

III. Propriétés électrique

III.1. Le gaz d'élection libres, gaz de fermi

III.1.1. Introduction

Reprenons le cas du sodium. Les 11 électrons sont répartis en 10 électrons qui occupent les états $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, et l'électron de valence dans l'état $3s^1$. On peut considérer un cristal de Na contenant N atomes comme formé de N électrons de conduction (les électrons de valence) et N ions positifs Na^+ (formés du noyau Na et des 10 électrons $1s^2$, $2s^2$ et $2p^6$). Du point de vue taille, le Na^+ a un rayon de 0,098 nm alors que la distance au plus proche voisin est de 0,185 nm : l'ion Na^+ n'occupe que 15% de volume du cristal de sodium.

On peut considérer que les N électrons de valence sont libres de bouger dans le cristal : ce sont les électrons de conduction du métal. Dans ce chapitre, nous allons considérer que ces électrons de conduction se meuvent librement dans le cristal. En fait, un électron de conduction parcourt plus de 1 cm avant une collision, ce qui représente 10^8 à 10^9 distances interatomiques.

III.1.2. Gaz d'élection à une dimension

Soit un électron de masse m. cet électron est confiné le long d'un segment de longueur L.

Le potentiel est :

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq L \\ \infty, & x < 0 \text{ et } x > L \end{cases}$$

Nous avons vu que l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

Avec les conditions :

$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0$$

Admet comme solution :

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n \text{ entier}$$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} = \left(\frac{h^2}{2m}\right) \left(\frac{n}{2L}\right)^2$$

La fonction Ψ ainsi définie est normée.

Chaque niveau d'énergie n est occupé seulement par deux électrons de spin $+1/2$ et $-1/2$, à cause du principe d'exclusion de Pauli.

Soit N le nombre d'atomes sur la longueur L . Supposons N pair. Il y a donc N électrons de valence qui peuvent remplir les niveaux d'énergie depuis $n = 1$ jusqu'à $n = n_F$ tel que

$$2n_F = N$$

Le niveau d'énergie E_F est appelé niveau d'énergie de Fermi :

$$E_F = \left(\frac{h^2}{2m}\right) \left(\frac{n_F}{2L}\right)^2$$

$$E_F = \left(\frac{h^2}{2m}\right) \left(\frac{N}{4L}\right)^2$$

Le niveau d'énergie de Fermi dépend du nombre d'électrons par unité de longueur ($N/4L$).

Pour un cas pratique de $N/L \approx 4$ atomes/nm, on trouve $E_F \approx 1$ eV. Donc si on a un système où l'on a 4 atomes/nm, soit $4 \cdot 10^9$ électrons/m, pour occuper le niveau d'énergie de Fermi, les électrons doivent avoir une énergie cinétique de l'ordre de 1 eV. L'énergie totale du système E_0 est :

$$E_0 = 2 \sum_{n=1}^{N/2} \left(\frac{h^2}{2m}\right) \left(\frac{1}{2L}\right)^2 n^2$$

Or :

$$\sum_1^s n^2 = \frac{1}{6} s(2s^2 + 3s + 1) \approx \frac{1}{3} s^3 \text{ pour } s \gg 1$$

Donc :

$$E_0 \approx \frac{2}{3} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left(\frac{1}{2L} \right)^2 \left(\frac{N}{2} \right)^3 = \frac{1}{3} N E_F$$

La densité d'états $D(E)$ est le nombre d'états occupés par unité d'énergie. Rappelons que l'énergie E correspondant au niveau n est :

$$E = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{1}{4L^2} n^2$$

$$dE = \frac{\hbar^2}{m} \frac{n}{2L} \frac{dn}{2L}$$

$$\frac{dn}{dE} = \frac{4L^2}{\hbar^2} \frac{1}{n}$$

dn/dE est le nombre de niveaux d'énergie par unité d'énergie. Comme il y a deux états quantiques par niveau d'énergie,

$$D(E) = 2 \frac{dn}{dE} = \frac{8L^2 m}{\hbar^2} \frac{1}{n}$$

$$D(E) = \frac{4L}{\hbar} \left(\frac{m}{2E} \right)^{1/2}$$

La densité d'états varie donc comme $E^{-1/2}$

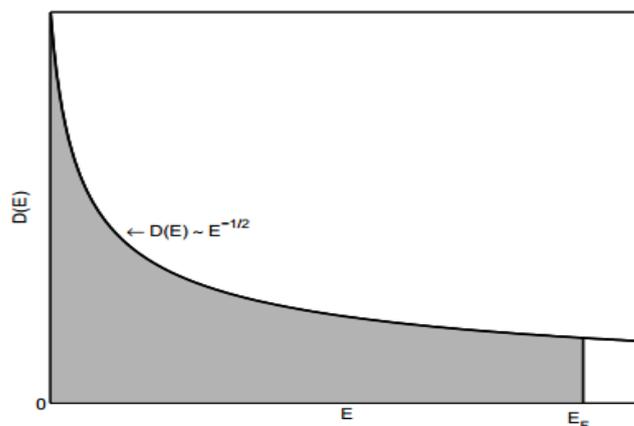


Figure III.1. Variation de $D(E)$. Tous les états sont occupés jusqu'à E_F .

III.1.3. Gaz d'élection à trois dimensions

Le cas tridimensionnel est aisément obtenu à partir des notions précédentes. L'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi = E\Psi$$

avec la condition aux limites :

$\Psi = 0$ sur les faces du cube d'arête L

admet comme solution :

$$\Psi(r) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right)$$

avec n_x, n_y et n_z des entiers positifs.

L'énergie E vaut :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x}{2L}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{2L}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{2L}\right)^2 \right]$$

III.1.3.1. Conditions périodiques

En physique du solide, il est souvent utile d'introduire des conditions aux bords périodiques. Dans notre cas, nous supposons que le système est périodique de période L :

$$\Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y, z)$$

et de même pour y et z.

La fonction d'onde Ψ est donc :

$$\Psi_k(r) = \left(\frac{1}{V}\right)^{1/2} \exp\{ik, r\}, V = L^3$$

avec $k_x = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots$, et de même pour k_y et k_z .

