

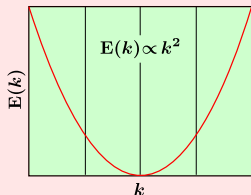
Notion de bandes d'énergie (I)

1. Etats d'un électron libre

- Un électron est considéré libre si son énergie potentielle est nulle.
- L'énergie totale d'un électron libre est égale à l'énergie cinétique telle que $E = E_c = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ où $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ est la quantité de mouvement de l'électron et \vec{k} son vecteur d'onde et $\hbar = \frac{h}{2\pi} \simeq 1,055 \times 10^{-34}$ Js la constante de Planck réduite.
- L'énergie d'un électron libre prend un continuum de valeurs tel que $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \propto k^2$.

Courbe de dispersion d'un électron libre

La courbe de dispersion $E(k)$ d'un électron libre a une allure parabolique.



Notion de bandes d'énergie (II)

2. Etats d'un électron dans un atome isolé

Dans un atome isolé, l'énergie d'un électron ne peut avoir que des valeurs discrètes bien déterminées. L'état d'un électron est déterminé par les quatre nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) définis comme suit :

- Le nombre quantique principal n tel que $n = 1, 2, 3$, etc.. identifie la couche électronique et correspond au niveau d'énergie de l'électron dans l'atome.
- Le nombre quantique azimutal ℓ tel que $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Les valeurs 0, 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux orbitales s , p , d et f .
- Le nombre quantique magnétique m_ℓ prend les valeurs entières telles que $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$.
- Le nombre quantique magnétique de spin m_s dont les valeurs sont comprises entre $-S$ et $+S$ avec un pas entier où S est le spin de la particule. Pour l'électron où $S = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$.

Conséquence du principe d'exclusion de Pauli,

Une orbitale atomique ne peut pas être occupée par deux électrons avec le même nombre m_s si leurs nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ sont égaux deux à deux.

Notion de bandes d'énergie (III)

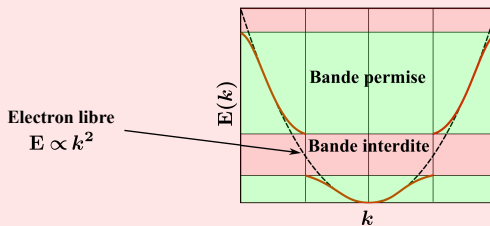
3. Etats d'un électron dans un cristal

L'interaction de l'électron avec le potentiel cristallin notamment l'interaction coulombienne fait apparaître des états supplémentaires très proches énergiquement ce qui forment ce qu'on appelle bandes d'énergie.

La forme parabolique de l'équation de dispersion de l'électron libre est alors brisée pour certains vecteur \vec{k} dans la ZB où l'énergie devient discontinue.

Certains états deviennent inaccessibles ce qui forme des bandes permises et des bandes interdites.

Courbe de dispersion d'un électron dans un cristal



Structure de bandes d'énergie

Equation de Schrödinger d'un électron dans un cristal

La structure de bandes d'un cristal est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger monoélectronique donnée par $\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r)\right] \Phi_{nk}(r) = E_{nk} \Phi_{nk}(r)$ où $\Phi_k(r)$ est la fonction d'onde d'un électron et $E_{nk} = E_n(\vec{k})$ son énergie.

Théorème de Bloch

- Si le potentiel d'énergie $V(r)$ a la même périodicité du cristal, les fonctions d'onde sont données par les fonctions de Bloch telles que $\Phi_{nk}(r) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} U_{nk}(\vec{k}, \vec{r})$ où $U_{nk}(\vec{k}, \vec{r})$ est une fonction qui a la même périodicité et n l'indice de bande.
- Les points \vec{k} équivalents par translation ont la même énergie ;
 $E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G})$ où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque.

Structure de bandes d'énergie

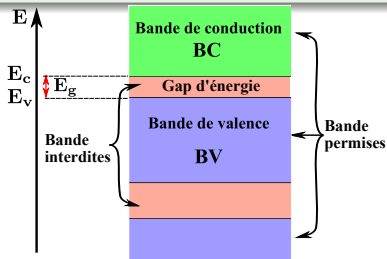
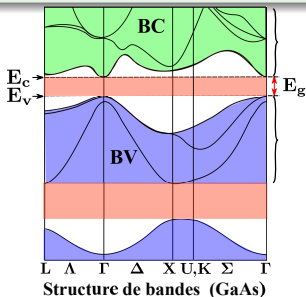
- En respectant la symétrie de translation du RR, les états correspondant aux autres ZB peuvent être tous ramenés vers la première ZB.
- La structure de bandes d'énergie est une représentation bidimensionnelle de l'équation de dispersion $E_{nk} = E_n(k)$ sur une trajectoire très particulière qui passe par les points et les directions de haute symétrie de la première ZB.

