

PHYSIQUE DES SEMICONDUCTEURS

P. Lorenzini

Polytech'Nice Sophia

Dept. Électronique

Objectifs du cours

- Comprendre l'intérêt des semi-conducteurs dans la réalisation des composants électroniques
- Maîtriser des mécanismes de transports et des phénomènes physiques régissant le fonctionnement des composants discrets de l'électronique.
- Maîtriser le fonctionnement DC et AC de la jonction PN

Plan du cours (22,5 h – 2/3 contrôles)

1. Structure cristalline et cristallographie
2. mécanique quantique / ondulatoire : l'équation de Schrödinger
3. Les électrons quasi libres : le modèle de Sommerfeld
4. Les électrons dans une structure périodique : le modèle de Bloch – Brillouin
5. Courant dans les solides : cas particulier des semi-conducteurs
mécanique statistique : la fonction de Fermi Dirac et la fonction de Maxwell – Boltzmann
6. Semi-conducteur à l'équilibre
7. Dopage des semi-conducteurs
8. Semi-conducteur hors équilibre: courant dans les semi-conducteurs
Jonction PN

Références bibliographiques

- C. Kittel, « physique de l'état solide », dunod université, 5° ed., 1983
- H. Mathieu, « Physique des semiconducteurs et des composants électroniques », dunod, 5° ed., 2004
- J. Singh, « semiconductors devices: an introduction », Mc.Graw Hill, 1994
- D.A.Neamen, « semiconductor physics and devices: basic principles », Mc.Graw Hill, 2003
- Cours de Physique des semiconducteurs, Pr. Rouzeyre, Université de Montpellier II, 1985
- McMurry and Fay, « Chemistry », Prentice Hall; 4th edition (April 7, 2003) (les figures du chapitre 1 proviennent majoritairement de cet ouvrage)

CHAPITRE 1

Liaison cristalline et cristallographie

structure cristalline et cristallographie

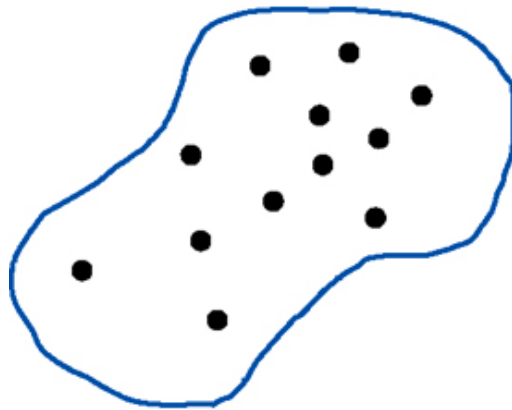
- États cristallin et amorphe
- Liaisons cristallines
- Géométrie des cristaux
- Diffraction cristalline - Réseau réciproque

États cristallin et amorphe

- amorphe $\Leftrightarrow$ verre
- cristal $\Leftrightarrow$ quartz, SiO_2
- Distinction:
 - Au niveau macroscopique:
 - Si on élève la température du verre, on observe un passage progressif de l'état solide à l'état de liquide sans palier.
 - Pour un cristal, on observe un palier de température dû à une coexistence (changement) de phase.
 - Au niveau microscopique:
 - Amorphe : répartition aléatoire des atomes
 - Cristal : répartition périodique dans l'espace des atomes.

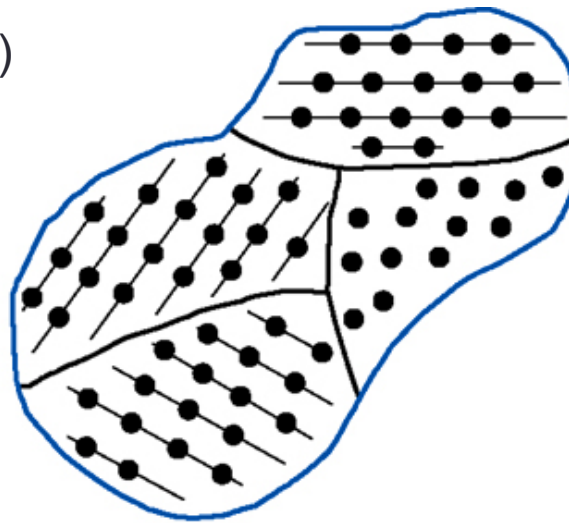
États cristallin et amorphe

(D'après Neamen)



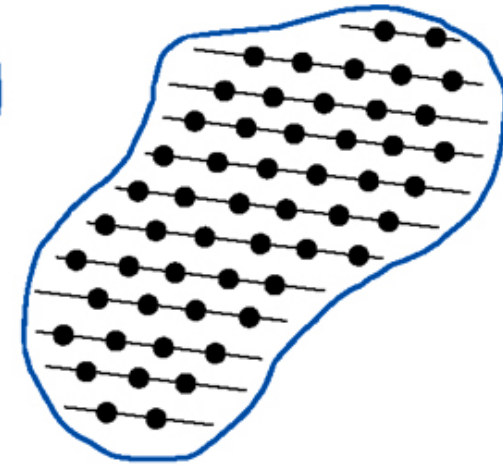
(a)

*Amorphe
(pas d'ordre)*



(b)

*Polycristallin
(ordre à courte portée)*



(c)

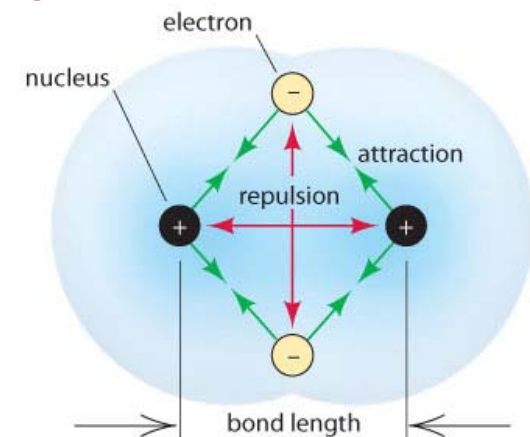
*Cristallin
(ordre à longue portée)*

La liaison cristalline

- Quelles sont les forces qui permettent aux atomes de se lier entre eux et de former telles ou telles structures?

$$\text{Le but : } U_{\text{cristal}} - U_{\text{libre}} < 0$$

- Plusieurs paramètres/effets à prendre en compte:
 - Garder les ions chargés positivement éloignés les uns des autres
 - Garder les électrons chargés négativement éloignés les uns des autres
 - Garder les électrons proches des ions
 - Minimiser l'énergie cinétique des électrons en les répartissant

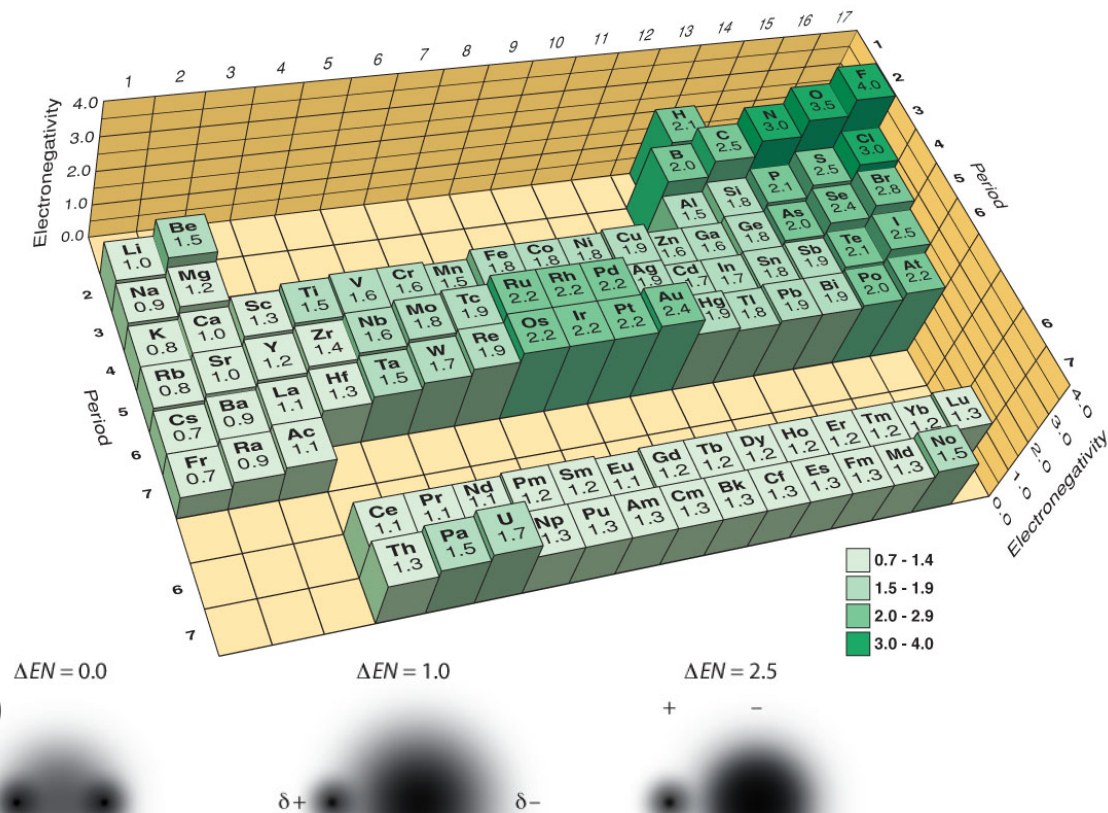


Electronégativité

- **Electronegativité:** c'est la capacité d'un atome à attirer les électrons mis en commun dans une liaison chimique.

La différence d'électronégativité ΔEN entre deux atomes liés peut être nulle, faible ou grande.

- $\Delta EN \sim 0$: les électrons sont également répartis
- $\Delta EN \sim 1$: les électrons sont plus proches de l'atome le plus électronégatif.
- ΔEN est élevé, les électrons sont peu partagés (pas mis en commun)



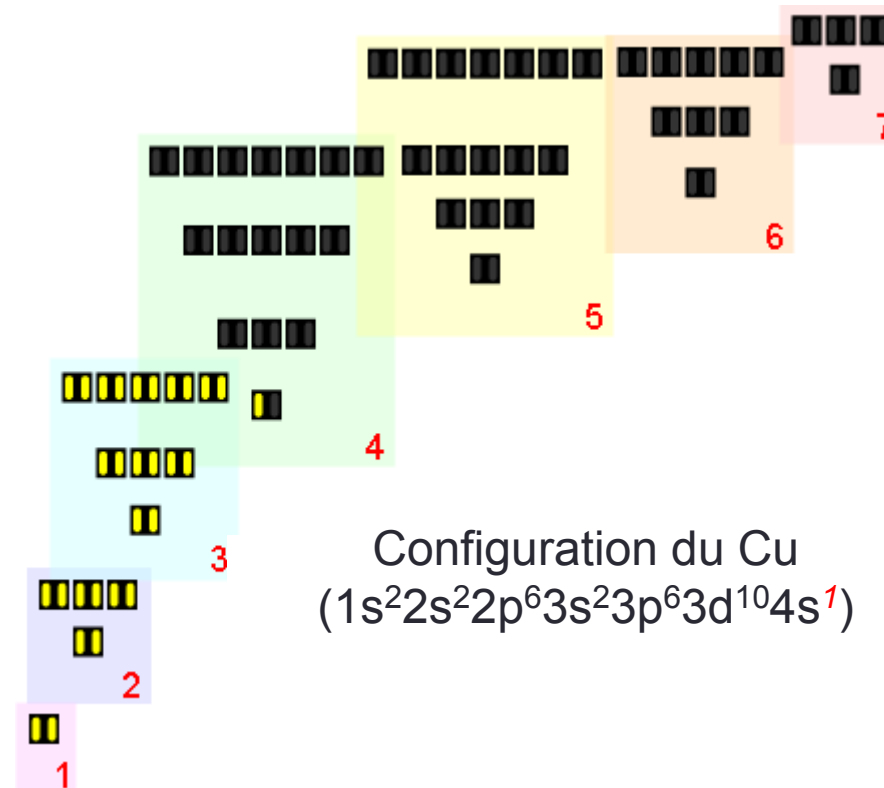
La liaison cristalline

- 4 principaux types différents:
 - Liaison métallique
 - Liaison covalente
 - Liaison ionique
 - Liaison de Van der Waals (gaz rares) ou liaison moléculaire
- Un point commun:
 - Les atomes essaient d'avoir leur dernière couche électronique vide ou complète !

La liaison métallique

- La majorité des éléments chimiques ont un comportement métallique plus ou moins marqué.
- Construits à partir d'éléments ayant peu d'électrons de valence /à leur période ou niveau d'énergie
- Exemple:
 - Sodium (Na) $\Leftrightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
 - Cuivre (Cu) $\Leftrightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

La liaison métallique : le cuivre



La liaison métallique

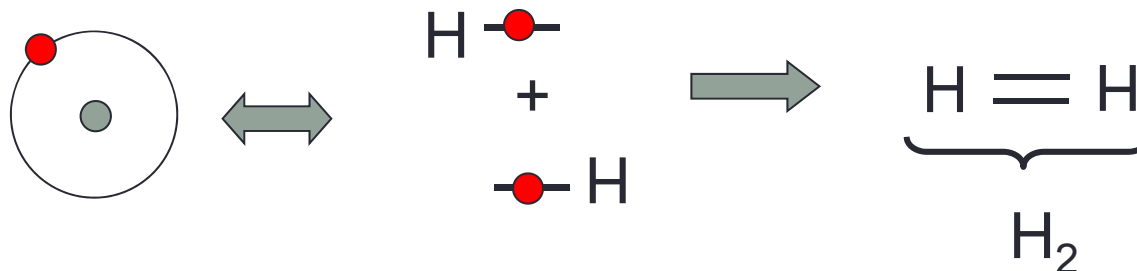
- Les électrons périphériques sont très peu liés à l'atome
- Ce dernier « libère » facilement ce(ces) électron(s)
- Les noyaux constituent alors un ensemble de charges positives $\Leftrightarrow$ ions positifs à couche externe saturée
- La cohésion est assurée par le nuage électronique chargé négativement
- Force de cohésion $\Leftrightarrow$ attraction Coulombienne
- Liaisons « plutôt » faibles $\Leftrightarrow$ matériaux moins durs et fusion à basse Température

1	2	Melting Points of Metals (°C)											13
Li 180.5	Be 128.7												Al 660.32
Na 97.794	Mg 650	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
K 63.38	Ca 842	Sc 1541	Ti 1668	V 1910	Cr 1907	Mn 1246	Fe 1538	Co 1495	Ni 1455	Cu 1084.6	Zn 419.53	Ga 29.77	
Rb 39.30	Sr 777	Y 1522	Zr 1854.7	Nb 2477	Mo 2623	Tc 2157	Ru 2334	Rh 1964	Pd 1554.8	Ag 9612.2	Cd 321.1	In 156.6	
Cs 28.44	Ba 727				W 3422		Os 3033		Pt 1768.2	Au 1064.2	Hg −38.83		

La liaison covalente

- Les cristaux appartiennent à la colonne IV du tableau périodique
- Liaison du même type que la liaison hydrogène
- L'Hydrogène:
 - 1 électron périphérique
 - Pour compléter sa couche, il accepterait « bien » un deuxième électron
 - Un deuxième atome d'H va permettre de mettre en commun leur électron périphérique
 - On obtient la molécule H_2

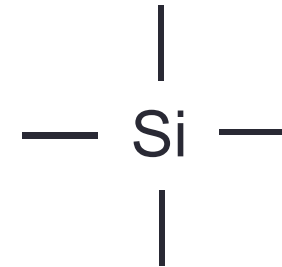
3A	4A	5A	6A
5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$
13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$
31 Ga $4s^2 4p^1$	32 Ge $4s^2 4p^2$	33 As $4s^2 4p^3$	34 Se $4s^2 4p^4$
49 In $5s^2 5p^1$	50 Sn $5s^2 5p^2$	51 Sb $5s^2 5p^3$	52 Te $5s^2 5p^4$
81 Tl $6s^2 6p^1$	82 Pb $6s^2 6p^2$	83 Bi $6s^2 6p^3$	84 Po $6s^2 6p^4$
Unknown	114	Unknown	116



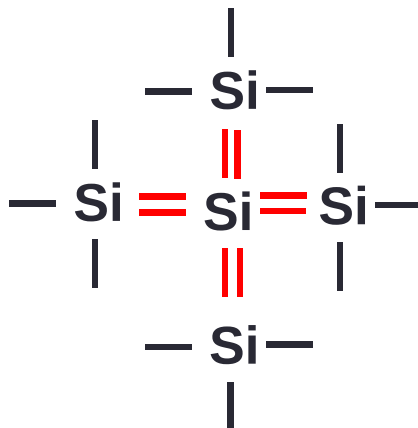
La liaison covalente

- Exemple : le Silicium

- 4 électrons de valence



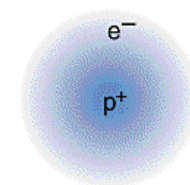
- Il « manque » 4 électrons de valence pour compléter sa couche externe
- Il suffit de « rapprocher » 4 autres Silicium



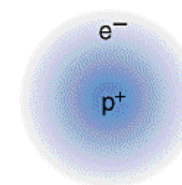
À la différence de H_2 , une fois les liaisons saturées, les 4 autres Si ont encore des liaisons « pendantes » $\Leftrightarrow$ ce processus peut continuer $\Leftrightarrow$ on forme alors un cristal.

La liaison covalente

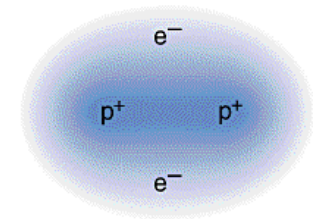
- Énergie plus faible si les électrons se « baladent » autour des 2 noyaux
- On peut obtenir le même type de résultats avec des composés II-VI ou encore III-V.(voir la suite)



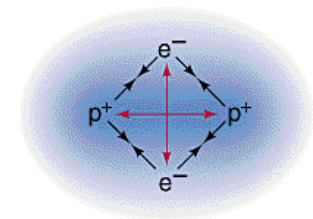
A No interaction



B Attraction begins



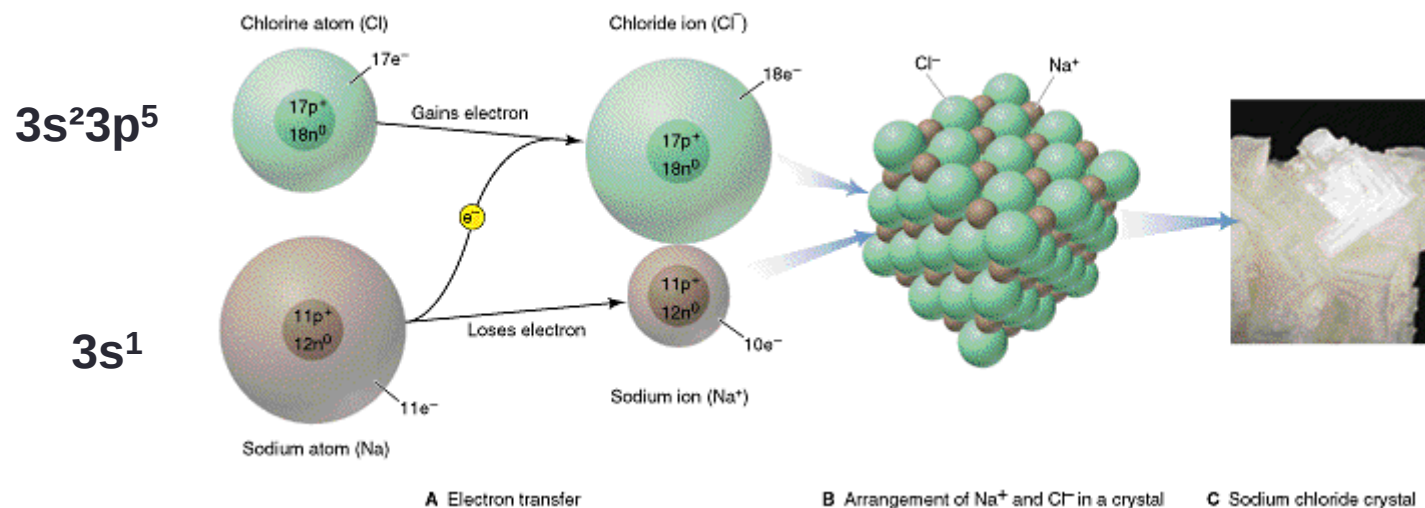
C Covalent bond



D Combination of forces

Liaison ionique

- Association d'un élément chimique fortement électronégatif ($7e^-$) et d'un élément fortement électropositif ($1e^-$): ex NaCl
- L'électronégatif accepte un e^- et devient un ion négatif (Cl^-), l'électropositif cède son e^- et devient un ion positif (Na^+)



(D'après McMurry and Fay)

Liaison ionique

- La force de cohésion est due à l'attraction Coulombienne des deux ions $\Leftrightarrow$ **liaison ionique**
- En fait, liaison « identique » à la liaison covalente sauf que les atomes sont très différents (pas la même colonne)
- La frontière covalente/ionique n'est pas brutale: dépend de la nature électronique des éléments associés
 - Col I – VII $\Leftrightarrow$ essentiellement ionique
 - Col II-VI $\Leftrightarrow$ 80% ionique 20% covalente (CdTe)
 - Col III-V $\Leftrightarrow$ 60% ionique 40% covalente (GaAs, GaP, InP)
 - Col IV-IV $\Leftrightarrow$ essentiellement covalente (Si, Ge)

Liaison ionique

- L'électron libéré par le métal Alcalin (Na) est piégé par l'Halogène (Cl)
- Aucun électron libéré dans le réseau
- En général les cristaux ioniques sont **isolants**
- Liaison entre atome très forte $\Leftrightarrow$ cristaux très durs

Liaison de type Van der Waals

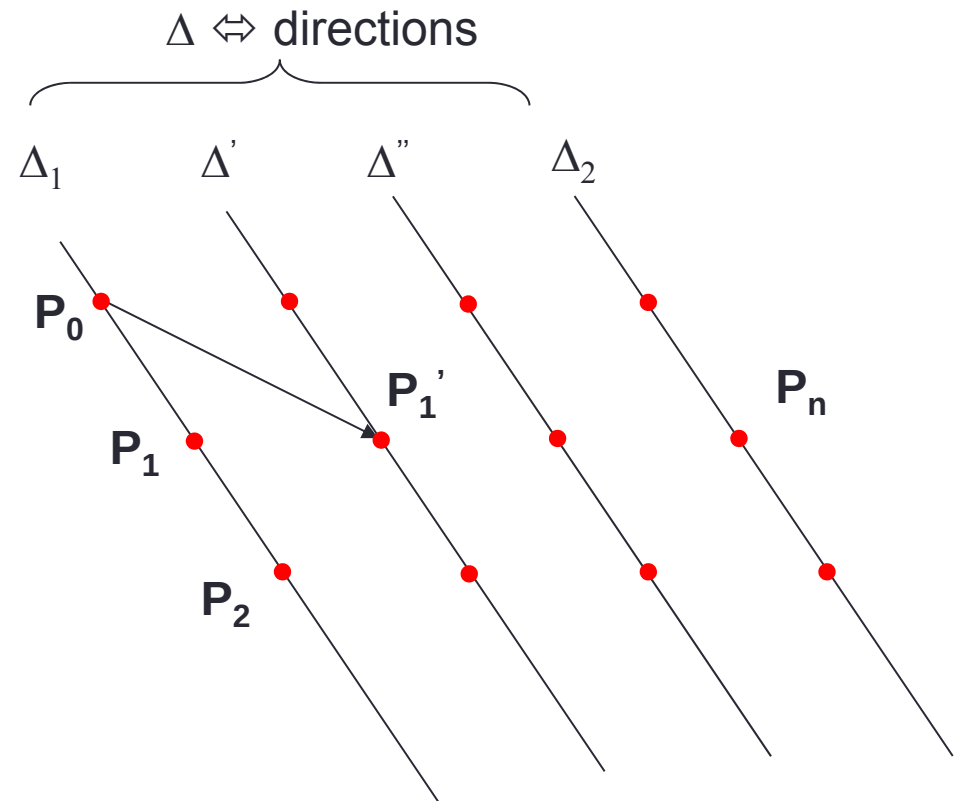
- Ceux sont les cristaux les plus simples
- La distribution électronique = atome libre
- Couches électroniques déjà saturées (col. VIII)
- Les atomes s'empilent de façon la plus dense possible
- Énergie de liaison très faible (qq % de l'énergie d'ionisation de l'atome) $\Leftrightarrow$ cristaux fondent à basse température
- Responsable de la cohésion des molécules

Géométrie des cristaux

- Un cristal est constitué par la répétition périodique d'un **motif** cristallin: c'est la **base** du réseau.
 - pour le Silicium, Ge base : 1 seul atome
 - Pour le GaAs base : 2 atomes
 - Pour un crist. moléculaire base : Protéine 10^4 - 10^5 at.
- On décrit la structure périodique par un réseau: **le réseau cristallin**
- À 2 Dim: Réticule (net) $\Leftrightarrow$ réseau plan
- À 3 Dim: Réseau (Lattice) $\Leftrightarrow$ réseau 3D

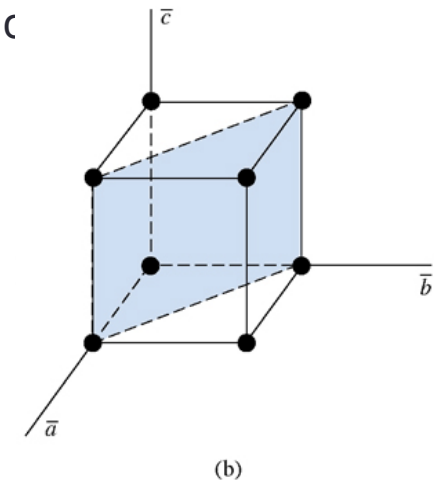
Géométrie des cristaux

- Postulat de Bravais: il existe dans le cristal un ensemble de points P_n qui ont exactement le même environnement microscopique que P_0 (le pt origine) ie que le paysage atomique vu de P_n est le même qu'en P_0 en grandeur et en direction. Cet ensemble de points est un ensemble de points congruents ou sommet du réseau
- Réseau de Bravais: c'est un échantillon de réseau qui montre toutes les translations du réseau. Il y en en 14 différents

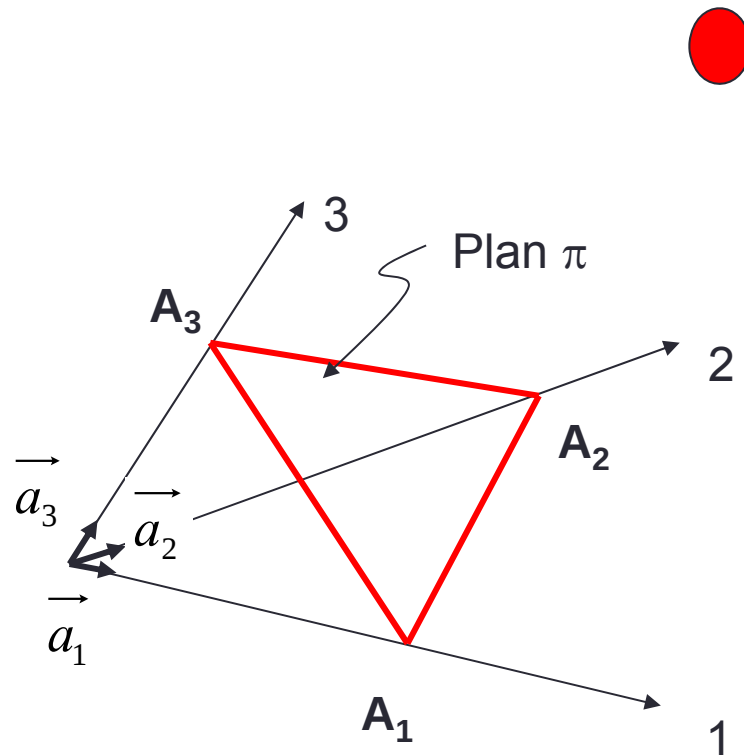


Repérage des plans cristallins

- Repérage des plans cristallins: les nœuds du réseau peuvent être regroupés sur des ensembles de plans // et équidistants: **les plans réticulaires** (dans notre cas, les plans qui contiennent les atomes du réseau)
- Méthode :
 - coordonnées des intersections des plans avec les directions c
 - x_1 (distance / origine = $x_1.a$) en unité de a
 - x_2 (distance / origine = $x_2.b$) en unité de b
 - x_3 (distance / origine = $x_3.c$) en unité de c
 - Prendre les inverses
 - Prendre les plus petits entiers dans le même rapport
 - Exemple:
 - $x_1=4, x_2=1, x_3=2$
 - $\frac{1}{4}, 1, \frac{1}{2}$
 - $1, 4, 2$ $(h,k,l) = (1,4,2)$
 - **Nota : si un des indices est négatif, on ajoute une barre sur le dessus $\bar{h}$**
 - h,k,l constituent les indices de Miller



Plan cristallin d'indices (h,k,l)



- A_1, A_2, A_3 : 3 nœuds $\Leftrightarrow$ plan réticulaire π .

$$\overline{OA_i} = p_i \overline{a_i}$$

- Soit M ($\overline{OM} = x_1 \overline{a_1} + x_2 \overline{a_2} + x_3 \overline{a_3}$) un point de l'espace direct; il appartient à π , ssi :

$$\frac{x_1}{p_1} + \frac{x_2}{p_2} + \frac{x_3}{p_3} = 1$$

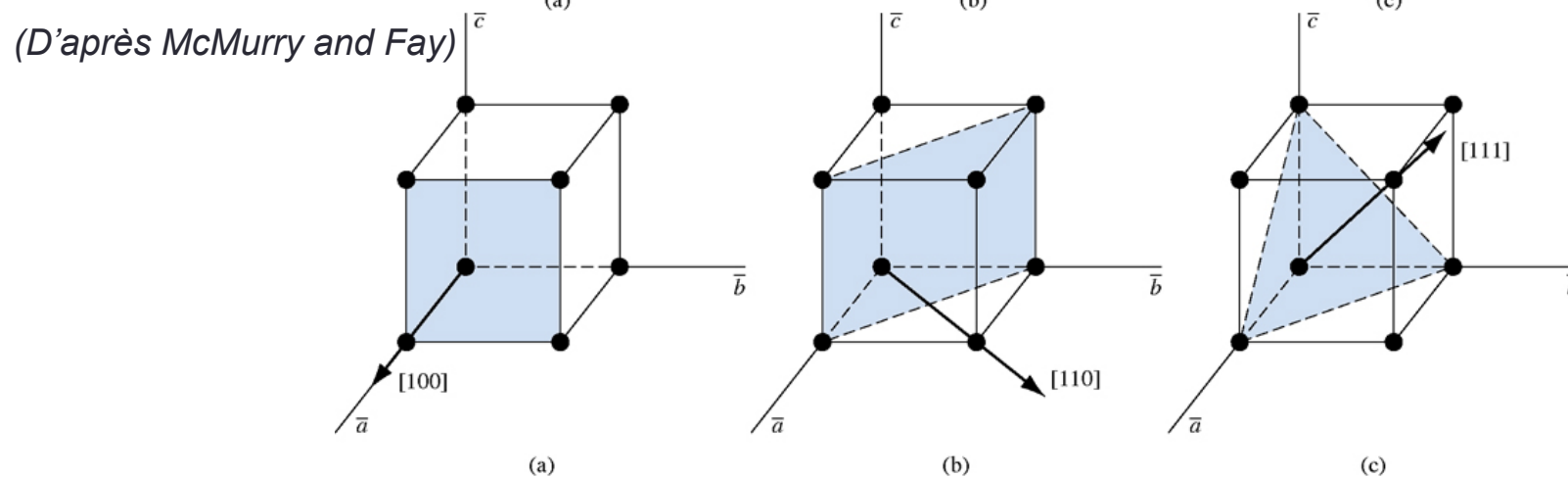
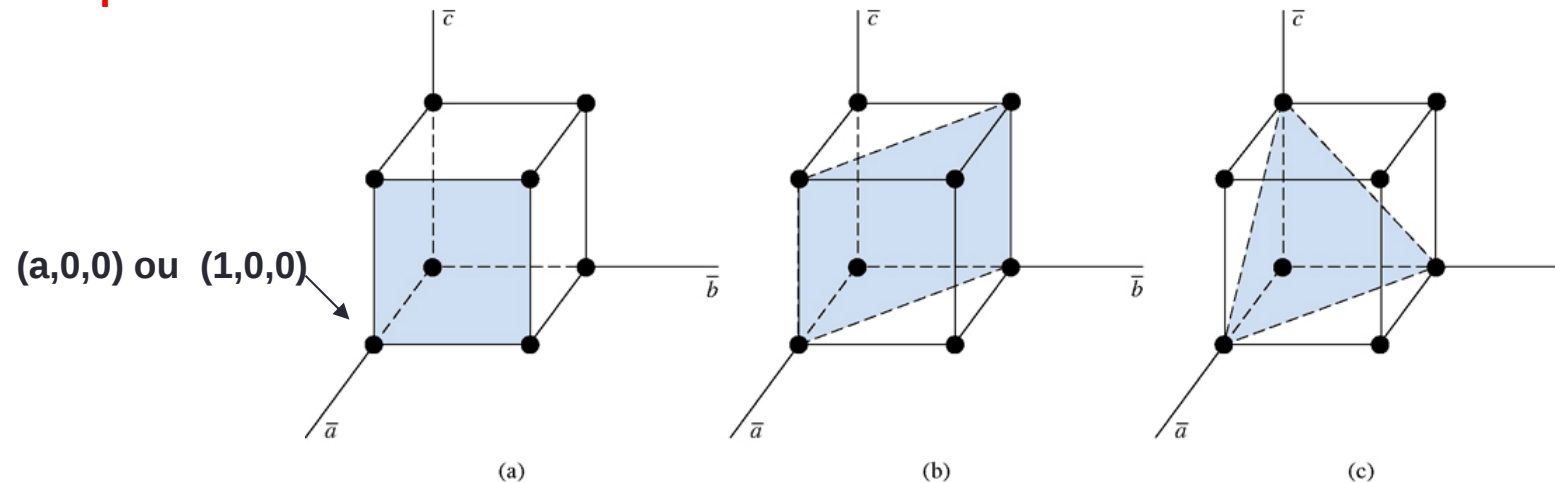
En utilisant les indices de Miller, on arrive à : $hx_1 + kx_2 + lx_3 = N$. Si $N=2$, le plan π est le 2° plan d'indices (h,k,l) après l'origine

Directions cristallines

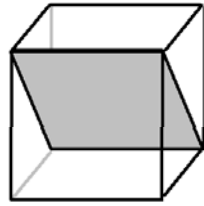
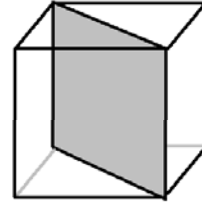
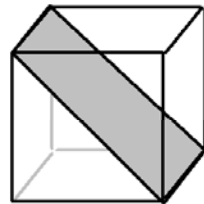
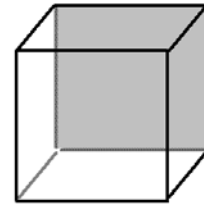
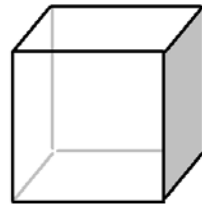
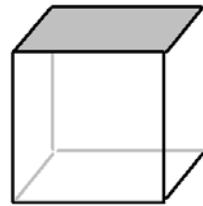
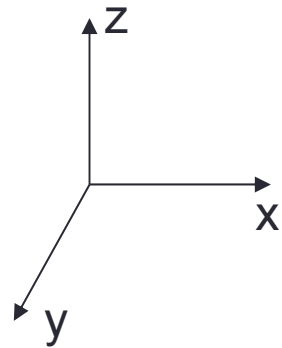
- Toute droite passant par 2 nœuds du réseau définit une **direction cristalline**. On peut la repérer par trois indices h, k, l plus petits entiers ayant même rapport entre eux que les composantes d'un vecteur colinéaire à la droite.
- Notation: $[h, k, l]$
- Cas particulier: une direction $[h, k, l]$ est orthogonale au plan de même indices (h, k, l) ou encore $[h, k, l]$ est le vecteur axial du plan (h, k, l) .

Indices de Miller (suite)

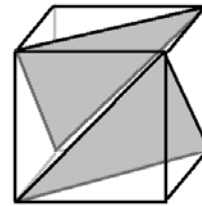
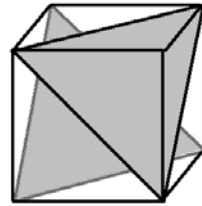
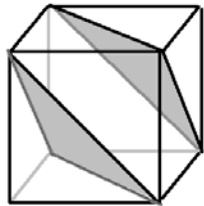
- Permet de définir des **directions cristallines** et l'orientation de **plans cristallins**:



Exemples de plans dans un cristal cubique.

