

5.1 Nombre d'orbitales dans une bande d'énergie :

Soit une chaîne linéaire constituée de N maille élémentaire de paramètre "a", l'approximation des conditions aux limites périodiques de B.V.K implique que $\psi(x + L) = \psi(x)$, L est la longueur de la chaîne.

Il faut que $e^{ikL} = 1$, on aura : $k = \frac{2\pi}{L}n$ (n : entier).

Dans la première zone de Brillouin, les valeurs permises de k sont : $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$ ou $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$.

Sachant que $L = Na$, on obtient :

$$-\frac{\pi}{a} < \frac{2\pi}{Na}n \leq \frac{\pi}{a} \Rightarrow -\frac{N}{2} < n \leq \frac{N}{2}$$

Les valeurs permises de k sont aux nombre de N (N : nombre de mailles).

Dans la chaîne chaque maille fournit exactement une valeur indépendante de k à chaque bande d'énergie. Ce résultat est valable pour un réseau à trois dimensions (3D).

En tenant compte les deux valeurs de spin ($\pm \frac{1}{2}$), nous avons 2N orbitales électronique dans chaque bande.

5.2 Discussion quantitative :

Si nous avons un atome de valence (un par maille), le nombre d'électrons total électron de valence de la chaîne est N, la bande qui peut contenir 2N électrons et à moitié remplie.

Si nous avons un atome de valence, ou deux atomes de valence un, le nombre total d'électron de la chaîne est 2N la bande est remplie entièrement.

La situation réelle est compliquée, à cause du chevauchement des bandes, mais on peut discuter les situations suivantes :

Si le nombre d'électrons de valence dans la maille est un entier pair et si n' ya pas de chevauchement de bandes, le matériau est isolant.

Si les bandes se chevauchent, il peut avoir par exemple des bandes partiellement remplies et le matériau est un métal ou semi-métal.

Si le nombre d'électrons de valence dans la maille est un entier impair, peu importe le chevauchement, la dernière bande sera partiellement remplie, le matériau est un métal.

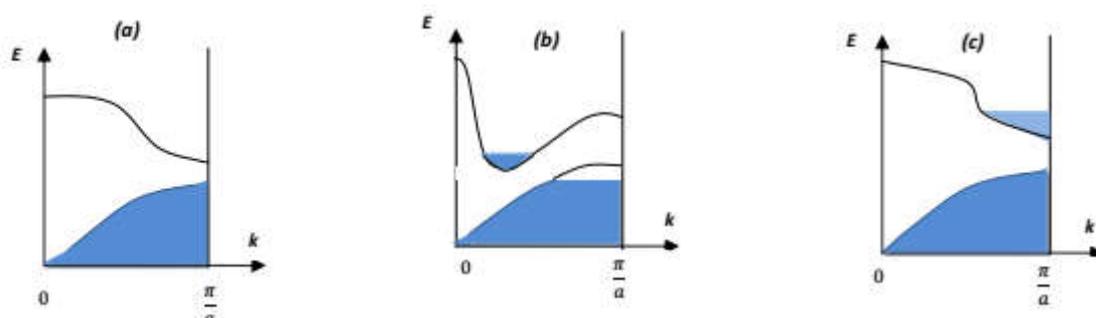


Fig : Illustration schématique selon la théorie des bandes de la différence entre isolant (a), métal ou semi-métal (b) et métal (c).

Cas des semi-conducteurs :

Le silicium (Si) cristallise dans la structure de type diamant, on a 2 atomes de valence, quatre par maille.

Les électrons de valence par maille c'est un nombre pair, les bandes ne se chevauchent pas, donc le métal est isolant à 0 K.

Un semi-conducteur intrinsèque (non dopé) au 0K a une bande de conduction vide séparée d'une bande de valence entièrement remplie, séparées par une bande interdite de largeur E_g (gap) faible ≈ 1 eV. Lorsque la température augmente, les électrons sont excités thermiquement de la bande de valence à la bande de conduction.

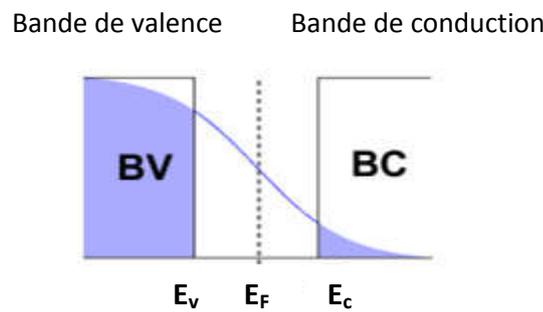


Fig. Semi-conducteur intrinsèque.