On vérifie immédiatement la condition de périodicité :

$$\begin{aligned}\Psi(x + L, y, z) &= \left(\frac{1}{V}\right)^{1/2} \exp\{ik_x(x + L)\} \exp\{i(k_y y + k_z z)\} \\ &= \left(\frac{1}{V}\right)^{1/2} \exp\{i(k_x x + k_y y + k_z z)\} \exp\{ik_x L\}\end{aligned}$$

Or :

$$\exp\{ik_x L\} = \exp\left\{i \frac{n2\pi}{L} L\right\} = 1$$

Donc :

$$\Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y, z)$$

La formulation précédente nous permet d'introduire le vecteur d'onde \mathbf{k} .

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$$

L'énergie est donc :

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

et l'impulsion p est :

$$p = \hbar k = mV$$

Dans l'espace des \mathbf{k} , chaque état est caractérisé par un vecteur $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$. Le volume occupé par un état est $(2\pi/L)^3$. Si on dénote par k_F le vecteur d'onde correspondant à la sphère de Fermi, on a donc :

2× nombre d'états dans la sphère de Fermi = nombre d'électrons de valence dans V

$$2 \frac{\frac{3}{4} \pi k_F^3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N$$

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$$

L'énergie de Fermi est donc :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

On définit la vitesse de Fermi v_F à partir de $\hbar k_F = m v_F$.

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

($\hbar/m = 1.16 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

III.1.3.2. Densité d'états D(E)

La densité d'états D(E) est le nombre d'états par unité d'énergie.

$$D(E)dE = 2 \frac{\text{Volume entre } E \text{ et } E + dE}{\text{Volume par état}}$$

$$= 2 \frac{\text{Volume entre } E \text{ et } E + dE}{(2\pi)^3 / V}$$

Le facteur 2 provient des deux états de spin. Le numérateur vaut :

$$\int dS_E \frac{dE}{\|\nabla_k E\|}$$

avec dS_E l'élément de surface correspondant au volume relatif à l'énergie E. Et donc :

$$D(E)dE = \frac{2V}{(2\pi)^3} dE \int \frac{dS_E}{\|\nabla_k E\|}$$

$$D(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_E}{\|\nabla_k E\|}$$

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

A trois dimensions, D(E) est proportionnel à \sqrt{E} (voir figure III-2).

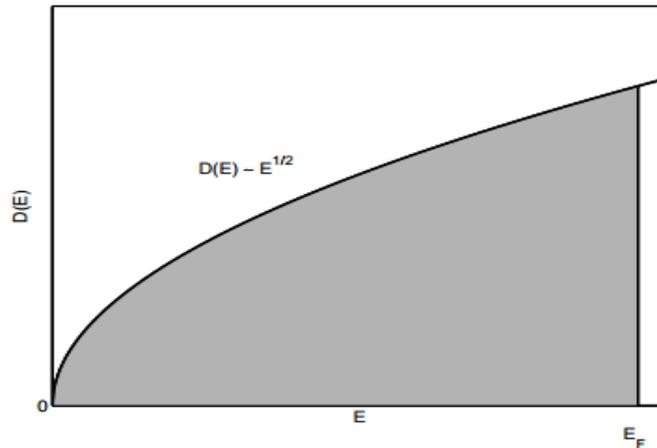


Figure III.2. $T=0K$, tous les états jusqu'à E_F sont remplis.

III.1.4. Température non nulle

III.1.4.1. Notion de Température

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré l'état fondamental du système de N électrons de valence. Nous avons rempli les niveaux d'énergie depuis le niveau le plus bas jusqu'au niveau de Fermi. Du point de vue de la mécanique statistique, cet état est celui qui correspond à la température nulle.

Mais qu'entend-on par température ? C'est une notion liée à la distribution aléatoire des vitesses autour d'une vitesse moyenne.

Dans le cas de l'état fondamental, chaque paire d'électrons de spin $+1/2$ et $-1/2$ a l'énergie :

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

Et une vitesse :

$$v = \frac{\hbar k}{m} = v_0$$

Sans agitation thermique, la distribution des vitesses est une distribution de Dirac, c'est-à-dire $\delta(v - v_0)$. Ceci correspond au graphique de droite de la figure III-3.

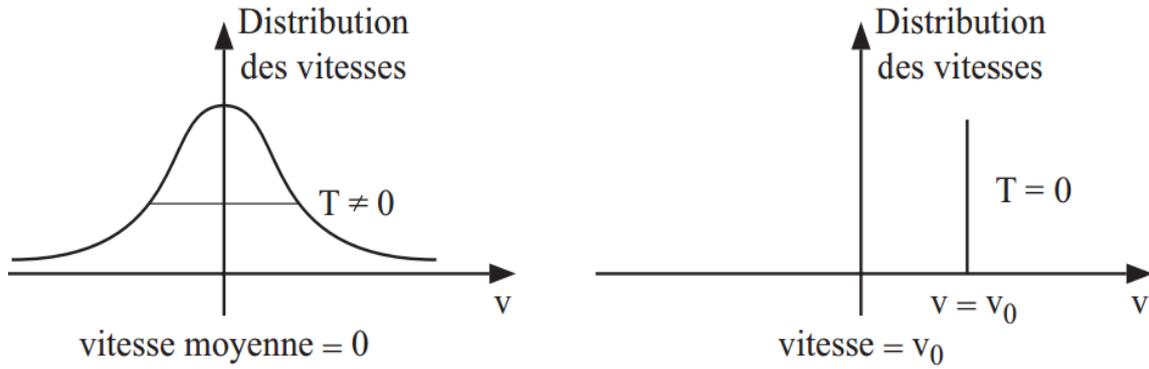


Figure III.3. Distribution des vitesses

Si on introduit une température, l'énergie cinétique des électrons augmente. Certains états peuvent alors être occupés alors que d'autres seront dépeuplés.