Diagramme de bandes d'énergie

Diagramme de bandes d'énergie : définition

C'est un schéma simplifié de la structure de bandes dans lequel on ne représente que les deux bandes des électrons périphériques appelées bande de valence (BV) et bande de conduction (BC) qui sont définies comme suit :

- La bande de valence (BV) est la dernière bande complètement remplie.
- La bande de conduction (BC) est la première bande permise qui suit la BV.
- Le gap : Pour les isolants et les semi-conducteurs, les bandes BV et BC sont séparées par une bande interdite d'une largeur $E_g = E_c - E_v$ appelée gap où E_v et le bord supérieur de la BV et E_c le bord inférieur de la BC.



Classification des matériaux selon le diagramme de bandes

Les solides peuvent être classés en trois catégories selon le remplissage des bandes et la largeur du gap :

- **Isolants** : La BC est vide et le gap est large ($E_g > 6\text{eV}$).
- **Conducteurs** : La BC est partiellement remplie même à $T \rightarrow 0\text{K}$ comme le cas des métaux où **les bandes, de conduction et de valence, se recouvrent**.
- **Semi-conducteurs** : La BC est vide mais le gap est étroit ($0 < E_g < 6\text{eV}$).
Un SC est isolant à $T \rightarrow 0\text{K}$ et conducteur à température ambiante.

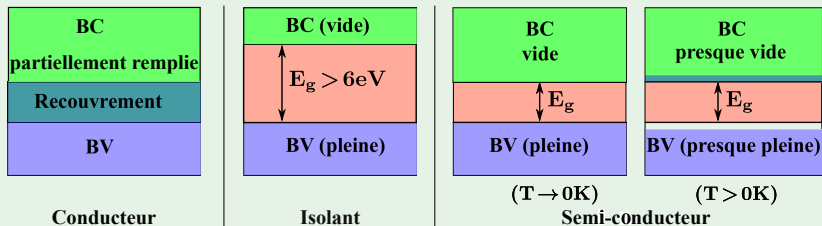


Figure 13 – Classification des matériaux selon le diagramme de bandes.

Conductivité et résistivité électriques

La conductivité électrique σ

- La conductivité électrique notée communément σ est une grandeur intrinsèque qui caractérise le pouvoir d'un matériau à conduire de l'électricité ; un bon conducteur a donc une conductivité très élevée.
- La conductivité électrique σ relie la densité de courant électrique \vec{j} au champ électrique local \vec{E} selon la loi d'Ohm locale $\vec{j} = \sigma \vec{E}$.
- La conductivité électrique d'un matériau est proportionnelle à la densité des porteurs de charges libres et à leur vitesse moyenne.
- La conductivité électrique est exprimée au système SI en $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$.

La résistivité électrique ρ

- La résistivité est l'inverse de la conductivité ; $\rho = 1/\sigma$.
- Un bon isolant électrique doit avoir une résistivité très élevée.
- La résistivité électrique est exprimée au système SI en Ωm .

Classification des matériaux selon leur conductivité électrique

Conducteurs

Leur conductivité est due aux électrons libres dont la densité est très élevée. Dans les métaux, la densité est de l'ordre de $\sim 10^{23}/\text{cm}^3$ d'où leur conductivité très élevée $\sigma > 10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Isolants

Dans les isolants, le nombre de porteurs de charges libres est quasiment nul ; leur conductivité est très faible et correspond à une résistivité très élevée. Un bon isolant tel que la céramique isolante a une résistivité $\rho > 10^{+9} \Omega\text{cm}$.

Semi-conducteurs

Au delà de 0K, leur conductivité est due, à la fois, aux électrons libres et aux trous mobiles. Leur résistivité est intermédiaire entre celle des métaux conducteurs et celle des céramiques isolantes, soit $10^{-3} \Omega\text{cm} < \rho < 10^{+6} \Omega\text{cm}$.

Qu'est ce qu'un trou ?

Dans un semi-conducteur, un électron de valence peut transiter vers la BC suite à une agitation thermique ou à une excitation électromagnétique, ce qui laisse un état vide dans la BV appelé trou ; "hole" en anglais.

Semi-conducteurs à gap direct et à gap indirect

Semi-conducteurs à gap direct

Lorsque les énergies E_v et E_c correspondent au même point \vec{k} dans la première ZB, le gap est dit direct. Lorsqu'un électron transite du niveau E_v vers le niveau E_c , sa quantité de mouvement reste conservée ; $\Delta\vec{p} = \hbar\Delta\vec{k} = \vec{0}$.