5.3 Moment cristallin :

5.3.1 Cas des électrons libres :

Les fonctions $A \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ sont des fonctions propres de l'équation de l'opérateur $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$,

$$\vec{p}\psi_k(\vec{r}) = -i\hbar\vec{\nabla}_k(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_k(\vec{r})$$

5.3.2 Cas des fonctions de Bloch :

$U_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$, elles ne sont pas des fonctions propre de \vec{p} ,

d'où,

$$\vec{p}\psi_k(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_k(\vec{r}) = -i\vec{k}e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}\vec{\nabla}U_k(\vec{r})$$

Le vecteur d'onde et la vitesse ne sont pas parallèles.

La quantité $\hbar\vec{k}$ est appelé moment cristallin ou quantité de mouvement de l'électron dans le cristal.

La forme développée des fonctions de Bloch est :

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_k c(k) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Le moment d'un électron est décrit par un paquet d'onde dont la vitesse de groupe est donnée par :

$$\vec{V}_g = \vec{V} = \frac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_k E(k),$$

$E(k)$ est l'énergie de l'électron soumis au potentiel périodique du cristal.

5.4 Masse effective :

Lorsque l'électron est soumis à une force extérieure (électrique : $\vec{F} = -q\vec{E}$), l'accélération n'est pas parallèles à cette force, mais on peut toujours écrire :

$$\vec{F}_{ext} = m^* \frac{d\vec{v}}{dt}$$

on obtient,

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k \frac{dE}{dt}, \text{ avec } \frac{dE}{dt} = \vec{F}_{ext} \cdot \vec{v} \text{ est la puissance reçue par l'électron pendant } dt.$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\vec{F}_{ext}}{\hbar^2} (\vec{\nabla}_k \vec{\nabla}_k E(k)), \text{ on définit la masse effective de l'électron par :}$$

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} [\vec{\nabla}_k \cdot \vec{\nabla}_k E(k)],$$

Plus généralement, on définit un " tenseur de masse effective " :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$$

Exemple :

Cas des électrons libres : $E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$, $m^* = m$ (au repos).

Considérons qu'un électron se déplace suivant la direction Ox :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}$$

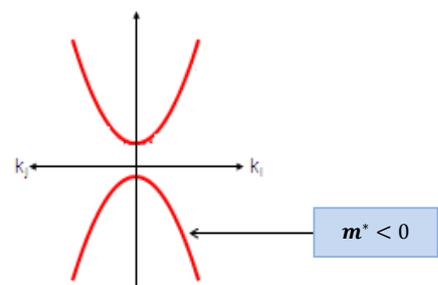
$\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}$: représente la courbure de la fonction E(k), elle peut être positive ou négative.

Il n'est pas surprenant de trouver pour la masse effective m^* des valeurs négatives juste en dessous de la limite de zone. Les états correspondant à une masse effective positive se trouvent au voisinage de la limite inférieure de la bande puisque la courbure y est dirigée vers le haut. Les états correspondant à une masse effective négative se trouvent au voisinage de la limite supérieure de la bande.

5.5 Propriétés des trous :

La conduction par trou est due aux défauts d'électrons absents dans les liaisons entre atomes, donc la conduction par trous pour la bande de valence (B_v) comportant un certain nombre d'états vacants.

Bande de conduction



Soit P la concentration des états libres, c'est la concentration des trous.

Considérons la première zone de Brillouin, dans un petit d'états est c **Bande de valence** : $\vec{p} = 0$, sous l'action du champ électrique extérieur, tous les états sont décalés d'une quantité de mouvement $\Delta\vec{p} = m \cdot \Delta\vec{V} = e^{-}\vec{E} \cdot \tau$, par conséquent

$$\Delta\vec{V} = \frac{e^{-}\tau}{m} \vec{E}$$

τ est le temps de relaxation.