Ce fait se passe autour de l'énergie de Fermi. Pourquoi ? Comparons $k_B T$ (énergie thermique) à l'énergie de Fermi. Pour $T \sim 300$ K (température ambiante), $k_B T$ vaut environ 0.03 eV. L'énergie de Fermi est d'environ 5 eV. Donc :

$$k_B T \ll E_F$$

Pour les états d'énergie qui ne sont pas proches de E_F , l'agitation thermique ne pourra pas les amener à peupler les états vides au delà de E_F . Seuls les états dans le voisinage de

E_F ($|E - E_F| \sim k_B T$) peuvent être affectés (voir figure III.4 pour le cas unidimensionnel).

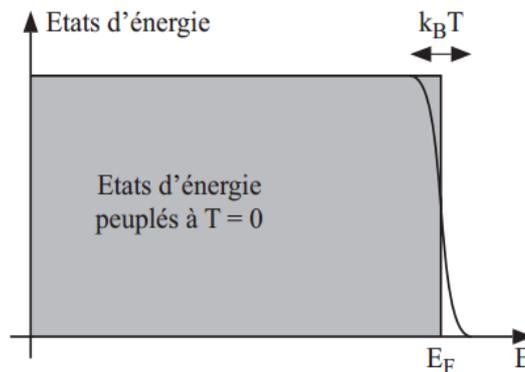


Figure III.4. En gris : états peuplés à $T = 0$. La forme de la densité d'états change autour de E_F pour $T \neq 0$

III.1.4.2. Distribution de Fermi-Dirac

A température nulle, tous les niveaux d'énergie jusqu'à l'énergie de Fermi sont occupés. Si maintenant la température n'est pas nulle, il nous faut introduire la notion de probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie donné. Cette probabilité est donnée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left\{\frac{E - \mu}{k_B T}\right\} + 1}$$

La quantité μ , appelée potentiel chimique, est fonction de la température. Pour les métaux à température ambiante, $\mu \approx E_F$. Si $T = 0$, μ est exactement égal à E_F et $f(E)$ vaut :

$$f(E, T = 0) \begin{cases} 1, & E \leq E_F \\ 0, & E > E_F \end{cases}$$

Plus généralement, μ est choisi pour que le nombre total d'électrons soit égal à N .

III.1.4.3. Chaleur spécifique d'un ensemble d'électrons libres

La chaleur spécifique C est définie par:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T}$$

= variation de l'énergie du système par rapport à la température

Nous avons noté la dérivée avec une dérivée partielle, car dans les systèmes, on peut garder des quantités du système constantes. Il nous faut donc calculer l'énergie E du système de N électrons.

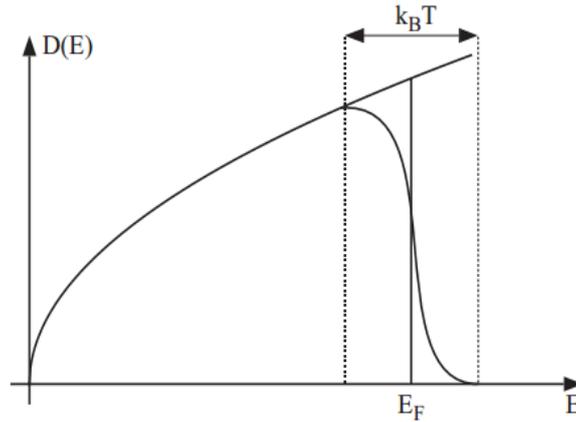


Figure III.5. La forme de la $D(E)$ change autour de E_F pour $T \neq 0$ par rapport à $T = 0$

Elle se compose de deux termes :

- la contribution pour $E > E_F$ pour amener les électrons à une énergie supérieure à E_F ,
- la contribution pour $E < E_F$ pour amener les électrons à E_F .

$$E = \int_{E_F}^E dE(E - E_F)f(E)D(E) + \int_0^{E_F} dE(E_F - E)(1 - f(E))D(E)$$

Le terme $(1-f(E))$ dans la deuxième intégrale donne la probabilité qu'un électron ait été enlevé de l'état d'énergie $E < E_F$.

$$E = \int_0^{\infty} dE(E - E_F)f(E, T)D(E) + \int_0^{E_F} dE(E_F - E)D(E)$$

La chaleur spécifique est alors :

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \int_0^{\infty} dE(E - E_F) \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} D(E)$$

Avec :

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left\{\frac{E - E_F}{k_B T}\right\} + 1}$$

car $\mu \approx E_F$ pour les températures considérées.

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

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

Comme nous l'avons remarqué, c'est autour de E_F que les effets dus à T sont importants.

Il suffit alors de prendre :

$$D(E) \approx D(E_F)$$

$$C \approx D(E_F) \int_0^\infty dE (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial T}$$

Après quelques calculs (voir Kittel), on trouve :

$$C = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{k_B T}{E_F}$$

En écrivant $E_F = k_B T_F$, on a :

$$C = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

Il est plus commode d'exprimer la chaleur spécifique par mole. En supposant qu'il n'y a qu'un seul électron de conduction par atome,

$$\begin{aligned} C &= \frac{\pi^2}{2} \frac{N_A k_B^2 T}{E_F} \\ &= \frac{\pi k_B^2 N_A m}{\hbar^2 (3\pi^2 N/V)^{2/3}} T \end{aligned}$$

Ou $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ atomes/mole est le nombre d'Avogadro.

III.1.4.4. Conductibilité électrique

Considérons un métal décrit par un gaz d'électrons libres. A l'équilibre, les électrons remplissent la sphère de Fermi centrée en $k = 0$.

Rappelons que l'impulsion p de l'électron est liée à k par $p = \hbar k$.