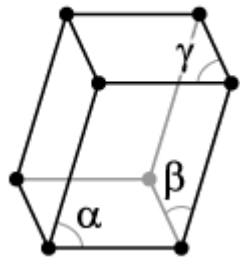


(D'après McMurry and Fay)



Les différentes structures cristallines

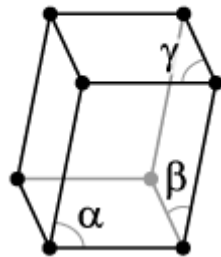
$$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$$



Triclinique

$$\alpha \neq 90^\circ$$

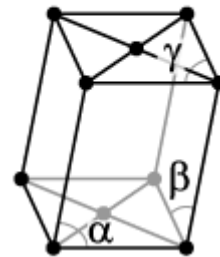
$$\beta, \gamma = 90^\circ$$



Monoclinique

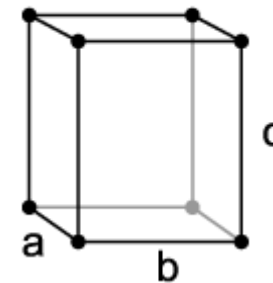
$$\alpha \neq 90^\circ$$

$$\beta, \gamma = 90^\circ$$



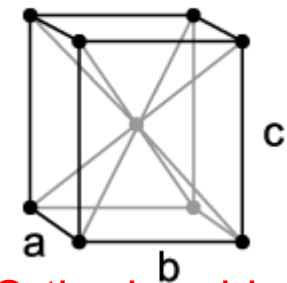
Monoclinique
centré

$$a \neq b \neq c$$



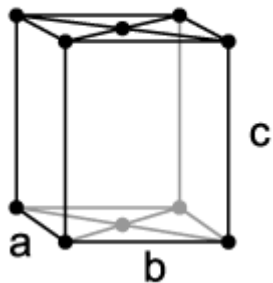
Orthorhombique

$$a \neq b \neq c$$



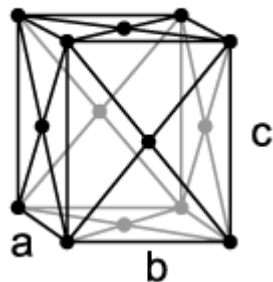
Orthorhombique
centré

$$a \neq b \neq c$$



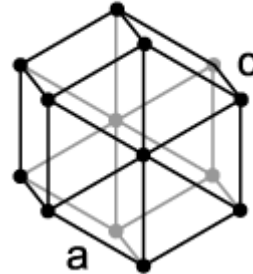
Orthorhombique
base centrée

$$a \neq b \neq c$$



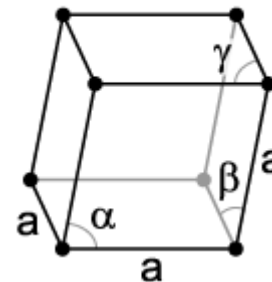
Orthorhombique
faces centrées

$$a \neq c$$



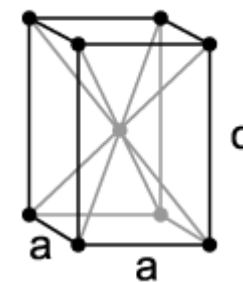
Hexagonal

$$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$$



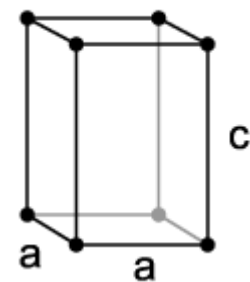
Rhomboédrique

$$a \neq c$$



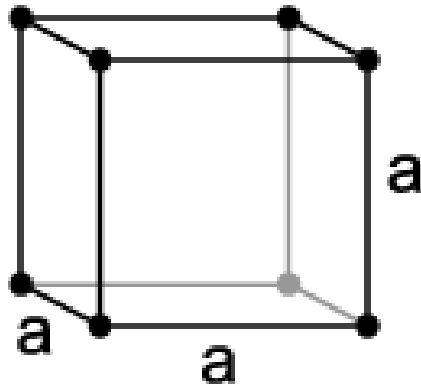
Tétragonal

$$a \neq c$$

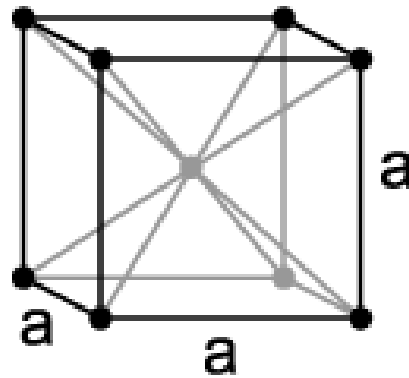


Tétragonal
centré

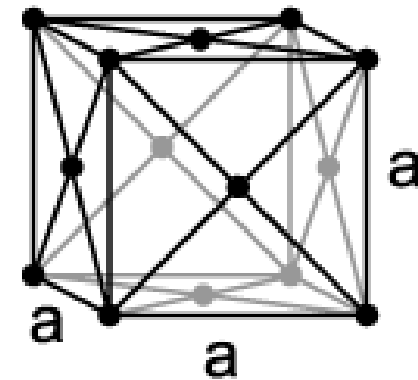
Les différentes structures cristallines



Cubique simple
(cs)

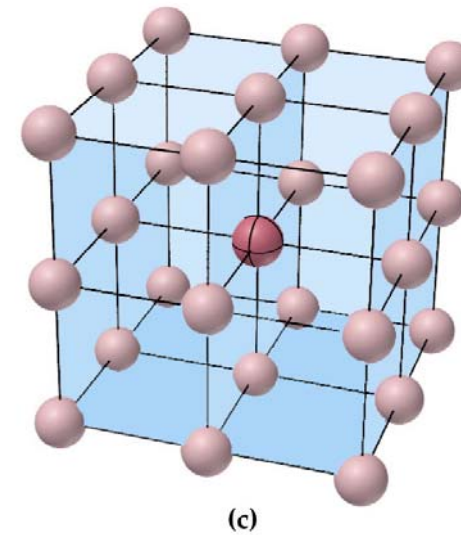
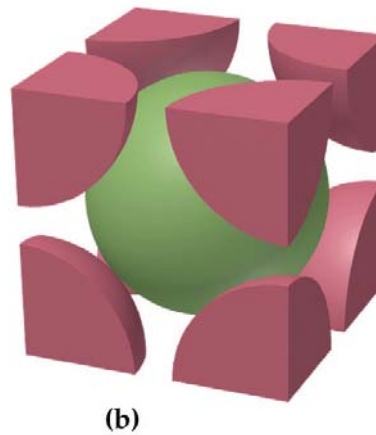
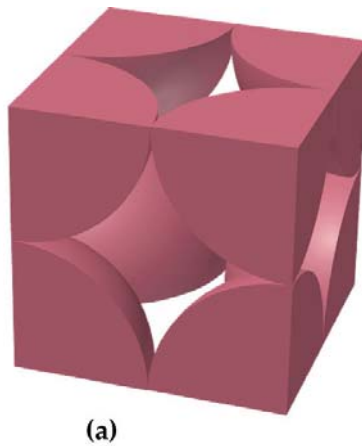
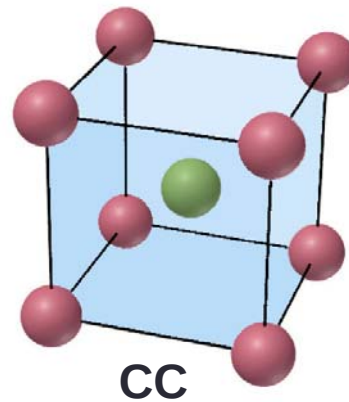
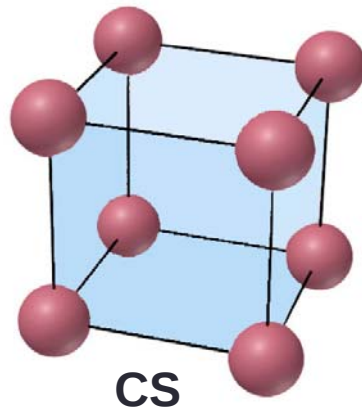


Cubique centré
(cc)



Cubique faces centrées
(cfc)

Les différentes structures cristallines: notion de multiplicité de la maille

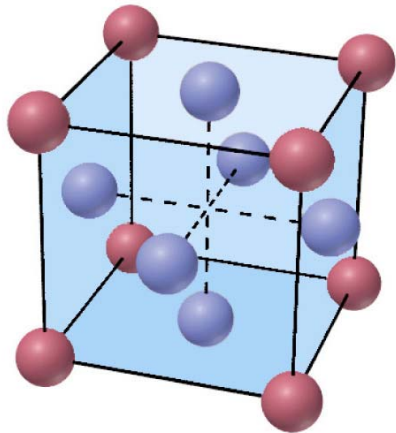


1 atome (nœud)
par maille

2 atomes (nœuds)
par maille

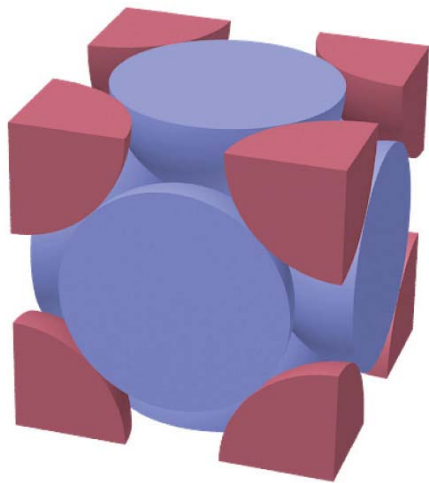
(D'après McMurry and Fay)

Les différentes structures cristallines: notion de multiplicité de la maille

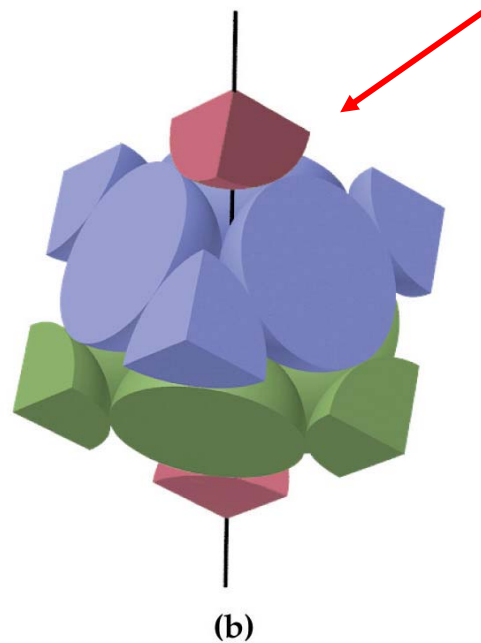


CFC

Les faces sont inclinées de $54,7^\circ$ par rapport aux 3 couches atomiques qui se répètent



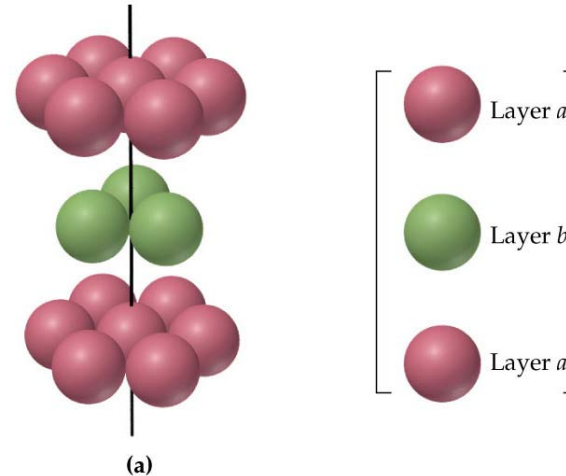
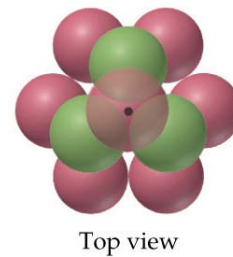
4 atomes (nœuds)
par maille



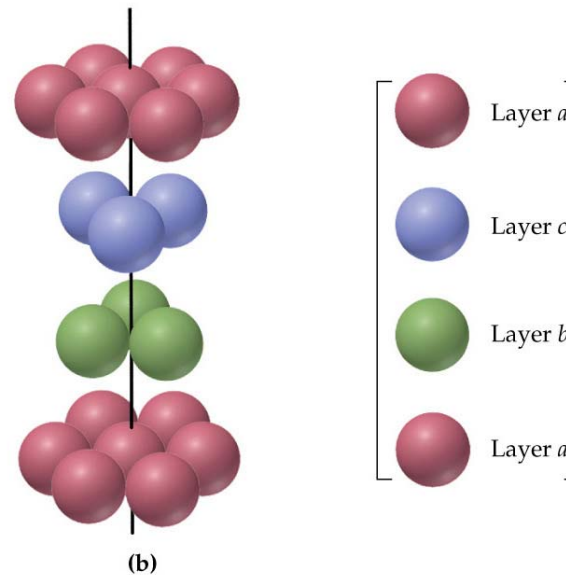
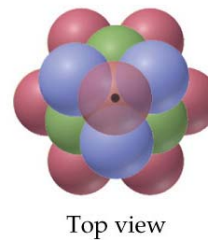
(D'après McMurry and Fay)

Les différentes structures cristallines: notion de multiplicité de la maille

Structure Hexagonale



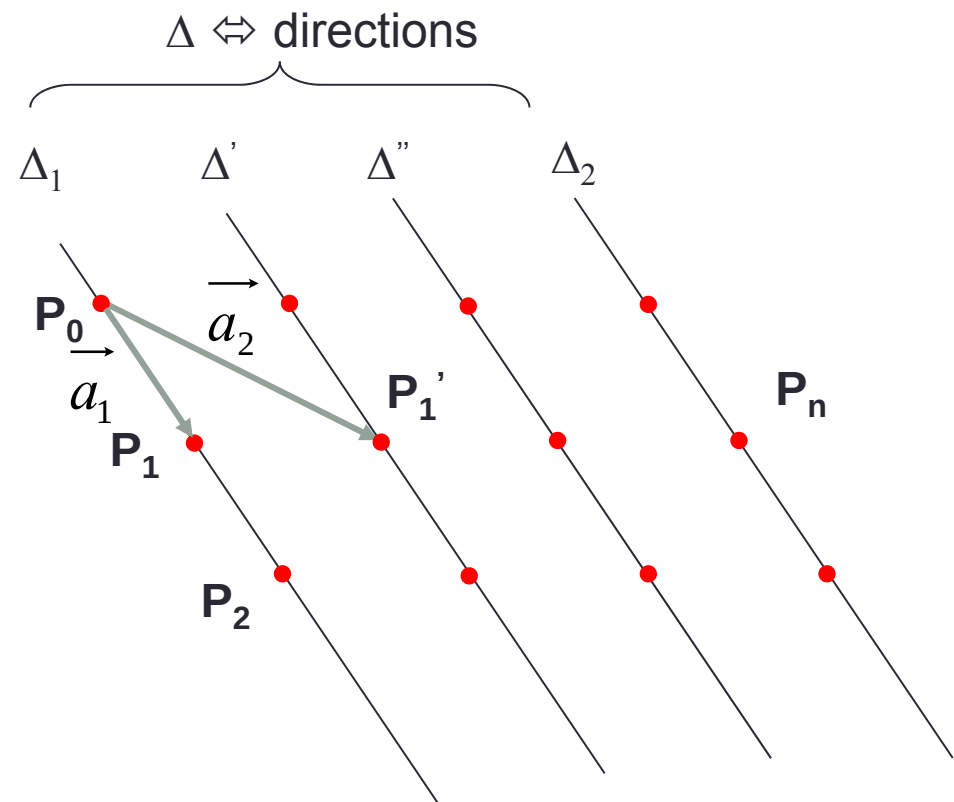
Structure Cubique Faces Centrées



(D'après McMurry and Fay)

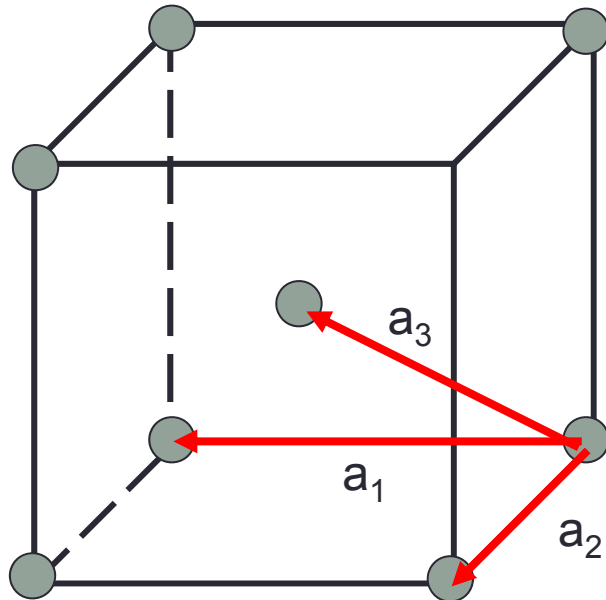
Choix des vecteurs primitifs

- Pas unique
- Méthode:
 - a_1 doit être la période la plus courte du réseau
 - a_2 doit être la période la plus courte du réseau non // à a_1
 - a_3 doit être la période la plus courte du réseau non coplanaire avec a_1 et a_2



On obtient alors une **cellule primitive**

Le Cubique centré (cc)

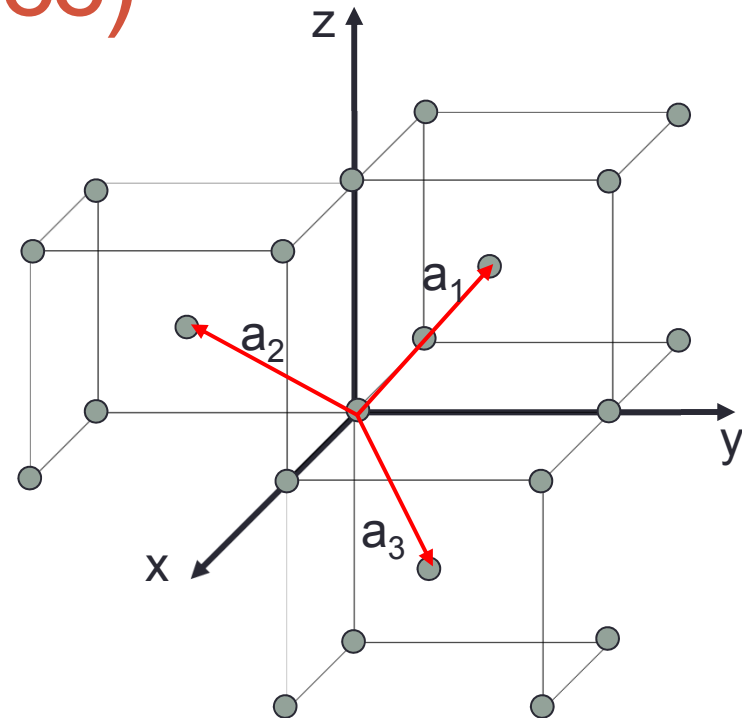


$$\vec{a}_1 = a\vec{x}$$

$$\vec{a}_2 = a\vec{y}$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$$

Ou:



$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{x} - \vec{y} + \vec{z})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{y} - \vec{z})$$

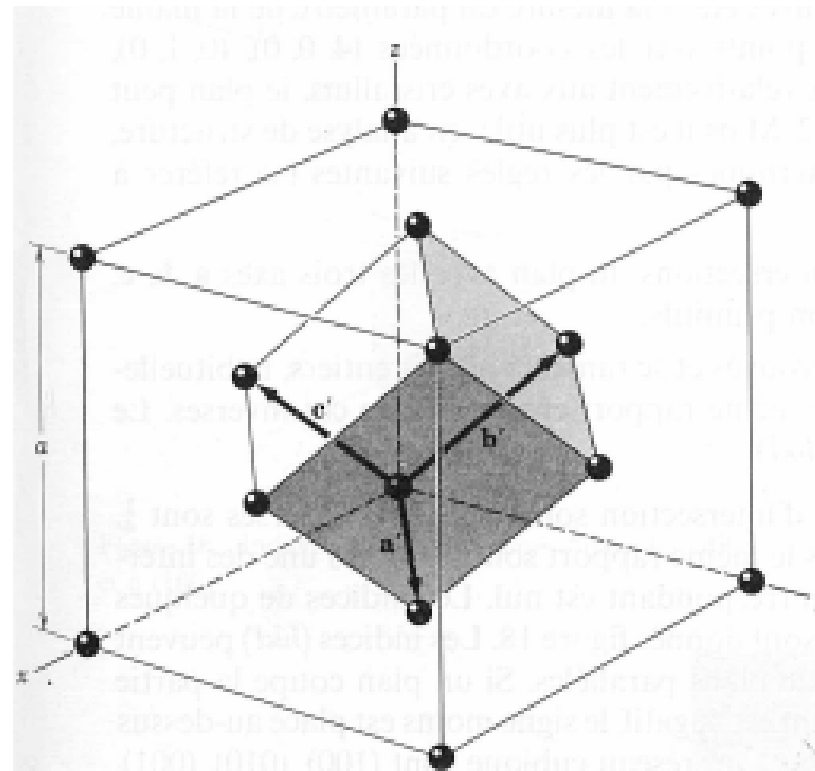


Figure 15 Maille élémentaire rhomboédrique d'un cristal cubique à faces centrées. Les vecteurs de translation fondamentaux $\mathbf{a}'$, $\mathbf{b}'$, $\mathbf{c}'$ relient un sommet aux centres des faces.

Ces vecteurs sont

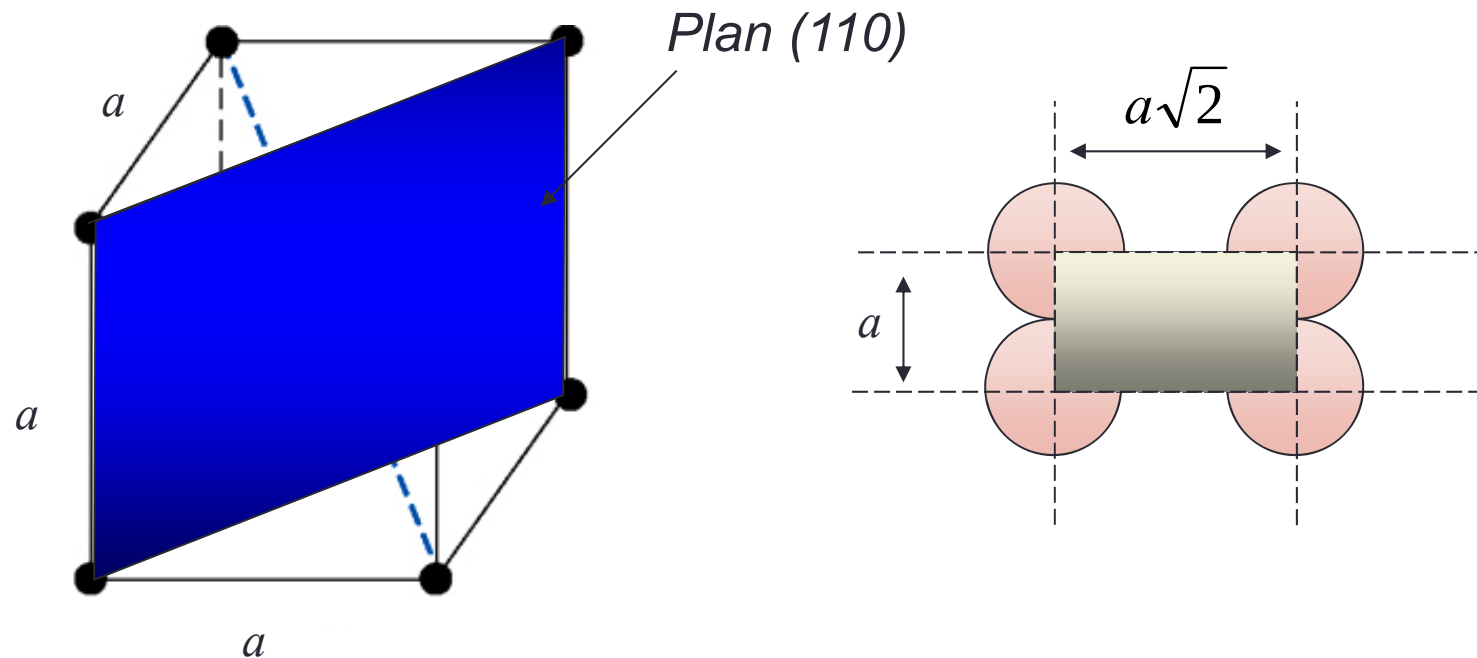
$$\mathbf{a}' = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y}); \quad \mathbf{b}' = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z});$$

$$\mathbf{c}' = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{z}).$$

Ils sont séparés par des angles de 60° .

D'après C. Kittel, Dunod, 5^eed.

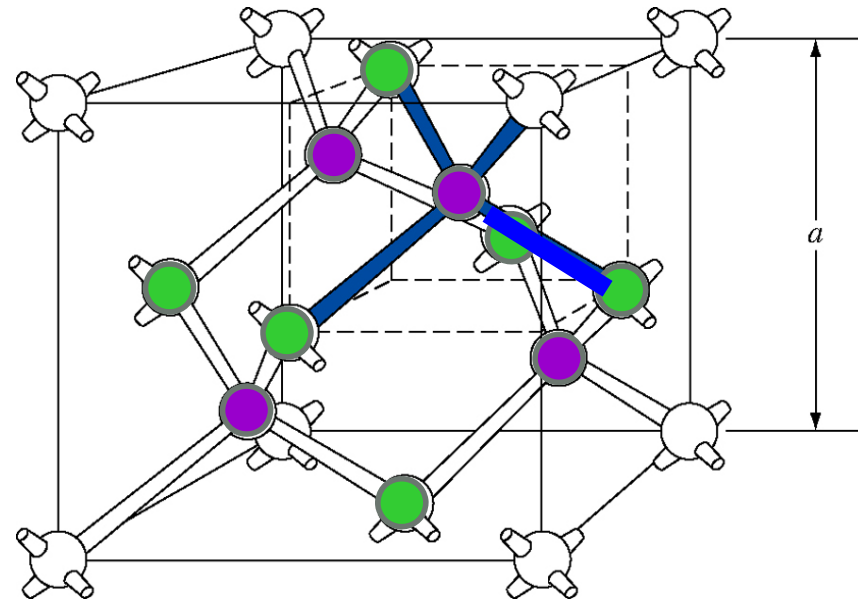
Densité surfacique d'atomes



$$\text{densité surfacique} = \frac{1 + 4 \times 1/4}{a \times a\sqrt{2}} = \frac{2}{(5 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 \times \sqrt{2}} = 5.66 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$$

Le silicium et sa structure« Diamant ».

- Structure cubique CFC
- Deux atomes dans la base
- Identique à 2 CFC décalés de $\frac{1}{4}$ de diagonale
- Chaque atome a 4 atomes comme plus proches voisins (liaison tétragonale)

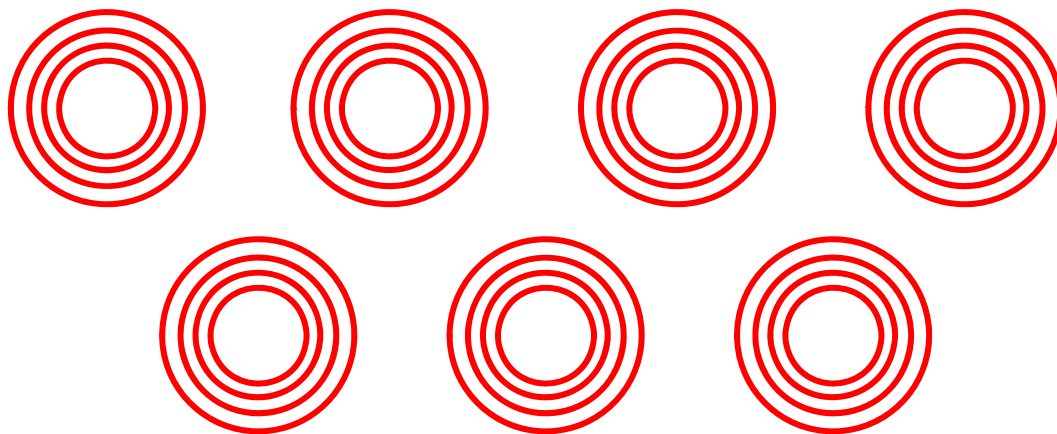


Le réseau réciproque

- A priori:
 - tous les phénomènes physiques se déroulent dans l'espace réel (3D) $\Leftrightarrow$ c'est l'espace de choix et d'intérêt.
- Mais:
 - Pour plusieurs applications/études $\Leftrightarrow$ plus astucieux de travailler dans un espace virtuel : l'espace réciproque.
 - Raisons: pleinement comprises lors de l'étude de la diffraction RX et la structure en bandes d'énergie des cristaux.

Réseau réciproque: définition

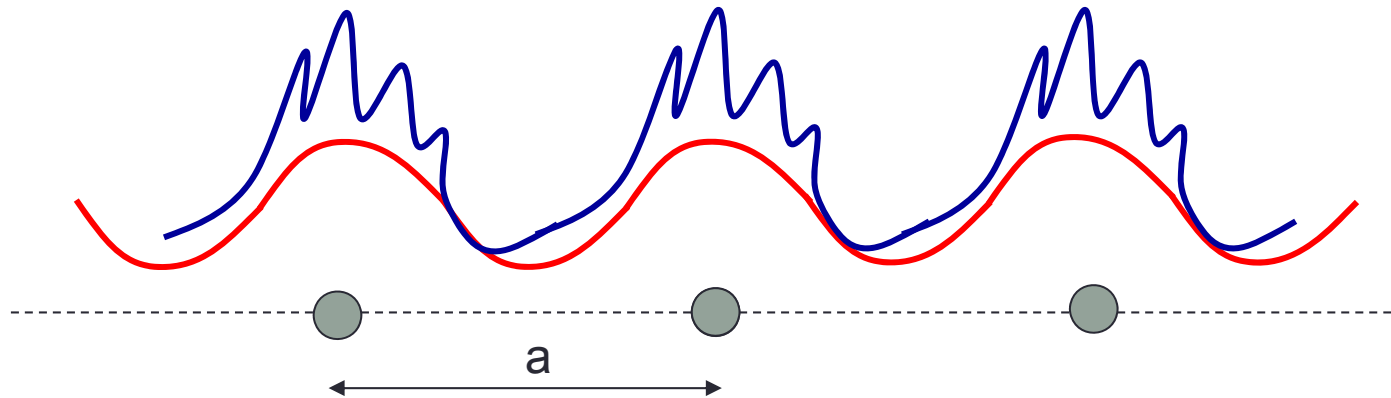
- Une des raisons de l'apparition du RR:
 - Structure du cristal périodique $\Leftrightarrow$ propriétés également (densité électronique, potentiel électrostatique,...)
 - Ces propriétés peuvent être définies par les fonctions *ad hoc* qui sont donc elles même périodiques (périodicité du cristal)



$$f(r + l) = f(r)$$

Réseau réciproque: définition

- À une dimension:
 - Structure de période a



$$f(x + l) = f(x) \quad \text{avec} \quad l = l_1 a \quad l_1 \text{ entier}$$

- Décomposition en série de Fourier

$$f(x) = \sum_n A_n e^{2\pi i n x / a} = \sum_g A_g e^{i g x} \quad \text{avec} \quad g_n = n \frac{2\pi}{a} \quad [g] = m^{-1}$$

Réseau réciproque: définition

- On a donc bien

$$f(x) = \sum_g A_g e^{igx} \quad A_g = \frac{1}{a} \int_{\text{cellule}} f(x) e^{-igx} dx$$

$$f(x+l) = \sum_g A_g e^{ig(x+l)} = \sum_g A_g e^{igx} e^{igl} = f(x) = \sum_g A_g e^{igx}$$



$$e^{igl} = 1 \Leftrightarrow gl = n \frac{2\pi}{a} l_1 a = nl_1 \times 2\pi = \text{entier} \times 2\pi$$

Réseau réciproque: définition

- On part des trois vecteurs primitifs du réseau direct RD (l'espace réel) $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$.
- On fait une transformation « simple » pour obtenir trois nouveaux vecteurs primitifs dans le réseau réciproque $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \wedge a_3}{(a_1, a_2, a_3)}$$

$$b_2 = 2\pi \frac{a_3 \wedge a_1}{(a_1, a_2, a_3)}$$

$$b_3 = 2\pi \frac{a_1 \wedge a_2}{(a_1, a_2, a_3)}$$

$$b_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \text{avec } \delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j, \delta_{ij} = 1 \text{ si } i = j$$

Construction du réseau réciproque

- À partir de la même origine O du RD, on construit le RR.

- soit N sommet du RR

$$\vec{g} = \vec{ON} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

- Soit P sommet du RD

$$\vec{l} = \vec{OP} = n\vec{a}_1 + p\vec{a}_2 + q\vec{a}_3$$

- Le RR n'a pas forcément les mêmes symétries que le RD

- On a (produit scalaire):

$$\vec{ON} \cdot \vec{OP} = 2\pi [\underbrace{hn + kp + lq}_{\text{entier}}]$$

$$|g| = |ON| = \frac{2\pi}{|OP|} [hn + kp + lq]$$

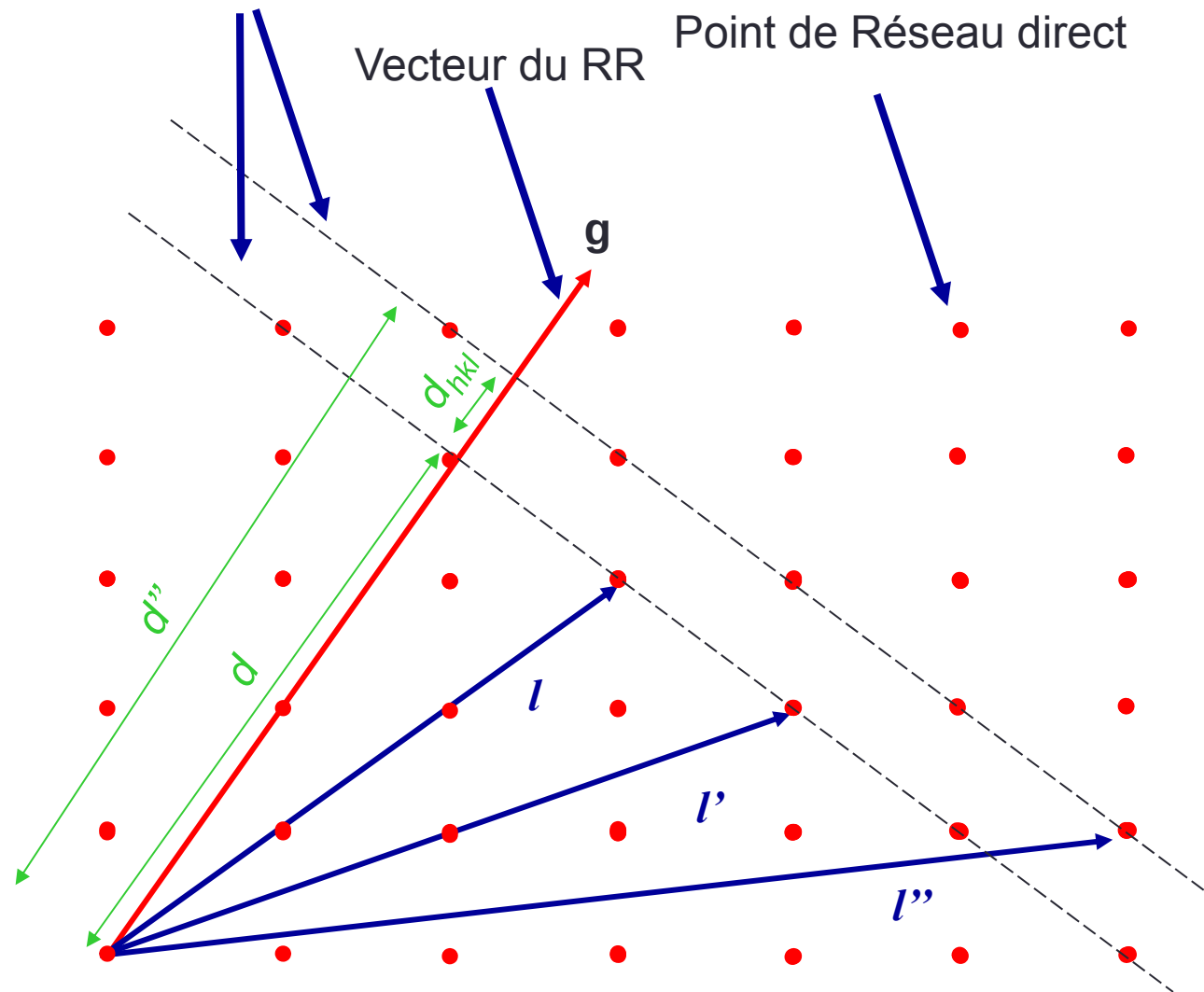
Les dimensions d'un vecteur du RR:

$$[\vec{b}] = \frac{1}{\text{longueur}}$$

Plan du Réseau direct

Vecteur du RR

Point de Réseau direct



Propriétés du réseau réciproque

- Chaque vecteur du RR est **normal** à un ensemble de plans du RD

$$\begin{aligned} \vec{g} &= g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3 \\ \vec{l} &= l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \end{aligned} \quad \vec{g} \cdot \vec{l} = 2\pi(g_1 l_1 + g_2 l_2 + g_3 l_3) = 2\pi N$$

- Or $\vec{g} \cdot \vec{l}$ représente la projection du vecteur $\vec{l}$ sur la direction de $\vec{g}$, qui a donc une longueur .
- Mais il y a une infinité de vecteurs qui ont la même projection ($l'_1 = l_1 - mxg_3$, $l'_2 = l_2 - mxg_3$, $l'_3 = l_3 + mx(g_2 + g_1)$)

$$\vec{g} \cdot \vec{l}' = 2\pi(g_1 l'_1 + g_2 l'_2 + g_3 l'_3) = 2\pi N$$

- On a construit un de ces plans

Propriétés du réseau réciproque

- Si les composantes de g n'ont pas de facteurs communs, alors $|g|$ est inversement proportionnel à l'espacement (la distance) des plans du réseau normal à g
 - Si (g_1, g_2, g_3) pas de facteurs communs, alors on peut tjs trouver un vecteur du réseau direct l'' avec des composantes telles que

$$\vec{g} \cdot \vec{l}'' = 2\pi(N+1)$$

- Donc d'' s'écrit:

$$d'' = \frac{2\pi(N+1)}{|g|} = \frac{2\pi N}{|g|} + \frac{2\pi}{|g|} = d + d_{hkl} \quad d_{hkl} = \frac{2\pi}{|g|}$$

- De ces deux résultats géométriques, on en déduit que la façon la plus simple pour caractériser un plan cristallin du RD est de prendre sa normale exprimée comme un vecteur du RR.

Propriétés du réseau réciproque

- Supposons un plan du réseau avec sa normale $\vec{g}$

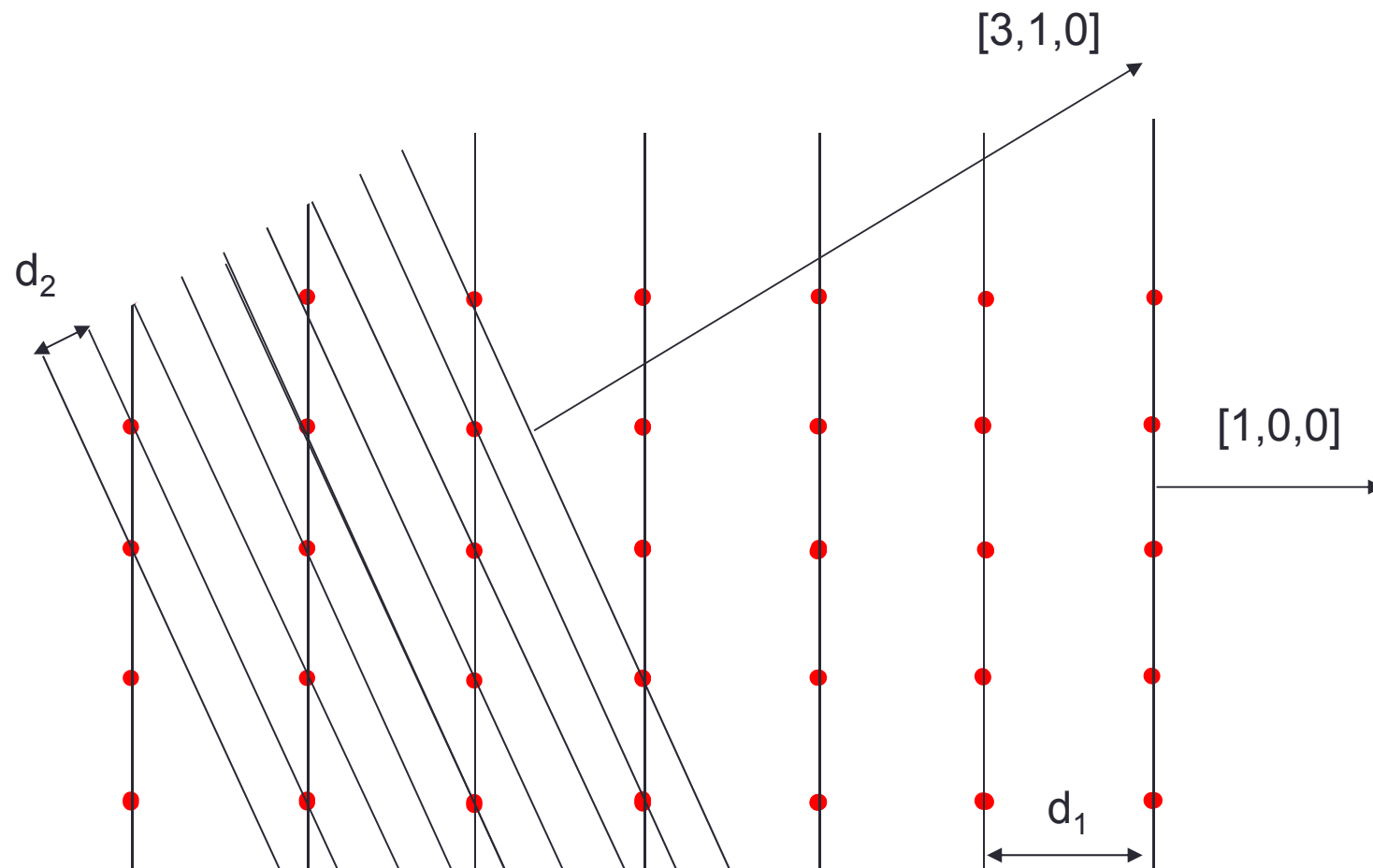
$$\vec{g} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

tel que $\vec{g} \cdot \vec{l} = 2\pi[hn + kp + lq] = 2\pi N$ est vérifiée pour tous les points sur ce plan. Si on choisit un point tel que $p=q=0$, on a $n=N/h$, donc le plan que l'on a défini coupe l'axe $\vec{a}_1$ en $d_1 = \frac{N}{h} \vec{a}_1$. Idem pour d_2 et d_3 .

$$d_1 = \frac{N}{h} \vec{a}_1, d_2 = \frac{N}{k} \vec{a}_2, d_3 = \frac{N}{l} \vec{a}_3 \quad d'_1 = \frac{N}{h}, d'_2 = \frac{N}{k}, d'_3 = \frac{N}{l} \quad \text{En unité des vecteurs de base}$$

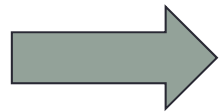
Exemple: $d'_1 = \frac{2}{3}, d'_2 = \frac{2}{4}, d'_3 = \frac{2}{5} \longrightarrow \left(\frac{3}{2}, \frac{4}{2}, \frac{5}{2}\right) \longrightarrow (3, 4, 5) = (h, k, l)$

On a les mêmes indices pour $\vec{g}$ (normal au plan) et pour le plan !