$$\vec{p}_i(t) = \vec{p}_i(0) + e^{-}\tau\vec{E}$$

En régime stationnaire, la quantité du mouvement totale de tous les électrons est :

$$\vec{p}_{tot} = \sum_{i=1}^n \vec{p}_i(t) = \sum_{i=1}^n (\vec{p}_i(0) + ne^{-}\tau\vec{E})$$

avec, $\sum_{i=1}^n \vec{p}_i(0) = 0$, du fait que la symétrie des états occupés, à chaque cas $\vec{p}_i(0)$ correspond un état $-\vec{p}_i(0)$, ce qui donne :

$$\vec{p}_{tot} = ne^{-}\tau\vec{E} = n \cdot \vec{p}_{moy}$$

à un état \vec{p}_i fait correspond la vitesse de l'électron $\vec{V}_i(\vec{p}_i) = \frac{dE}{dp_i} \vec{u} = \frac{\vec{p}_i}{m^*}$

la densité de courant élémentaire $\vec{j}_i = e\vec{V}_i = e \frac{\vec{p}_i}{m^*}$, la densité totale est :

$$\vec{j}_{tot} = \sum_{i=1}^n \vec{j}_i = \frac{e}{m^*} \sum_{i=1}^n \vec{p}_i = n \cdot e^{-} \cdot \mu_n \vec{E}$$

μ_n est la mobilité ($\mu_n = \frac{\tau e^{-}}{m^*}$), sachant que $\vec{j}_{tot} = \sigma \cdot \vec{E}$, on obtient ;

$$\sigma = \mu \cdot e^{-}n$$

σ : est la conductivité électrique.

Considérons le courant créé par une bande presque pleine comportant N états occupés et P états libres. Les P états libres se trouvent au voisinage de $k = 0$.

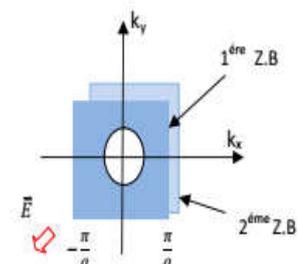
Sous l'action d'un champ électrique tous les états occupés sont modifiés de $\Delta\vec{p} = e^{-}\tau\vec{E}$, $\vec{p}_i(t) = \vec{p}_i(0) + e^{-}\tau\vec{E}$, une partie des états qui occupent la première zone de Brillouin se déplacent dans la 2ème zone de Brillouin créant de nouveaux états libres dans la 1ère zone de Brillouin.

Il faut transférer tous les états de la 2ème zone de Brillouin dans la 1ère à l'aide d'un vecteur \vec{p} approprié.

Pour déterminer la quantité du mouvement totale des électrons, il faut tenir compte la propriété suivante des zones de Brillouin :

Si la zone est entièrement occupée $\sum_{i=1}^N \vec{p}_i(0) = 0$, $\sum_{i=1}^{N'} \vec{p}_i + \sum_{i=1}^p \vec{p}_i = 0$, avec $\vec{p}_{tot} = \sum_{i=1}^{N'} \vec{p}_i = -\sum_{i=1}^p \vec{p}_i = -p(e^{-}\tau\vec{E})$

Détermination de p_{tot} des N états occupés :



Si la première zone de Brillouin est entièrement occupée $\sum_{i=1}^N \vec{p}_i = 0$, à cause de la symétrie à chaque \vec{p}_i fait correspond $-\vec{p}_i$.

On pose $N = N' + P$

$$\sum_{i=1}^{N'} \vec{p}_i + \sum_{i=1}^p \vec{p}_i = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^{N'} \vec{p}_i = - \sum_{i=1}^p \vec{p}_i$$

d'où,

$$\vec{p}_{tot} = \sum_{i=1}^{N'} \vec{p}_i = - \sum_{i=1}^p \vec{p}_i = -p(e^{-\tau} \vec{E})$$

La variation de la quantité de mouvement des électrons est dirigée non pas dans le sens de la force appliquée ($e^{-\tau} \vec{E}$), mais dans le sens opposé ($-e^{-\tau} \vec{E}$),

La quantité du mouvement moyenne est :

$$\vec{p}_{moy} = \frac{\vec{p}_{tot}}{N'} = \frac{-pe^{-\tau} \vec{E}}{N'}$$

et la vitesse moyenne : $\vec{V}_{moy} = \frac{\vec{p}_{moy}}{m_e^*}$, le vecteur densité de courant lié est :

$$\vec{J}_{liée} = e^{-N'} \vec{V}_{moy} = e^{-N'} \left(\frac{e^{-\tau} p}{m_e^* N'} \right) \vec{E}$$

On définissant $\mu_{liée} = -\frac{e^{-\tau} p}{m_e^* N'}$ la mobilité des électrons liés, d'où $\vec{J}_{liée} = e^{-N'} \mu_{liée} \vec{E}$.