Mettons un champ électrique E uniforme et statique dans le métal. Sous l'action de E , les électrons ressentent la force $F = -eE$.

$$\frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} = -eE = F$$

Après un temps δt , le centre de la sphère de Fermi est déplacé de δk .

$$\delta k = \frac{F \delta t}{\hbar}$$

Bien que les collisions des électrons dans le métal soient rares, elles existent. En moyenne,

les électrons font une collision toutes les τ secondes (τ est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-14}$ s pour du Cu à température ambiante). Donc, après ce temps, δk vaut :

$$\delta k = \frac{F \tau}{\hbar}$$

A l'état stationnaire, la sphère de Fermi est déplacée de $\delta k = F \tau / \hbar$ (figure III.6)

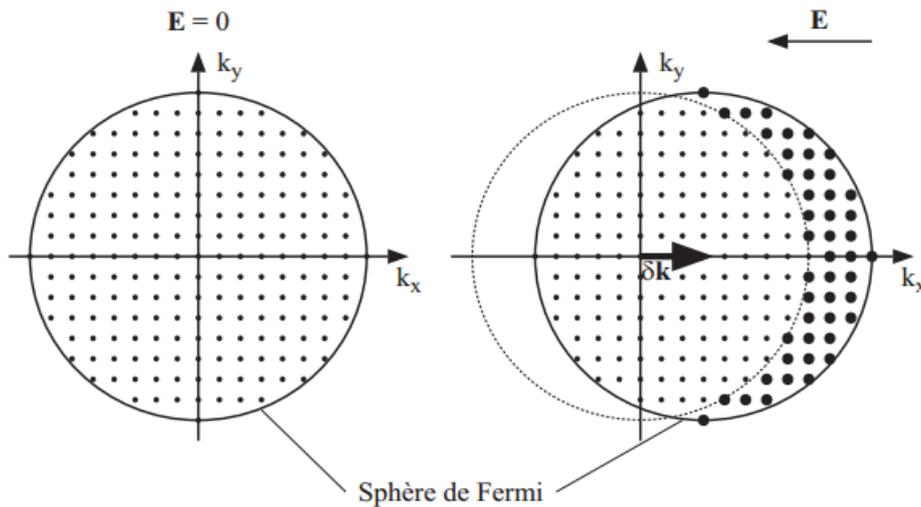


Figure III.6. La sphère de Fermi déplacée de δk sous l'action de E englobe de nouveaux états, marqués par un point plus grand.

Les électrons ont acquis une vitesse supplémentaire δv :

$$\delta V = \frac{\hbar \delta v k}{m} = \frac{F \tau}{m} = -\frac{e E \tau}{m}$$

Si on a une densité $n = N/V$ d'électrons de conduction par unité de volume, nous avons alors une densité de courant j :

$$j = -ne\delta V = \frac{ne^2\tau}{m} E$$

On définit la conductibilité électrique σ par :

$$j = \sigma E$$

Donc :

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

La relation (*) permet de déterminer le temps de vol τ , connaissant la résistivité expérimentale

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

$$\zeta = \frac{m}{\rho n e^2}$$

On peut en déduire le temps de relaxation ζ par la relation (3), qui peut s'écrire :

$$\zeta = \left(\frac{0,22}{\rho}\right) \left(\frac{r_s}{a_0}\right)^3 \times 10^{-14} s$$

Les valeurs de r_s/a_0 ($a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = 0.529177 \text{ \AA}$, rayon de Bohr) sont comprises entre 2 et 6. Pour un gaz idéal de molécules à température et pression ambiantes r_s est environ dix fois plus grand. La densité du gaz électronique est ainsi environ 1'000 fois plus grande que celle d'un gaz.

Le libre ponceur moyen des électrons est alors donné par $l = v_0 \zeta$.

A l'époque de Drude, il était naturel d'estimer la vitesse v_0 en utilisant l'équipartition de l'énergie soit :

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

III.2. La loi d'Ohm locale et macroscopique

III.2.1. Présentation du modèle de Drude (1900)

Dans un conducteur métallique (« ohmique ») soumis à une tension électrique, les électrons de conduction se mettent en mouvement.

On définit l'intensité I du courant électrique et le vecteur \vec{j} densité de courant électrique :

$$I = \frac{dq}{dt} ; \quad \vec{j} = \rho_m \vec{v} ; \quad I = \iint \vec{j} \cdot \vec{n} ds$$

ρ_m : densité de charges mobiles ($\rho_m = nq$, où n est la densité de charges mobiles).

\vec{v} : vitesse des porteurs de charge q .

Soit E le champ électrique responsable de la mise en mouvement des charges mobiles.

Une charge mobile est d'une part soumise à la force électrique :

$$\vec{f}_{el} = q\vec{E}$$

Elle est également soumise à une force due aux charges fixes qui composent le réseau cristallin du conducteur métallique.

On modélise cette force par une force de type « frottement fluide » :

$$\vec{f}_{rés} = -k\vec{v}$$

où k est une constante phénoménologique, dépendant du conducteur ohmique considéré.

III.2.2. Loi d'Ohm locale et conductivité d'un conducteur ohmique

Le PFD appliqué (dans le référentiel du laboratoire) à une charge mobile donne alors (m désigne la masse d'un porteur de charge) :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{E} - k\vec{v}$$

Soit :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{k}{m} \vec{v} = \frac{q}{m} \vec{E}$$

On pose $\frac{1}{\tau} = \frac{k}{m}$ (temps de relaxation du milieu) :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{1}{\tau} \vec{v} = \frac{q}{m} \vec{E}$$

La solution de cette équation différentielle est (lorsque le champ électrique est constant) :

$$\vec{v} = \vec{A} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{q\tau}{m} \vec{E}$$

En régime permanent (pour $t \gg \tau$) :

$$\vec{v} = \frac{q\tau}{m} \vec{E}$$

Le vecteur densité de courant s'en déduit :

$$\vec{j} = nq\vec{v} = \frac{nq^2\tau}{m} \vec{E}$$

On pose : $\sigma = \frac{nq^2\tau}{m}$ (conductivité électrique du milieu)

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \text{ (loi d'Ohm locale)}$$

Avec $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}V}$:

$$\vec{j} = -\sigma \overrightarrow{\text{grad}V}$$

La loi d'Ohm est ainsi expliquée à partir de la limitation de la vitesse de migration des porteurs du fait de leurs interactions avec le milieu matériel (les cations fixes du réseau métallique).