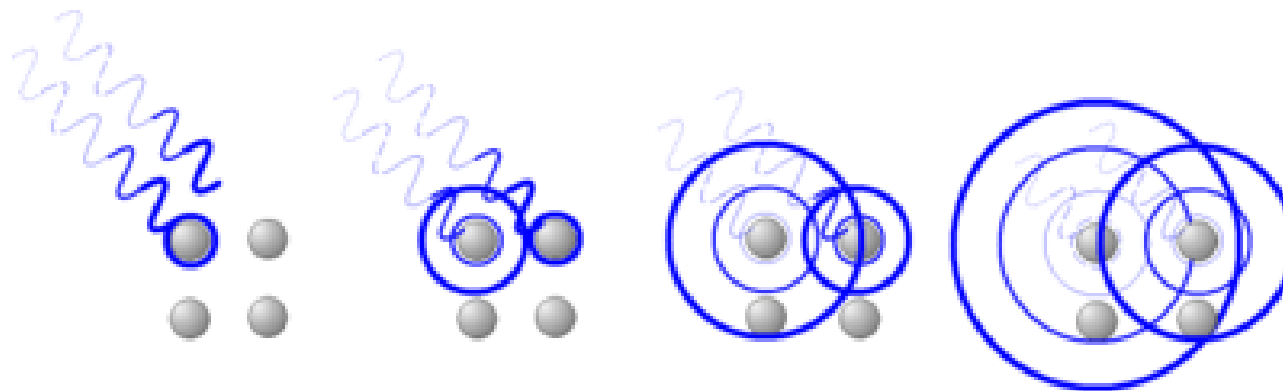


Rôle physique des plans réticulaires – importance du RR

- Soit le cristal parcouru par une onde de nature quelconque:
 - Onde EM (RX, R_γ)
 - Onde sonore (phonons)
 - Onde particulaire (électrons, neutrons)

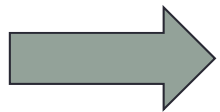


Les électrons (du nuage électronique) rayonnent dans « tous les sens ». C'est le phénomène de diffusion

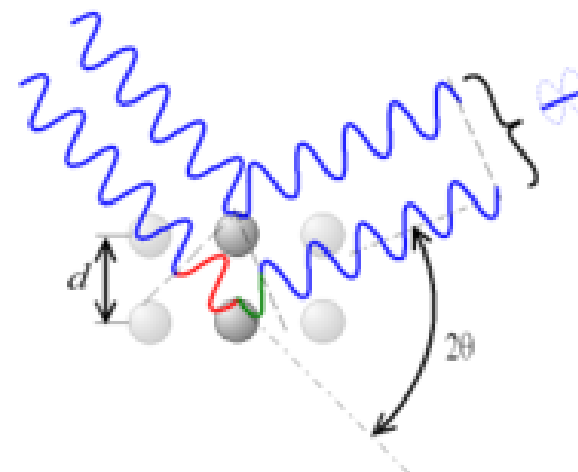
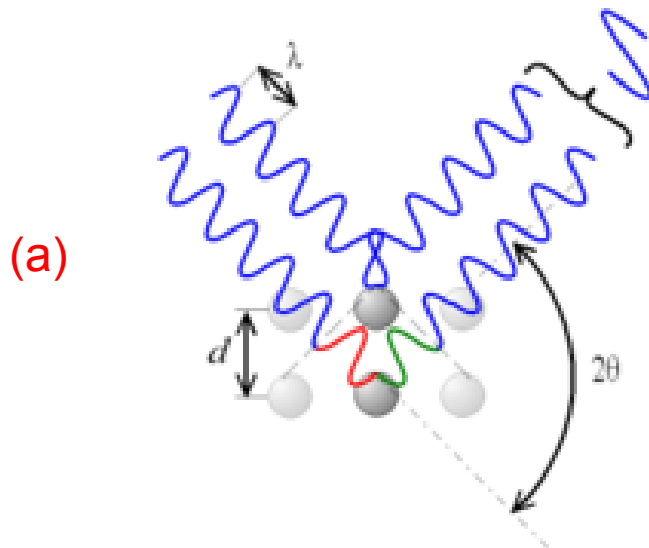


Rôle physique des plans réticulaires – importance du RR

- Interférences entre les ondes diffusées:
 - Destructives $\Leftrightarrow$ pas de propagation (b)
 - Constructives $\Leftrightarrow$ on les « voit » (a)

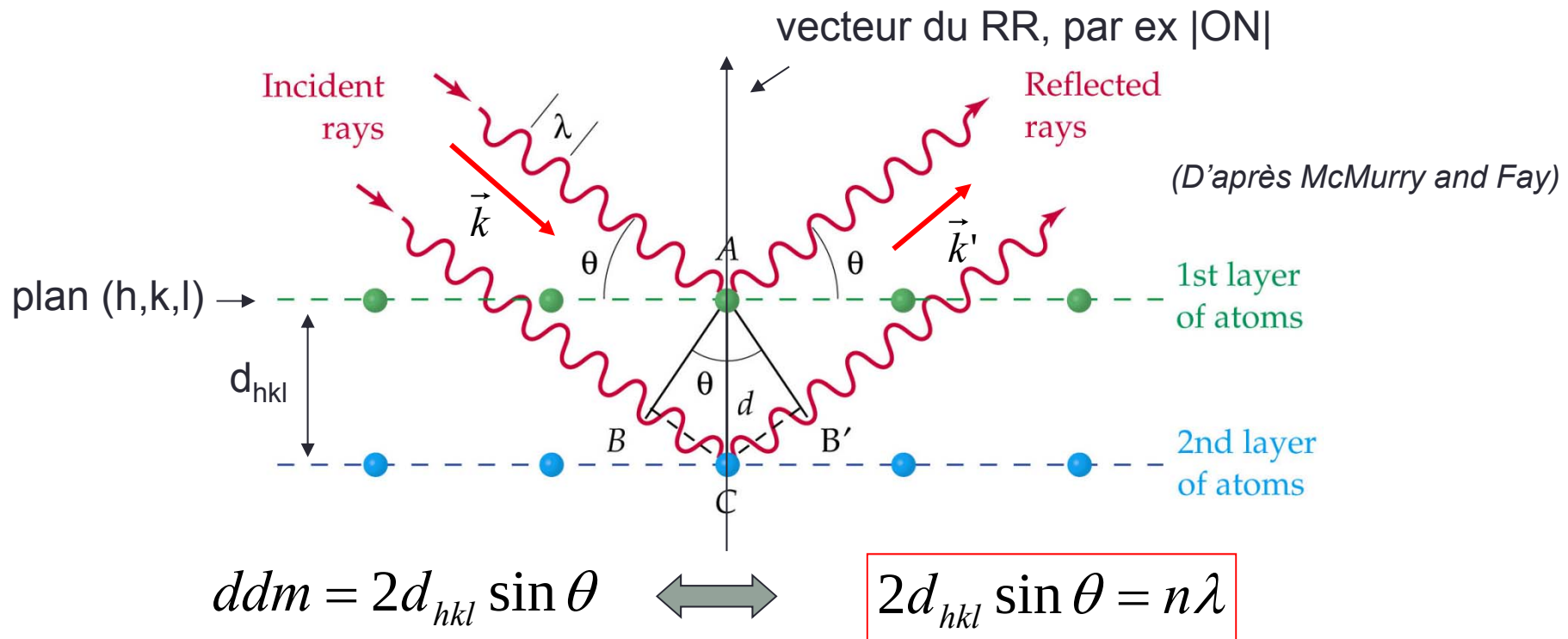


Condition de diffraction de Bragg

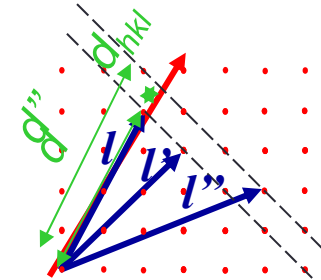


Rôle physique des plans réticulaires – importance du RR

- Détermination de la **loi de Bragg** : méthode élémentaire.
 - On considère les plans cristallins comme des miroirs
 - On calcule la différence de marche (ddm) entre les deux rayons
 - Interférence constructive $\Leftrightarrow ddm = n\lambda$



Rôle physique des plans réticulaires – importance du RR



- **loi de Bragg** : influence sur les vecteurs du RR

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

$$d_{hkl} \cdot \left| \overrightarrow{ON} \right| = 2\pi \quad \longleftrightarrow \quad d_{hkl} = \frac{2\pi}{\left| \overrightarrow{ON} \right|} \quad \text{avec } \overrightarrow{ON} \text{ vecteur du RR}$$

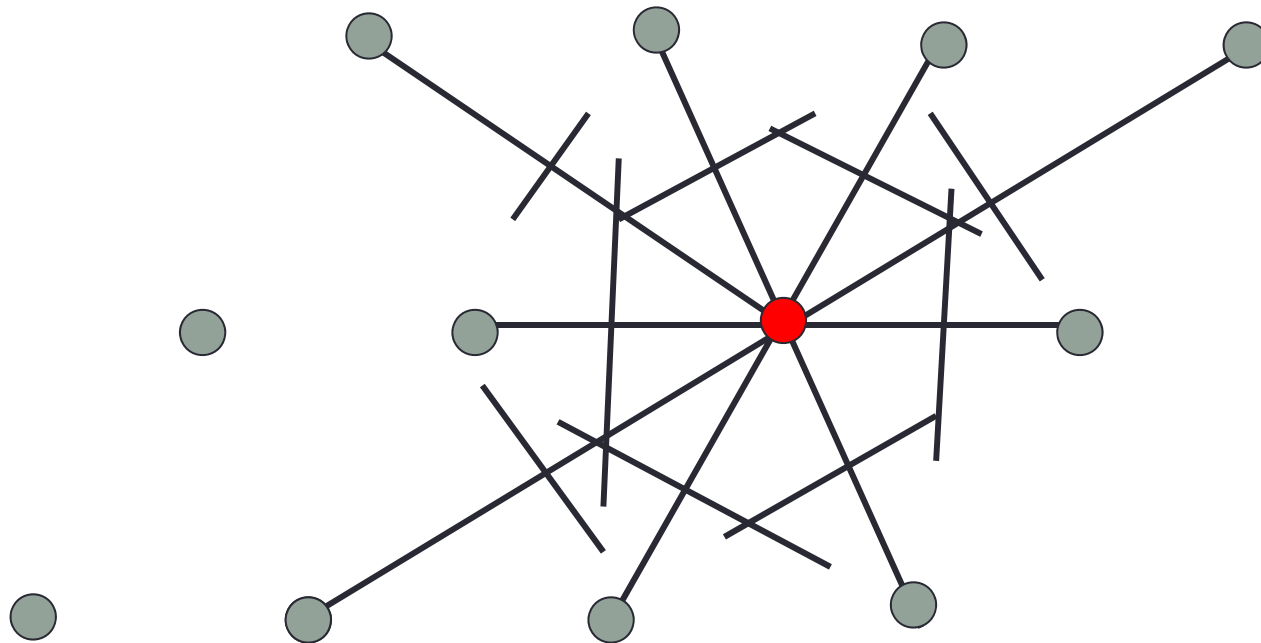
Vecteur période de la rangée [hkl]*

$$2 \cdot \frac{2\pi}{\left| \overrightarrow{ON} \right|} \frac{\sin \theta}{\lambda} = n \quad \text{or le vecteur d'onde } \left| \vec{k} \right| = \frac{2\pi}{\lambda}, \vec{1} = \frac{\overrightarrow{ON}}{\left| \overrightarrow{ON} \right|}, \vec{k} \cdot \vec{1} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$$

$$2 \cdot \frac{\vec{k} \cdot \vec{1}}{\left| \overrightarrow{ON} \right|} = 2 \frac{\vec{k}}{\overrightarrow{ON}} \frac{\overrightarrow{ON}}{\left| \overrightarrow{ON} \right|} = 2 \frac{\vec{k}}{\overrightarrow{ON}} \frac{\overrightarrow{ON}}{\left| \overrightarrow{ON} \right|} = n$$

$$2\vec{k} = n \overrightarrow{ON}, \quad \text{soit encore } \vec{k} = n \frac{\overrightarrow{ON}}{2}$$

Cellule unité / cellule de Wigner-Seitz: Première zone de Brillouin



CHAPITRE 2

Diffraction d'une onde par un cristal

Réseau Réciproque

Zone de Brillouin

Généralités:

- La diffraction d'1 onde ($k = 2\pi/\lambda$) par un cristal intervient dans deux domaines:

- Cristallographie:

- Diffraction des Rayons X:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{12,4}{E(\text{keV})} \text{Å}$$

- Diffraction des Neutrons
- Diffraction des Électrons

} Dualité onde / corpuscule (de Broglie)

$$\lambda_{deBroglie} = \frac{h}{p}$$

$$E = \frac{p^2}{2m_{n/e}} = \frac{h^2}{2\lambda^2 m_{n/e}}$$

$$\lambda_e(\text{Å}) = \frac{h}{\sqrt{2m_e} \sqrt{E}} = \frac{12}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

Généralités:

- L'objectif de la cristallographie: étudier les directions dans lesquelles l'énergie diffractée est maximale et en déduire la distance entre les plans réticulaires, le nb d'atomes de chaque famille de plans réticulaires, tout cela par la mesure de l'intensité diffusée.

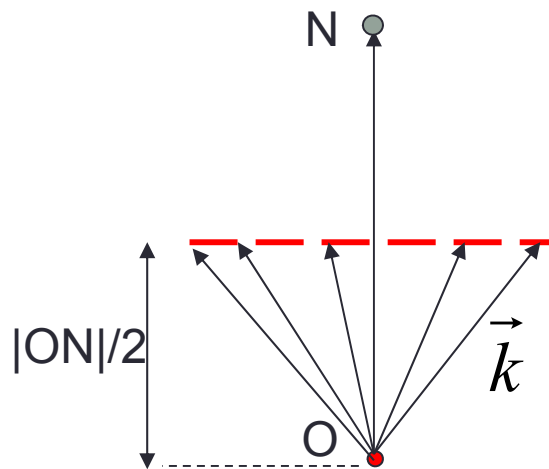
Généralités:

- Le deuxième domaine d'intérêt:
 - La physique du solide: on utilise la condition de Bragg (maximum d'intensité diffractée) pour déterminer les λ électroniques qui ne peuvent se propager dans le cristal (elles sont diffractées!). On associe à chacune des ces λ satisfaisant à la loi de Bragg une bande d'énergie pour l'électron qu'on appelle bande interdite (« gap »).

Loi de Bragg

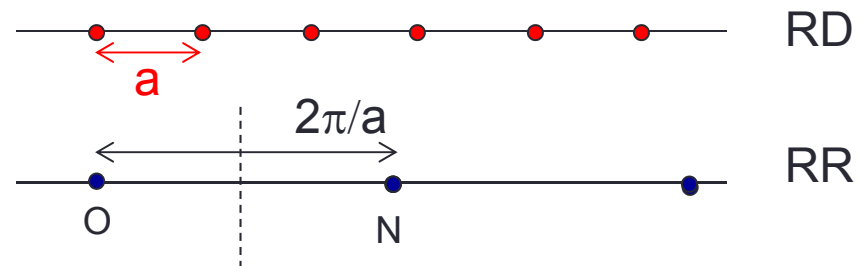
- Méthode élémentaire (voir chapitre précédent)

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$



$$2\vec{k} = n \overline{ON}, \text{ soit encore } \vec{k} = n \frac{\overline{ON}}{2}$$

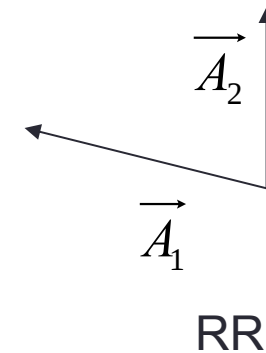
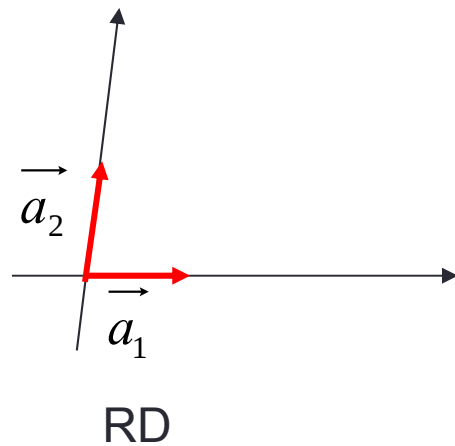
Exemple 1: réseau à 1D



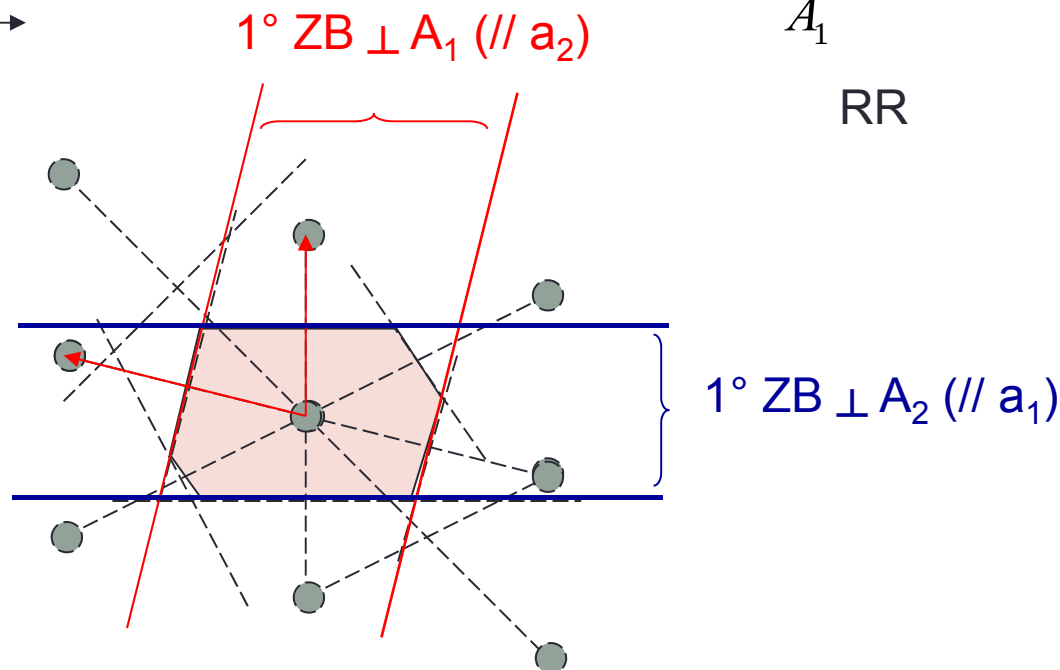
- si $-\pi/a < k < \pi/a$, l'onde n'est pas diffractée. On est dans la première zone de Brillouin
- si $k = \pm \pi/a$, il y a diffraction, $\Leftrightarrow k$ est en bord de zone de Brillouin

Loi de Bragg / zone de Brillouin

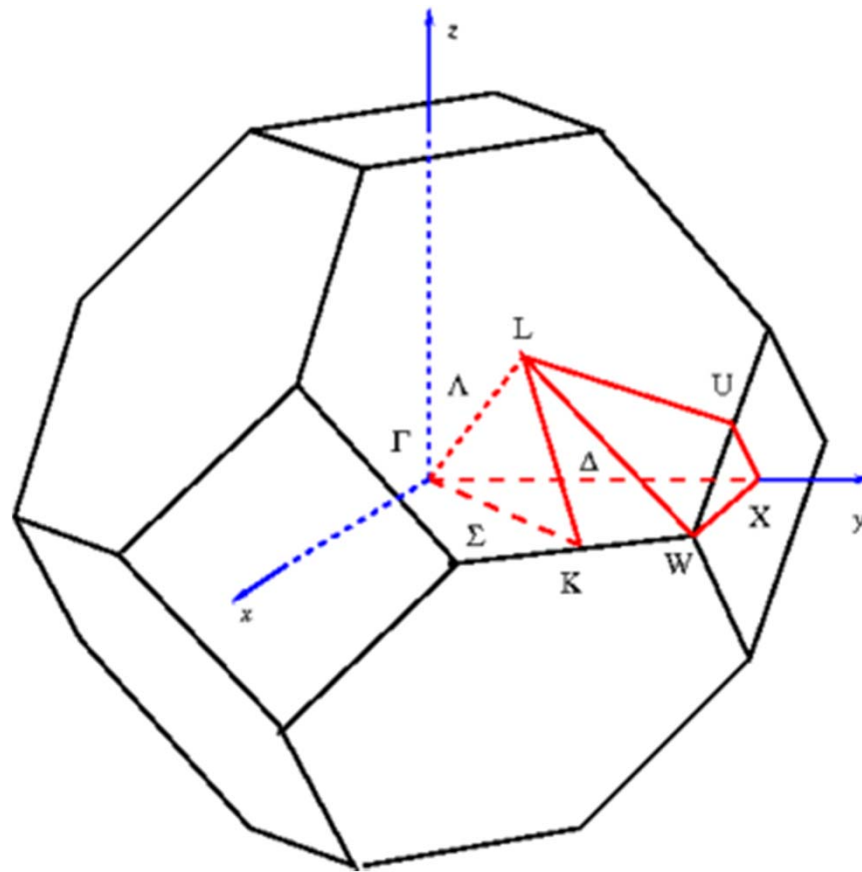
- Exemple 2: réseau à 2 dimensions



Toutes les ondes de vecteurs d'onde à l'intérieur de la ZB peuvent se propager



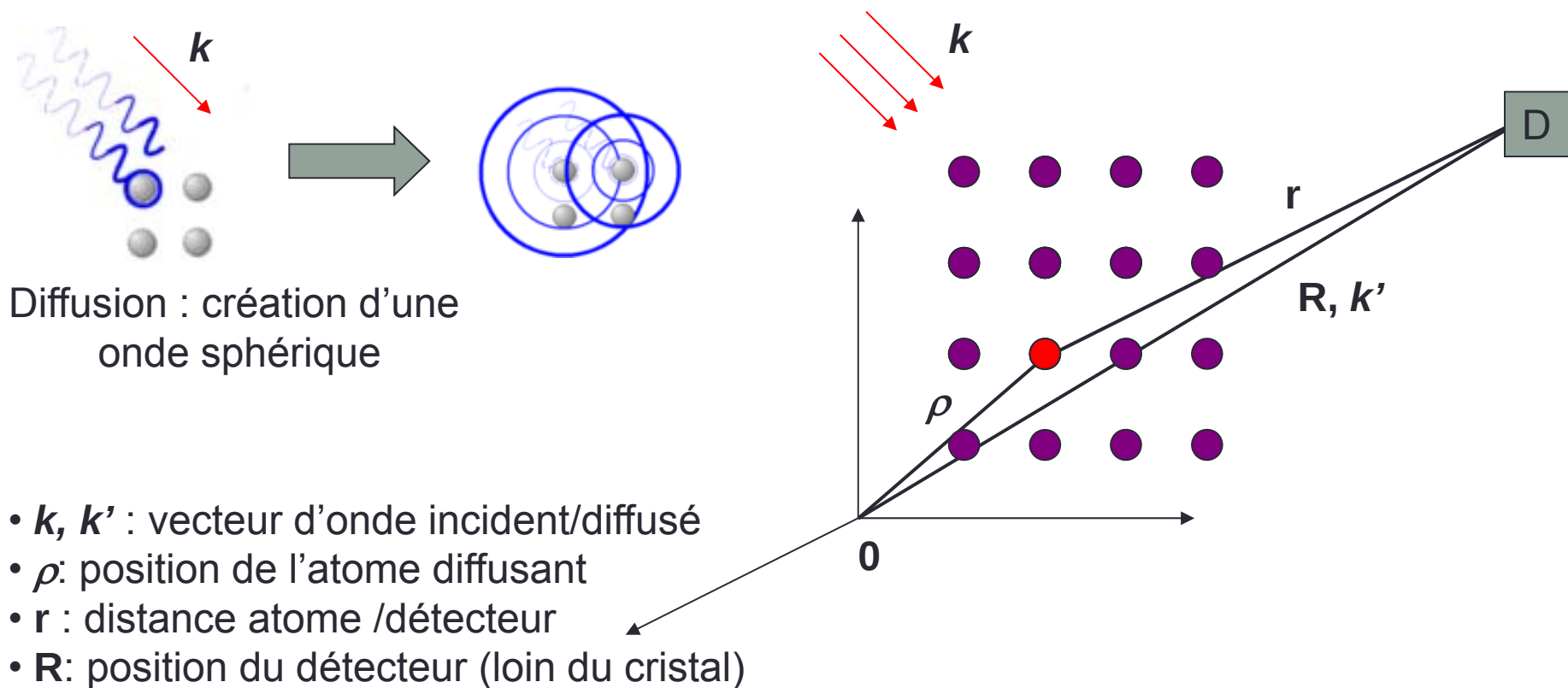
zone de Brillouin d'un CFC



http://fr.wikipedia.org/wiki/Zone_de_Brillouin

Loi de Bragg: conditions de Laue

- Méthode directe: utilisation de la théorie de diffusion des ondes optiques



Loi de Bragg: conditions de Laue

- On suppose une onde plane dans l'espace libre, au point $\vec{\rho}$:

$$F(\vec{\rho}) = F_0 \exp i(\vec{k} \cdot \vec{\rho} - \omega t)$$

- Onde de vecteur d'onde $\vec{k}$, de fréquence angulaire ω et de longueur d'onde $\lambda = \frac{2\pi}{k}$
- On place maintenant le cristal dans le faisceau. L'origine O est choisie arbitrairement.
- Hypothèses
 - Le faisceau incident n'est pas perturbé par le cristal
 - Pas de perte d'énergie

Loi de Bragg: conditions de Laue

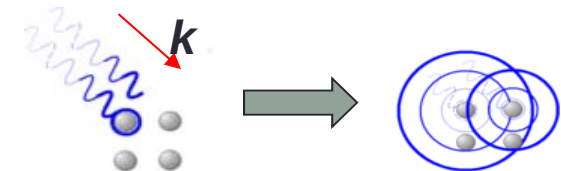
- l'amplitude du faisceau incident en ρ est donnée par :

$$F(\vec{\rho}) = F_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} e^{-i\omega t} \quad (3D)$$

- Au point $\vec{\rho}$, l'atome va diffuser : onde sphérique. L'intensité diffusée par le point va avoir une amplitude en $\vec{r}$ donnée par :

Facteur de
diffusion

$$F_{diff}(\vec{r}) = f F_0 \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}}{r}$$



Diffusion : création d'une
onde sphérique

- On va négliger par la suite la différence entre $1/r$ et $1/R$

avec $r \approx R - \rho \cos(\rho, \mathbf{R}) \approx R$

Loi de Bragg: conditions de Laue

- Donc l'onde diffusée s'écrit :

$$F_{diff}(\vec{r}) = fF_0 \frac{e^{i\vec{k}\vec{\rho}} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}}{r}$$

$$r \approx R - \rho \cos(\rho, \mathbf{R}) \approx R$$

$$F(\vec{r}) = \frac{fF_0 e^{-i\omega t} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho} + i\vec{k}\vec{R} - i k \rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R})}}{R} = F(\vec{R})$$

Loi de Bragg: conditions de Laue

- On va écrire $i\vec{k} \cdot \vec{\rho} - ik\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R})$ différemment :

$$ik\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R}) = ik\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{k}') = ik' \rho \cos(\vec{\rho}, \vec{k}') = i\vec{k}' \cdot \vec{\rho}$$

- $\vec{k}'$ est un vecteur dans la direction de $\vec{R}$ de même norme que $\vec{k}$ (diffusion élastique)
- L'équation de diffusion devient :

$$F(\vec{R}) = \frac{fF_0 e^{-i\omega t} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho} + i\vec{k}\vec{R} - ik\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R})}}{R}$$

$$F(\vec{R}) = \frac{fF_0 e^{-i\omega t} e^{i\vec{k}\vec{R}}}{R} e^{-i\vec{\Delta k} \cdot \vec{\rho}}$$

$$\vec{\Delta k} = \vec{k}' - \vec{k}$$

- Si on somme le signal sur l'ensemble des atomes (des sites atomiques):

$$F(\vec{R}) = \sum_p \frac{F_0 e^{i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\omega t}}{R} \left[e^{-i\vec{\Delta k} \cdot \vec{\rho}_p} f_p \right]$$

$$F(\vec{R}) = \frac{F_0 e^{i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\omega t}}{R} \sum_p f_p \left[e^{-i\vec{\Delta k} \cdot \vec{\rho}_p} \right]$$

Loi de Bragg: conditions de Laue

- L'amplitude peut elle être égale à zéro ?

$$F(\vec{R}) = \frac{F_0 e^{i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\omega t}}{R} \sum_p f_p \left[e^{-i\vec{\Delta k} \cdot \vec{\rho}_p} \right]$$

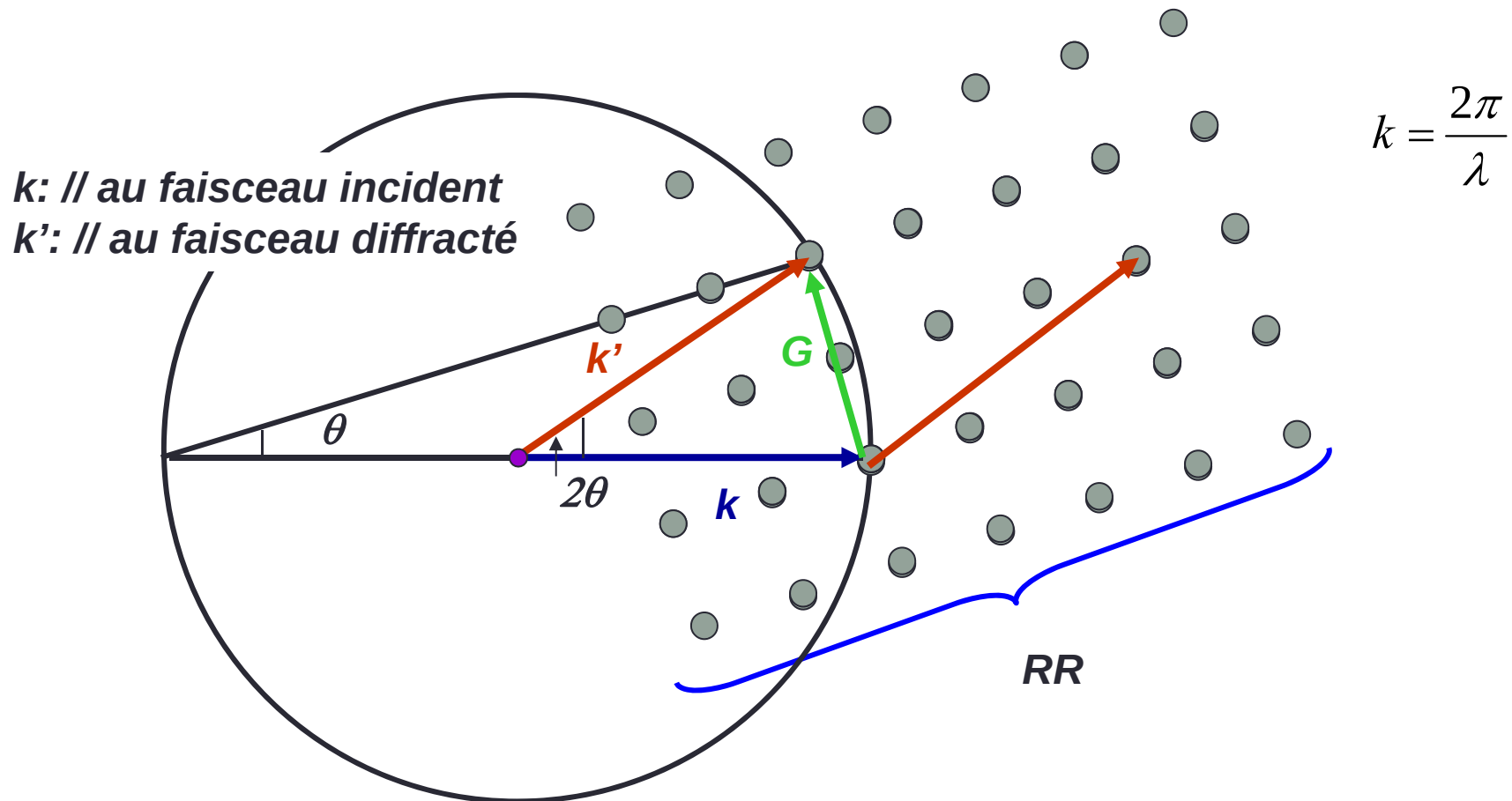
- Si le nombre de sites est élevé (c'est le cas!!), la sommation est non nulle si: $\rho_p \cdot \Delta k = 2\pi n$
- C'est aussi la définition d'un vecteur du réseau réciproque. Donc $\Delta \mathbf{k}$ (ou vecteur de diffusion) doit être un vecteur du réseau réciproque $\mathbf{G}$, pour que l'intensité diffusée soit non nulle.

Loi de Bragg: conditions de Laue

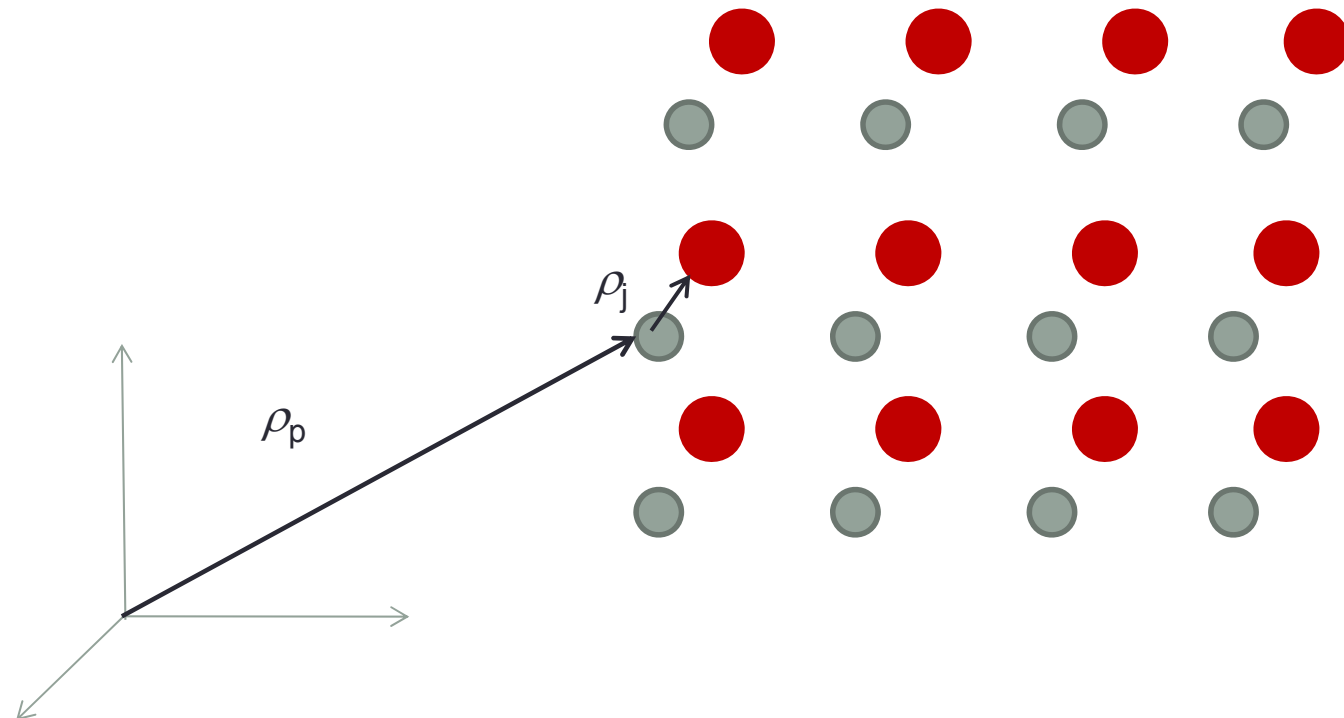
- Conclusion: *la condition d'une forte intensité de diffraction est satisfaite uniquement lorsque le vecteur d'onde est diffusé par un vecteur du réseau réciproque*

Condition de diffraction de Laue (construction d'Ewald)

- Diffusion élastique des photons (énergie conservée) $\Leftrightarrow |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$.



- Nous avons supposé jusqu'ici que le facteur f_p était le même pour tous les sites et qu'il y avait un seul atome par base. Ce qui est loin d'être le cas ! Il faut donc généraliser la relation:
- n atomes dans la base
- ρ_p est la position de la cellule unité
- ρ_j est la position de l'atome j dans la cellule unité



Loi de Bragg: conditions de Laue

- Facteur de diffusion

$$F(\vec{R}) = \frac{F_0 e^{i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\omega t}}{R} \sum_p f_p \left[e^{-i\vec{\Delta k} \cdot \vec{\rho}_p} \right] \Rightarrow \frac{F_0 e^{i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\omega t}}{R} \sum_p \sum_j f_j \exp[-i(\rho_p + \rho_j) \cdot \Delta k]$$

- On décrit la diffusion de chaque atome j de la base par f_j (fonction du type d'atome)
- La sommation est donc faite séparément – une sur les sites du réseau (4 dans un cfc !) et une sur les atomes de la base (2 dans le cas du diamant !)

$$F(\vec{R}) = \frac{F_0 e^{i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\omega t}}{R} \sum_p \exp[-i\rho_p \cdot \Delta k] \sum_j f_j \exp[-i\rho_j \cdot \Delta k]$$

↑
décrit la structure

↑
décrit la base

$$F(\vec{R}) = \frac{F_0 e^{i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\omega t}}{R} \sum_p \exp[-i\rho_p \cdot \Delta k] \sum_j f_j \exp[-i\rho_j \cdot \Delta k]$$

décrit la structure

décrit la base

$$\vec{\rho}_j \cdot \Delta k = \vec{\rho}_j \cdot \vec{G}$$

$$\vec{\rho}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c} \quad \text{et} \quad \vec{G} = h \vec{A} + k \vec{B} + l \vec{C}$$

$$\vec{\rho}_j \cdot \vec{G} = (x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}) \cdot (h \vec{A} + k \vec{B} + l \vec{C})$$

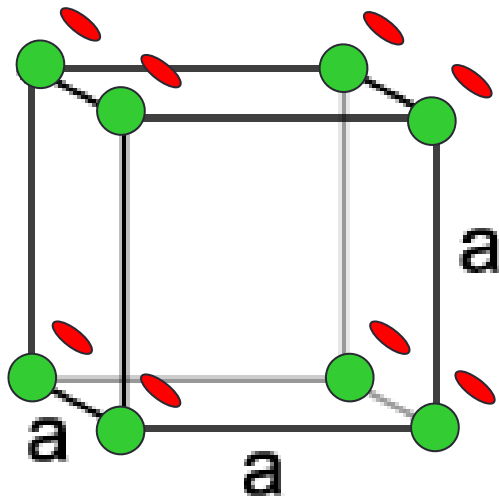
$$\vec{\rho}_j \cdot \vec{G} = 2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)$$

$$\vec{\rho}_p \cdot \vec{G} = 2\pi(x_p h + y_p k + z_p l)$$

Facteur de structure et facteur de forme atomique

- Facteur de forme atomique: représente la façon dont les atomes diffusent les RX. Dépend essentiellement du nuage électronique donc de la nature de l'atome.

2 atomes différents
dans le motif



Chaque nœud du réseau comporte 2 atomes différents $\Leftrightarrow$ on doit modifier l'écriture

ρ_p : coordonnées du p^{ième} nœud dans la maille
 ρ_j : coordonnées de l'atome j dans le motif constituée ici de 2 atomes.

$$S_{hkl} = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)] \sum_p \exp[-i2\pi(x_p h + y_p k + z_p l)]$$

On tient compte ici de la dégénérescence du motif

Facteur de structure et facteur de forme atomique

$$S_{hkl} = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)] \sum_p \exp[-i2\pi(x_p h + y_p k + z_p l)]$$

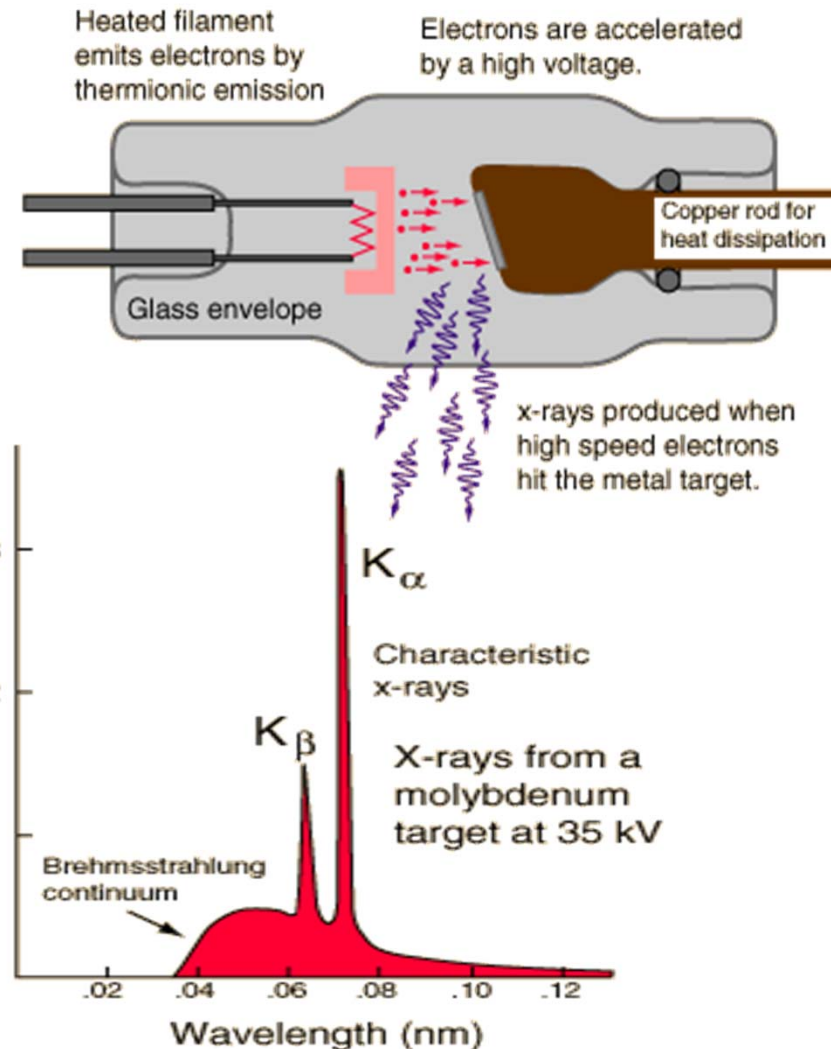
Même si la condition de Bragg (Laue) est vérifiée, la périodicité du cristal induit des extinctions ($S_{hkl} = 0$) supplémentaires, plus ou moins fréquentes, en fonction de la structure cristalline.