Introduisant la notion des trous, en disant des particules ayant les mêmes propriétés dynamiques que les électrons.

On considère que \vec{p}_{tot} des N' états occupés est équivalente à \vec{p}_{tot} des P trous.

On défini la quantité de mouvement des trous par :

$$\vec{p}_p = -\vec{p}_o$$

\vec{p}_o : la quantité de mouvement de l'état vacant.

Si dans la 1ère zone de Brillouin, existe un seul état vacant :

$$\vec{p}_{tot} = \sum_{i=1}^{N'} \vec{p}_i = \sum_{i=1}^{N'} \vec{p}_i + \vec{p}_o - \vec{p}_o = -\vec{p}_o = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i + \vec{p}_o = -\vec{p}_o$$

Cette définition montre que :

Le transfert de \vec{p} d'un trou est équivalent au transfert de la quantité de mouvement \vec{p} de l'ensemble des électrons du réseau.

La loi de variation de \vec{p} du trou est : $\frac{d\vec{p}_p}{dt} = -\frac{d\vec{p}_o}{dt}$, mais $\frac{d\vec{p}_o}{dt} = e^{-\tau} \vec{E}$ et $\frac{d\vec{p}_p}{dt} = -e^{-\tau} \vec{E} = e^{+\tau} \vec{E}$.

L'accroissement de \vec{p} d'un trou se fait comme si sa charge est positive $e_p = e^{+} > 0$.

$$\vec{J}_{liée} = -e^{-N'} \left(\frac{e^{-\tau} P}{m_e^* N'} \right) \vec{E} = e^{+} P \frac{e^{-\tau}}{m_e^*} \vec{E}$$

de plus,

$$\vec{J}_{liée} == e^+ P \frac{e^{+\tau}}{m_p^*} \vec{E}, \text{ avec } m_p^* = m_e^*,$$

$$\vec{J}_{liée} = e^+ P \mu_p \vec{E},$$

avec $\mu_p = \frac{e^{+\tau}}{m_p^*}$ est la mobilité des trous.

Pour satisfaire $m_p^* = m_e^*$, il faut prendre $E_p(k) = -E(k)$, c'est-à-dire l'énergie d'un trou = - l'énergie d'un état vacant.

La vitesse du trou est :

$\vec{V}_p = \frac{\vec{p}_p}{m_p^*} = -\frac{\vec{p}_o}{m_p^*} = \frac{-\vec{p}_o}{-m_e^*} = \frac{\vec{p}_o}{m_e^*}$, la vitesse de déplacement d'un trou est égale à la vitesse d'un état vacant.

La vitesse de dérive des trous est dirigée vers le champ électrique \vec{E} .

$$\vec{V}_{liée} = \mu_{liée} \vec{E} = -\frac{e^{-\tau} P}{m_e^* N'} \vec{E} = -\frac{e^{+\tau} P}{m_p^* N'} \vec{E} = -\mu_p \frac{P}{N'} \vec{E}$$

En résumé un trou est une particule qui peu être caractérisée par les grandeurs suivantes :

Charge : $e_p = e^+ > 0$

Masse effective : $m_p^* = -m_e^* = -\frac{1}{\hbar^2} [\vec{\nabla}_k \cdot \vec{\nabla}_k E(k)]$

La quantité de mouvement : $\vec{p}_p = -\vec{p}_o$

Vitesse : $\vec{V}_p = \frac{\vec{p}_p}{m_p^*} = \vec{V}$

Vitesse d'onde : $\vec{k}_p = \vec{k}_o$

Energie : $E_p(k) = E(k)$

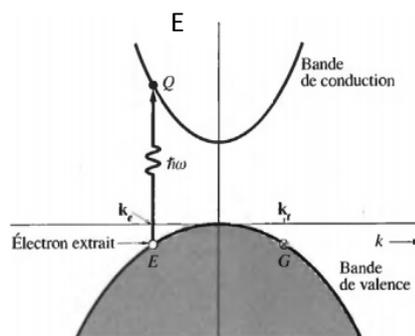
5.6 Cas de la photoconductivité :

C'est l'excitation optique par transition direct d'un électron de la bande de valence ayant un vecteur \vec{k}_e (E) vers un état dans la bande de conduction, laisse dans la bande de valence un trou de vecteur

d'onde (Q) $\vec{k}_p = -\vec{k}_e$

L'application d'un champ électrique au système, les courants électriques des électrons et des trous s'ajourent. Etudions dans un premier temps le courant de dérive.