III.3. l'effet Hall

III.3.1. Action d'un champ magnétique sur le mouvement des porteurs de charges

Le conducteur ohmique est placé dans un champ magnétique \vec{B} .

Le PFD appliqué à un porteur devient :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) - k\vec{v}$$

Soit : $\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{1}{\tau} \vec{v} = \frac{q}{m} (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$

En régime permanent ($t \gg \tau$) : $\vec{v} = \frac{\tau q}{m} (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$

III.3.2. Mise en évidence de l'effet Hall :

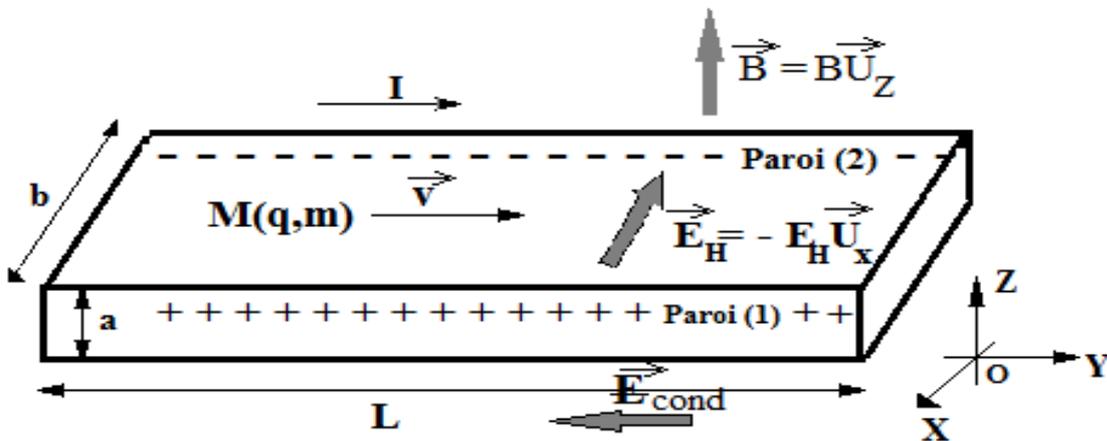


Figure III.7. Expérience de Hall

En régime permanent, on constate : $\vec{v} = v \vec{u}_y$

$$q\vec{E}_H + q\vec{v} \wedge \vec{B} = \vec{0}$$

$$\vec{E}_H = -\vec{v} \wedge \vec{B} = -v \vec{u}_y \wedge B \vec{u}_z = -vB \vec{u}_x$$

$$\int_0^{-b} \vec{E}_H \cdot dx \vec{u}_x = \int_0^{-b} (-vB \vec{u}_x) \cdot dx \vec{u}_x = vbB = -(V_2 - V_1) = V_1 - V_2 = \Delta V_H$$

$$\Delta V_H = vbB$$

Or : $I = jnb = nqvab$, donc :

$$\Delta V_H = \frac{I}{nqab} bB = \frac{1}{nq} \frac{IB}{a}$$

Si $q = -e$ (cas d'électrons de conduction, avec < 0 sur le dessin) :

$$\Delta V_H = \frac{1}{ne} \frac{IB}{a} = -R_H \frac{IB}{a} \text{ (avec } R_H = \frac{1}{ne}, \text{ constante de Hall).}$$

- Application : mesure de champ magnétique (sonde à effet Hall).

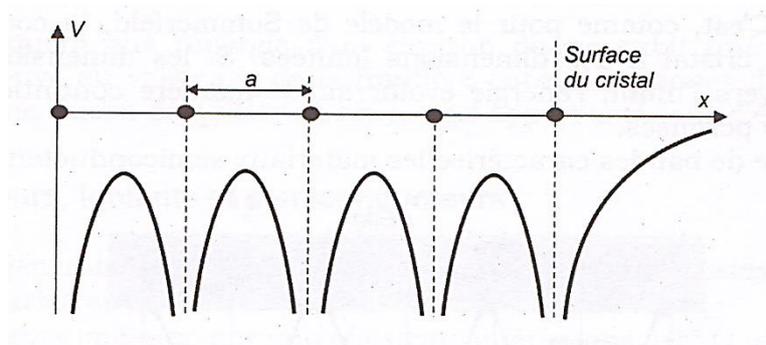
III.4. Modèle des bandes d'énergie

Au lieu d'étudier le comportement des électrons libres au fond d'un puits de potentiel comme dans le modèle de Sommerfeld on considère que les électrons sont sous l'influence d'un potentiel périodique correspondant aux ions du cristal. Ce potentiel périodique, $E_p(x)$, se superpose au potentiel précédent qui maintient les électrons dans le cristal. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + [E - E_p(x)] \Psi(x) = 0$$

La forme des solutions a été établie par Bloch :

$$\Psi(x) = U_k(x) \exp(jkx)$$



$U_k(x)$, est une fonction périodique de période a .

Figure III.8. Potentiel périodique dans le cas d'un cristal unidimensionnel.

La forme exacte des solutions dépend de celle du potentiel ; celui-ci peut être représenté, par exemple, par des créneaux rectangulaires ayant la périodicité du réseau (modèle de Kronig et Penney). Pour chaque valeur de k , les solutions satisfaisant aux conditions aux limites n'existent que pour certaines valeurs de l'énergie E :

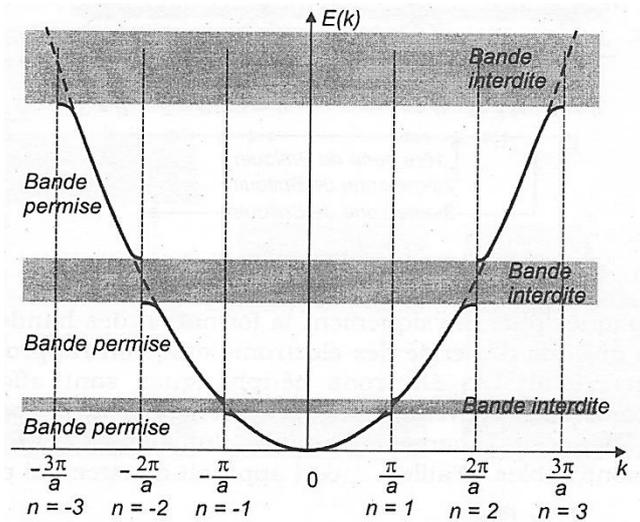


Figure III.9. Fonction $E(k)$.