(hkl)	P	I $h+k+l=2n$	F h k l même parité	Diamant même parité avec $h+k+l \neq 2(2n+1)$
	$h^2+k^2+l^2$	$h^2+k^2+l^2$	$h^2+k^2+l^2$	$h^2+k^2+l^2$
100	1			
110	2	2		
111	3		3	3
200	4	4	4	
210	5			
211	6	6		
220	8	8	8	8
300,221	9			
310	10	10		
311	11		11	11
222	12	12	12	
320	13			
321	14	14		
400	16	16	16	16
410,322	17			
411,330	18	18		
331	19		19	19
420	20	20		
421	21			
332	22	22		
422	24	24	24	24

Les rayons X et les méthodes de diffraction.

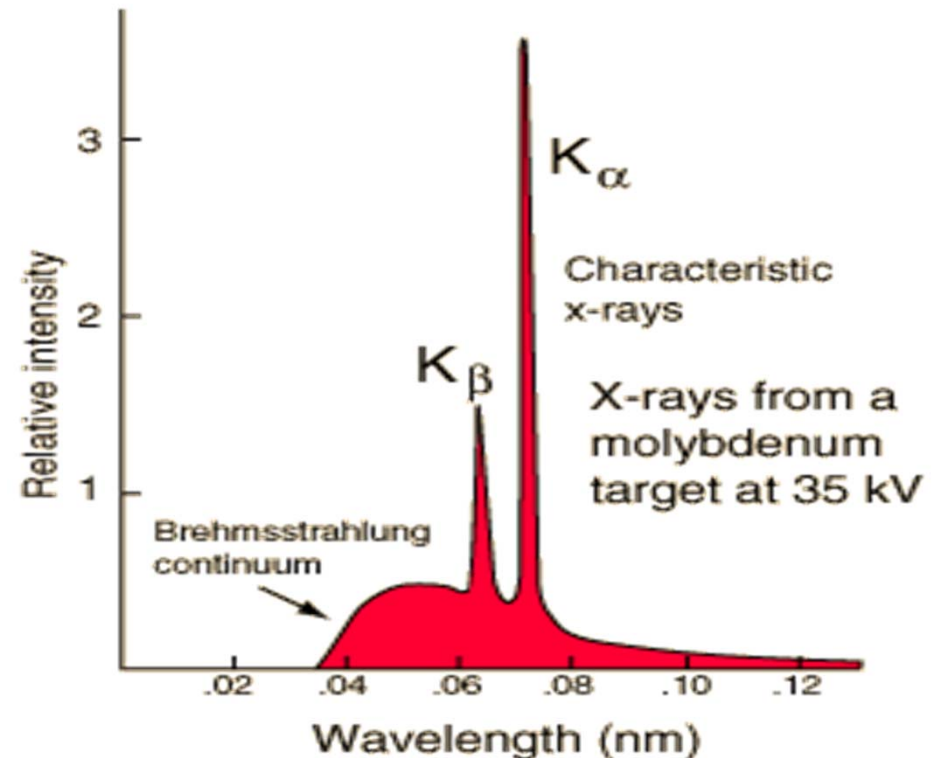
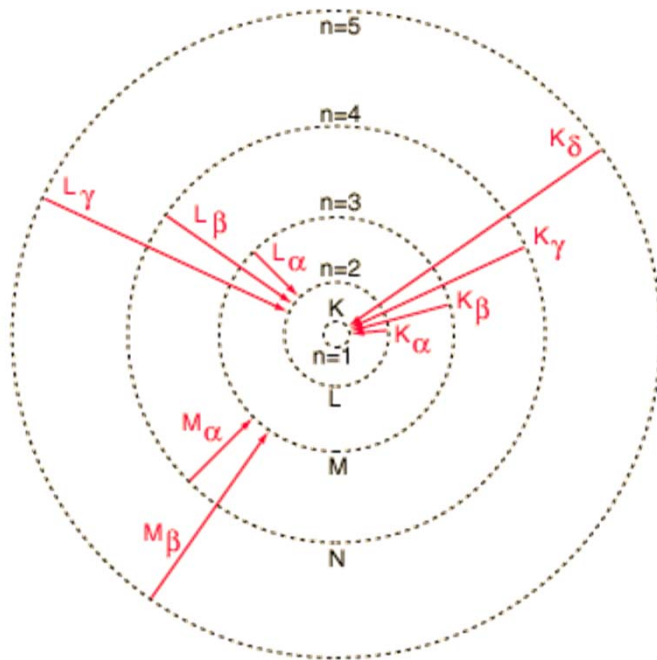
• Rayons X:

- Accélération des électrons
- Bombardement d'une cible (Cu, Mo, Al, ...)
- 2 effets:
 - Ralentissement $\Leftrightarrow$ spectre de freinage continu.
 - Recyclage des photons de freinage $\Leftrightarrow$ excitation des électrons de cœur $\Leftrightarrow$ thermalisation des électrons des couches supérieures.



Les rayons X et les méthodes de diffraction.

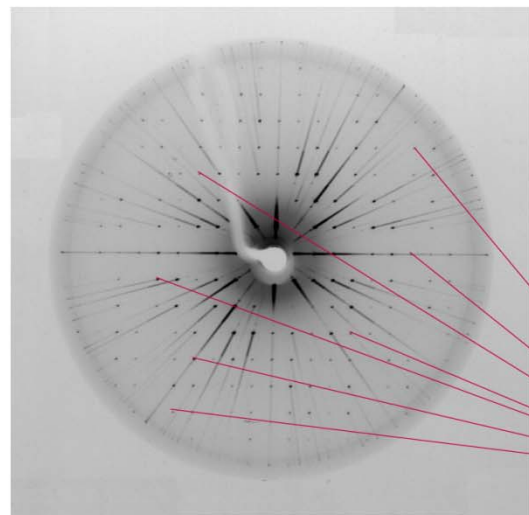
- Rayons X:
 - Spectre discret: signature de la cible



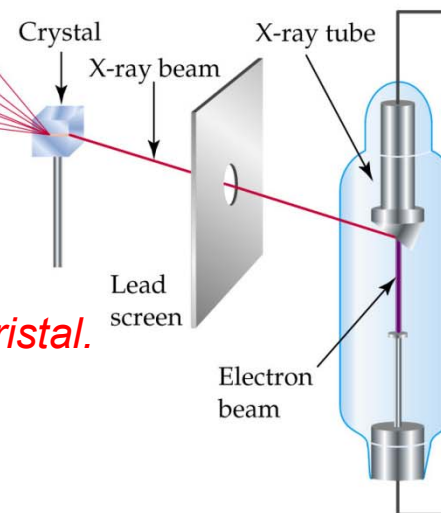
Les méthodes expérimentales de diffraction

- Méthode de Laue:
 - Échantillon monocristallin

matique



Photographic film

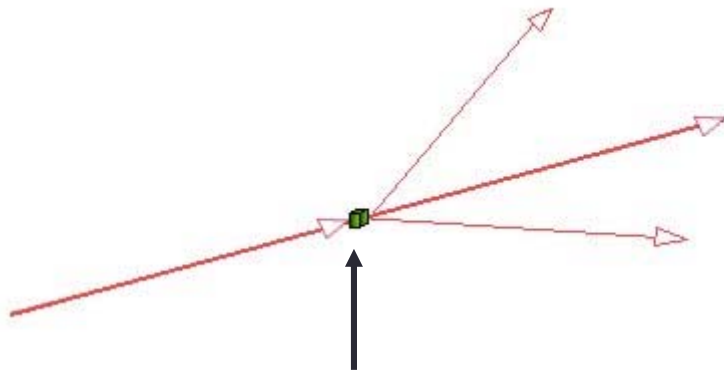


(D'après McMurry and Fay)

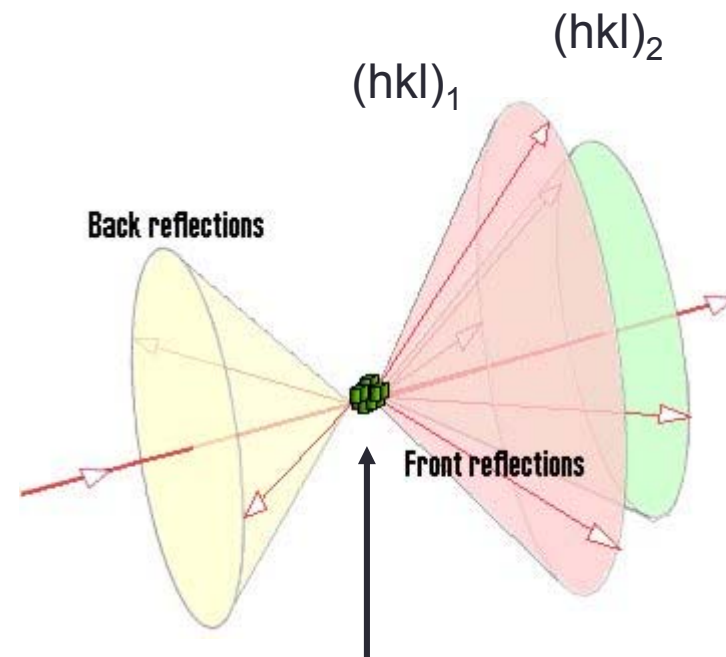
- *Permet de visualiser les symétries du cristal.*
- *Orientation du cristal*

Les méthodes expérimentales de diffraction

- Méthode des poudres:
 - Rayons X monochromatiques



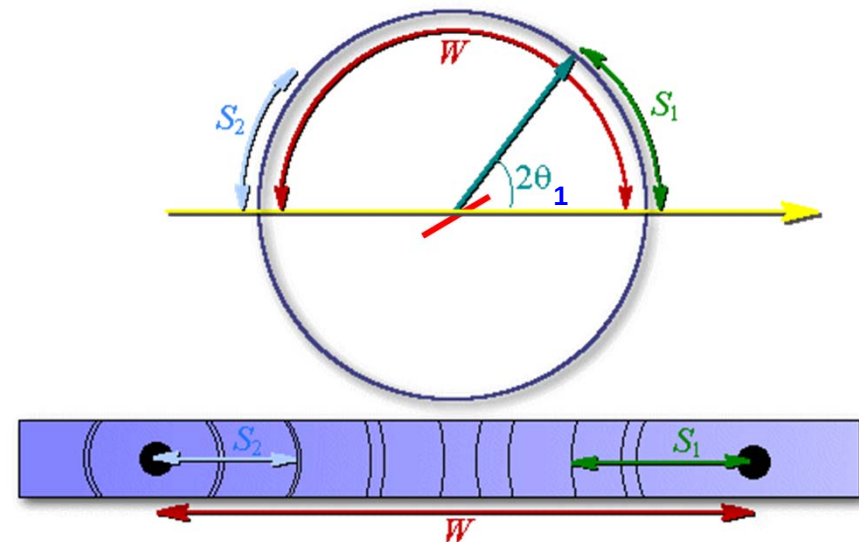
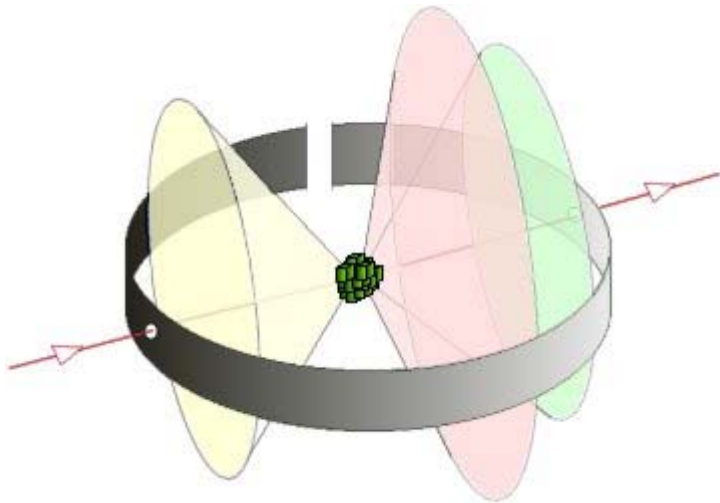
1 monocristal $\Leftrightarrow$ 1 plan (hkl)
présente le « bon » angle de Bragg
 $\Leftrightarrow$ 1 faisceau diffracté



1 poudre $\Leftrightarrow$ monocristaux
désorientés aléatoirement $\Leftrightarrow$ plans
(hkl) présentant le bon angle de
Bragg sont portés par un cône

Les méthodes expérimentales de diffraction

- Méthode des poudres:
 - R: rayon de la chambre de Debye –Scherrer
 - $W = \pi R$: demi périmètre de la chambre

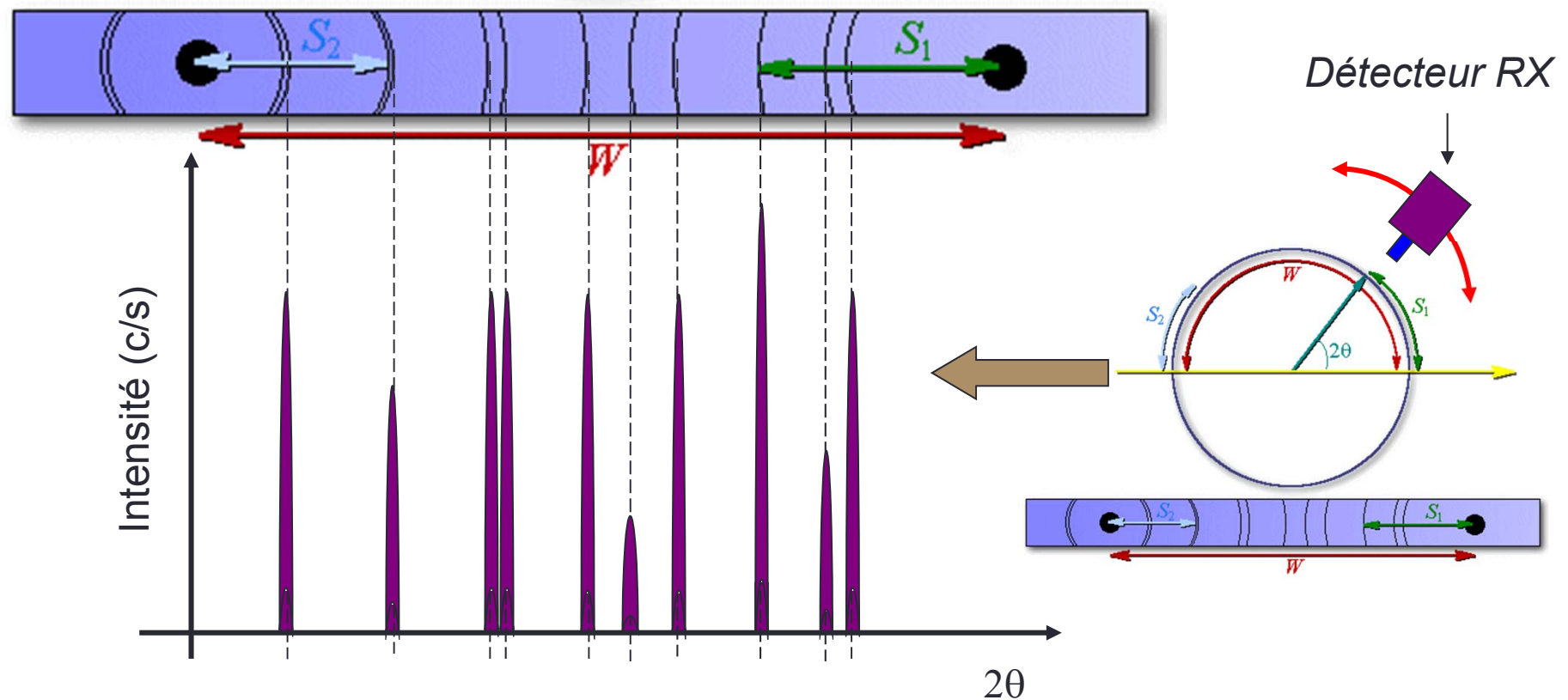


$$S_1 = 2R\theta_1$$

La mesure de S_1 permet d'en déduire θ , l'angle de Bragg

Les méthodes expérimentales de diffraction

- Méthode des poudres:



Les méthodes expérimentales de diffraction

- Méthode des poudres:
 - En fonction de la structure, certaines raies (plans) sont présentes ou non $\Leftrightarrow$ permet de déterminer la symétrie de la structure.
 - L'intensité des raies a également son importance.
 - Permet de déterminer le(s) paramètre(s) de réseau de la (des) structure(s).
 - Ça « marche » aussi pour des structures mixées (cristaux mélangés , voir TD!)

CHAPITRE 3

Mécanique ondulatoire :
l'équation de *Schrödinger*

La fin de la mécanique classique?

- La matière:

- Position
- Vitesse (quantité de mouvement)



- Loi de Newton



Six variables permettent de définir parfaitement l'état de chaque corpuscule

- La lumière:

- Composante champ électrique
- Composante champ magnétique



- Équations de Maxwell



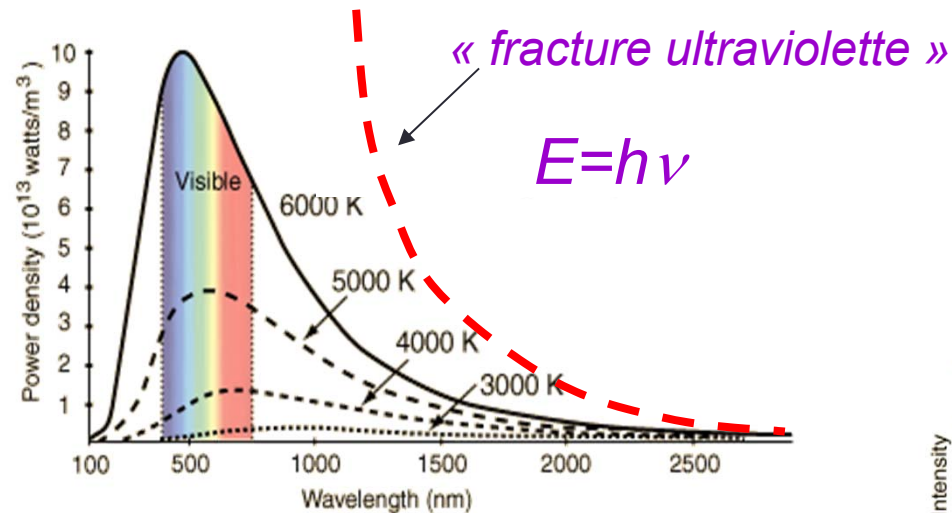
On ne peut séparer la radiation en corpuscules maintenus localisés dans l'espace – processus d'interférence et diffraction

La fin de la mécanique classique?

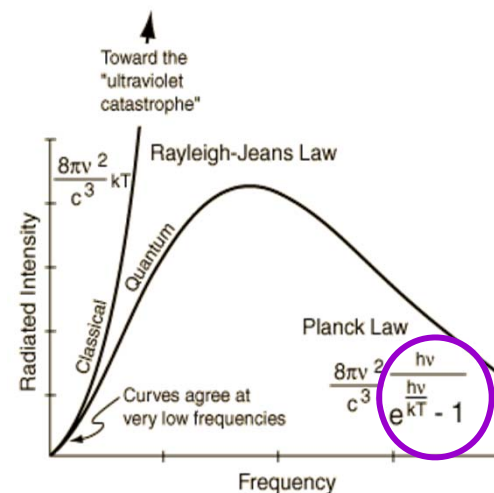
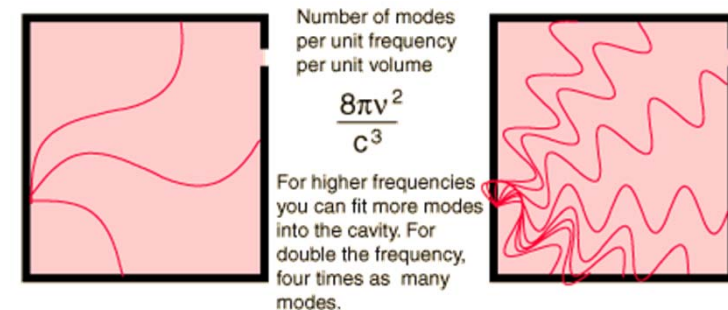
- Au début du 20^e siècle:
 - Théorie corpusculaire de la matière:
 - « marche » même à l'échelle microscopique
 - Complexité du pb à cette échelle $\Leftrightarrow$ mécanique statistique
 - Théorie ondulatoire de la lumière:
 - Acceptée depuis Fresnel
 - Tous les phénomènes connus de la lumière interprétés
 - Équations de Maxwell + ondes radio (Hertz) $\Leftrightarrow$ synthèse optique et électricité

La fin de la mécanique classique?

- De nouvelles expériences / découvertes posent des problèmes d'interprétation:
 - Rayonnement du corps noir

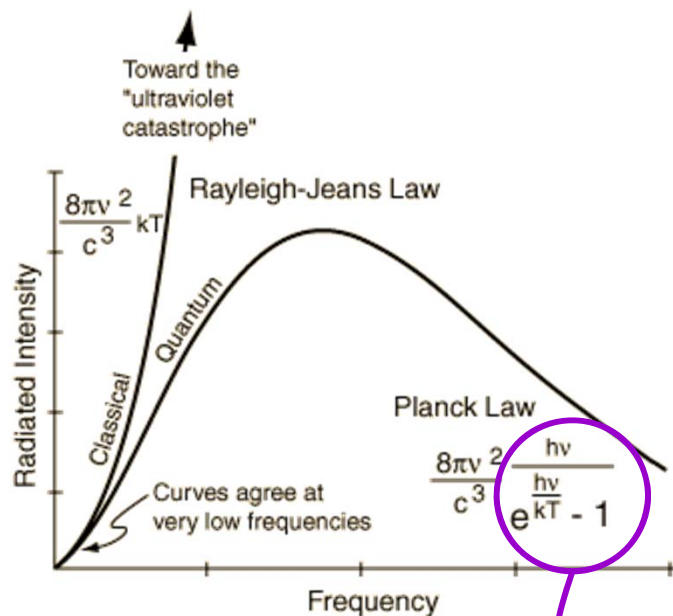


Corps noir: objet qui absorbe toute radiation qu'il reçoit



La fin de la mécanique classique?

- De nouvelles expériences / découvertes posent des problèmes d'interprétation:
 - Rayonnement du corps noir



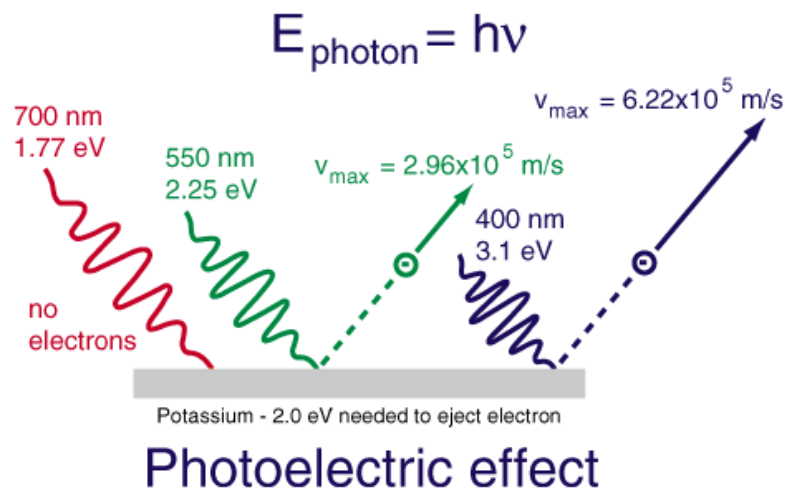
M. Planck : Il postule que les échanges d'énergie entre la matière et les radiations ne se font pas de manière continue mais par des quantités indivisibles et discrète: *quanta* d'énergie. Il montre que la relation entre Energie et Fréquence est donnée par:

$$E = h\nu$$

M. Planck : lie l'énergie et la fréquence $\Leftrightarrow$ modes autorisés de plus en plus difficile à peupler.

La fin de la mécanique classique?

- De nouvelles expériences / découvertes posent des problèmes d'interprétation:
 - Effet photo électrique

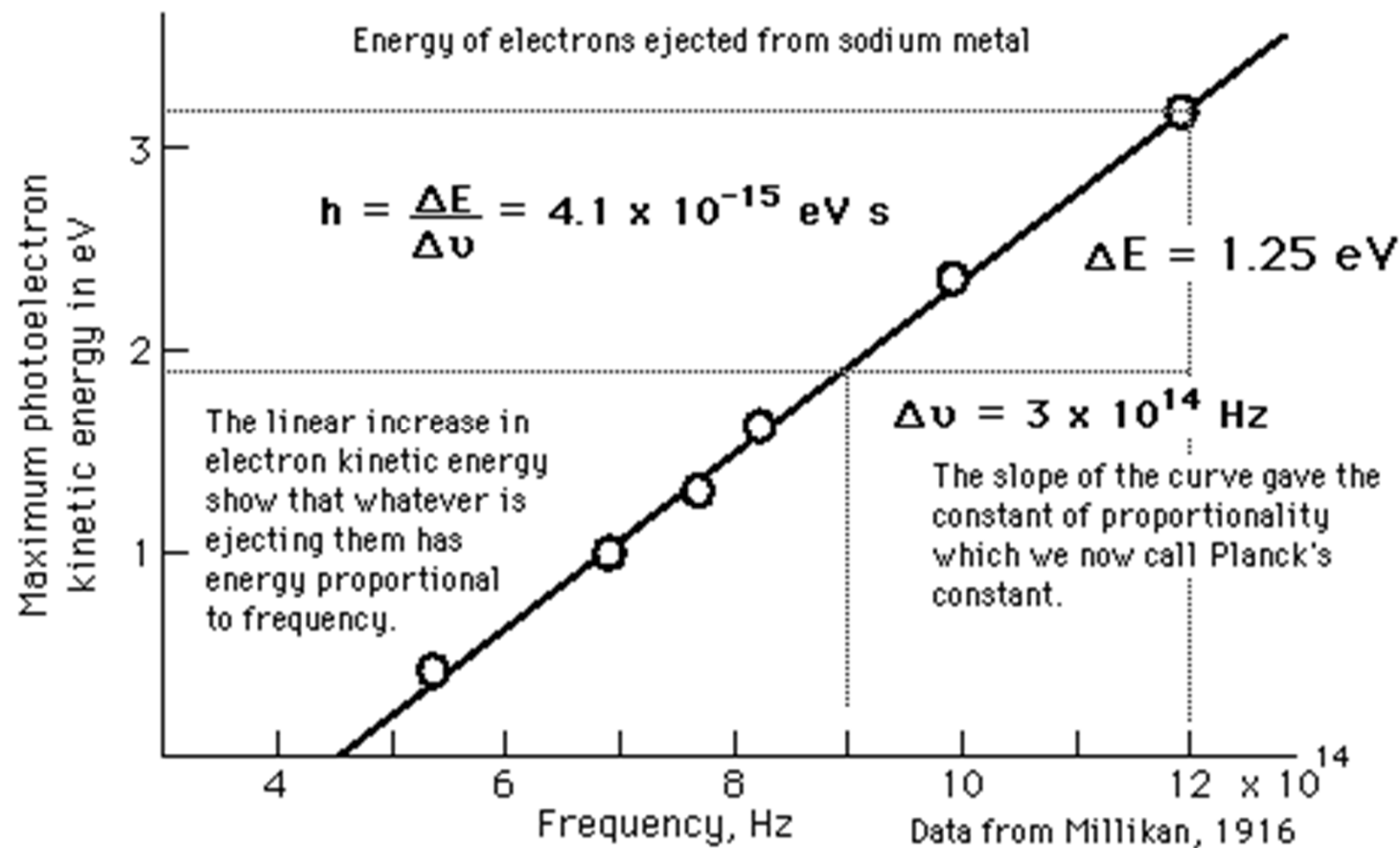


The remarkable aspects of the photoelectric effect when it was first observed were:

1. The electrons were emitted immediately - no time lag!
2. Increasing the intensity of the light increased the number of photoelectrons, but not their maximum kinetic energy!
3. Red light will not cause the ejection of electrons, no matter what the intensity!
4. A weak violet light will eject only a few electrons, but their maximum kinetic energies are greater than those for intense light of longer wavelengths!

A. Einstein : **quantification** de l'énergie de la lumière (photon) $\Leftrightarrow E = h\nu$, la lumière comme grain de lumière $\Leftrightarrow$ **aspect corpusculaire** !!

La fin de la mécanique classique?



La fin de la mécanique classique?

- De nouvelles expériences / découvertes posent des problèmes d'interprétation:
 - Dualité onde – particule: la nature corpusculaire (effet photoélectrique) de la lumière est acquise , mais la nature ondulatoire est également admise (fentes de Young) !
 - La lumière est composée d'un quantum, une particule quantique qui ne peut être décrite que par les lois d'une mécanique nouvelle: *la mécanique ondulatoire est née*.
 - Suivant l'expérience considérée, la nature ondulatoire de la lumière doit être retenue (propagation de la lumière), dans d'autres c'est l'aspect corpusculaire (interaction lumière – matière).

La fin de la mécanique classique?

- De nouvelles expériences / découvertes posent des problèmes d'interprétation:
 - Louis de Broglie: introduction des *ondes de matières*. (1924)
 - Hypothèse: la dualité onde – corpuscule est une propriété générale d'objets *microscopiques* et la matière, comme la lumière, présente à la fois un aspect ondulatoire et un aspect corpusculaire.
 - Hypothèse confirmée par la *diffraction des électrons* quelques années plus tard (1927).

RECHERCHES SUR LA THÉORIE
DES QUANTA

Par M. Louis de BROGLIE

Annales de Physique — 10^e Série — Tome III — Janvier-Février 1925

ondes de matières $\Leftrightarrow$ *longueur d'onde de de Broglie* :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

La mécanique ondulatoire

- L'équation de Erwin Schrödinger:

Second Series

December, 1926

Vol. 28, No. 6

THE
PHYSICAL REVIEW

AN UNDULATORY THEORY OF THE MECHANICS
OF ATOMS AND MOLECULES

By E. SCHRÖDINGER

1. The theory which is reported in the following pages is based on the very interesting and fundamental researches of L. de Broglie¹ on what he called “phase-waves” (“ondes de phase”) and thought to be associated with the motion of material points, especially with the motion of an electron or proton. The point of view taken here, which was first

La mécanique ondulatoire

- L'équation de Schrödinger:

Le mouvement d'une particule est décrit par une fonction d'onde $\Psi(r,t)$ dont **le carré représente la probabilité de présence** (Born) en un point r . Les fonctions $\Psi(r,t)$ obéissent à l'équation de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(r,t) + V(r,t) \Psi(r,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t}$$

- $\Psi(r,t)$ est la fonction d'onde (peut être une quantité complexe)
- $V(r)$ est l'**énergie** potentielle (le potentiel par abus de langage) auquel est soumis la particule
- m est la masse de la particule

- L'équation de Schrödinger:

- tient compte à la fois de la notion de quanta (Planck) et de la dualité onde – matière (de Broglie)

La mécanique ondulatoire

- Un cas particulier qui nous intéresse dans ce cours concerne *les régimes stationnaires* où le potentiel $V=V(r)$ auquel est soumis la particule est *indépendant du temps*. La méthode de résolution de cette équation consiste à chercher des solutions *en séparant les variables temps et espace*. On suppose que la fonction d'onde $\Psi(r,t)$ peut s'écrire:

$$\Psi(r,t) = \varphi(r)\chi(t)$$

- $\varphi(r)$ est une fonction de la position uniquement
- $\chi(t)$ est une fonction du temps uniquement
- En injectant cette forme de solution dans l'équation de Schrödinger, on obtient (*on passe à une dimension*):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\varphi(x)} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t}$$

L'équation de Schrödinger:

$$-\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\varphi(x)} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2}}_{g(x)} + V(x) = i\hbar \underbrace{\frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t}}_{f(t)}$$

- La relation ci dessus où une fonction du temps est égale à une fonction de l'espace, entraîne que ces deux fonctions sont des constantes. On voit d'autre part que l'équation aux dimensions de la fonction dépendante du temps est $[f(t)] = [\text{Énergie}]$. Il vient alors:

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = E \quad \longrightarrow \quad \chi(t) = A e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$$

- Avec E , l'énergie de la particule, qui s'écrit : $E = \hbar \omega$

L'équation de Schrödinger:

- L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x)$$

- avec : $\psi(x, t) = \varphi(x) \exp\left(\frac{-iE}{\hbar} t\right)$

- Conditions aux limites: $\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx = 1$

- Continuité de la fonction d'onde
- Continuité de la dérivée première

L'équation de Schrödinger:



- A ce stade, il est important de distinguer la notion *d'état ondulatoire* (onde plane) et *combinaison d'états ondulatoires* (paquet d'ondes).

Onde plane / paquet d'ondes

- Onde plane:

$$Ae^{ikx}e^{-i\omega t}$$

- Paquet d'ondes:

$$\varphi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k / 2}^{k_0 + \Delta k / 2} Ae^{ikx}e^{-i\omega t} dk$$

- Nous allons montrer que *seul un paquet d'onde* peut être une représentation correcte d'une particule.

Onde plane / paquet d'ondes

- Supposons qu'une particule se déplace dans un potentiel constant $V(x) = V_0 = \text{cte}$. La force à laquelle elle est soumise est donnée par $F = -\text{grad } V_0 = 0$, c'est à dire que son mouvement est uniforme et donc son énergie E constante. On va maintenant :
 - Chercher des solutions simples de l'E.S
 - Regarder si ces solutions simples correspondent aux domaines physiques
 - Si tel n'est pas le cas, on essaiera une combinaison linéaire des solutions simples car l'E.S est linéaire en φ .

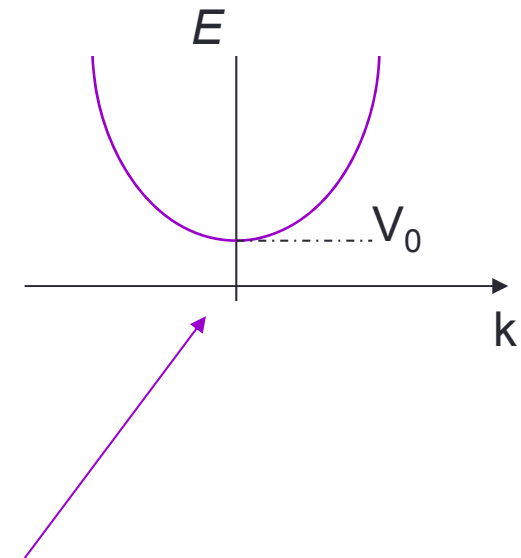
Onde plane / paquet d'ondes

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + V_0 \varphi(x) = E \varphi(x)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \varphi(x) = 0, \quad E - V_0 > 0$$

Une solution simple de $\varphi(x)$ peut être : $\varphi(x) = A e^{ikx}$

avec $k = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}$ soit encore $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0$



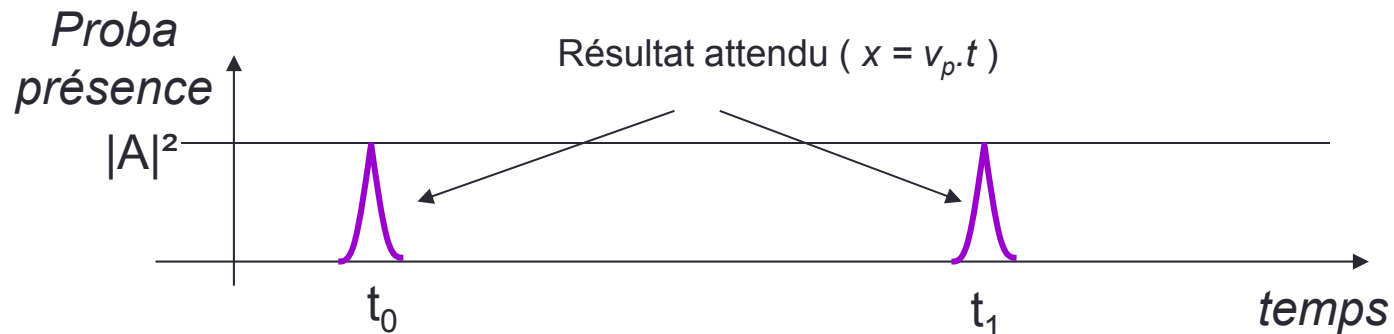
La question est “*Peut on se représenter une particule par cette fonction ?*”. Il suffit de *calculer la probabilité de présence dans l'espace (ou ici à 1 Dim)* de cette particule pour répondre à cette question.