Semi-conducteurs à gap indirect

Les énergies E_v et E_c ne correspondent pas au même nombre d'onde \vec{k} , et par conséquent, la transition d'un électron de la BV vers la BC est accompagnée par une modification de sa quantité de mouvement telle que $\Delta\vec{p} = \hbar\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$.

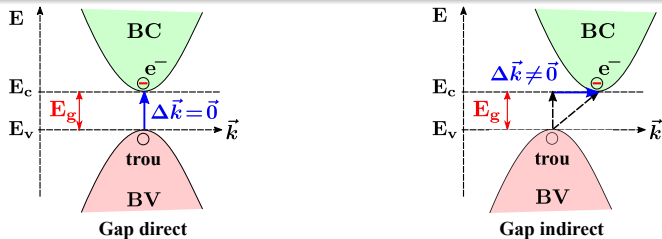


Figure 14 – Diagrammes de bandes des SC à gap direct et à gap indirect.

Masse effective

Notion de masse effective

Les propriétés des SC sont déterminées par les électrons excités v la BC et les trous créés dans la BV.

- Dans la bande de conduction, les électrons occupent les niveaux les plus proches du minimum E_c (Fig. 14) au voisinage duquel ils se comportent comme des particules libres de masse effective m_e .
- Dans la bande de valence, les trous occupent les niveaux les plus proches du maximum E_v (Fig. 14) où ils se comportent comme des particules libres de masse effective m_h .
- Les expressions des masses effectives m_e et m_h peuvent être déduites, dans le cadre de l'approximation parabolique, en utilisant un développement limité de l'énergie $E(k)$ au voisinage des maxima E_c et E_v .

Masse effective

Masse effective des électrons de conduction : Cas d'un SC à gap direct

Considérons un espace à une dimension où la bande de conduction est centrée à un point \vec{k}_0 .

Pour un SC à gap direct, la bande de conduction est isotrope au voisinage du centre \vec{k}_0 . L'énergie d'un électron à tout point \vec{k} voisin de \vec{k}_0 est donnée "dans le cadre de l'approximation parabolique" par le développement limité :

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} k^2$$

Sachant que

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}; \quad E_c = E(\vec{k}_0)$$

la masse effective d'un électron de conduction est donnée par

$$m_e = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2}$$

Remarque :

Une grandeur est dite isotrope si elle est indépendante de la direction.

Masse effective

Masses effectives des électrons de conduction : Cas d'un SC à gap indirect

Pour un SC à gap indirect, la bande de conduction est anisotrope avec plusieurs minima équivalents.

En posant $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{k}_{\parallel} + \vec{k}_{\perp}$ et en adoptant l'approximation parabolique, l'équation de dispersion est donnée par :

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2}{2m_l}(k_{\parallel} - k_0)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_t}k_{\perp}^2$$

d'où les masses effectives, longitudinale m_l et transversale m_t , telles que :

$$m_l = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_{\parallel}^2} \text{ et } m_t = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_{\perp}^2}$$

$k_{\parallel} \equiv k_z$ est la composante longitudinale de $\Delta\vec{k}$ (suivant l'axe z).

$k_{\perp} \equiv \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ la composante transversale de $\Delta\vec{k}$ (dans le plan (xy)).

Remarque :

Une grandeur est dite anisotrope si elle est dépendante la direction.

Masse effective

Masses effectives m_{hh} et m_{lh} des trous mobiles de la BV

Les trous de la BV se comportent comme des particules libres appelées trous légers (lh) et trous lourds (hh) dont les équations de dispersion sont données par $E_{hh}(k) = E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh}}$, $E_{lh}(k) = E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}}$ où m_{hh} et m_{lh} sont les masses effectives des trous lourds et des trous légers telles que :

$$m_{hh} = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E_{hh} / \partial k^2} = \frac{m_0}{\gamma_1 - \bar{\gamma}}, \quad m_{lh} = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E_{lh} / \partial k^2} = \frac{m_0}{\gamma_1 + \bar{\gamma}}$$

m_0 est la masse de l'électron et $\bar{\gamma} = \sqrt{2\gamma_2^2 + 2\gamma_3^2} < \gamma_1$ où γ_1 , γ_2 et γ_3 sont les paramètres de la bande de valence.

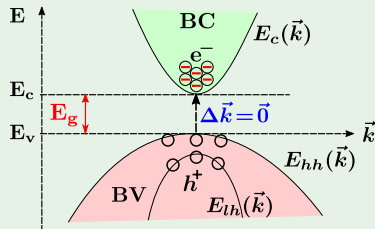


Figure 15 – Trous lourds et légers d'un SC à gap direct.