$E(k)$ est une fonction parabolique de période $2\pi/a$, discontinue aux points d'abscisses $\pm n\pi/a$. Les intervalles de continuité de $E(k)$ dépendent directement et uniquement de la périodicité du cristal. Les intervalles d'énergie à l'intérieur desquels $E(k)$ est définie sont appelés bandes permises, ceux pour lesquels elle n'est pas définie sont des bandes interdites.

On peut tracer les courbes $E(k \pm \frac{2\pi}{a})$, $E(k \pm \frac{4\pi}{a})$, ..., $E(k \pm \frac{n\pi}{a})$: leur juxtaposition donne des branches de courbes $E(k)$ bornées et périodiques qui montrent que l'énergie subit une double quantification :

- Existence de bandes permises et de bandes interdites : c'est la conséquence de la périodicité du réseau cristallin et, en particulier, de l'énergie potentielle de réseau,
- Existence de niveaux d'énergie séparés de $2\pi/L$ à l'intérieur des bandes permises. C'est, comme pour le modèle de Sommerfeld, la conséquence du fait que le cristal a des dimensions limitées. Si les dimensions du cristal tendaient vers l'infini, l'énergie évoluerait de manière continue à l'intérieur des bandes permises.

Cette structure de bandes caractérise les matériaux semi-conducteurs.

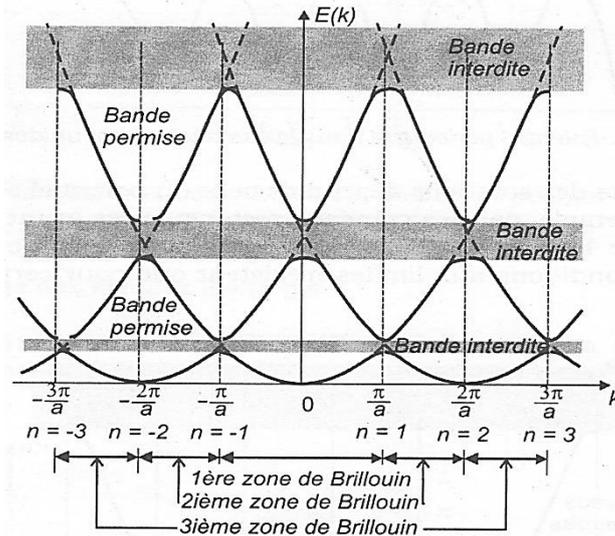


Figure III.10. Juxtaposition des courbes E(k).

On peut expliquer plus physiquement la formation des bandes d'énergie par l'interaction des niveaux d'énergie des électrons lorsqu'on rapproche des atomes pour former un cristal. Les électrons périphériques sont affectés avant les électrons de cœur. Les niveaux discrets d'énergie sont perturbés et se regroupent en bandes d'énergie d'autant plus larges que les distances interatomiques sont faibles. D'ailleurs, ceci apparait dans ce qui précède (III-13) :

$$E_n \propto n^2 / L^2$$

Les niveaux se rapprochent quand la taille physique, L, du système croit (atome : L= 0,1 nm, cristal d'un composant électronique : L=1mm).

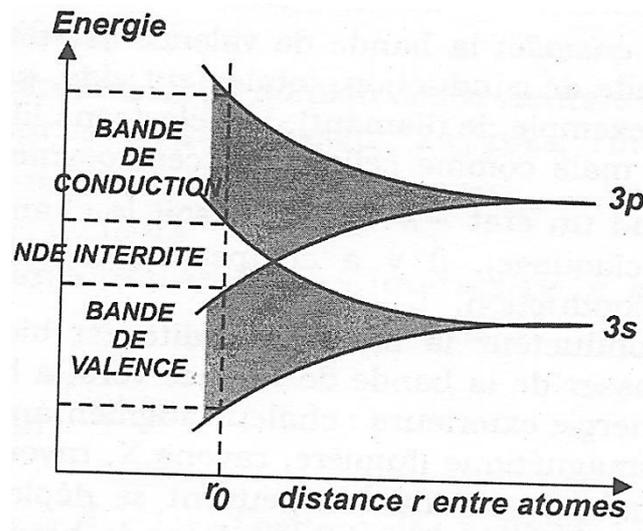


Figure III.11. Elargissement des niveaux 3p et 3s du silicium lorsqu'on rapproche les atomes pour former un cristal.

On remarquera que l'énergie d'un électron donné subit une discontinuité lorsqu'il se trouve au voisinage de la frontière entre deux zones de Brillouin. Il n'a donc aucune raison de quitter sa zone, sauf apport extérieur d'énergie.

III.5. Conducteurs, isolants et semi-conducteurs

On classe généralement les solides cristallins en trois catégories séparées par des frontières arbitraires :

- Les conducteurs (métaux) ont une résistivité inférieure à $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$,
- Les isolants ou diélectriques atteignent une résistivité supérieure à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,
- Les matériaux semi-conducteurs se situent entre les deux.

Les solides cristallins respectent le modèle des bandes d'énergie. On réserve le terme de bande de valence à la dernière bande partiellement ou totalement remplie ; la bande de conduction est la bande permise située au-dessus de la bande de valence.

Les deux sont séparées par la bande interdite dont la largeur énergétique est E_g ; cette largeur est spécifique du cristal. E_g est encore appelée énergie d'activation intrinsèque.