Onde plane / paquet d'ondes

- Onde plane:

$$\psi(x, t) = Ae^{ikx} e^{-i\omega t}$$

$$|\psi(x, t)|^2 = \left(\psi(x, t) \psi^*(x, t) \right) = |A|^2 = cste$$

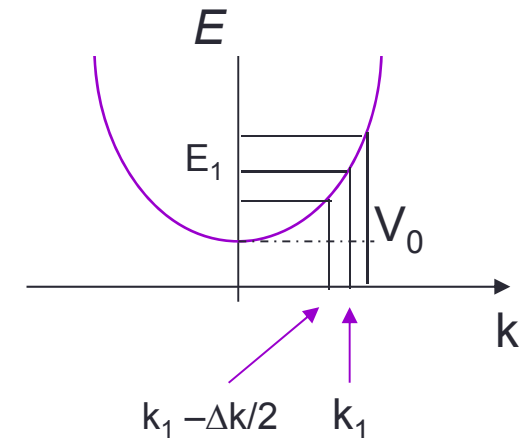


- *cette probabilité de présence est indépendante de x et du temps, ce qui est loin d'être « raisonnable » d'un point de vue physique*

Onde plane / paquet d'ondes

- On va donc essayer une C.L d'ondes planes centrée sur k_1 c'est à dire un paquet d'ondes depuis $k_1 - \Delta k/2$ et $k_1 + \Delta k/2$. La fonction d'onde s'écrit alors:

$$\Psi(x, t) = \int_{k_1 - \Delta k/2}^{k_1 + \Delta k/2} A e^{ikx} e^{-i\omega t} dk$$



- Prenons $A = \text{cste}$ (hyp)
 - à $t=0$:

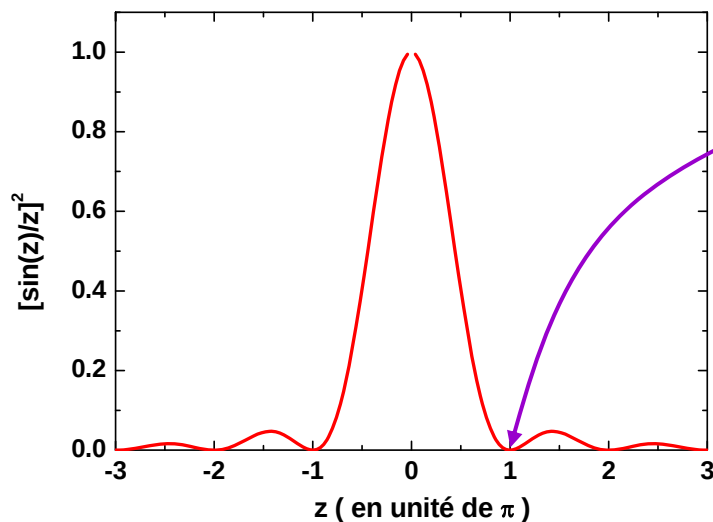
$$\Psi(x, 0) = \int_{k_1 - \Delta k/2}^{k_1 + \Delta k/2} A e^{ik_1 x} e^{i(k - k_1)x} dk = A e^{ik_1 x} \int_{-\Delta k/2}^{\Delta k/2} e^{i(k - k_1)x} d(k - k_1)$$

$$\Psi(x, 0) = A e^{ik_1 x} \cdot \frac{1}{ix} \left[e^{i(k - k_1)x} \right]_{-\Delta k/2}^{\Delta k/2} = A e^{ik_1 x} \Delta k \frac{\sin(\Delta k x / 2)}{\frac{\Delta k}{2} x}$$

Onde plane / paquet d'ondes

- On calcule à nouveau la probabilité de présence en 1 point x:

$$|\Psi(x,0)|^2 = A^2 \Delta k^2 \frac{\sin^2 z}{z^2} \text{ avec } z = \frac{\Delta k \times x}{2}$$



$$x_1 = \pm \frac{2\pi}{\Delta k} \Rightarrow \Delta x = 2x_1 \approx \frac{4\pi}{\Delta k}$$

$$\Leftrightarrow \Delta x \times \Delta k \approx 4\pi$$

En améliorant la loi d'Amplitude on aurait pu obtenir la relation d'*Heisenberg*:

$$\Delta x \times \Delta k \approx 2\pi$$

Onde plane / paquet d'ondes

- On se place maintenant à $t=t_1$:

$$\Psi(x, t_1) = \int_{k_1 - \Delta k/2}^{k_1 + \Delta k/2} A e^{-i\omega_k t_1} e^{ikx} dk = A e^{ik_1 x} e^{-i\omega_1 t_1} \int_{-\Delta k/2}^{\Delta k/2} e^{i(k-k_1)x} e^{i(\omega_k - \omega_1)t_1} d(k - k_1)$$

$$DL: \omega_k = \omega_1 + \left(\frac{d\omega_k}{dk} \right)_{k_1} (k - k_1) + \dots$$

$$\Psi(x, t_1) = A e^{ik_1 x} e^{-i\omega_1 t_1} \int_{-\Delta k/2}^{\Delta k/2} e^{i(k-k_1)x} e^{i(k-k_1) \left(\frac{d\omega_k}{dk} \right)_{k_1} t_1} d(k - k_1)$$

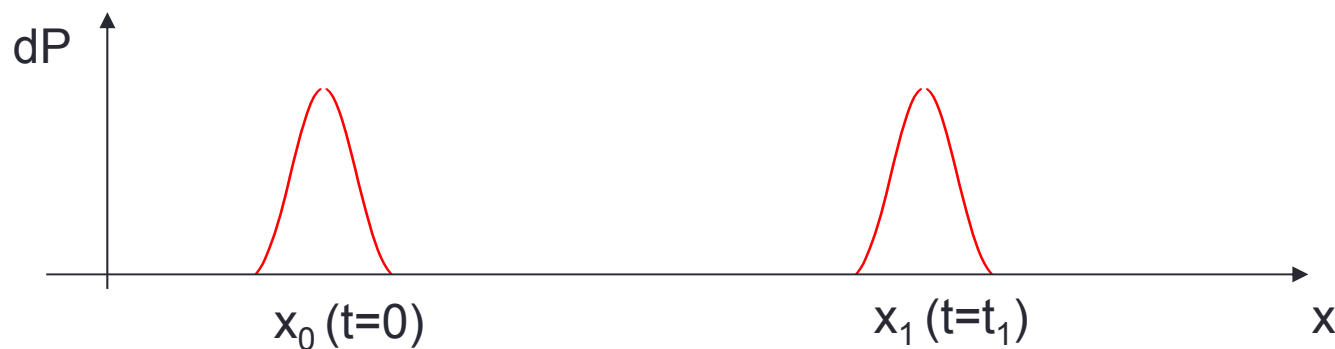
$$\text{posons } x' = x - \left(\frac{d\omega_k}{dk} \right)_{k_1} t_1 \Rightarrow \Psi(x, t_1) = A e^{ik_1 x} e^{-i\omega_1 t_1} \int_{-\Delta k/2}^{\Delta k/2} e^{i(k-k_1)x'} d(k - k_1)$$

$$\Psi(x, t_1) = A e^{ik_1 x} e^{-i\omega_1 t_1} \times \frac{e^{\frac{\Delta k}{2} x'} - e^{-\frac{\Delta k}{2} x'}}{ix'} = B \Delta k \frac{\sin \frac{\Delta k}{2} x'}{\frac{\Delta k}{2} x'} \text{ avec } \frac{\Delta k}{2} x' = \frac{\Delta k}{2} x - \frac{\Delta \omega}{2} t_1$$

Onde plane / paquet d'ondes

- On obtient alors le même résultat qu'à $t=0$ mais pour $x'=0$, ie

$$x = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_1} t_1$$



La vitesse de la particule = v_g = *vitesse de groupe* qui est calculée au centre du paquet d'onde:

$$v_g = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_1}$$

Vitesse de phase/ vitesse de groupe

- Dans le cas d'une onde plane, la vitesse considérée est la vitesse de propagation de plans en phase ou vitesse de phase:

$$v_{\varphi} = \frac{\omega}{k} \quad (k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{v_{\varphi} T} = \frac{\omega}{v_{\varphi}})$$

$$\text{d'après de Broglie } (p = \frac{h}{\lambda} = \frac{hk}{2\pi} = \hbar k)$$

$$v_{\varphi} = \frac{\omega}{k} = \frac{E/\hbar}{p/\hbar} = \frac{E}{p} = \frac{E}{\hbar k} \quad \text{or } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0$$

$$\Rightarrow v_{\varphi} = \frac{1}{2} \frac{\hbar k}{m} + \frac{V_0}{\hbar k} = \frac{1}{2} \frac{p}{m} + \frac{V_0}{p}$$

Intervient alors que $V_0 = \text{cste!}$
 $\Leftrightarrow$ aucune intervention sur le mvt de la particule; absurde car $v_{\varphi} = p/m$

- Raisonnons sur le paquet d'ondes:

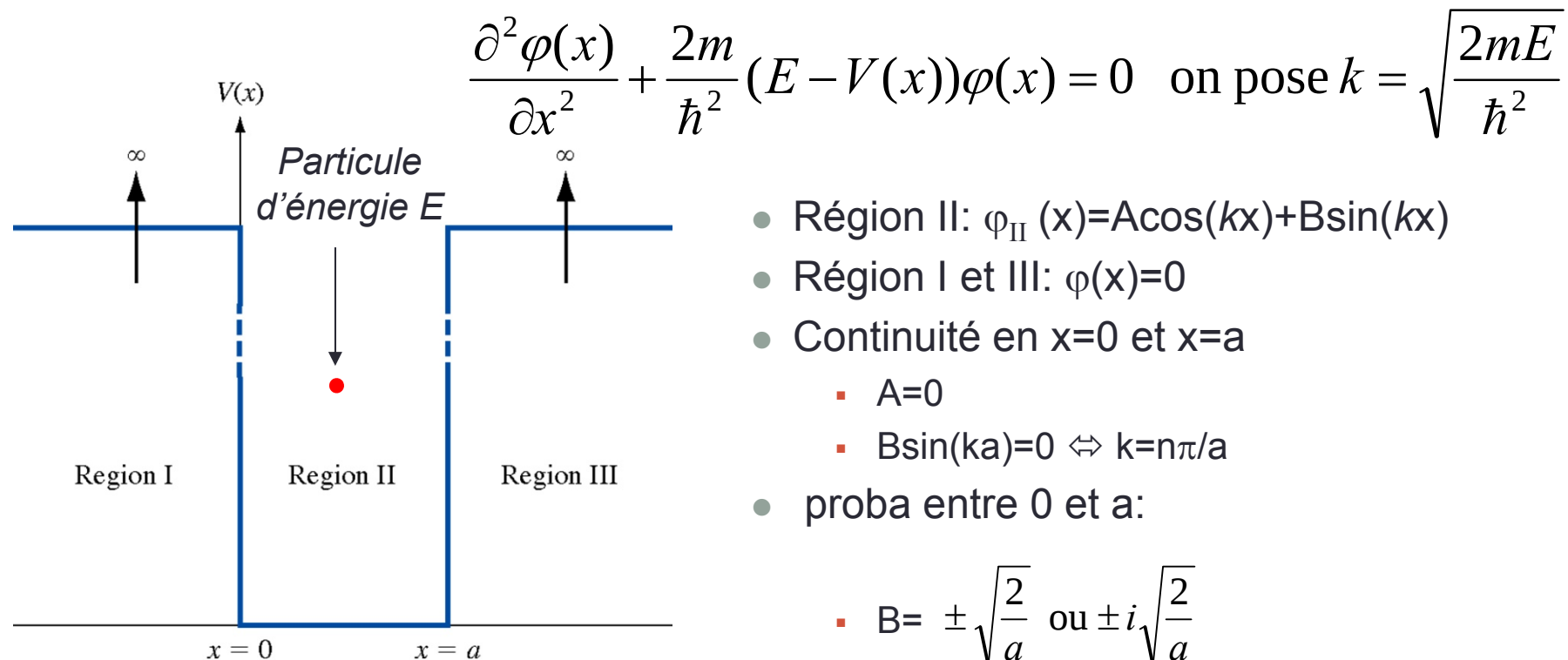
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0$$

$$\left(\frac{dE}{dk} \right)_{k_1} = \hbar \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_1} = \frac{\hbar^2 k_1}{m} \Rightarrow v_g = \frac{p_1}{m}$$

$$\Rightarrow \text{on obtient bien } v = \frac{p}{m}$$

Mécanique ondulatoire: exemples d'applications

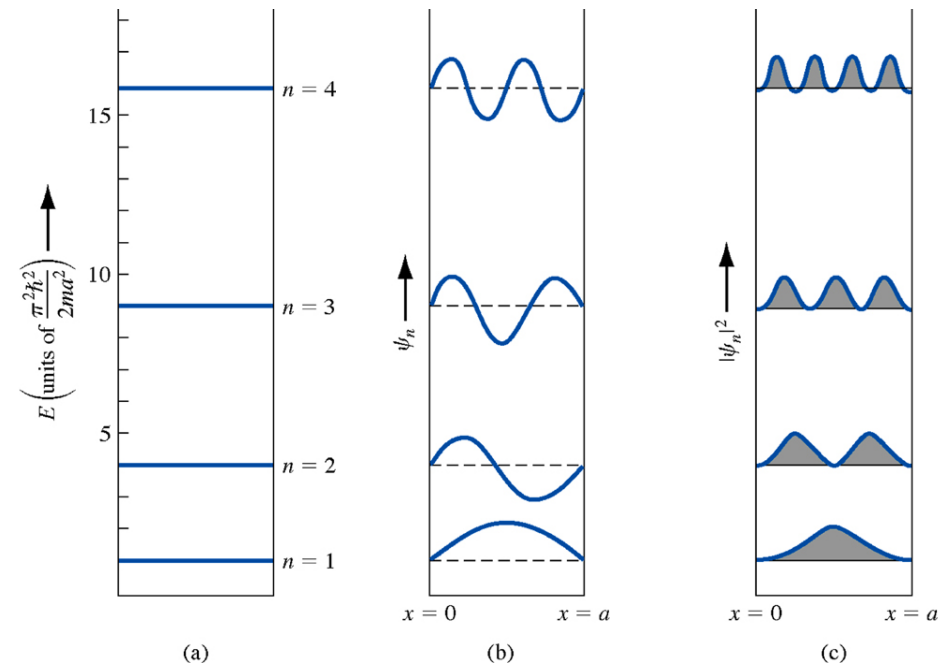
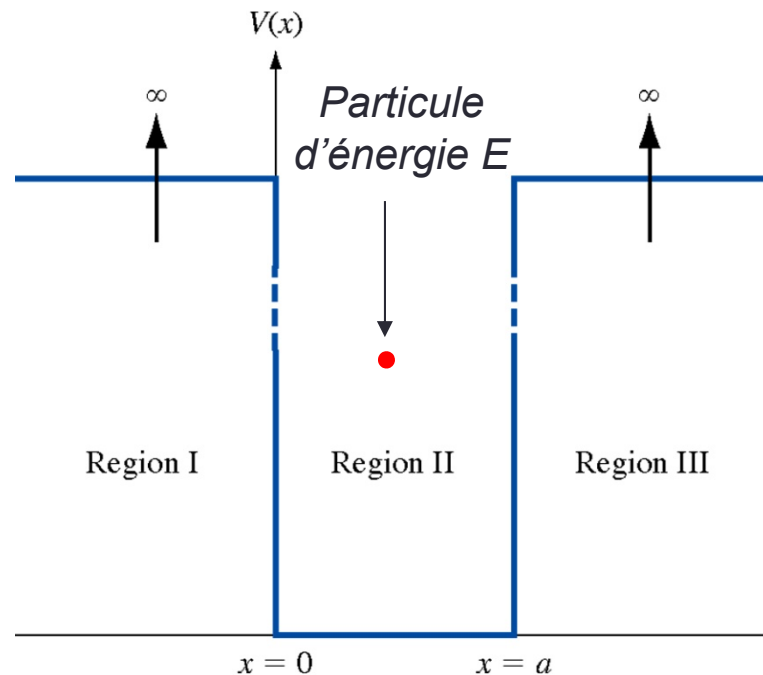
- *Le puits de largeur a et de potentiel infini:*
 - « représente » l'exemple classique d'une particule liée.



Mécanique ondulatoire: exemples d'applications

- Le puits de largeur a et de potentiel infini:

$$\varphi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \text{ avec } n = 1, 2, 3, \dots \quad E = E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2} \text{ avec } n = 1, 2, 3, \dots$$



Mécanique ondulatoire: exemples d'applications

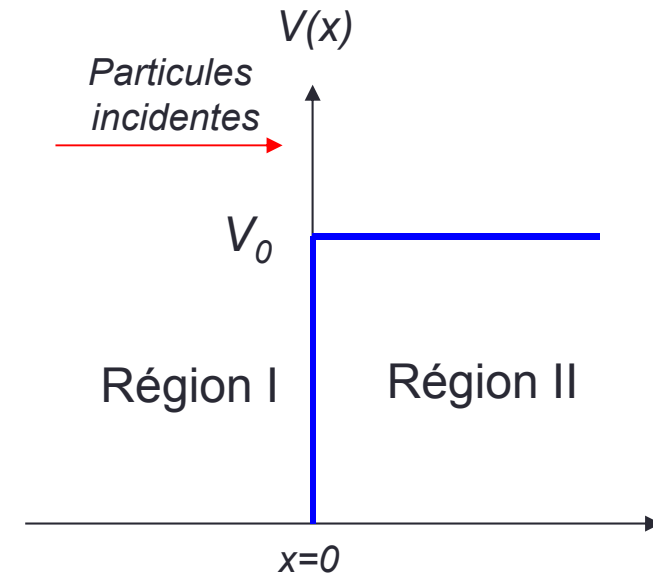
- *La marche de potentiel:*
 - *Région I:*

$$\frac{\partial^2 \varphi_1(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi_1(x) = 0$$

$$\Rightarrow \varphi_1(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \quad \text{avec } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_2(x)}{\partial x^2} - \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \varphi_2(x) = 0$$

$$\Rightarrow \varphi_2(x) = A_2 e^{\rho x} + B_2 e^{-\rho x} \quad \text{avec } \rho = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$



Mécanique ondulatoire: exemples d'applications

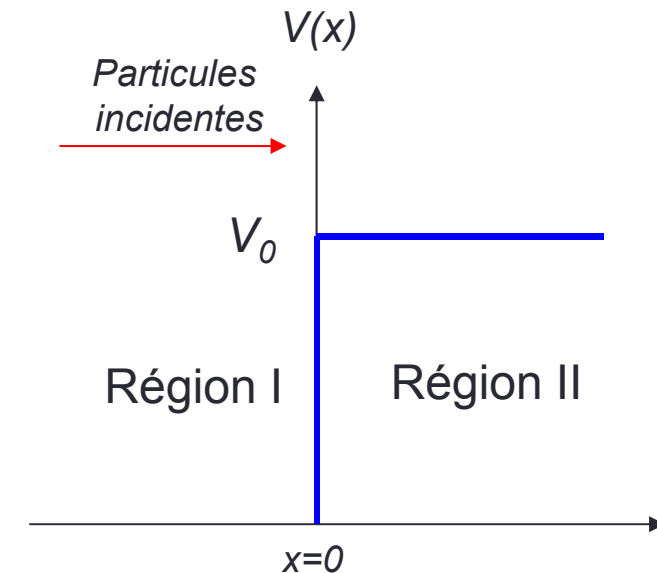
- *La marche de potentiel:*
 - $A_2 = 0$ (divergence)
 - *Calcul du coefficient de réflexion:*

Flux de particules
réfléchies ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

$$R = \frac{v_r}{v_i} \frac{B_1 B_1^*}{A_1 A_1^*} = \frac{v_r}{v_i} \left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2$$

- *dans la région I, $V=0 \Leftrightarrow$ l'énergie est l'énergie cinétique*

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right)} = \frac{mv}{\hbar} \Rightarrow v_i = v_r = \frac{\hbar}{m} k$$



$$R = 1$$

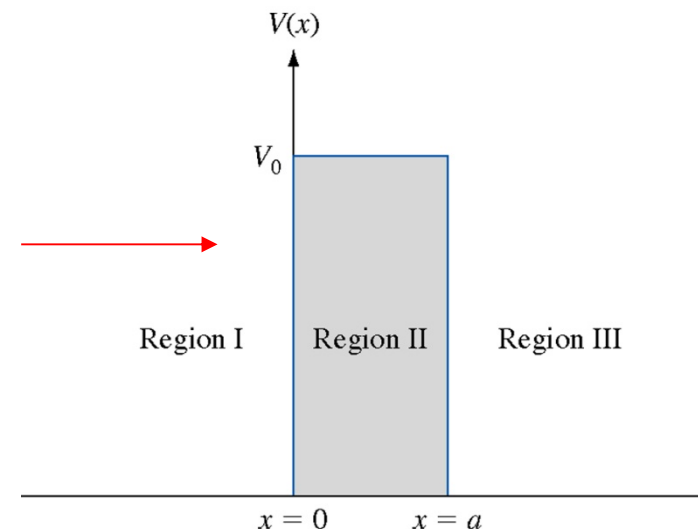


$\varphi_2(x) \neq 0 \Leftrightarrow$ la particule (à la différence de la méca classique) peut s'y trouver

Mécanique ondulatoire: exemples d'applications

- La barrière de potentiel ($E < V_0$):

$$\begin{aligned}\varphi_1(x) &= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \quad \text{avec } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \\ \varphi_2(x) &= A_2 e^{\rho x} + B_2 e^{-\rho x} \quad \text{avec } \rho = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} \\ \varphi_3(x) &= A_3 e^{ikx} + \cancel{B_3} e^{-ikx}\end{aligned}$$



- Facteur de transmission:

$$T = \frac{v_t}{v_i} \frac{A_3 A_3^*}{A_1 A_1^*} = \frac{A_3 A_3^*}{A_1 A_1^*} = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \frac{\hbar^2}{2m} \left[\sqrt{2m(V_0 - E)} a / \hbar \right]^2} \neq 0$$

C'est l'effet tunnel ($T \sim 78\%$ avec 1 électron, $E = V_0/2 = 1\text{eV}$ et $a = 1\text{\AA}$)

CHAPITRE 4

Les électrons libres :
le modèle de *Sommerfeld*

Électron libre

- Électron libre $\Leftrightarrow$ potentiel (énergie) est nul partout $\Leftrightarrow V(x)=0$:

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi(x) = 0$$

- Solution de cette équation différentielle peut se mettre sous la forme:

$$\varphi(x) = A \exp\left[\frac{i\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right] + B \exp\left[-\frac{i\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right]$$

- Soit:

$$\psi(x,t) = \varphi(x) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t) = A \exp\left[\frac{i}{\hbar} (x\sqrt{2mE} - Et)\right] + B \exp\left[-\frac{i}{\hbar} (x\sqrt{2mE} + Et)\right]$$

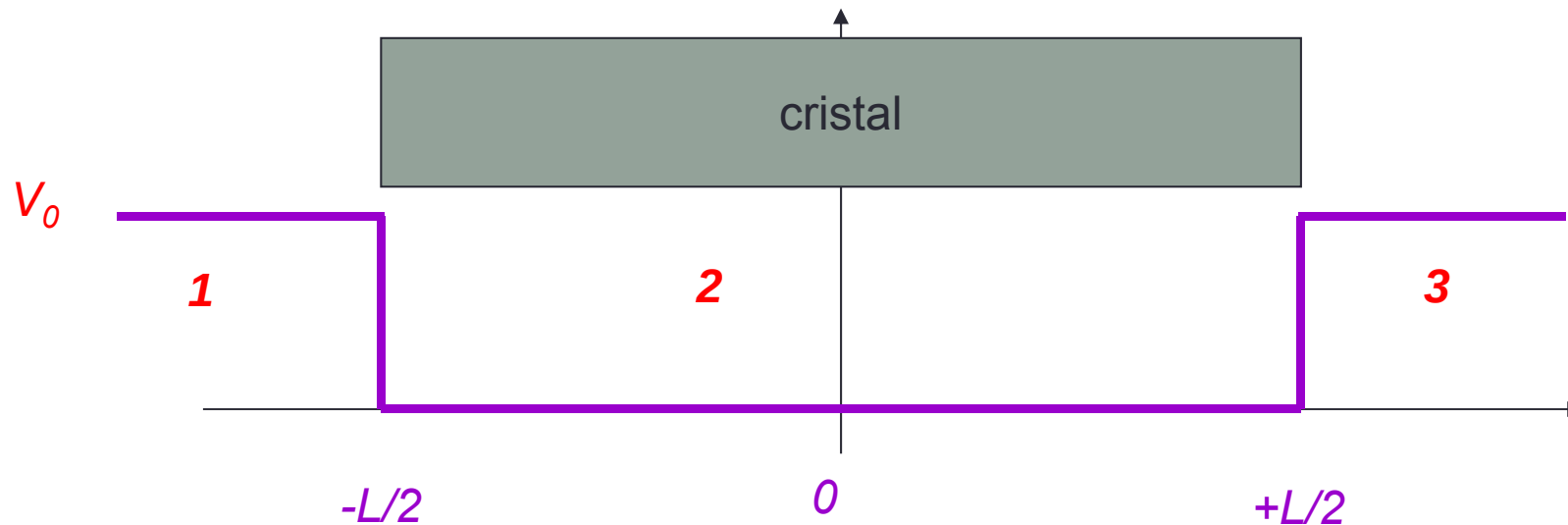
Électron libre

$$\psi(x,t) = \varphi(x) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t) = A \exp \left[\underbrace{\frac{i}{\hbar} (x\sqrt{2mE} - Et)}_{+x} \right] + B \exp \left[\underbrace{-\frac{i}{\hbar} (x\sqrt{2mE} + Et)}_{-x} \right]$$

- Onde propagative $\Leftrightarrow$ une particule dans le vide peut être représentée par une onde : c'est normal, on est parti de l'éq. de Schrödinger !
- Supposons (simplicité!) que $B=0 \Leftrightarrow$ onde se propageant uniquement vers les $x>0$:
 - *Vecteur d'onde*: $k = 2\pi/\lambda$
 - *Longueur d'onde*: $\lambda = h/\sqrt{2mE}$
 - *Énergie*: $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ $E(k)$ c'est une parabole
 - *Probabilité de présence*: $cste = AA^* \Leftrightarrow$ en accord avec Heisenberg (k défini $\Rightarrow x$ indéfini) $\Leftrightarrow$ réalité physique : Paquet d'ondes

Potentiel de Sommerfeld

- A. Sommerfeld considère 1 cristal unidirectionnel (1D) de longueur L
- Les électrons sont liés au cristal par les forces d'attraction Coulombiennes.
- Les électrons sont piégés $\Leftrightarrow$ ils ne peuvent sortir



Potentiel de Sommerfeld

- *Simplification*: on se rapproche de la réalité en considérant que la fonction d'onde associée à l'électron s'annule aux limites ($\pm L/2$) $\Leftrightarrow$ les électrons ne peuvent s'échapper du cristal
- *Démarche*:
 - On cherche des solutions de l'E.S
 - On ne garde que celles qui satisfont les conditions de continuités
 - On forme un paquet d'ondes avec les conditions aux limites pour représenter l'électron.

Potentiel de Sommerfeld

- *Solution en région 2 (idem électron libre):*

$$\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi(x) = 0 \quad \varphi(x) = A e^{ikx}$$

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

- *Conditions aux limites:*

- *Réelles:* s'annulent en $\pm L/2$

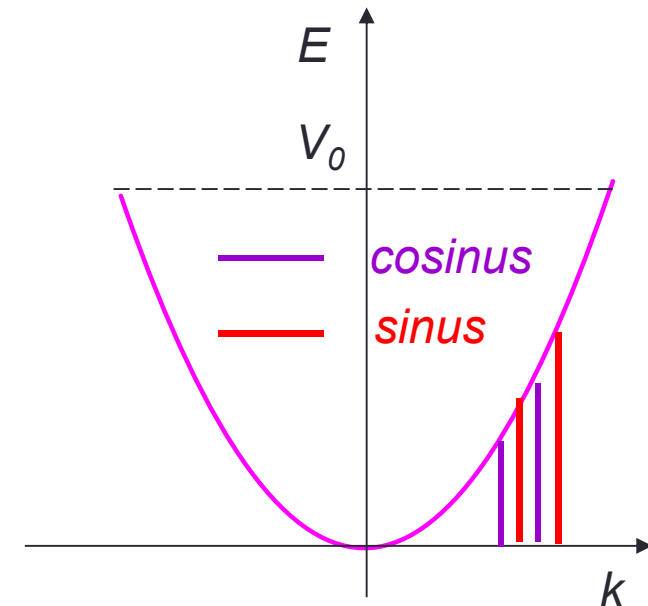
$\frac{Ae^{ikx} + cc}{2}$	$\frac{Ae^{ikx} - cc}{2}$
$\Downarrow$	$\Downarrow$
$A \cos(kx)$	$A \sin(kx)$

- Solutions en cosinus

$$\cos k \frac{L}{2} = 0 \Rightarrow k = (2p+1) \frac{\pi}{L} \Rightarrow \Delta k = \frac{2\pi}{L}$$

- Solutions en sinus

$$\sin k \frac{L}{2} = 0 \Rightarrow k = p \frac{2\pi}{L} \Rightarrow \Delta k = \frac{2\pi}{L}$$



*Le vecteur d'onde est quantifié
 $\Leftrightarrow$ l'énergie l'est également*

Potentiel de Sommerfeld

- *Conditions cycliques de Born von Karmann:*
 - L'idée est de considérer qu'à l'échelle de la longueur d'onde électronique, la dimension du cristal est infinie $\Leftrightarrow$ on assimile le cristal unidimensionnel de longueur L à un cercle de périmètre L : on « oublie » les conditions aux limites?
 - La situation en x et en $x+L$ est identique:

$$e^{ikx} = e^{ik(x+L)}$$

$$e^{ikL} = 1 \Rightarrow kL = p \times 2\pi$$

$$\Rightarrow k = p \frac{2\pi}{L}$$

Même résultat: il y a encore quantification de k donc de E

Modèle de Sommerfeld

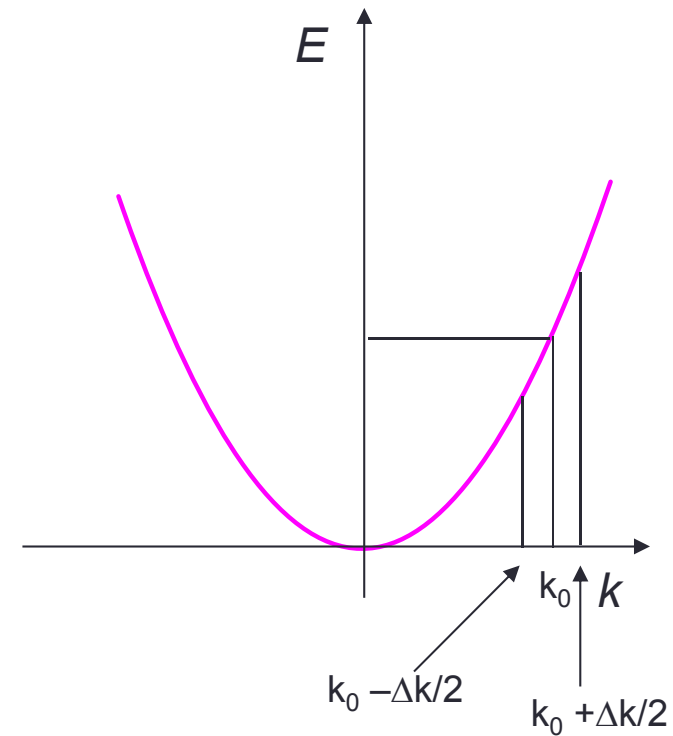
- L'électron de Sommerfeld:
 - Soit l'électron en k_0 : L est de l'ordre de $10^8 \text{\AA}$ (1 cm) $\Leftrightarrow$ on admet que le paquet d'onde de largeur Δk , constitue un pseudo continuum car:

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L} = \frac{2\pi}{10^8} \approx 10^{-7} / \text{\AA}$$

- *Vitesse de l'électron:*

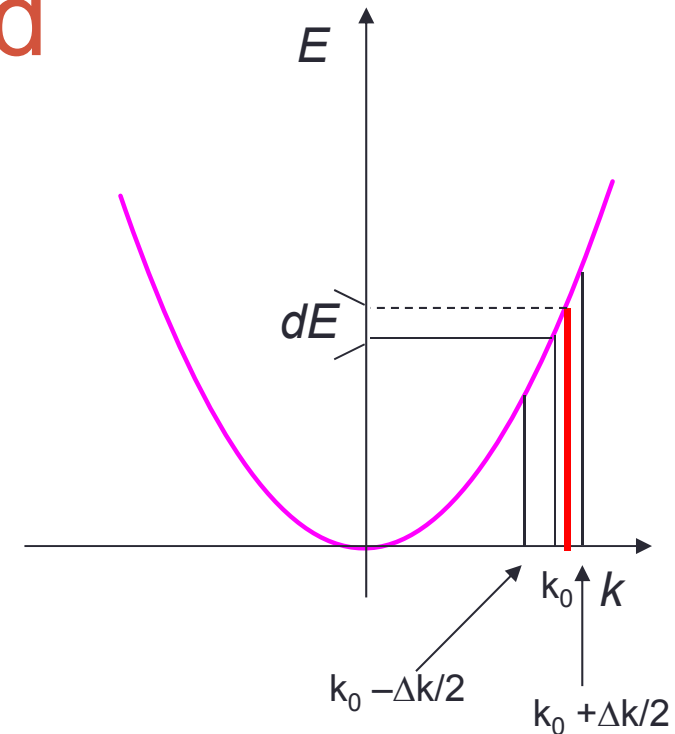
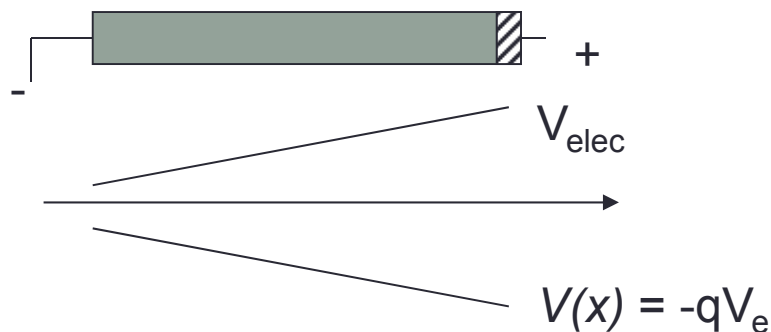
$$v_g = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} \text{ or } E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\Rightarrow v_g = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p_0}{m}$$



Modèle de Sommerfeld

- L'électron de Sommerfeld:
 - *Accélération de l'électron:*



L'état (électron) acquiert de l'énergie

⇔ Entre t et $t+dt \Rightarrow dE = F \cdot v_g \cdot dt$

⇔ Si E change, k change ⇔ la valeur centrale de k_0 a changé (-).

$$dE = F \times v_g \times dt = \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k_0} dk = F \frac{1}{\hbar} \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k_0} dt$$

$$\Rightarrow F = \hbar \frac{dk_0}{dt} = \frac{dp_0}{dt}$$

Modèle de Sommerfeld

- L'électron de Sommerfeld:
 - *Accélération de l'électron:*

$$\frac{F}{m} = \frac{dv_g}{dt} = \gamma \quad \text{ici} \quad \vec{F} = -\underbrace{\overrightarrow{\text{grad}}V_0}_{(=0, V_0=\text{cste})} + \underbrace{F_{ext}}_{-qE_{elec}}$$

$$\frac{dv_g}{dt} = -qE_{elec} \quad \text{et} \quad v_g = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k_0}$$

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{dv_g}{dE} \frac{dE}{dt} = \frac{dv_g}{\cancel{dE}} \frac{\cancel{dE}}{dk} \frac{dk}{dt} = \gamma$$

$$\gamma = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)_{k_0} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)_{k_0} F = \frac{F}{m}$$

$$\uparrow$$

$$F = \hbar \frac{dk_0}{dt}$$

Si on appelle:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)_{k_0} \quad \text{car} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0$$



$$\frac{dv_g}{dt} = \gamma = \frac{F}{m} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)_{k_0}$$

Modèle de Sommerfeld

$$\frac{dv_g}{dt} = \gamma = \frac{F}{m} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)_{k_0}$$

- Nota: la relation $F=m\gamma$ est toujours vraie. La masse calculée ainsi n'est la masse de la particule que si $V=V_0=cste$, ie que les forces résultantes sont égales aux forces extérieures. Pour un potentiel $V(x)$ non constant, la relation est identique à condition de remplacer la masse par *une masse efficace* (ou effective m^*) qui traduira une réponse (inertie) différente de la particule (voir plus loin!).

Théorie ondulatoire appliquée aux atomes: l'atome de Bohr – Sommerfeld

- Atome à un électron (Hydrogène):
 - Noyau « lourd », chargé positivement (proton)
 - Il est ~ fixe
 - Électron « léger », chargé négativement
 - Attraction coulombienne entre proton et électron:

- e : charge de l'électron
- ε_0 : permittivité du vide

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$



Équation de Schrödinger à 3 dimensions

L'atome de Bohr - Sommerfeld

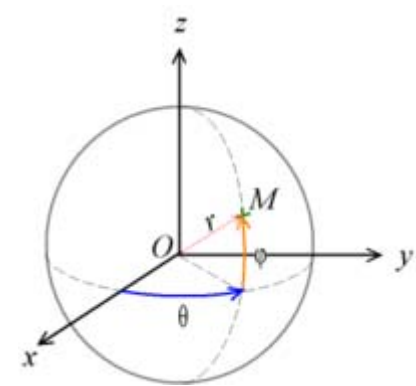
- *Équation de Schrödinger à 3 dimensions (C. sphériques)*

$$\nabla^2 \varphi(r, \theta, \phi) + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - V(r)) \varphi(r, \theta, \phi) = 0$$

- *Soit:*

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \phi^2} +$$

$$\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \right) + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - V(r)) \varphi = 0$$



L'atome de Bohr - Sommerfeld

- On applique la technique de séparation des variables:

$$\varphi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

- On obtient:

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + r^2 \sin^2 \theta \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - V) = 0$$

Fonction de ϕ uniquement

- On pose

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -m^2 \longrightarrow \Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \text{ avec } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

L'atome de Bohr - Sommerfeld

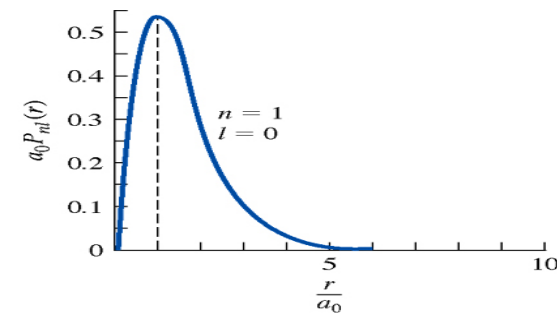
- Si on poursuit la résolution (*hors de propos pour ce cours*) pour les 2 autres fonctions, on introduit en plus de m deux autres constantes l et n : on appelle ces entiers les nombres quantiques:
 - $n = 1, 2, 3, \dots$ $\Leftrightarrow$ nb quantique principal
 - $l = n-1, n-2, \dots, 0$ $\Leftrightarrow$ nb quantique azimutal
 - $|m| = l, l-1, \dots, 0$ $\Leftrightarrow$ nb quantique magnétique
- **Résultat majeur:**
 - On retrouve les énergies quantifiées de l'atome d'hydrogène

$$E_n = -\frac{m_0 e^4}{(4\pi\epsilon_0 \hbar^2)^2 2n^2} = -\frac{R_y}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2} eV$$

L'atome de Bohr - Sommerfeld

- L'énergie est quantifiée et la distance proton – électron est donnée par le rayon de Bohr a_0

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0e^2} = 0,529 \text{ \AA} \text{ pour l'Hydrogène}$$

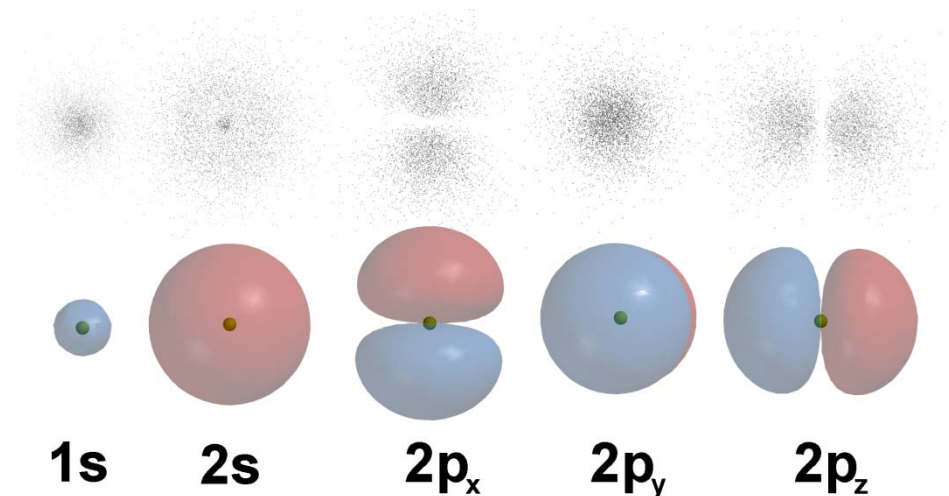


- Terminologie courante:*

- État s $l=0$
- État p $l=1$
- État d $l=2$

- États électroniques:*

- 1s 2s 2p 3s 3p 3d ...



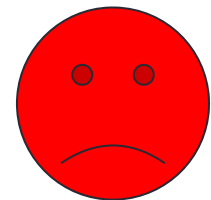
Le modèle de Sommerfeld

- Bilan:

- Compréhension de la chaleur spécifique
- Loi d'Ohm (on verra plus loin)
- ...
- Ne permet pas d'expliquer la différence entre un conducteur (métal) un semiconducteur et un isolant



$$\frac{\sigma_{\text{métal}}}{\sigma_{\text{isolant}}} \approx 10^{52} !!!$$



Il doit y avoir « quelque part » dans le modèle une approximation grossière !

