}{2}}}{h^3} (2m^*)^{\frac{3}{2}} (E_g T)^{\frac{3}{2}}}_{N_c} \exp\left(-\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right) \Rightarrow m = N_c \exp\left(-\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right)$$

$$\Rightarrow D_2 \hat{m} \text{ pour les trous: } p = N_v \exp\left(-\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right)$$

N_c et N_v : densités d'état effectives $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

$$\Rightarrow m \cdot p = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_v - E_c}{k_B T}\right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

2) Log

* SC intrinsèque (non dopé) $\Rightarrow m = p \Rightarrow m^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$
 $\Rightarrow m = p = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$

* Pour le Si à TA: $m = p \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3} \Rightarrow 1e^-, 1h^+ \text{ pour } 10^{13} \text{ at. de Si}$
 \Rightarrow impuretés \rightarrow grilles D° de la conduct. (des e- et h+)

* Pour GaAs, à TA: $m = p \approx 10^6 \text{ cm}^{-3} \Rightarrow 1e^-, 1h^+ \text{ pour } 10^{17} \text{ gpt GaAs.}$

$$* m = N_c e^{-\frac{E_F - E_c}{k_B T}} = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

$$\Rightarrow \text{si } N_c \approx N_v \Rightarrow E_c - E_F = \frac{E_g}{2} \Rightarrow E_F \text{ est au milieu du gap.}$$

c) SC dopé

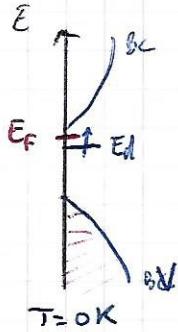
1) Dopage m

* On substitue un at. par un at. de cov. supérieure (ex: P substitue Si Si_{4e^-})

* N_d = concentration en dopant

On a le cas du Si : $N_d \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

* Formation d'un état dans le gap, proche de la BC.



$$\rightarrow \text{à } T \neq 0\text{K} \rightarrow \text{"ionisat" du donneur} \rightarrow e^- \text{ dans la BC} \rightarrow \sigma \uparrow$$

\uparrow d'excitation = de la BV

$$n = n_i + N_d \underset{\text{ionisat tot.}}{\approx} N_d \quad (N_d \gg n_i)$$

||

$$p = p_i = n_i$$

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_{h^+} = -m_e \mu_e + p_e \mu_{h^+} = \sigma_e$$

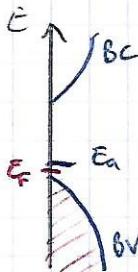
\Rightarrow Les e^- sont les porteurs maj.

2) Doping de type n

* On substitue un at. par un élém. de valence inf. (ex: B subst. Si: $^{3+}$ $^{4-}$)

* N_A = concentration en dopant ($= 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)

* Formation d'états proche de la BV



$$\rightarrow \text{à } T \neq 0\text{K} \rightarrow \text{"ionisat" des trous de la BV} \rightarrow \sigma \uparrow$$

$$p = p_i + N_A \approx N_A$$

||

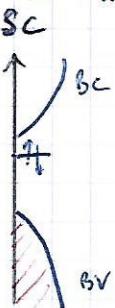
$$n = n_i = p_i$$

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_{h^+} = \sigma_{h^+}$$

\Rightarrow Les trous sont les porteurs maj.

3) SC dégénérés

* si N_d ou $N_A \uparrow$



$\rightarrow N_d, N_A \uparrow$