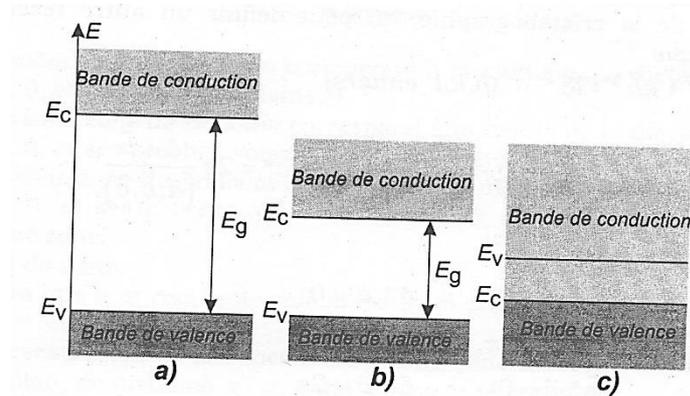


Figure III.12: a) Isolant : E_g élevée (quelques eV). b) Semi-conducteur : $E_g \sim 1$ eV.

Dans un isolant cristallin la bande de valence est totalement remplie ; elle est séparée de la bande de conduction, totalement vide, par une bande interdite de quelques eV (par exemple, le diamant). Les électrons libres se déplacent dans la zone de Brillouin mais comme celle-ci est centrosymétrique et est pleine, à tout état \vec{k} correspond un état $-\vec{k}$. Quelque soit le champ électrique (inférieur aux conditions de claquage), il y a compensation des mouvements et par conséquent aucune conduction.

Dans un semi-conducteur la bande interdite est bien moins large et des électrons peuvent passer de la bande de valence vers la bande de conduction ⁷⁰ en récupérant de l'énergie extérieure : chaleur augmentant l'agitation thermique, rayonnement électromagnétique (lumière, rayons X, rayony). Les électrons qui arrivent dans la bande de conduction peuvent se déplacer sous l'action d'un champ électrique : conduction électronique. Dans la bande de valence le départ des électrons laisse des trous qui détruisent la compensation des mouvements, libérant ainsi le mouvement des charges : conduction par trous.

Résistivité et température : physiquement on peut distinguer un semi-conducteur d'un conducteur par les propriétés suivantes :

- Dans un conducteur la circulation du courant se fait par déplacement d'électrons. Les défauts cristallins, en particulier les défauts thermiques, freinent la mobilité des électrons : la résistivité augmente avec la température.
- Dans un semi-conducteur la circulation du courant se fait par circulation d'électrons et de trous. Ces porteurs sont également freinés par les défauts thermiques mais leur nombre augmente considérablement avec la température.

Finalement la résistivité diminue avec la température.

III.6. Matériaux semi-conducteurs

III.6.1. Masse effective, conduction par électrons et trous

III.6.1.1. Masse effective des électrons

La vitesse, v , d'un électron est égale à la vitesse de groupe, de l'onde associée ; dans ce qui précède on a défini la vitesse de groupe v_g par :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

mais $E = h\nu$ et $\omega = 2\pi\nu$ d'où :

$$v = v_g = \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \dots\dots\dots (III.1)$$

On suppose que l'électron est soumis à une force extérieure, \vec{F} , temps dt il subit la variation d'énergie :

$$dE = Fvdt = \frac{dE}{dk} dk = v\hbar dk$$

$$\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$$

On compare cette expression avec :

$$\vec{F} = m\vec{\gamma} = m \frac{d\vec{v}}{dt} \dots\dots\dots (III.2)$$

On dérive (III.1) :

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

Et en utilisant:

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

On peut maintenant utiliser la forme (III.2), soit :

$$\vec{F} = m^* \frac{d\vec{v}}{dt} \quad \text{avec} \quad m^* = \hbar^2 \frac{1}{\frac{d^2E}{dk^2}} \quad \dots\dots\dots (III.3)$$

m^* est la masse effective de l'électron.

A l'intérieur d'une bande permise la fonction $E(k)$ possède des extremums périodiques :

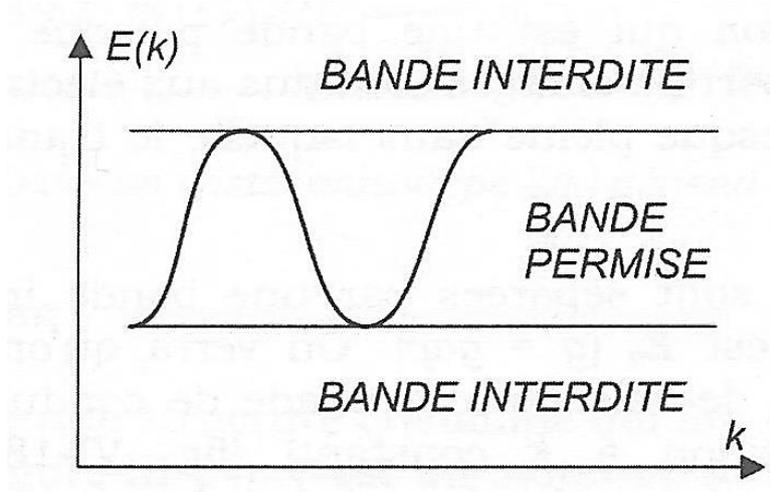


Figure III.13. Extremums périodiques de l'énergie à l'intérieur d'une bande permise.

Le terme d^2E/dk^2 représente la courbure de la courbe $E=f(k)$ (fig III.13) ; cette courbure est positive pour la partie supérieure de la bande permise, négative pour la partie inférieure. Par conséquent la masse effective prend des valeurs positives ou négatives.

Ce cas ne se présentait pas dans le modèle des électrons libres car la courbe $E=f(k)$, parabolique, a une courbure positive quel que soit k .

III.6.1.2. Conduction par électrons et par trous

On considère d'abord une bande permise entièrement occupée (la bande permise supérieure est totalement vide) : la vitesse, proportionnelle à dE/dk , passe par un maximum et décroît lorsque k passe de 0 à $\pi/4$. En conséquence la vitesse moyenne des électrons d'une bande saturée est nulle : le matériau est isolant.