CHAPITRE 6

Les électrons dans une structure périodique :
le modèle de Bloch - Brillouin

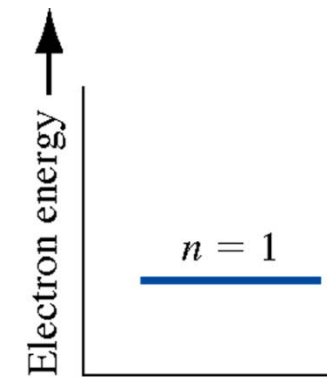
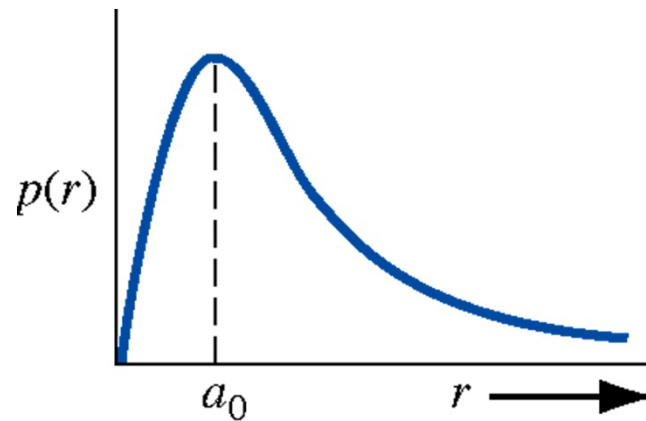
plan

- Formation des bandes d'énergie
- Introduction de la périodicité du cristal
- Le pseudo vecteur d'onde
- Ondes de Bloch
- Modèle de Kronig-Penney
- Diagramme d'énergie dans l'espace des k

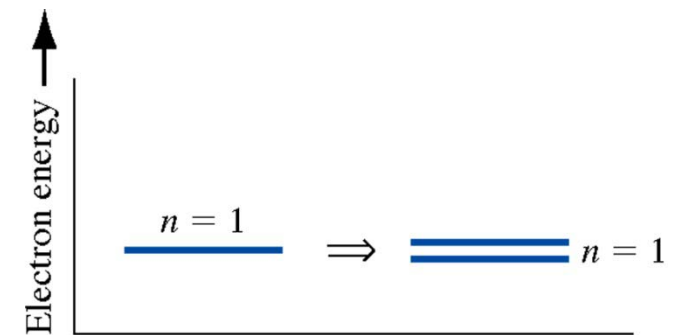
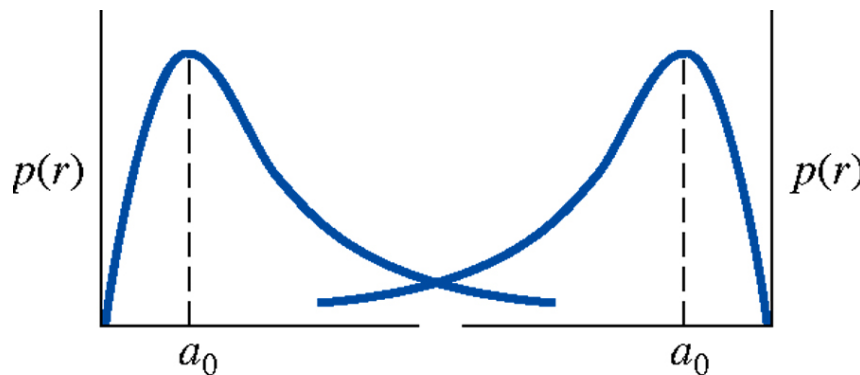
Formation des bandes d'énergie

- Modèle qualitatif:

1 atome isolé
d'hydrogène

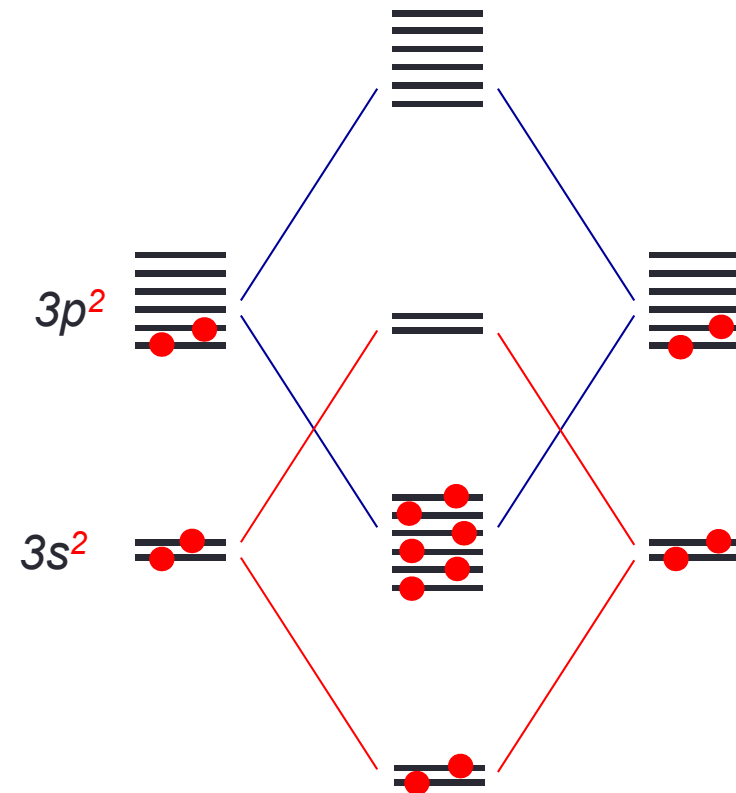
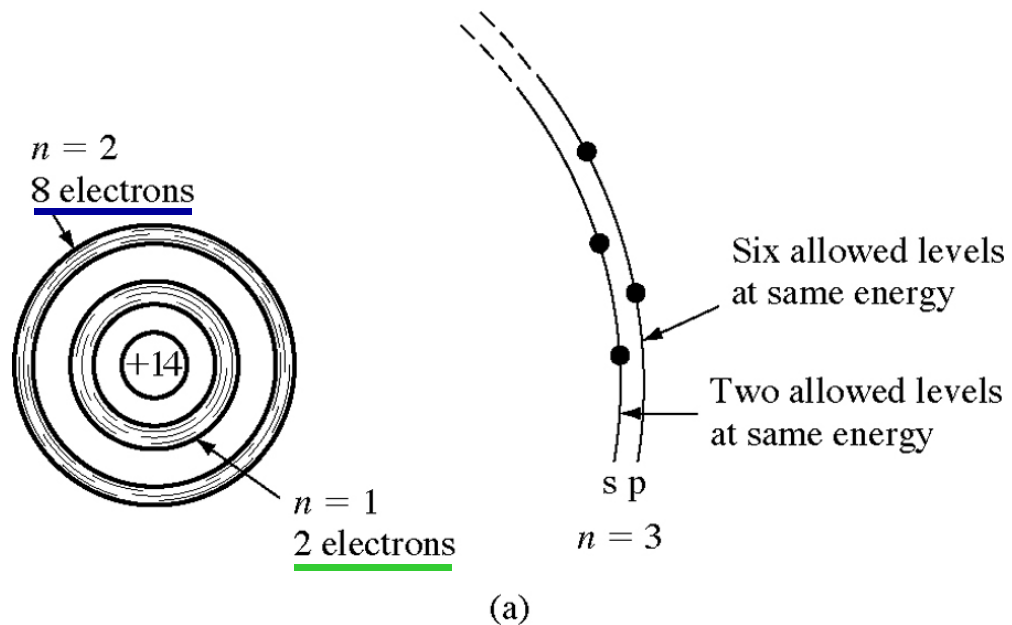


2 atomes
d'hydrogène
adjacents

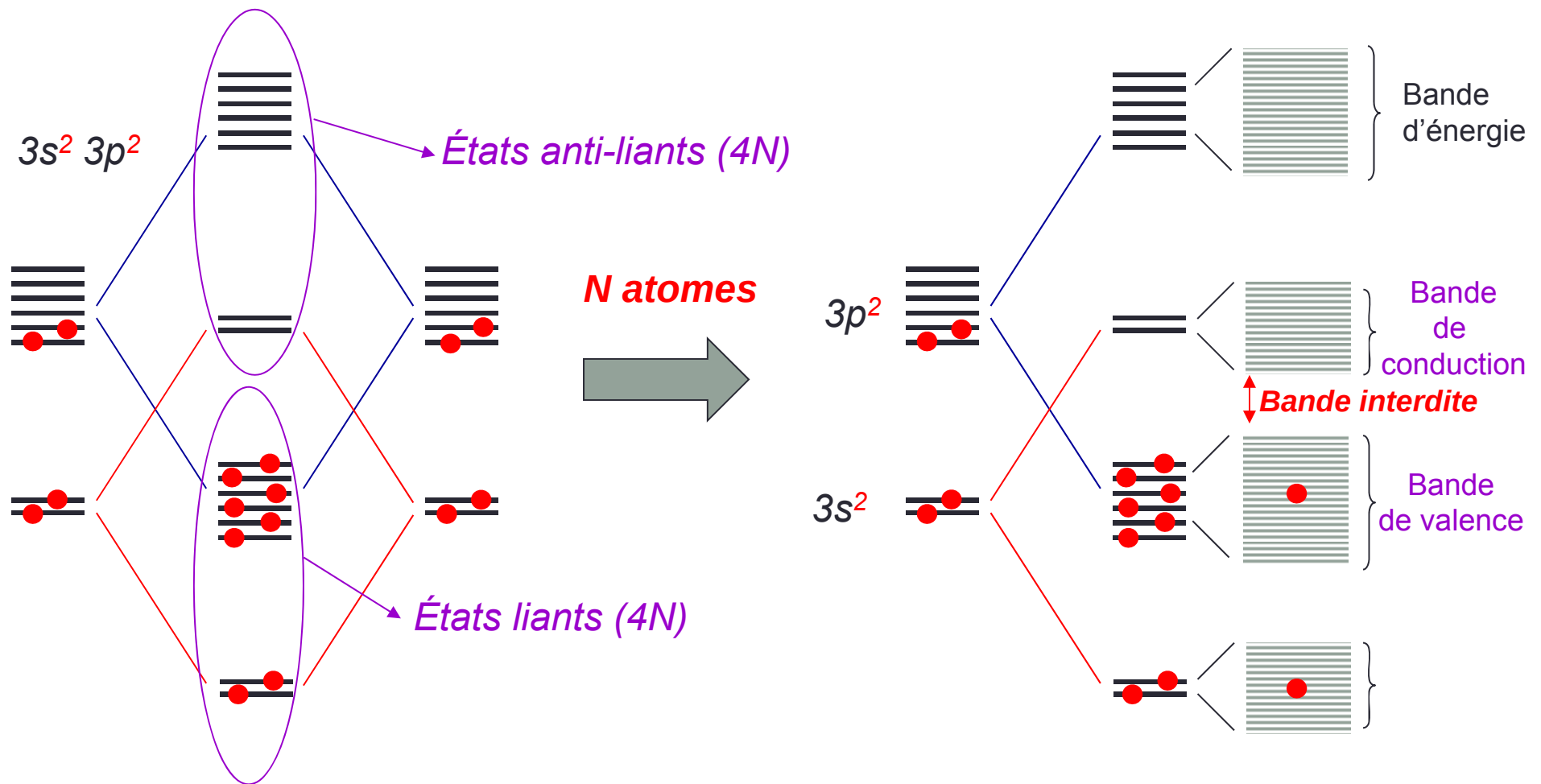


Formation des bandes d'énergie

- Modèle qualitatif pour le *Silicium*:
 - Structure électronique (14 électrons)
 - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

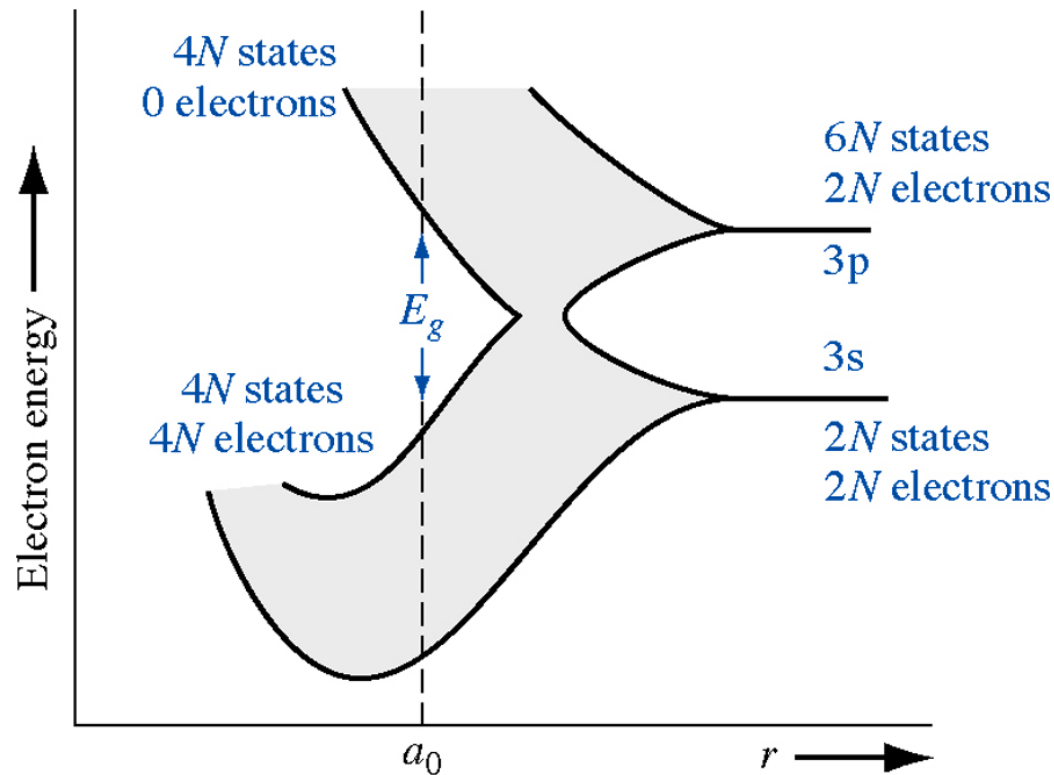


Formation des bandes d'énergie



Formation des bandes d'énergie

- La largeur de la bande interdite dépend (entre autre) de la distance inter atomique a_0

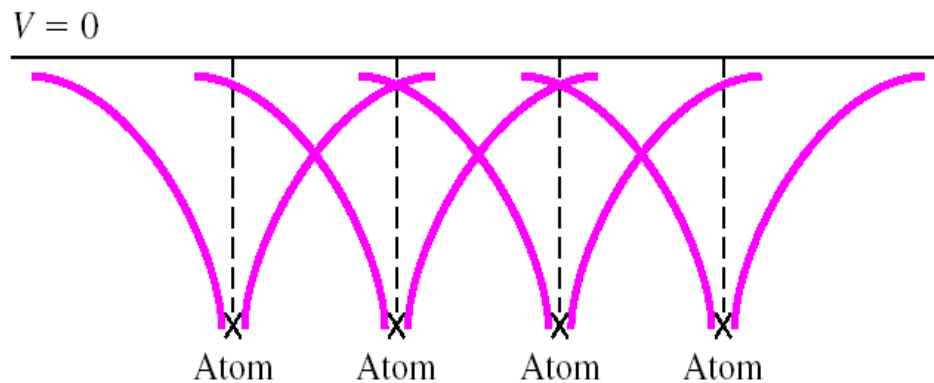
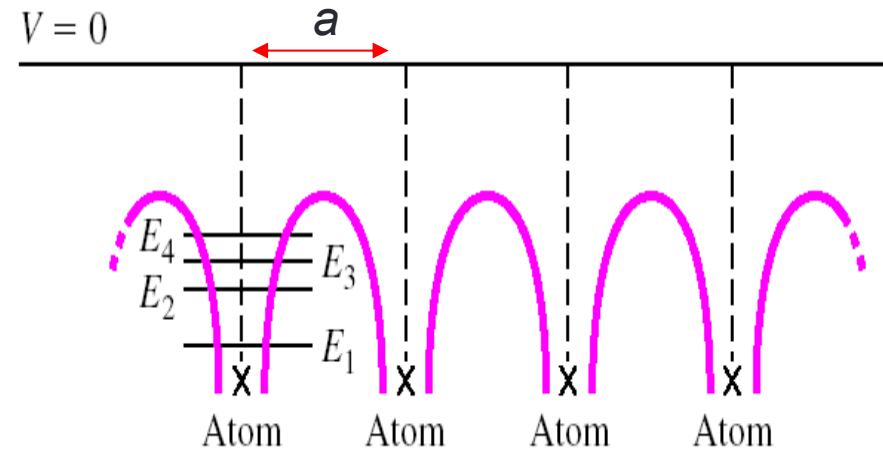
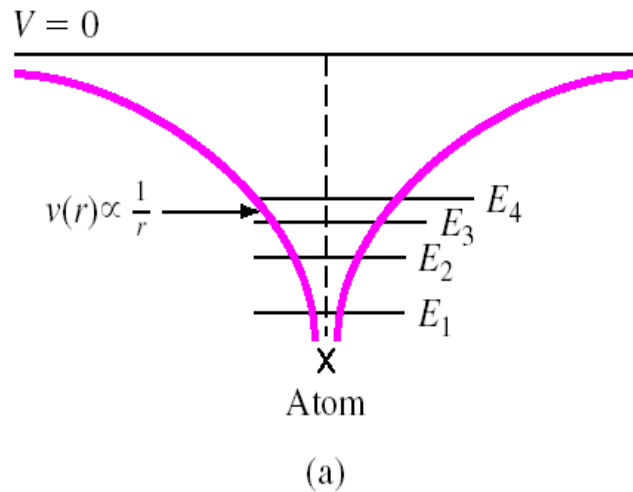


Formation des bandes d'énergie

- *Modèle « théorique » faisant appel à la mécanique quantique et l'éq. de Schrödinger.*
- *Que doit on rajouter par rapport au modèle de Sommerfeld pour arriver à comprendre la notion de bandes d'énergie permises et interdites?*

Le potentiel cristallin dans lequel se « balade » l'électron n'est pas constant !

Formation des bandes d'énergie



(d'après Neaman)

Le potentiel cristallin est périodique, de période a (celle du réseau!).

$$V(x) = V(x + a)$$

Modèle de Bloch Brillouin

- Conditions cycliques de BVK: (permet d'ignorer ce qui se passe en bout de l'échantillon de longueur L)

- Nb d'atomes ?

- À 1D:

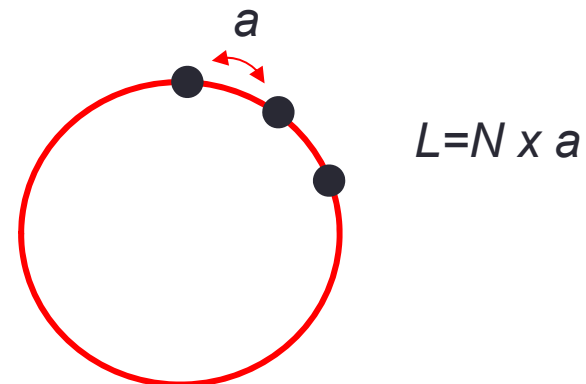
$$N = \frac{L}{a} \approx 10^7 \text{ cm}^{-1}$$

- À 3 D:

$$N = \frac{L^3}{a^3} \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$



$$\begin{aligned} V(x + L) &= V(x) \\ \psi(x + L) &\equiv \psi(x) \end{aligned}$$



Le cristal étant périodique de période a , les propriétés du cristal sont les mêmes en x et $x+a$. Il en est de même pour la fonction d'onde, donc pour la probabilité de présence de l'électron.

Modèle de Bloch Brillouin

$$dP(x) = |\psi(x)|^2 \quad (1)$$

$$dP(x+a) = |\psi(x+a)|^2 \quad (2)$$

$$(1) \equiv (2) \Rightarrow \psi(x)\psi^*(x) = \psi(x+a)\psi^*(x+a)$$

- Les deux fonctions d'onde ne peuvent être séparées que par un facteur de phase:

$$\psi(x+a) = e^{i\theta}\psi(x) \text{ , } \psi(x+2a) = e^{i2\theta}\psi(x), \dots$$

$$\Rightarrow \psi(x+Na) = e^{iN\theta}\psi(x) = \psi(x)$$

$$\Rightarrow e^{iN\theta} = 1 \Leftrightarrow \theta = p \frac{2\pi}{N} = p \frac{2\pi a}{Na} = p \frac{2\pi}{L} a$$

Modèle de Bloch Brillouin

- Modification d'écriture: introduction du pseudo vecteur d'onde K .

- Si on pose $K = p \frac{2\pi}{L}$, alors on peut écrire:

$$\psi(x + a) = e^{iKa} \psi(x)$$

- K n'est pas un vecteur d'onde; il ne traduit que le déphasage entre 2 ondes.
- K est quantifié. Il prend N valeurs consécutives distante de $\frac{2\pi}{L}$ et prend les mêmes valeurs à $\frac{2\pi}{a}$ près.

Modèle de Bloch Brillouin

- Onde de Bloch:

$$\psi(x+a) = e^{iKa} \psi(x) = e^{iK(a+x)} e^{-iKx} \psi(x)$$

$$\text{posons } u(x) = e^{-iKx} \psi(x) \Leftrightarrow \psi(x) = u(x) e^{iKx}$$

et

$$u(x) = e^{-iKx} \psi(x) = e^{-iK(x+a)} e^{iKa} \psi(x) = e^{-iK(x+a)} \psi(x+a)$$

$$\Rightarrow u(x) = u(x+a)$$

- *Les fonctions d'onde stationnaire d'un électron dans un potentiel périodique sont des fonctions de Bloch de la forme (à 1D):*

$$\psi(x) = u(x) e^{iKx} \quad \forall x \text{ avec } u(x) = u(x+a)$$

Modèle de Bloch Brillouin

- Différence onde plane / onde de Bloch:

- Onde plane:

$$\phi(x) = Ae^{ikx} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{et} \quad \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} x$$

- Onde de Bloch:

$$\phi(x) = u(x)e^{iKx} \quad K = p \frac{2\pi}{L} \quad \text{et} \quad \varphi = Kx + \underbrace{\arg(u(x))}_{\text{inconnu}}$$

Modèle de Bloch Brillouin

- La fonction d'onde de Bloch doit être injectée dans l'équation de Schrödinger $\Leftrightarrow$ la résolution impose de connaître $u(x)$!

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (u(x)e^{ikx}) + V_0 \times u(x)e^{ikx} = E \times u(x)e^{ikx}$$

- Pour résoudre le problème il faut connaître parfaitement la forme du potentiel cristallin (pas trivial!). Un modèle simplifié devrait nous permettre d'avoir une idée de la structure de bandes d'énergie

Modèle de Kronig et Penney

R.D. Kronig and W.G. Penney, "Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices",
Proceedings of the Royal Society London **130**, 499 (1931)

Introduction.—Through the work of Bloch our understanding of the behaviour of electrons in crystal lattices has been much advanced. The principal idea of Bloch's theory is the assumption that the interaction of a given electron with the other particles of the lattice may be replaced in first approximation by a periodic field of potential. With this model an interpretation of the specific heat,* the electrical and thermal conductivity,† the magnetic susceptibility,‡ the Hall effect,§ and the optical properties|| of metals could be obtained. The advantages and limitations inherent in the assumption of Bloch will be much the same as those encountered when replacing the interaction of the electrons in an atom by a suitable central shielding of the nuclear field, as in the work of Thomas and Hartree.

* Bloch, 'Z. Physik,' vol. 52, p. 555 (1928).

† Bloch, 'Z. Physik,' vol. 52, p. 555 (1928), vol. 53, p. 216 (1929), and vol. 59, p. 208 (1930); Peierls, 'Ann. Physik,' vol. 4, p. 121 (1930), and vol. 5, p. 244 (1930).

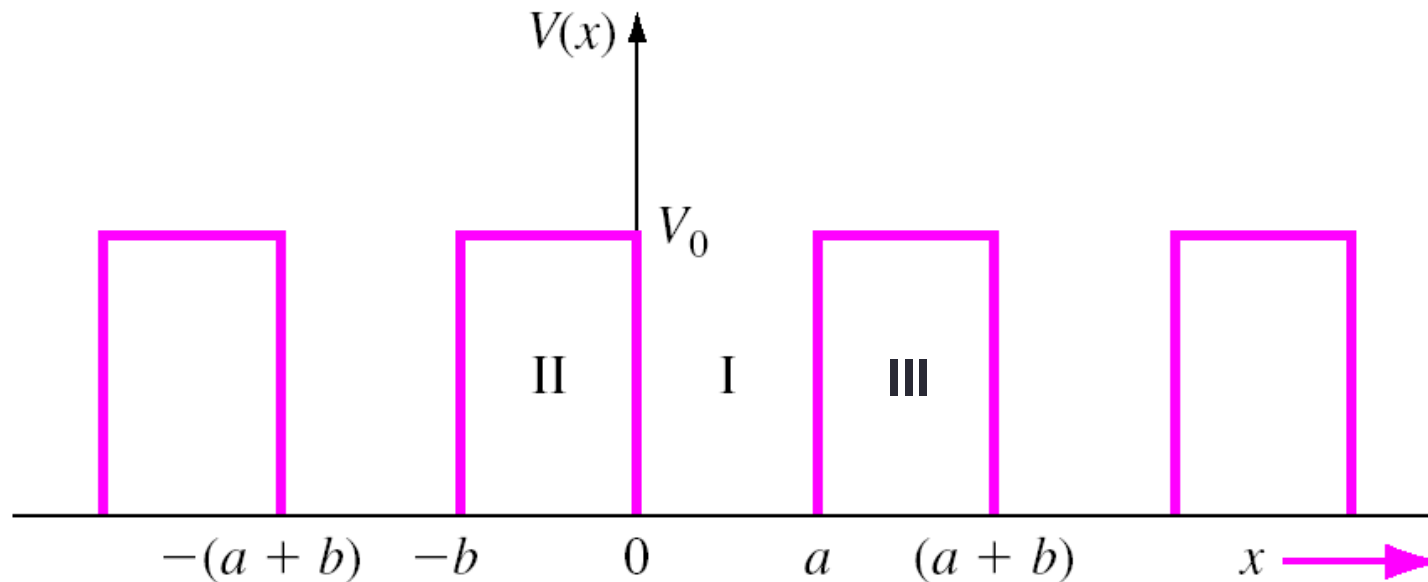
‡ Bloch, 'Z. Physik,' vol. 53, p. 216 (1929).

§ Peierls, 'Z. Physik,' vol. 53, p. 255 (1929).

|| Kronig, 'Proc. Roy. Soc.,' A, vol. 124, p. 409 (1929).

Modèle de Kronig et Penney

- On approxime le potentiel périodique cristallin par un potentiel périodique en créneaux.



Modèle de Kronig et Penney

- Potentiel périodique $\Leftrightarrow$ Ondes de Bloch
- Les fonctions (et leurs dérivées) ne diffèrent que d'un facteur de phase dans la région II et III :

$$\varphi_{III}(x) = \varphi_{II}(x - a)e^{ika}$$

- Électrons liés au cristal $\Leftrightarrow E < V_0$
- Potentiel $V(x)$ fini partout $\Leftrightarrow$ la fonction d'onde et sa dérivée première doivent être continue partout.

Modèle de Kronig et Penney

- Résolution de l'équation de Schrödinger:

- Région I (dans le puits):

$$\varphi_I(x) = Ae^{i\beta x} + Be^{-i\beta x} \text{ avec } \beta = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

- Région II (dans la barrière):

$$\varphi_{II}(x) = Ce^{\alpha x} + De^{-\alpha x} \text{ avec } \alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

- Continuité de la fonction d'onde et sa dérivée première en a et en $-b$:
attention au déphasage en $-b$!

Modèle de Kronig et Penney

- On obtient un système de 4 équations (2 par la continuité de la fonction d'onde et 2 par la dérivée première) à 4 inconnues (A,B, C et D)
- Solutions non triviales (A=B=C=D=0) ssi le déterminant du système est nul.
- On obtient (laborieux mais faisable!!)

$$\cos k(a+b) = \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \sin(\beta a) \sinh(\alpha b) + \cos(\beta a) \cosh(\alpha b)$$

Rappel !! : k est le pseudo vecteur d'onde !!

Modèle de Kronig et Penney

- Que fait on de cette équation?

$$\cos k(a+b) = \frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} \sin(\beta a) \sinh(\alpha b) + \cos(\beta a) \cosh(\alpha b)$$

- Résolution numérique ou graphique de façon à obtenir une relation entre E , V_0 et k le pseudo vecteur d'onde.
- De façon à se rapprocher de la réalité et rendre plus « visible » la résolution graphique, on fait tendre la barrière de potentiel vers des Dirac ($b \Rightarrow 0$ et $V_0 \Rightarrow \infty$), mais avec $bV_0 = \text{cste finie}$:

$$P \frac{\sin \beta a}{\beta a} + \cos \beta a = \cos ka \quad \text{avec} \quad P = \frac{mV_0 b a}{\hbar^2}$$

Modèle de Kronig et Penney

- Diagramme $E(k)$

$$P \frac{\sin \beta a}{\beta a} + \cos \beta a = f(\beta a) = \cos(ka)$$

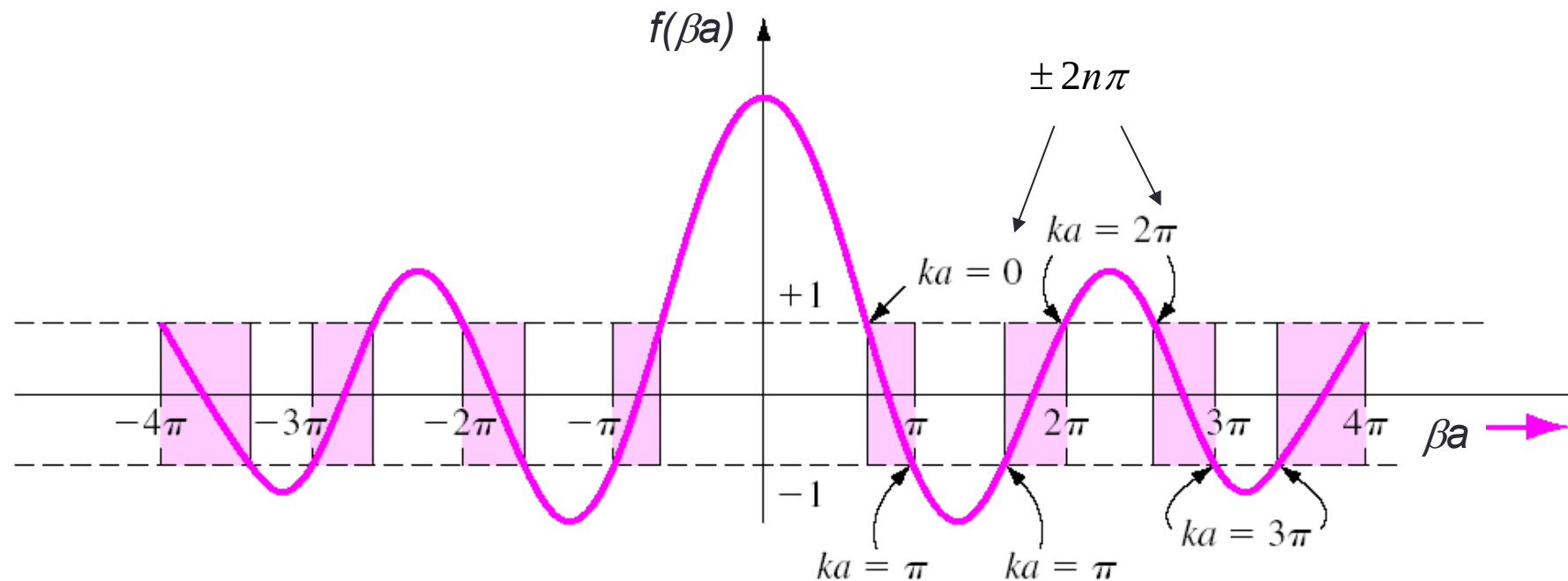
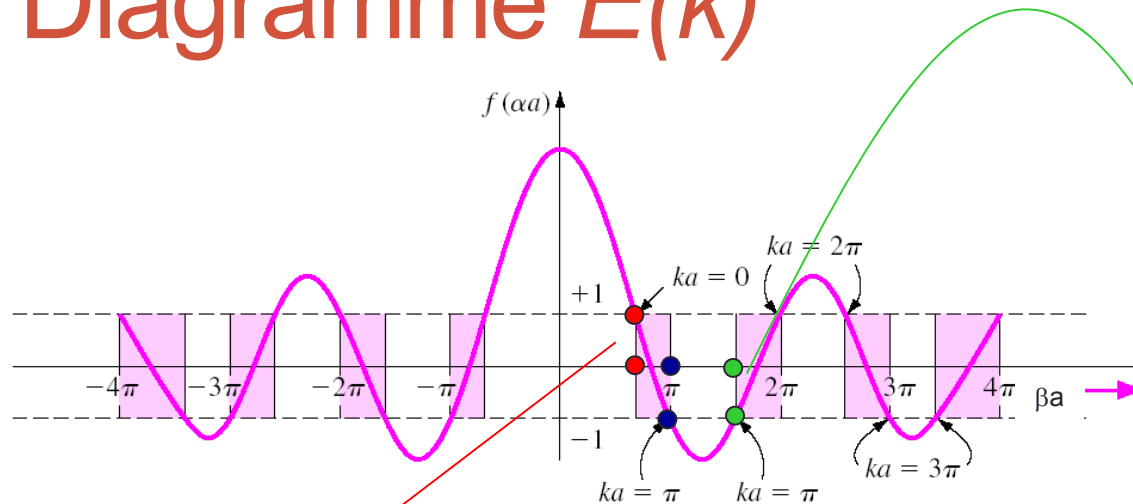


Diagramme $E(k)$

$$\beta = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \Leftrightarrow E = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2m}$$



$$1 = P \frac{\sin \beta a}{\beta a} + \cos \beta a$$

• $ka=0 \Leftrightarrow$

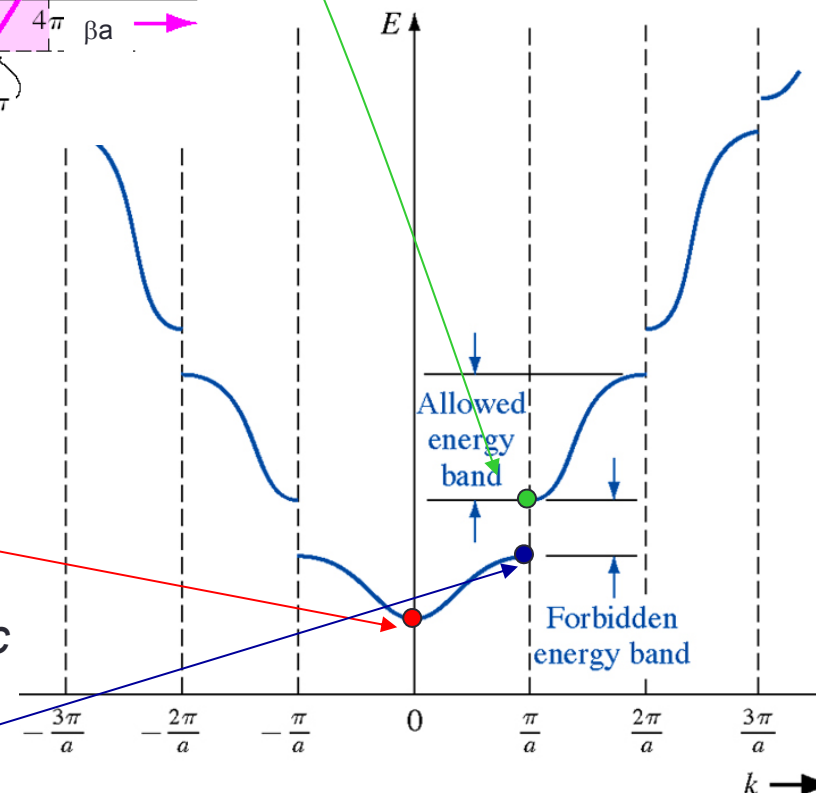
➡ On en déduit une valeur de β donc de l'énergie E_1 .

•

• $ka=\pi \Leftrightarrow \beta a=\pi$

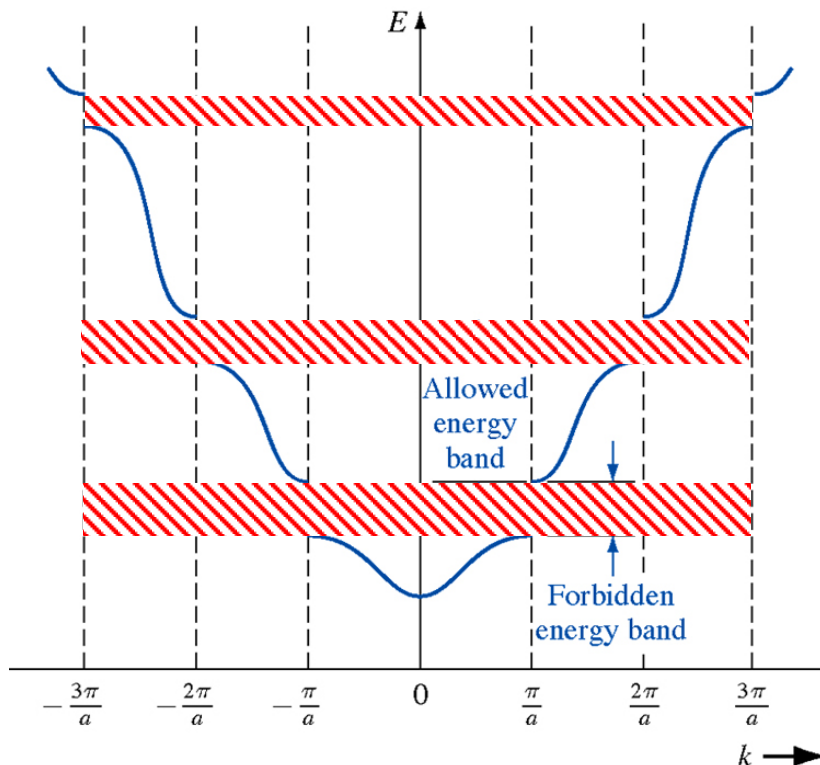
➡ On en déduit une valeur de $\beta=\pi/a$ donc de l'énergie E_2 .

$$\sqrt{\frac{2mE_2}{\hbar^2}} = \frac{\pi}{a}$$



Bandes d'énergie

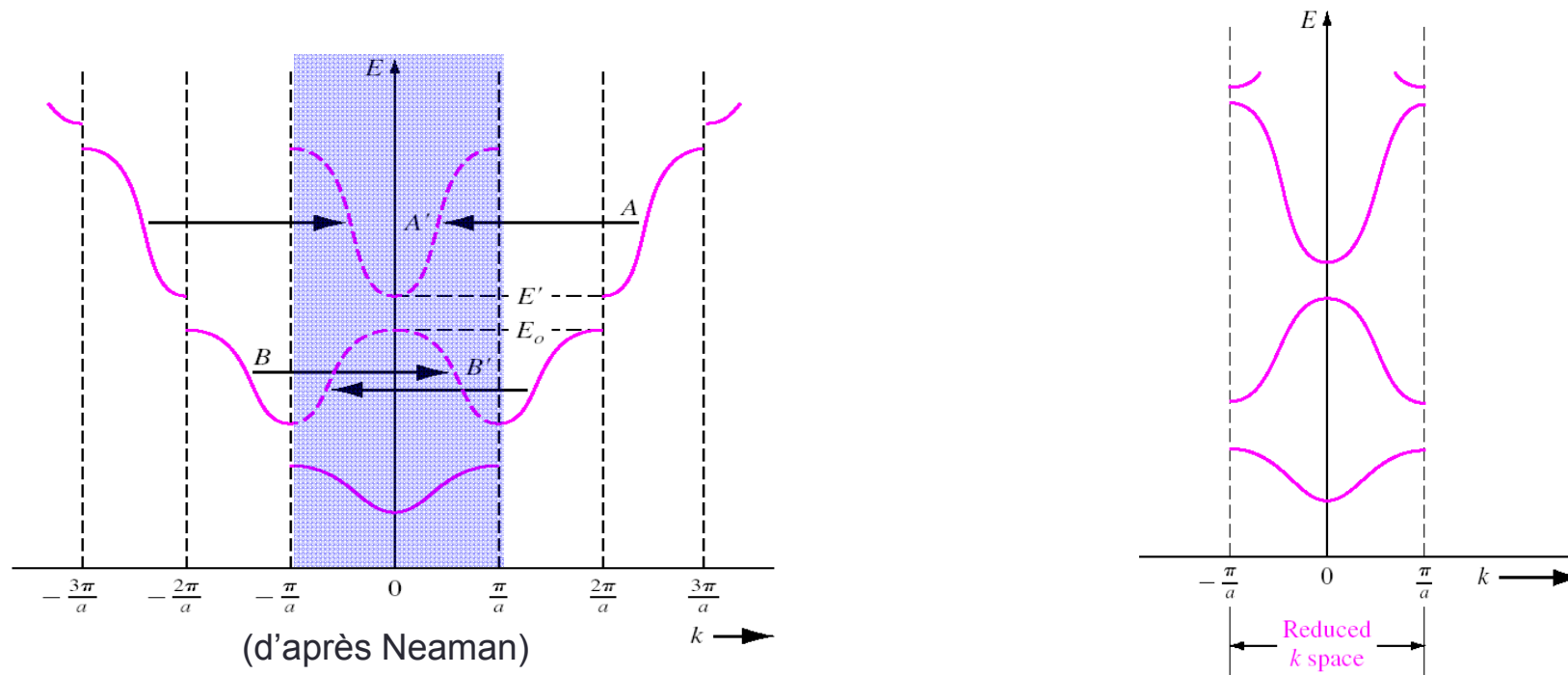
- Le fait que la particule se déplace dans un potentiel périodique induit l'apparition de bandes d'énergie séparées les unes des autres par des bandes d'énergie interdite (▨).



- Les électrons se « placent » sur les bandes d'énergies permises
- Il n'est pas nécessaire de tracer le diagramme sur tout le domaine de variation de k :
 - Périodicité en $2n\pi$

$$\cos ka = \cos(ka + 2n\pi) = \cos(ka - 2n\pi)$$

Schéma de zone réduite



Notion de Gap (bande interdite) direct : ils se produisent alternativement en milieu de zone en $k=0$ et en bord de zone en $k=\pm\pi/a$. Chacun de ces gaps est dit direct en k car la discontinuité d'énergie se fait sans changer la valeur de k .