Fig. génération de paires électron-trou



Au déplacement des charges correspond un courant dont la densité est définie comme la quantité de charge qui traverse l'unité de surface pendant l'unité de temps, soit pour chaque type de porteurs :

$$\vec{j}_n = -ne\vec{V}_n = ne\mu_n\vec{E} \text{ et } \vec{j}_p = +Pe\vec{V}_p = Pe\mu_p\vec{E},$$

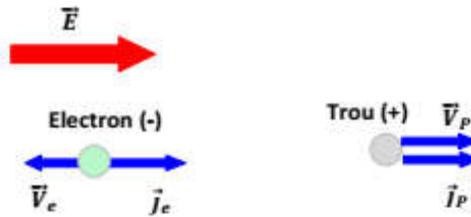


Fig. mouvement des électrons et des trous sous l'action d'un champ électrique \vec{E} .

5.7 Concentration en porteurs intrinsèques :

soit $n_t(E)$ la densité d'état des trous dans la bande de valence (BV), et $n_e(E)$ la densité d'état des électrons dans la bande de conduction (BC).

Le nombre d'électrons excités dans la bande de conduction est :

$$N_e = 2 \int_{E_c}^{+\infty} n_e(E) \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_F)}{k_B T}}} dE$$

Le nombre des trous créés dans la bande de valence est :

$$N_t = 2 \int_{-\infty}^{E_v} n_t(E) \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_F)}{k_B T}}} \right) dE$$

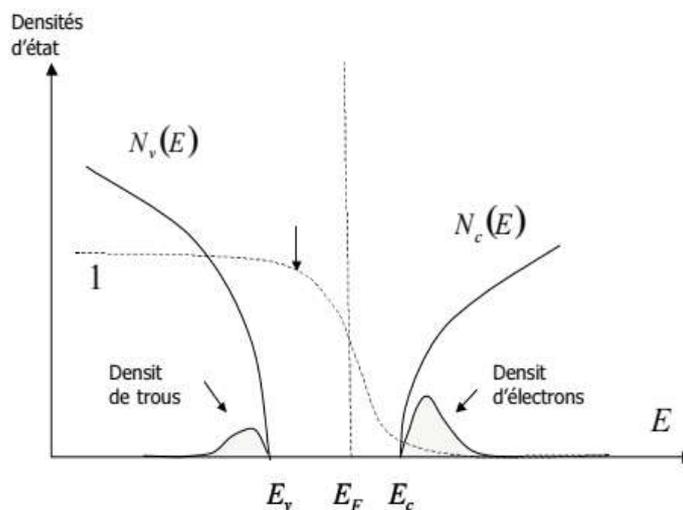


Fig. Densités de porteurs dans les bandes permises.

A basse température : $k_B \cdot T \ll E_F - E_v$ et $E_c - E_F \gg k_B \cdot T$,

On obtient,

$$\frac{1}{1+e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)}} \approx e^{-\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} \text{ et } 1 - \frac{1}{1+e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)}} \approx e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)}$$

d'où,

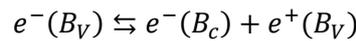
$$N_e = e^{-\left(\frac{E_c-E_F}{k_B T}\right)} \int_{E_c}^{+\infty} 2 n_e(E) e^{-\left(\frac{E-E_c}{k_B T}\right)} dE$$

$$N_p = e^{\left(\frac{E_v-E_F}{k_B T}\right)} \int_{-\infty}^{E_v} 2 n_p(E) e^{\left(\frac{E-E_v}{k_B T}\right)} dE$$

En multipliant membre à membre les relations N_e et N_p nous trouvons l'expression :

$$N_e \cdot N_p = B(T) e^{-\frac{E_g}{k_B T}}, \text{ avec } E_g = E_c - E_v \text{ est la largeur de la bande interdite (gap)}$$

$N_e \cdot N_p = B(T) e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$, qui a la forme d'une **loi d'action de masse**, qui régit la réaction :



Dans un semi-conducteur intrinsèque, le nombre d'états excités dans la bande de conduction égale au nombre de trous dans la bande de valence :

$$N_e = N_p$$

on obtient,

$$N_e = N_p = \sqrt{B(T)} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}},$$

E_g (eV) : détermine les propriétés électroniques du semi-conducteur.