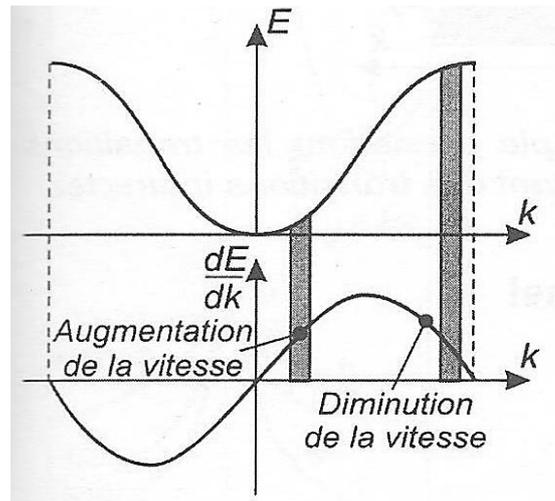


Figure III.14. Vitesse des porteurs de charge en fonction de leur énergie.

Lorsque la bande permise est partiellement remplie il n'y a plus de compensation entre les vitesses ; deux cas sont possibles :

- La bande est presque vide : les électrons occupent les niveaux inférieurs et la masse effective, m^* , est positive. L'application d'une force, par exemple l'action du champ électrique, augmente algébriquement la vitesse :

$$\vec{F} = -e\vec{\epsilon}$$

On parle de conduction par électrons.

- La bande est presque pleine : quelques niveaux supérieurs sont vides et la masse effective, m^* , est négative. L'application d'une force, par exemple l'action du champ électrique, augmente également algébriquement la vitesse à condition que l'on remplace m^* et \vec{F} par leurs opposés m'^* et \vec{F}' :

$$\vec{F}' = +e\vec{\epsilon}$$

Tout se passe comme si le champ électrique agissait sur une particule de charge $+e$ et de masse positive m'^* : cette particule est appelée trou.

On parle de conduction par trous.

Dans les semi-conducteurs on est amené à distinguer deux types de bandes :

La bande de conduction qui est une bande presque vide dans laquelle les phénomènes de transport de charges sont dus aux électrons et bande de valence qui est une bande presque pleine dans laquelle le transport de charges est dû aux trous.

Les deux bandes sont séparées par une bande interdite dont la largeur minimale en énergie est E_g ($g = \text{gap}$). On verra qu'on peut faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction par une transition optique directe (transition à k constant) (fig III.15a). Dans les cristaux tridimensionnels anisotropes la forme des bandes peut être relativement complexe (fig III.15b) et l'on peut avoir des transitions indirectes faisant intervenir une transition optique et un phonon (vibration quantifiée du réseau).

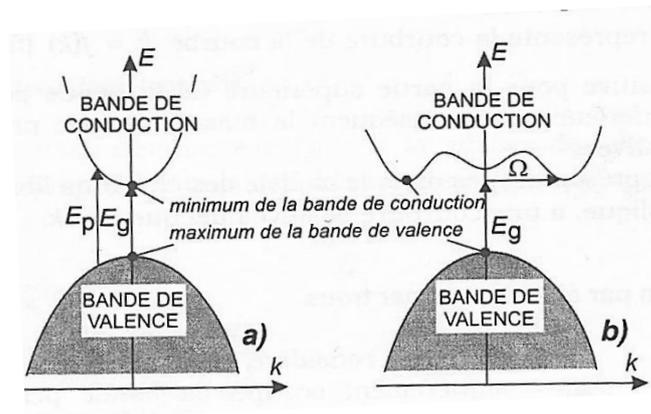


Figure III.15. Schéma des bandes : a) Cas le plus simple permettant les transitions directes. b) Cas des structures de bandes complexes nécessitant des transitions indirectes.

III.6.2. Bandes d'énergie dans un cristal tridimensionnel

III.6.2.1. Cristaux isotropes et anisotropes

Deux cas se présentent :

- Le cristal est isotrope : le schéma de bande d'énergie reste le même dans toutes les directions, i , du cristal avec une seule valeur de la masse effective

m^* . Tout ce qui précède, établi à partir d'un modèle unidimensionnel, reste valable.

Le cristal est anisotrope, c'est-à-dire que ses propriétés dépendent de la direction cristalline. Les masses effectives dépendent de la direction et possèdent un caractère tensoriel, (III.3) devient :

$$\overline{m}_{ij}^* = \hbar^2 \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}}$$

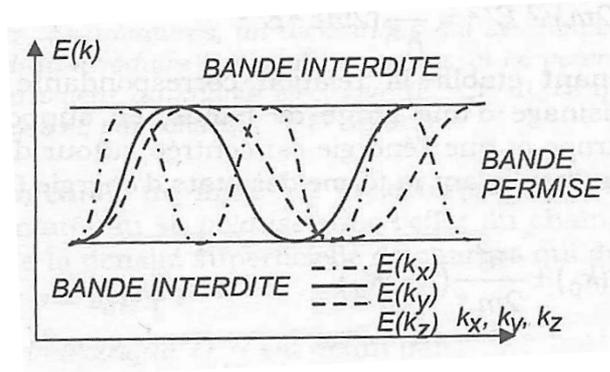


Figure III.16. Dans un cristal anisotrope E(k) dépend de la direction.

III.6.3. Densité d'états dans les bandes permises

Si l'on revient à la densité des états d'énergie pour des électrons libres dans un cristal :

$$n(E) = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} E^{1/2}$$

Par unité de volume on a :

$$n(E) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \dots\dots\dots (III.4)$$

Il faut maintenant établir la relation correspondante pour les électrons quasi-libres. Au voisinage d'une limite de bande, en supposant que la masse effective m* est isotrope et que l'énergie est centrée autour de k₀, on peut écrire, au premier ordre, en respectant la forme des états d'énergie (III.15) :

$$E(k) = E(k_0) \pm \frac{\hbar^2}{2m^*} (k - k_0)^2$$

Et d'après : $k = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}$

$$k - k_0 = \left(\frac{2m^*(E-E_0)}{\hbar^2}\right)^{1/2}$$

Finalement la densité des états d'énergie pour des électrons quasi-libres s'obtient en

remplaçant m par m* et E - E₀ dans (III.4) : $n(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m^*)^{3/2} (E - E_0)^{1/2}$