Limites d'énergie permise

- $\cos(ka) = \pm 1 \Leftrightarrow ka = n\pi \Leftrightarrow$
- on pose $P = \beta a \tan(\varphi)$

$$P \frac{\sin \beta a}{\beta a} + \cos \beta a = \pm 1$$



$$\cos(\beta a - \varphi) = \pm \cos \varphi$$

$$\cos(\beta a - \varphi) = + \cos \varphi$$

- $\beta a = 2n\pi$: E_{1n} $= \frac{h^2 n^2}{2ma^2}$
- $\beta a = 2n\pi + 2\varphi$: E_{2n} $= \frac{h^2}{2ma^2} \left(n + \frac{\varphi}{\pi}\right)^2$

$$\cos(\beta a - \varphi) = - \cos \varphi$$

- $\beta a = (2n+1)\pi$: E_{3n} $= \frac{h^2}{2ma^2} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2$
- $\beta a = (2n+1)\pi + 2\varphi$: E_{4n} $= \frac{h^2}{2ma^2} \left(n + \frac{1}{2} + \frac{\varphi}{\pi}\right)^2$

- Limite supérieure
- Limite inférieure

$E(k)$ au voisinage d'un extremum

- Étude de la fonction: $\left. \frac{dE}{dk} \right|_{0, \pm \frac{\pi}{a}} ?$
- On n'a pas de relation directe entre E et k!

$$\frac{dE}{dk} = \frac{dE}{d\beta} \frac{d\beta}{dk} \quad ??? \quad \text{mais} \quad P \frac{\sin \beta a}{\beta a} + \cos \beta a = \cos ka$$

OK!

$$\frac{d[\cos ka]}{d\beta} = \frac{d[\cos ka]}{dk} \frac{dk}{d\beta} = \frac{d\left[P \frac{\sin \beta a}{\beta a} + \cos \beta a\right]}{d\beta}$$



On montre (voir TD!) qu'en centre de zone et en bord de zone,

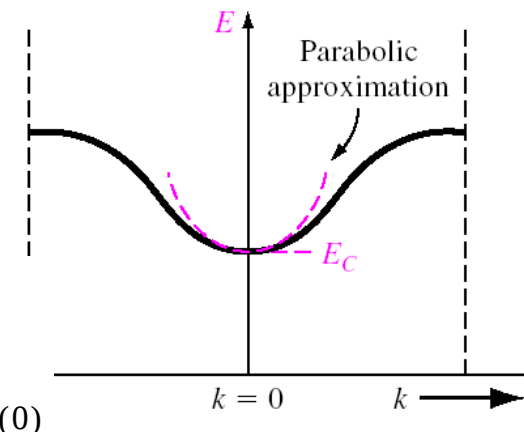
$$\left. \frac{dE}{dk} \right|_{0, \pm \frac{\pi}{a}} = 0$$

Masse effective de densité d'états

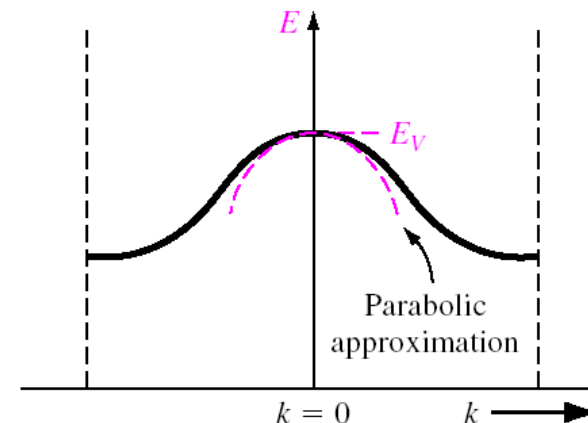
- Au voisinage d'un extremum: (DL à l'ordre 2)

$$E_k = E(0) + \underbrace{\frac{dE}{dk}\bigg|_{k=0}}_{=0} (k-0) + \frac{1}{2!} \frac{d^2E}{dk^2}\bigg|_{k=0} (k-0)^2$$

$$E_k = E_{(0)} + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dk^2}\bigg|_{k=0} k^2 = E_{(0)} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \text{ avec } \frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2}\bigg|_{(0)}$$



Dans un certain interval autour des extrema de bandes, on a le droit de confondre la vraie courbe par une parabole: c'est l'approximation de la masse effective



Masse effective de densité d'états

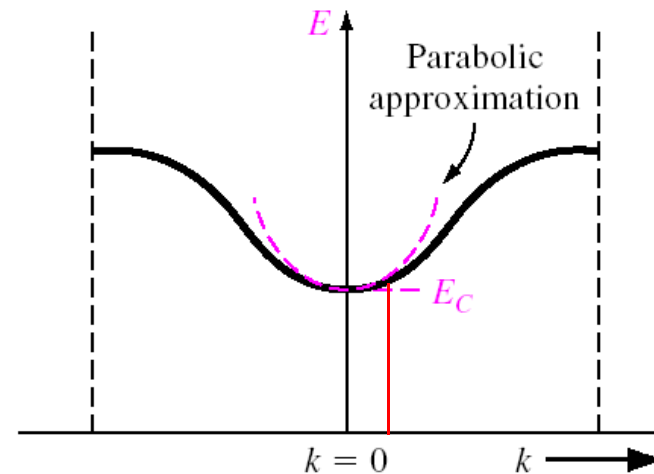
- La masse effective est un paramètre qui relie les résultats de la mécanique quantique aux équations de la mécanique classique (Newton).
- Le fait que la particule se déplace dans un potentiel périodique modifie son inertie $\Leftrightarrow$ masse effective:

$$\frac{dv_g}{dt} = \gamma = \frac{F}{m^*} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)_{k_0}$$

Signe de la masse effective

- Bas de bande:

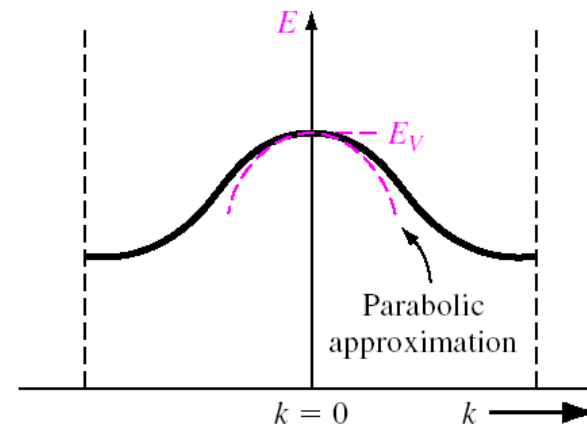
$$E_k = E_{(0)} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_1^*}$$



1° Règle: la masse efficace en bas de bande est un coefficient positif

- Sommet de bande:

$$E_k = E_{Max} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_2^*}$$



2° Règle: la masse efficace en sommet de bande est un coefficient négatif

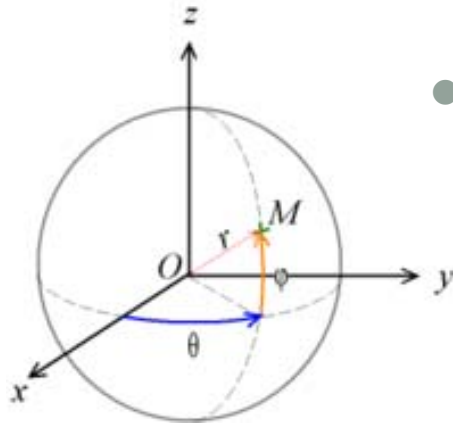
Densité d'états (approx. m^*)

- le courant $\Leftrightarrow$ déplacement de charges
- Nécessité de dénombrer le nombre de charge dans les bandes (conduction ou valence)
- Ce nombre est fonction du nombre d'états énergétiques ou états quantiques disponibles
- Attention: le principe d'exclusion de Pauli

Densité d'états (approx. m^*)

- Avant de poursuivre:
 - Introduction de la notion de spin de l'électron:

$$\varphi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$



- En plus des trois nombres quantiques (principal, azimutal et magnétique), l'électron possède une propriété supplémentaire qui se traduit par un moment angulaire intrinsèque quantifié ($\pm \frac{1}{2}$) auquel on attribue un quatrième nb quantique de spin, s , indépendant des 3 autres.
- Principe d'exclusion de Pauli (dans les solides):
on ne peut trouver deux électrons dans le solide ayant le même état d'énergie (mêmes nombres quantiques).

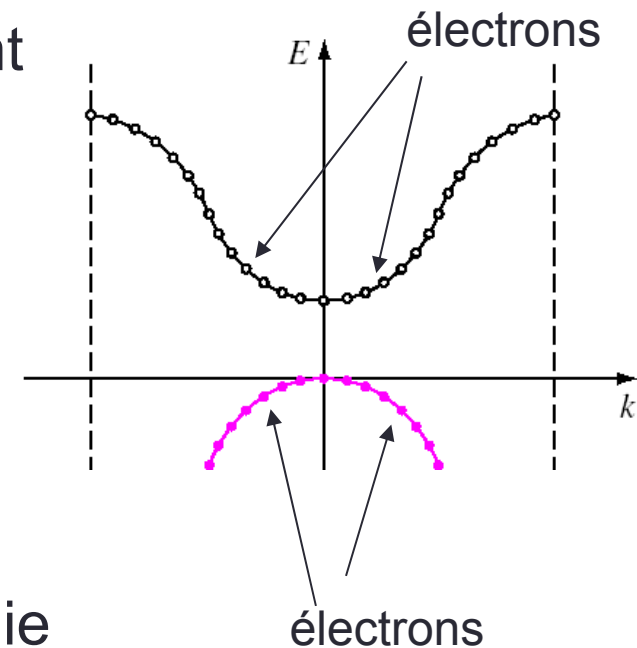
Densité d'états (approx. m^*)

- Cristal unidimensionnel de longueur L :
- Les états permis pour les électrons sont discrets séparés de $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$
- Autour du minimum ici, on approxime $E(k)$ par:

$$E = E_{\min} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

- La densité d'états est le nombre de modes (états, places) par unité d'énergie et de longueur ($L=1!$):

$$g_{1D}(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{\sqrt{2m^*}}{\pi\hbar} (E - E_{\min})^{-1/2} \quad J^{-1}m^{-1}$$



Densité d'états (approx. m^*)

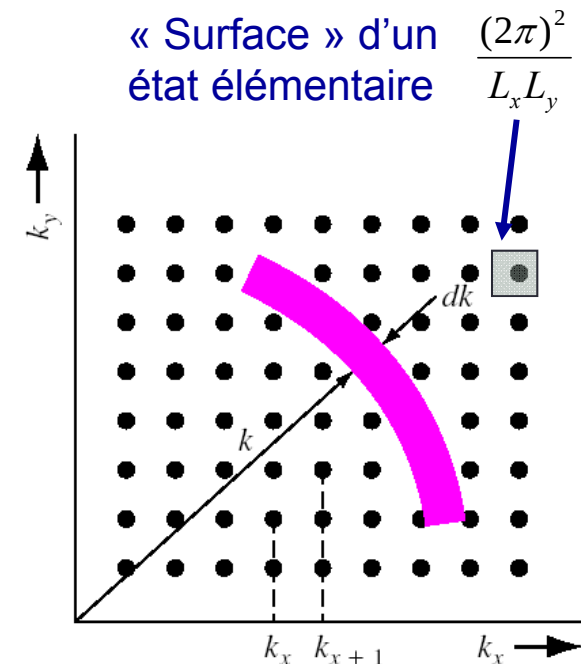
- Cristal 2D de longueur L_x et L_y :
- Les états permis pour les électrons sont toujours quantifiés.
- L'énergie en bord de bande est toujours approximée par:

$$E_{\vec{k}} = E_{\min} + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2) = E_{\min} + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*}$$

- La densité est alors donnée par:

$$g_{2D}(E) = \frac{dN}{dE} = L_x L_y \frac{m^*}{\pi \hbar^2} J^{-1} \quad \text{ou} \quad \frac{m^*}{\pi \hbar^2} J^{-1} m^{-2}$$

Indépendant de l'énergie !



Densité d'états (approx. m^*)

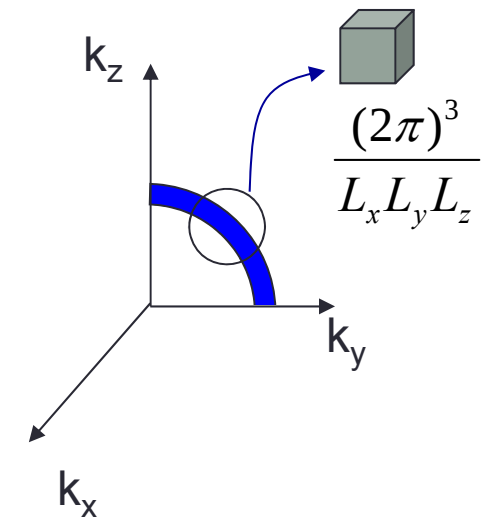
- Cristal 3D de longueur L_x L_y et L_z :
- Les états permis pour les électrons sont toujours quantifiés.
- L'énergie en bord de bande est toujours approximée par:

$$E_{\vec{k}} = E_{\min} + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = E_{\min} + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*}$$

- La densité est alors donnée ($L_x L_y L_z = 1$ ie par unité de volume):

$$g_{3D}(E) = \frac{dN}{dE} = 4\pi \left(\frac{2m^*}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_{\min})^{1/2} J^{-1} m^{-3}$$

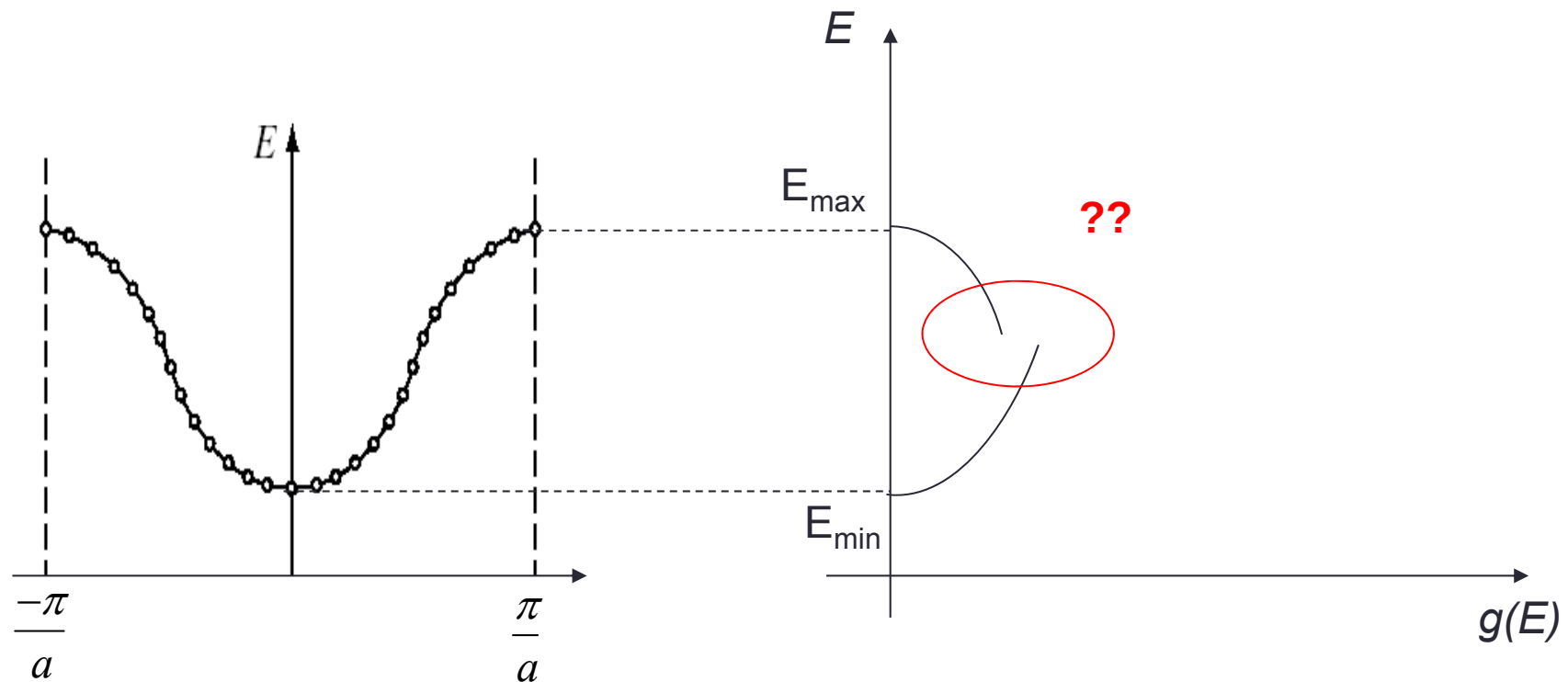
$$\text{_____} = \text{_____} (E_{\max} - E)^{1/2}$$



← bas de bande

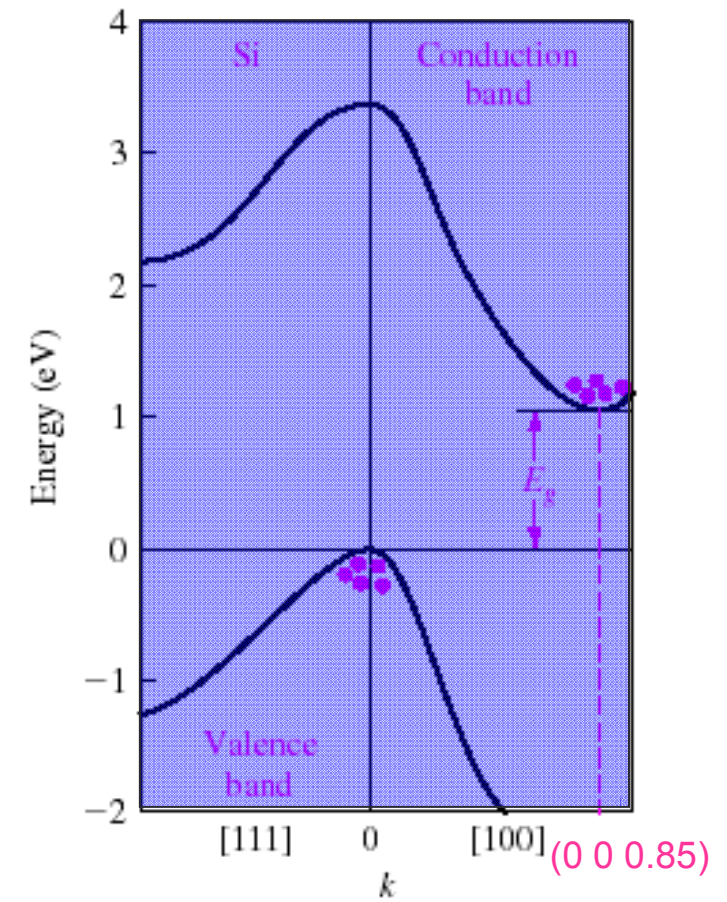
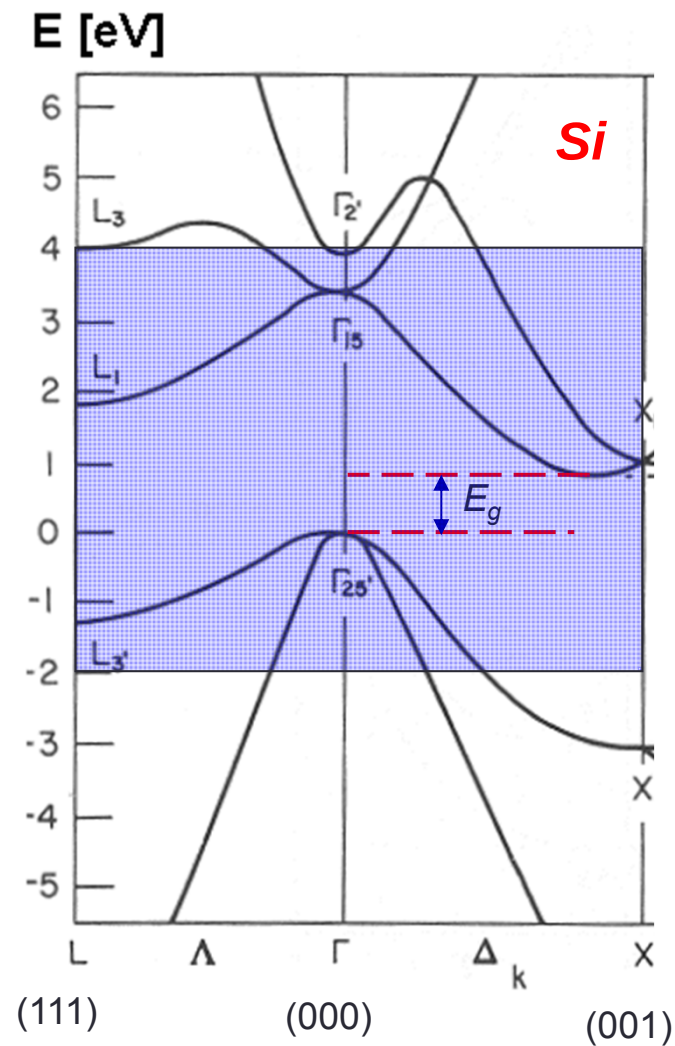
← sommet de bande

Densité d'états 3D

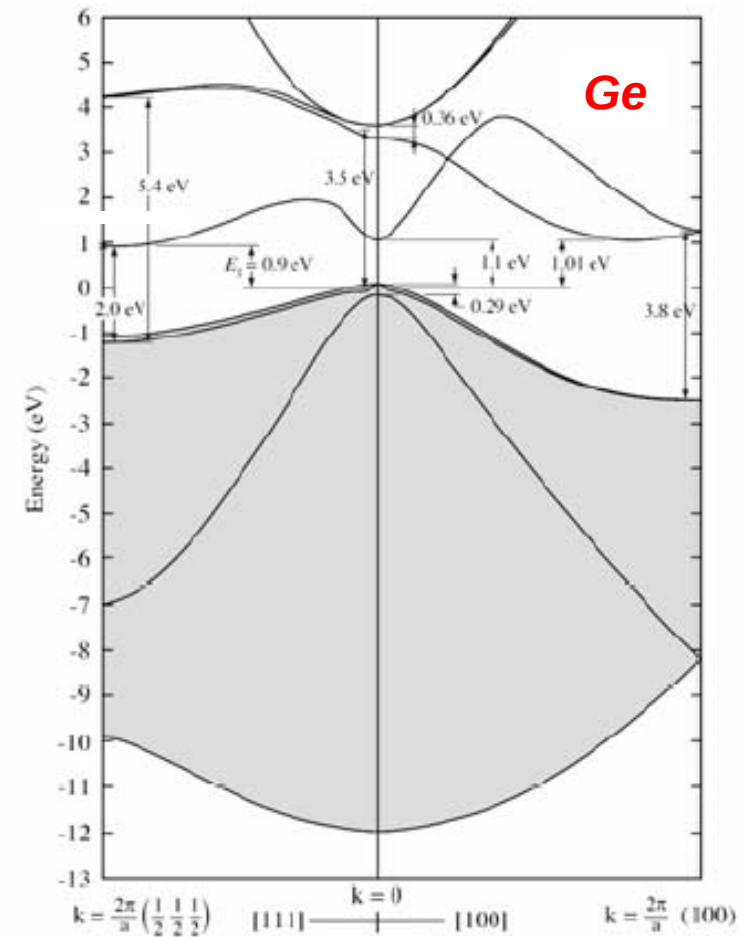
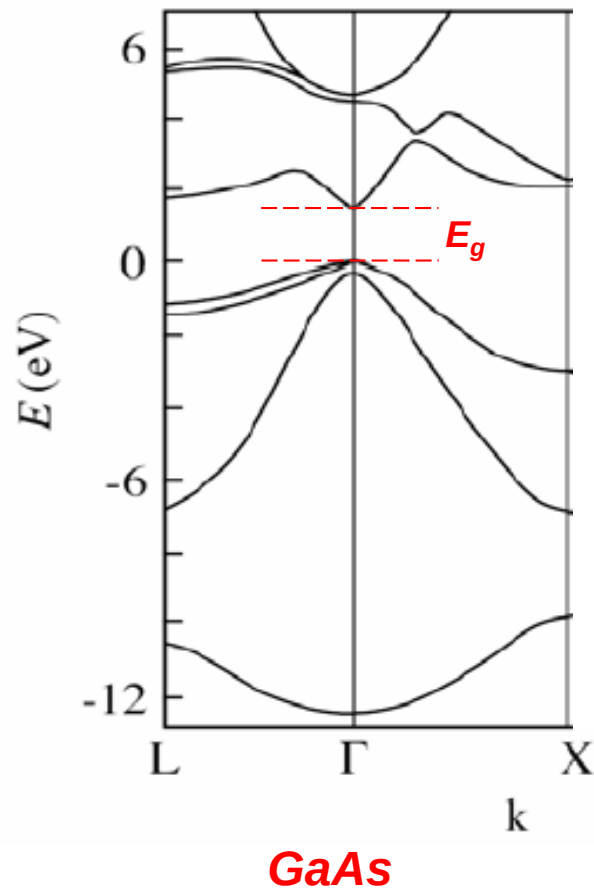


*Les masses effectives ne sont pas les mêmes et
l'approximation de la m^* n'est valable qu'en bord de bande !*

Structure de bande réelle!



Structure de bande réelle!



synthèse

- Cristal $\Leftrightarrow$ potentiel périodique
 - Apparition de structure en bande d'énergie
 - Notion de bande interdite



*Cela suffit-il à expliquer la différence entre métal et isolant (ou semiconducteur) ?
Suite au prochain chapitre*

CHAPITRE 7

Courant dans les solides :
cas particulier des semiconducteurs

Courant de conduction dans le « cristal » de Bloch - Brillouin

- Vecteur densité de courant:
 - C'est quoi la densité de courant: c'est un déplacement de charges électriques par unité de temps et de surface

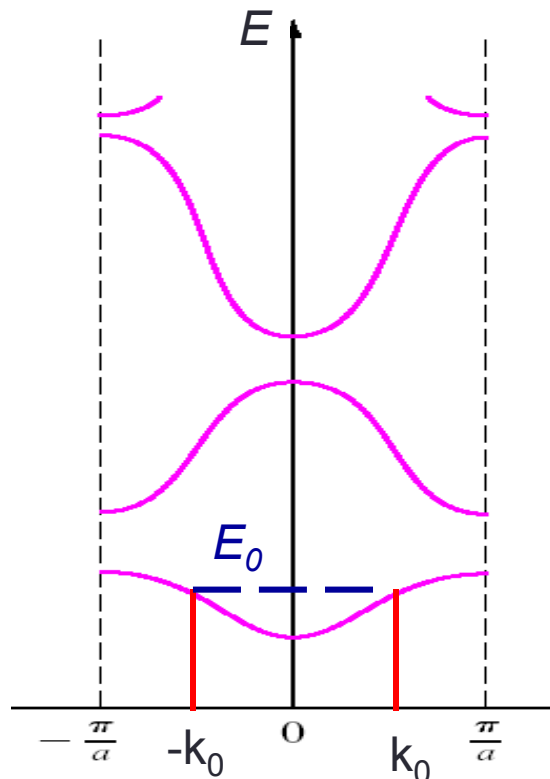
$$\vec{j} = -q \sum_i n_i \vec{v}_i = -q \sum_i \vec{v}_i$$

- À 1 dim:
avec n_i le nombre (densité volumique) d'électrons de vitesse $\vec{v}_i$

$$\bar{j} = -q \sum_i \bar{v}_i$$

Courant de conduction dans le « cristal » de Bloch - Brillouin

- Contribution des diverses bandes au courant électrique
 - Bande pleine



- Sur chacune des valeurs permises de k_0 on peut former un paquet d'ondes
- La bande est dite pleine si toutes les valeurs de k_0 sont utilisées (niveau d'énergie occupé).
- $E(k)$ est paire en k $\Leftrightarrow E(-k_0) = E(+k_0) \Leftrightarrow$ la probabilité de trouver un électron en k_0 ou en $-k_0$ est identique (démontré chapitre suivant)
- Vitesse de la particule $v_g = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k_0}$ impaire en $k \Leftrightarrow v_g(k) = -v_g(-k)$

$$\bar{j} = -q \sum_i \bar{v}_i = 0 \quad (\text{la bande est pleine})$$

Courant de conduction dans le « cristal » de Bloch - Brillouin

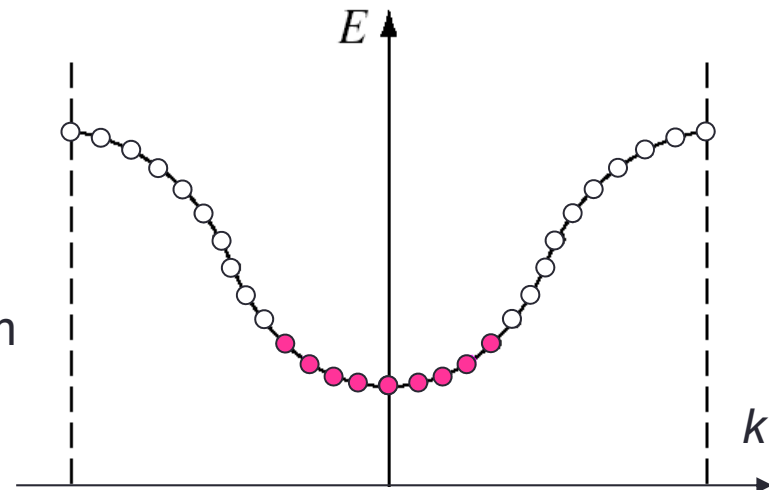
- Règle 1: la contribution au courant électrique d'une bande pleine est toujours égale à zéro.
- Règle 2: la contribution au courant électrique d'une bande vide est égale à zéro.
- Corollaire: le courant électrique est dû aux bandes incomplètement remplies

Contribution à J d'une bande incomplètement remplie

- Cristal parfait, $\mathcal{E}_{e/ec} = 0$ et T uniforme.
 - On est à l'équilibre thermodynamique
 - Les probabilités d'occupation des états d'énergie k et $-k$ sont identiques

$$\bar{j} = -q \sum_i \bar{v}_i = 0 \quad [v_g(k) = -v_g(-k)]$$

- Résultat non surprenant: pas de champ conduction!



Contribution à J d'une bande incomplètement remplie

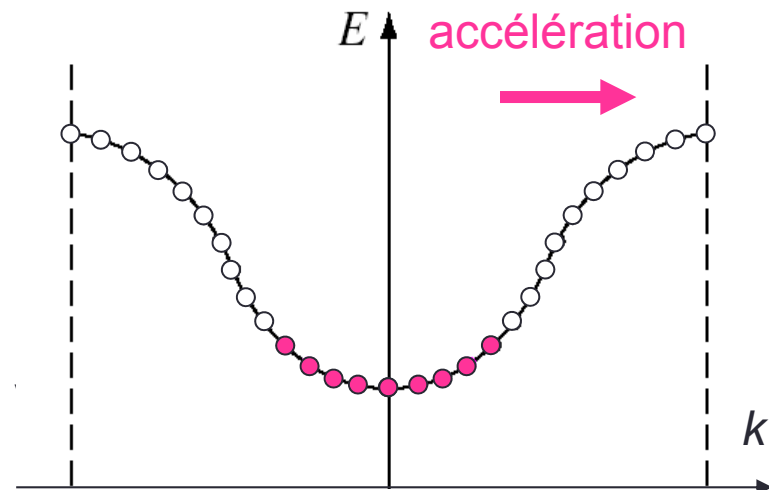
- Cristal parfait, $\mathcal{E}_{elec} \neq 0$ et T uniforme.
 - À $t=0$, on applique $\mathcal{E}_{elec}$
 - Un paquet d'onde qui « avait » auparavant k_0 subit une accélération

- À $t>0$,
$$\hbar \frac{dk_0}{dt} = -q \overline{\mathcal{E}_{elec}}$$

$$k'_0(t) = k_0 - q \frac{\overline{\mathcal{E}}}{\hbar} t$$

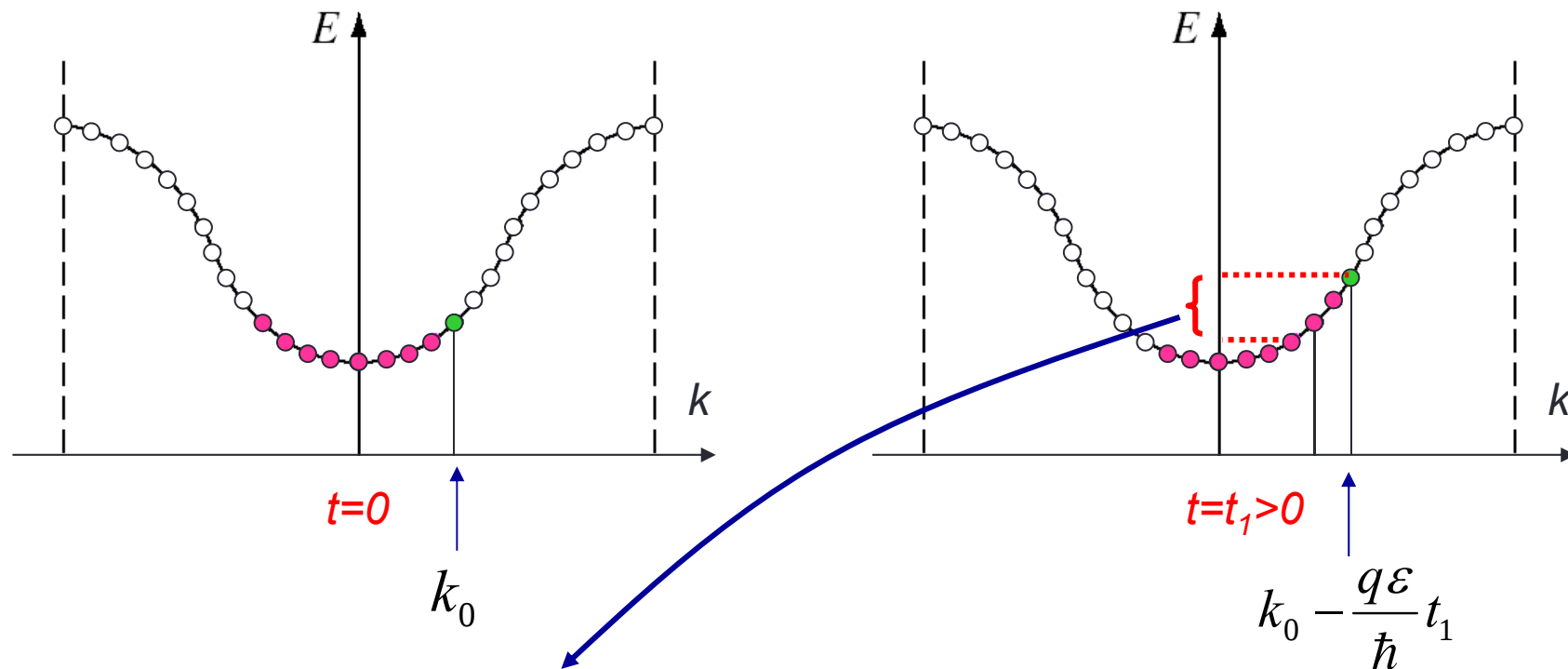
- Tous les électrons subissent la même

$$\Delta \overline{k_0} = -q \times \frac{\overline{\mathcal{E}}}{\hbar} \times t \quad \forall \overline{k_0}$$



Contribution à J d'une bande incomplètement remplie

- Cristal parfait, $\mathcal{E}_{e/ec} \neq 0$ et T uniforme.

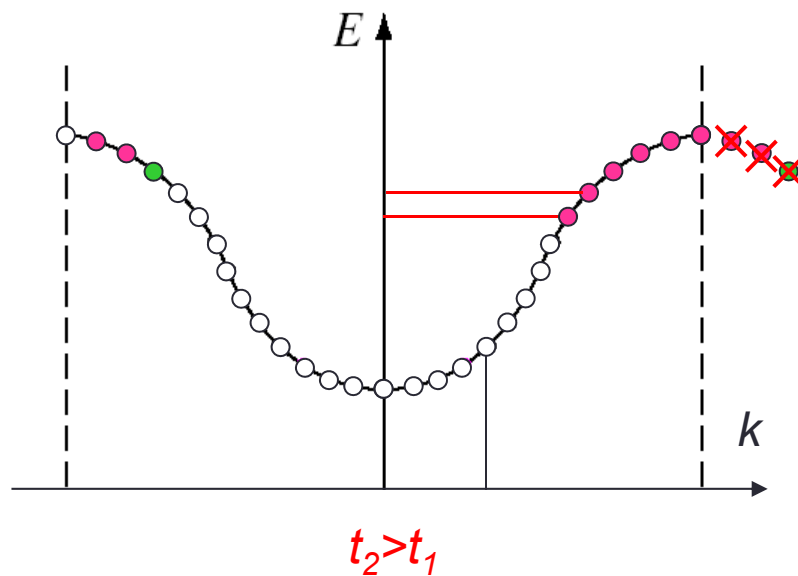


Toutes les vitesses ne sont plus compensées !

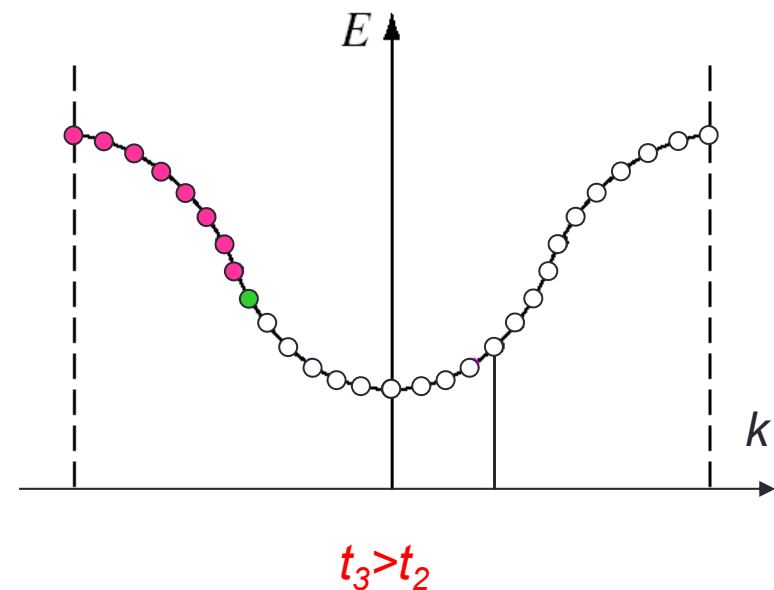
$$\Rightarrow J(t_1) \neq 0 > 0$$

Contribution à J d'une bande incomplètement remplie

- Cristal parfait, $\mathcal{E}_{e/ec} \neq 0$ et T uniforme.



$$J(t_2) \neq 0 > 0$$



$$J(t_3) \neq 0 < 0 \quad !!!$$

Bizarre ! Champ électrique constant et courant qui change alternativement de signe en fonction du temps !!

Contribution à J d'une bande incomplètement remplie

- Dans le cristal de Bloch-Brillouin, on prévoit que l'application d'un champ électrique continu $\mathcal{E}_{\text{elec}}$ doit engendrer un courant électrique alternatif.
- La période de ce courant serait:

$$\hbar \frac{dk}{dt} = -q\mathcal{E} \quad \Rightarrow \quad \hbar \frac{2\pi}{a} \frac{1}{T} = -q\mathcal{E} \quad \Rightarrow$$

$$T = \frac{\hbar 2\pi / a}{q\mathcal{E}}$$

- Ce résultat n'est pas en cohérence avec les résultats expérimentaux !!!!
- Le cristal n'est pas aussi parfait que cela!!

Le cristal réel de Bloch-Brillouin

- Cristal réel, $\varepsilon_{elec} \neq 0$ et T uniforme.
 - Le cristal présente un certain nombre d'imperfections
- ⇔ grandes catégories:
 - Impuretés chimiques
 - Défauts ponctuels intrinsèques:
 - Lacunes
 - Interstitiels
 - Anti-sites
 - Défauts étendus
 - Macles
 - Dislocations
 - Clusters (groupe d'impuretés)
 - Vibration de la chaîne atomique autour de l'équilibre (phonons)

Le cristal réel de Bloch-Brillouin

- Cristal réel: conséquence sur les porteurs de charge:
 - Le potentiel de B-B n'est plus exactement périodique:
 - B-B $v_1(x)=v_1(x+a)$
 - Réel $v(x)=v_1(x) + \Delta v(x)$  **Aléatoire!**
 - L'électron dans ce potentiel $\Leftrightarrow$ soumis à une force (-grad de $v(x)$)

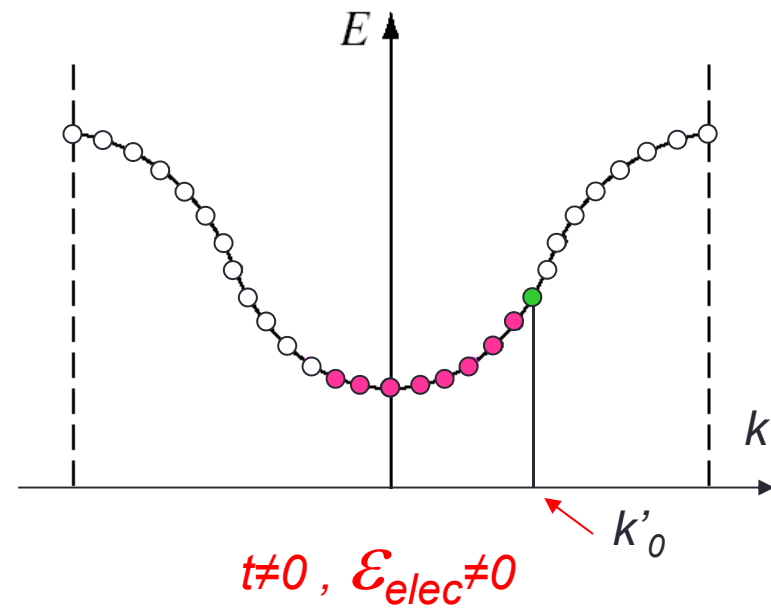
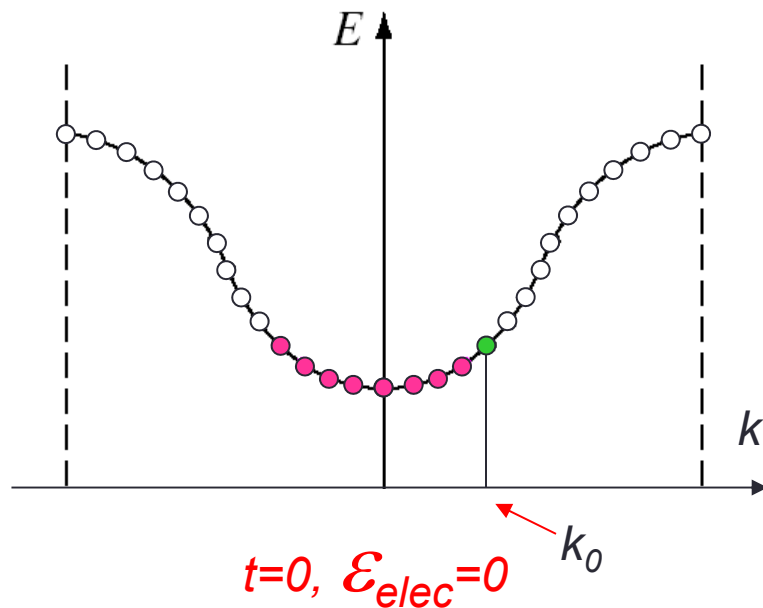
$$\hbar \frac{dk_0}{dt} = -q\varepsilon - \text{grad}(\Delta V(x)) = -q\varepsilon + \text{Force aléatoire}$$

- Cette force imprime des impulsions aléatoires (= à des forces lors des chocs avec les « impuretés »)
- En moyenne, tout les τ (temps moyen entre deux chocs), l'électron change de direction et surtout perd son énergie cinétique $\Leftrightarrow$ il acquiert donc en moyenne un « excédent » de vecteur d'onde:

$$k_0' = k_0 - q \frac{\varepsilon}{\hbar} \tau \quad \forall t$$

Le cristal réel de Bloch-Brillouin

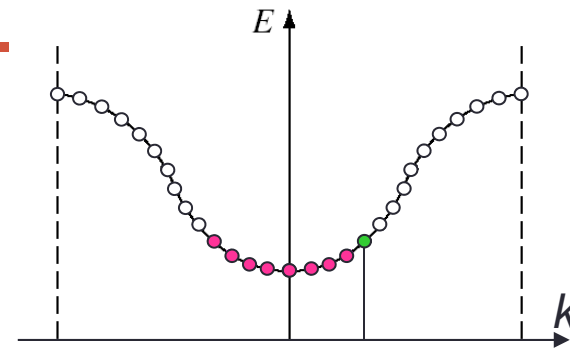
- Cristal réel, $\mathcal{E}_{elec} \neq 0$ et T uniforme.



$$k'_0 = k_0 - q \frac{\varepsilon}{\hbar} \tau \quad \underline{\forall t}$$

Le cristal réel de Bloch-

- Bande presque vide:
 - Énergie et vitesse de groupe:



• $\mathcal{E}=0$:

$$E_{k_0} = E_c + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_1^*} \quad v_g = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{dE}{dk} \right)_{k_0} = \frac{\hbar}{m_1^*} k_0 \quad k'_0 = k_0 - q \frac{\mathcal{E}}{\hbar}$$

$$\bar{j} = -q \sum_i \overline{v_{g_i}} = -q \frac{\hbar}{m_1^*} \sum_i k_i = 0$$

• $\mathcal{E} \neq 0$:

$$\bar{j} = -q \sum_i \overline{v_{g_i}} = -q \frac{\hbar}{m_1^*} \sum_i k'_i = -q \frac{\hbar}{m_1^*} \sum_i k_i + q^2 \frac{\hbar}{m_1^*} \frac{\mathcal{E}_{elec} \tau}{\hbar} n$$

$$\bar{j} = q \mu_n n \mathcal{E}_{elec} \quad \text{avec } \mu_n = q \frac{\tau}{m_1^*} > 0$$

$$\bar{j} = \sigma_n \mathcal{E}_{elec}$$

↑
Mobilité (cm²/Vs)

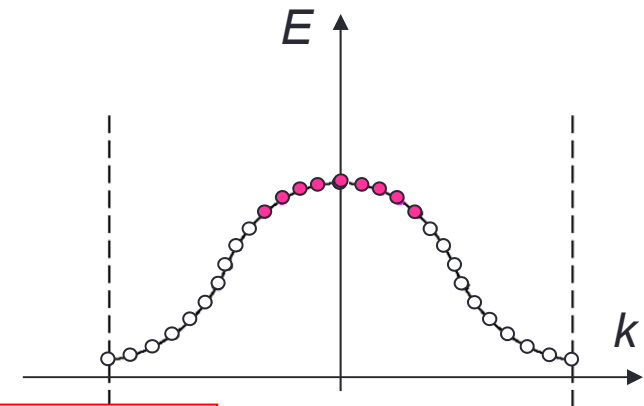
C'est la loi d'Ohm

Le cristal réel de Bloch-Brillouin

- Bande presque pleine:

- Astuce: pour calculer la contribution au courant d'une bande presque pleine, on « ajoute » les électrons manquant puis on les « enlève », ce qui va nous permettre d'introduire la notion de trous.

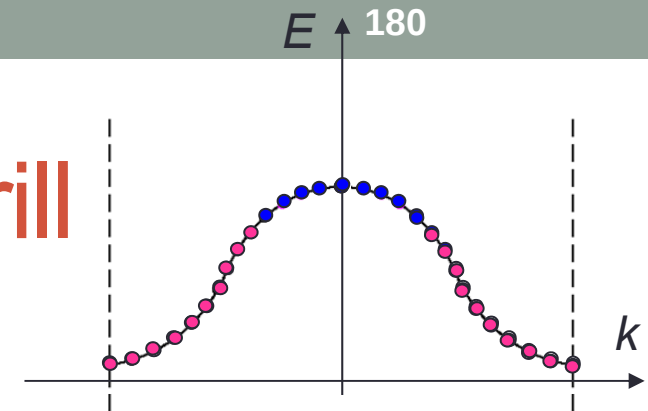
- N : nb de places (~nb d'atomes)
- N-p: nb d'électrons dans la bande
- p: nb de places vides (de « trous »)



$$\begin{aligned} \bar{j} &= -q \sum_{i=1}^{N-p} v_{g_i} = -q \sum_{i=1}^N v_{g_i} - (-q \sum_{i=1}^p v_{g_i}) \\ &= \underbrace{0}_{\text{bande pleine}} + q \sum_{i=1}^p v_{g_i} \end{aligned}$$

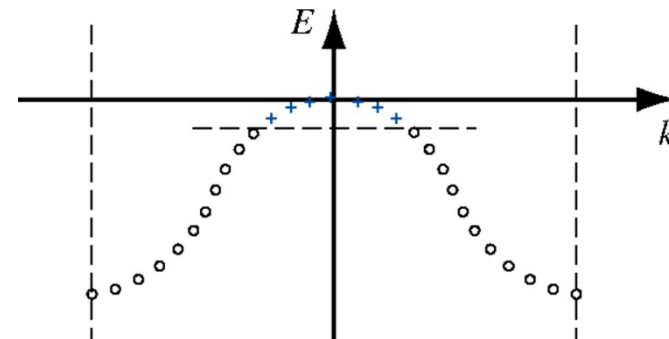
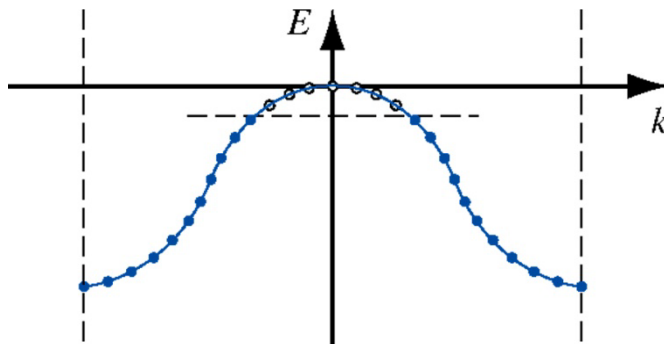
Charge positive!

Le cristal réel de Bloch-Brill



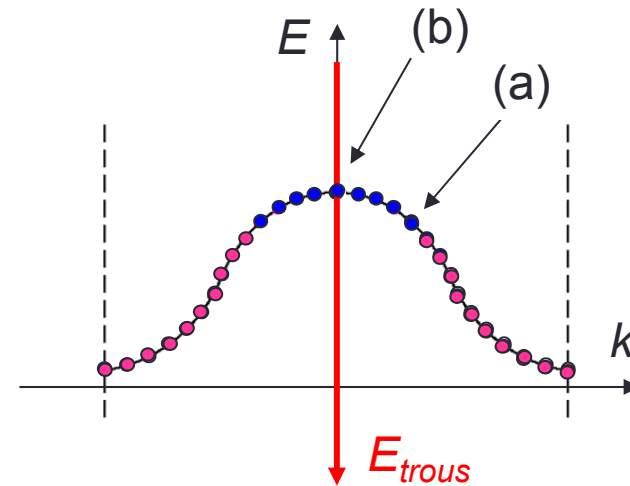
- Bande presque pleine:

- Règle: la contribution au courant d'une bande presque pleine est obtenue en supposant que les états vides sont effectivement occupés par des porteurs de charges positives $+q$: des trous. Il suffit de sommer sur le nombre total de trous
- Trous: paquet d'ondes de charges positives



Notion de trous

- Expression de J :
- Nota: pour « arracher » 1 e⁻ en (a) il faut plus d'énergie qu'en (b) ⇔ un trou en (a) est plus énergétique qu'en (b).

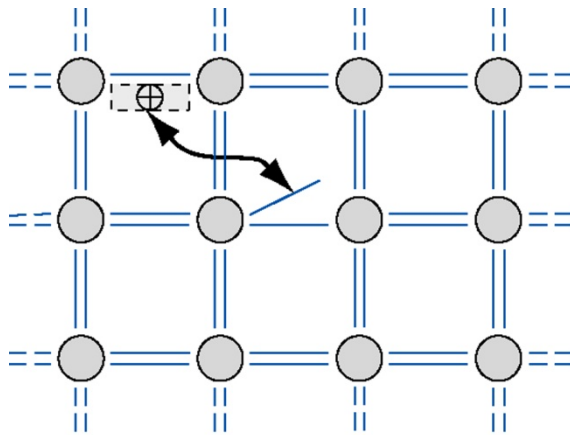


- $E(e^-) = -E(h^+) \Leftrightarrow E_{trous} = -E_V + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \Rightarrow v_g^{trous} = \frac{\hbar k_0}{m^*}$
- $\mathcal{E}_{elec} = 0 \Leftrightarrow J = q \left[\frac{\hbar}{m^*} \sum \overline{k_0} \right] = 0$
- $\mathcal{E}_{elec} \neq 0 \Leftrightarrow J = q \left[\frac{\hbar}{m_2^*} \sum_{i=1}^p \left(\overline{k_0} + q \frac{\mathcal{E}_{elec} \tau}{\hbar} \right) \right] = \frac{q^2 \hbar}{m_2^*} \frac{\mathcal{E}_{elec}}{\hbar} \tau \times p$

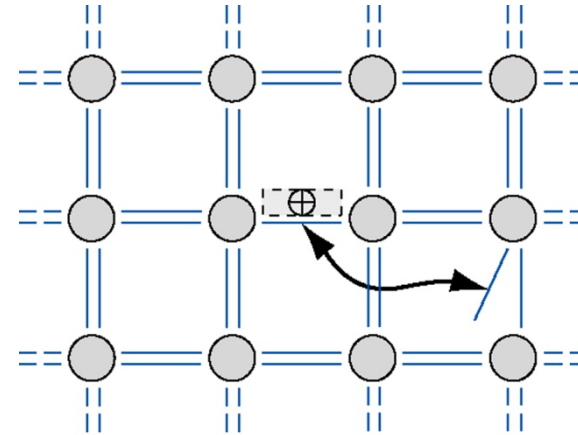


$$J = q \times p \times \mu_p \times \mathcal{E}_{elec} \quad \text{avec} \quad \mu_p = \frac{q \tau}{m_2^*}$$

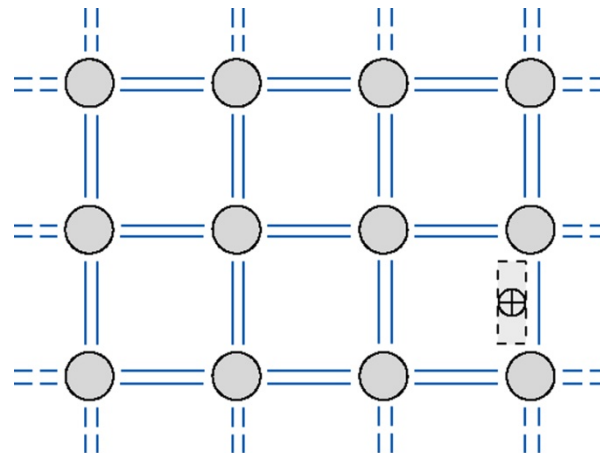
Notion de trous: conduction



(a)



(b)



(c)

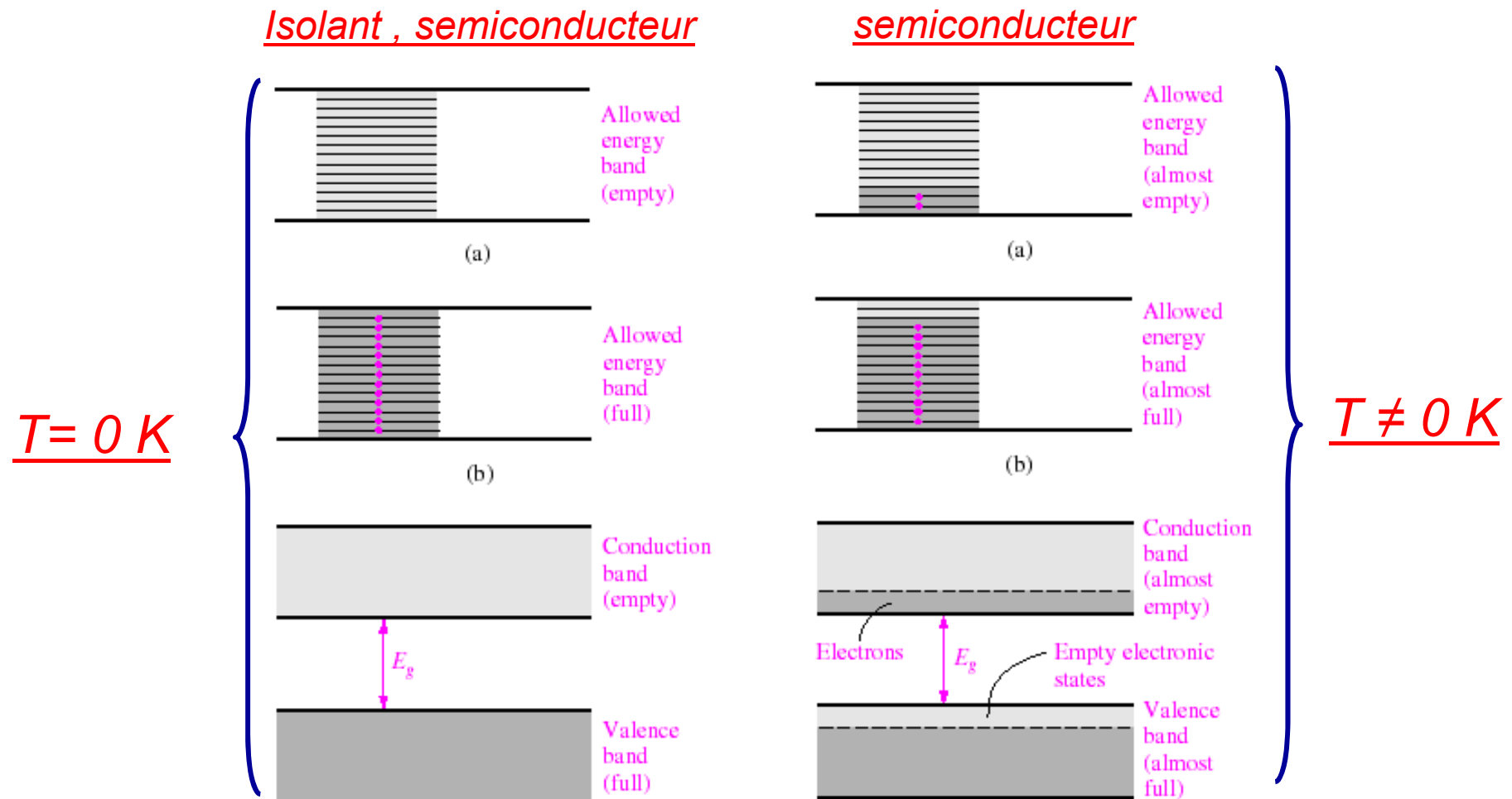
Conduction par électrons et trous

- Cas fréquent dans les semiconducteurs:
 - En pratique, dans les semiconducteurs, il existe une bande presque vide que l'on appelle bande de conduction (BC) au dessus d'une bande presque pleine que l'on appelle bande de valence (BV). Elles sont séparées par une bande interdite (« bandgap ou gap »).

$$\overline{J} = \underbrace{qn\mu_n}_{BC}\varepsilon + \underbrace{qp\mu_p}_{BV}\varepsilon = \sigma\varepsilon$$

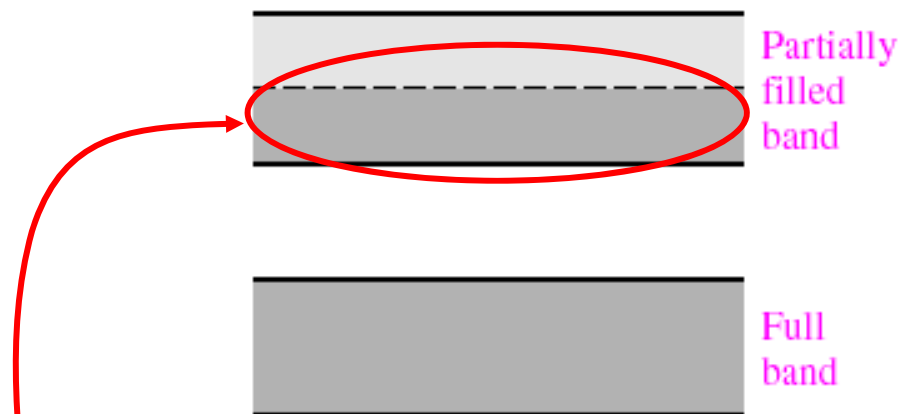
Semiconducteur ou isolant ?

- Comment les différencie on?



Métal ?

- $T=0K$ ou $T \neq 0K$



Il existe déjà à $0K$ et a fortiori à $T > 0K$ une bande partiellement remplie d'électrons, donc qui conduit : c'est un métal.

Résumé:

- Métal:
 - Très faible résistivité
 - Conduit mieux le courant à basse température
- Isolant:
 - Ne conduit pas le courant même à haute température
 - « gap » supérieur à 3,5 eV (valeur généralement admise)
- Semiconducteur:
 - « gap » inférieur à 3 eV (la tendance est à l'augmentation de ce critère!)
 - Sa conductivité est une fonction non monotone de la température

CHAPITRE 8

Mécanique statistique : la fonction de
Fermi – Dirac et la fonction de
Maxwell – Boltzmann

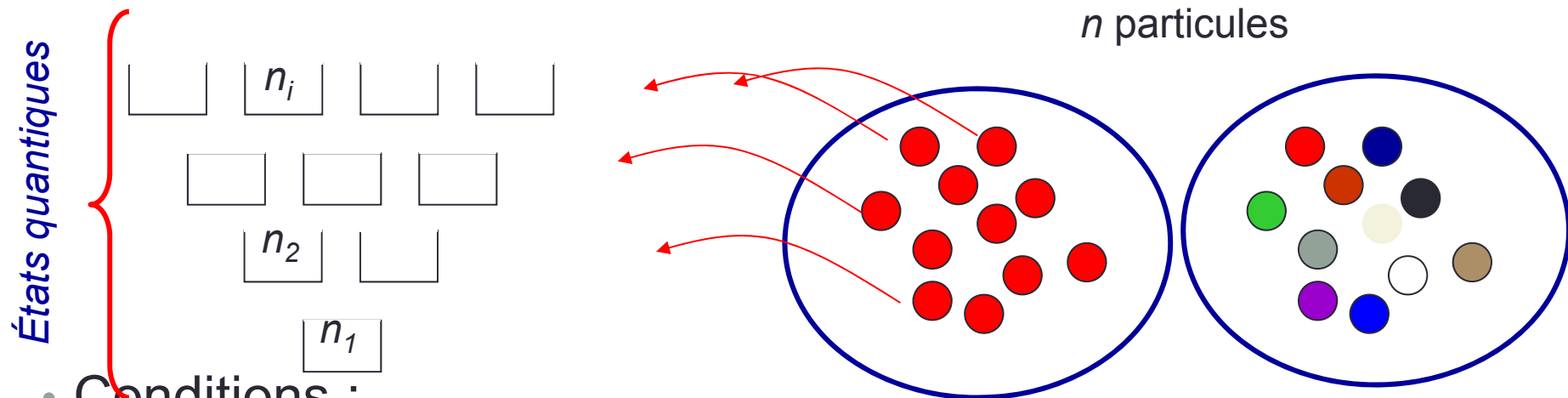
Les différentes statistiques

- Statistique de Maxwell – Boltzmann
 - Particule discernable
 - Molécules de gaz dans une enceinte basse pression
- Statistique de Bose – Einstein
 - Particule indiscernable
 - Plusieurs particules sur un même état quantique
 - Photons, Phonons
- Statistique de Fermi – Dirac
 - Particule indiscernable
 - 1 seule particule sur un même état quantique (principe d'exclusion de Pauli)
 - Électrons dans les solides

Les particules n'interagissent pas entre elles

Les différentes statistiques

- Méthodes de résolution:



- Conditions :

- Nb de particules est constant
- Énergie interne constante
- Discernables ou indiscernables?
- 1 ou plusieurs par état quantique ?

: indiscernables

: discernables

$$\sum_i n_i = n$$

$$\sum_i n_i E_i = E$$

Maxwell – Boltzmann

- Discernables
- Chaque état peut contenir grand nombre de particules
- L'état d'équilibre est celui le plus probable

- Soit un état d'équilibre avec n_1 particules dans c_1 , n_2 dans c_2 , , n_i dans c_i .
- Quelle est la probabilité d'obtenir cette configuration?

$$P = \frac{n!}{n_1!n_2!\dots n_i!\dots} = \frac{n!}{\prod n_i!}$$

- Cette configuration est celle d'équilibre si P ou $\ln(P)$ est maximum $\Leftrightarrow d(\ln P)=0$
- On obtient (voir par ex. Mathieu)

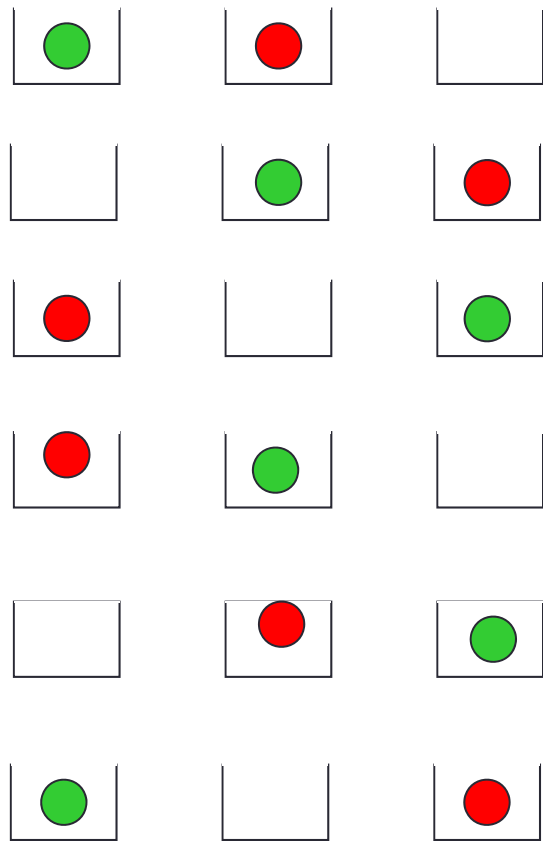
$$f(E_i) = \frac{n_i}{g_i} = e^{-(E_i - E_F)/kT}$$

n_i : nb de particules sur E_i
 g_i : nb de places (états) sur E_i

Différence discernable ou non

(1 « bille » par case $\Leftrightarrow$ Pauli)

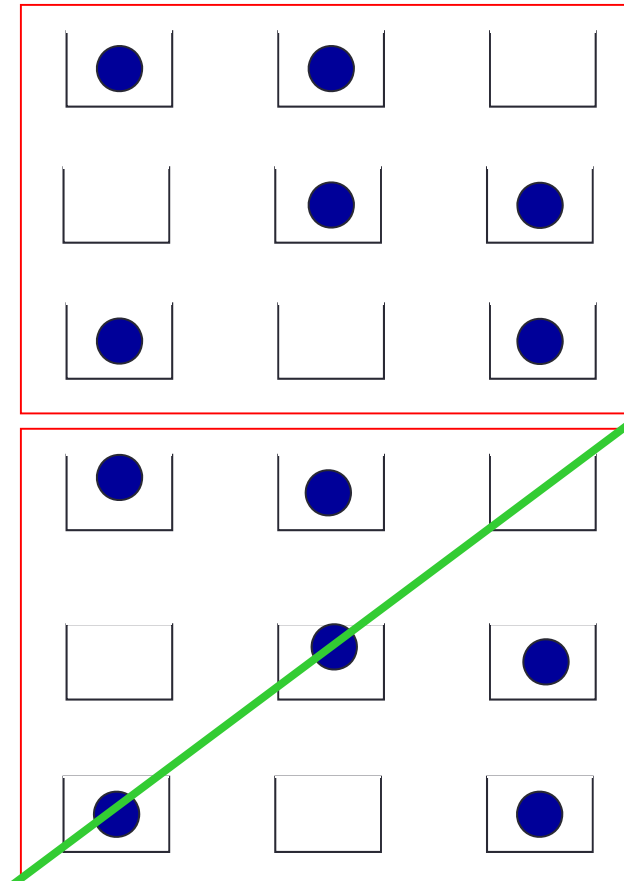
Discernable



$$\frac{g_i!}{(g_i - N_i)!}$$

$$\frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

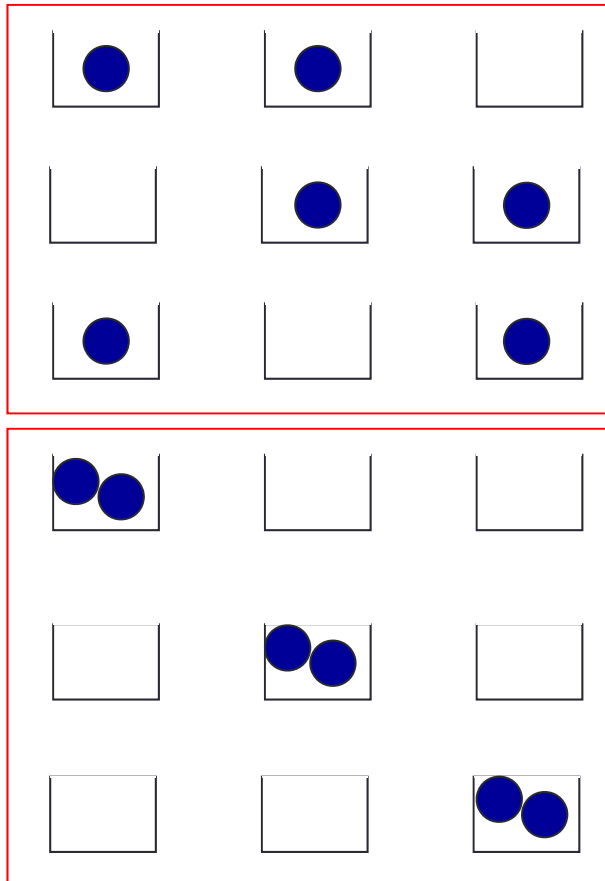
Indiscernable



N_i : nb de particules sur E_i
 g_i : nb de places (états) sur E_i

indiscernables

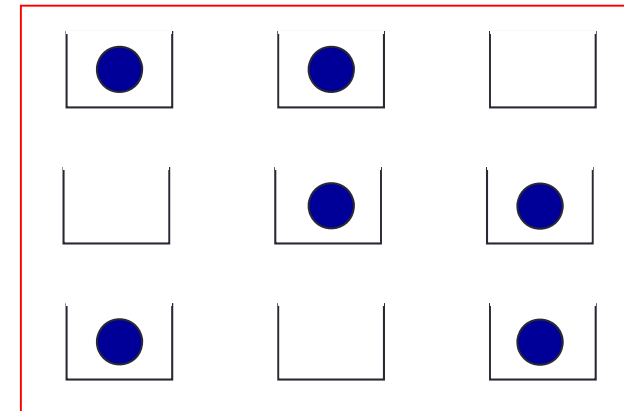
« Bose »



$$\frac{(N_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)! N_i!}$$

$$\frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!}$$

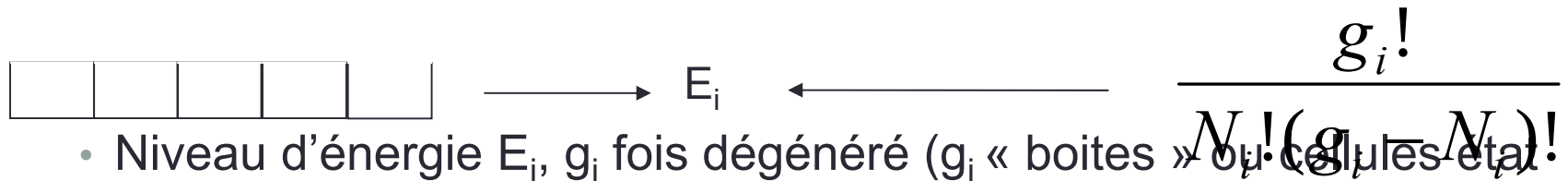
« Pauli »



N_i : nb de particules sur E_i
 g_i : nb de places (états) sur E_i

Statistique de Fermi – Dirac

- Même démarche que précédemment



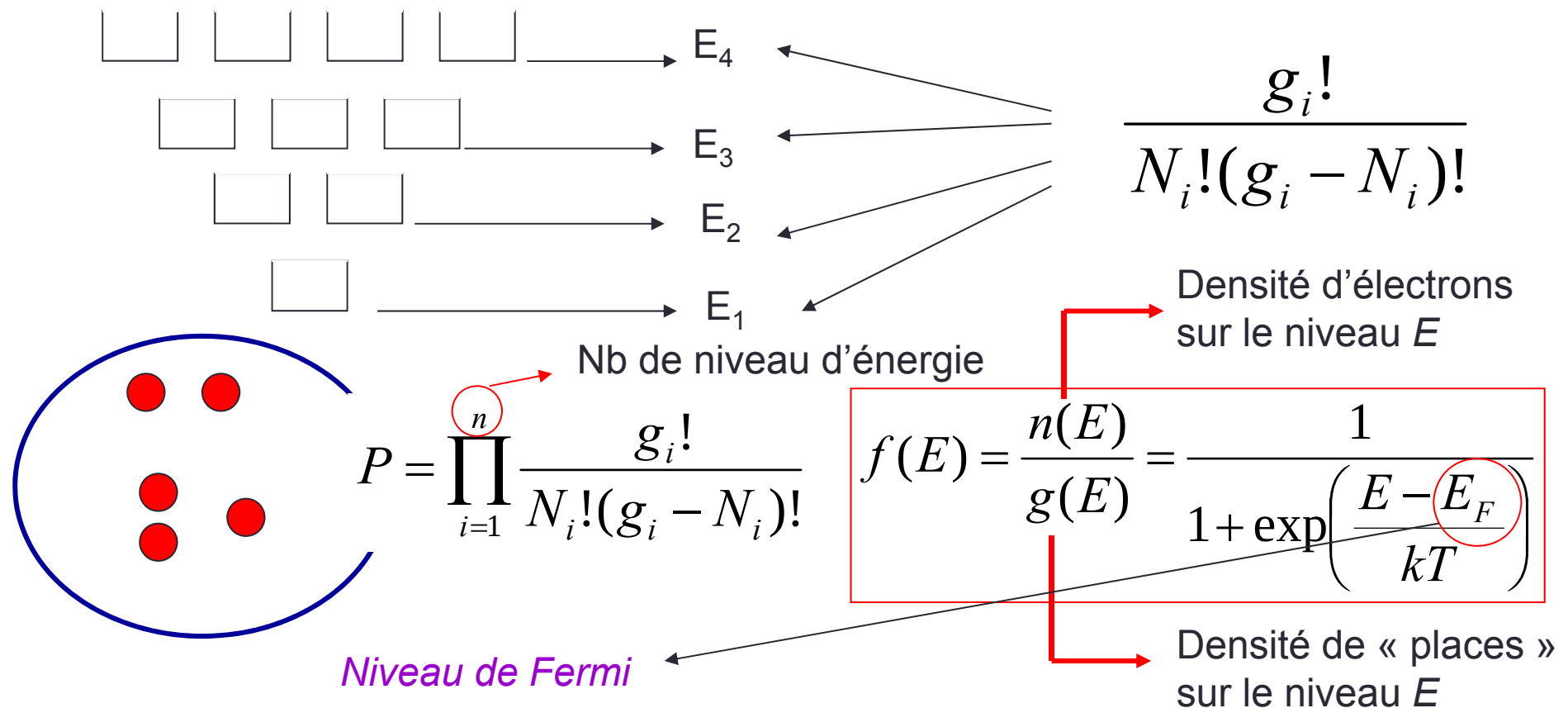
- Niveau d'énergie E_i , g_i fois dégénéré (g_i « boîtes » ou « cellules-états » quantiques de même énergie E_i) et N_i particules à distribuer.
- Si maintenant , on a plusieurs (n) niveau d'énergie, le résultat est le produit de toutes les distributions

Nb de niveau d'énergie

$$P = \prod_{i=1}^n \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

Statistique de Fermi – Dirac

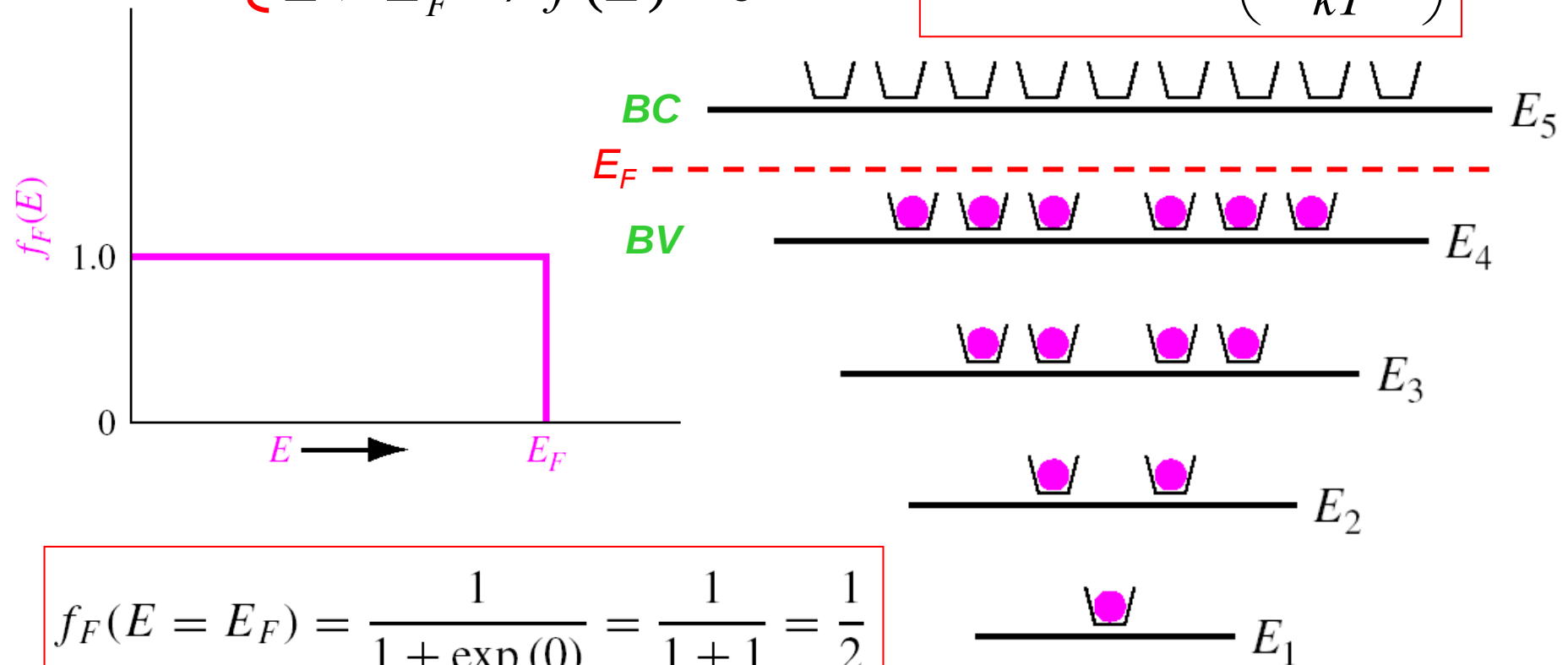
- Même démarche que précédemment



Fonction de Fermi – Dirac

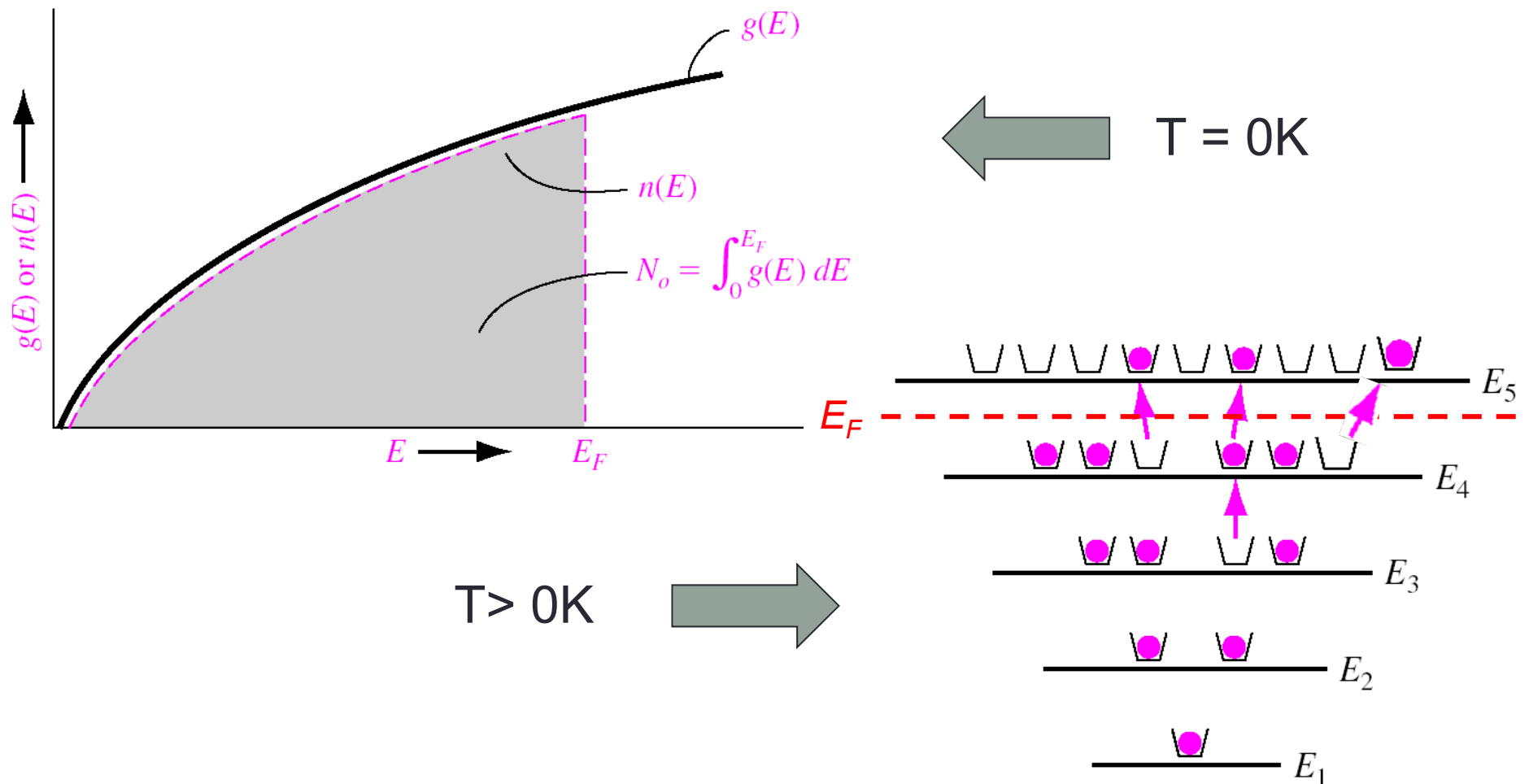
À T= 0K: $\begin{cases} E < E_F \Rightarrow f(E) = 1 \\ E > E_F \Rightarrow f(E) = 0 \end{cases}$

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

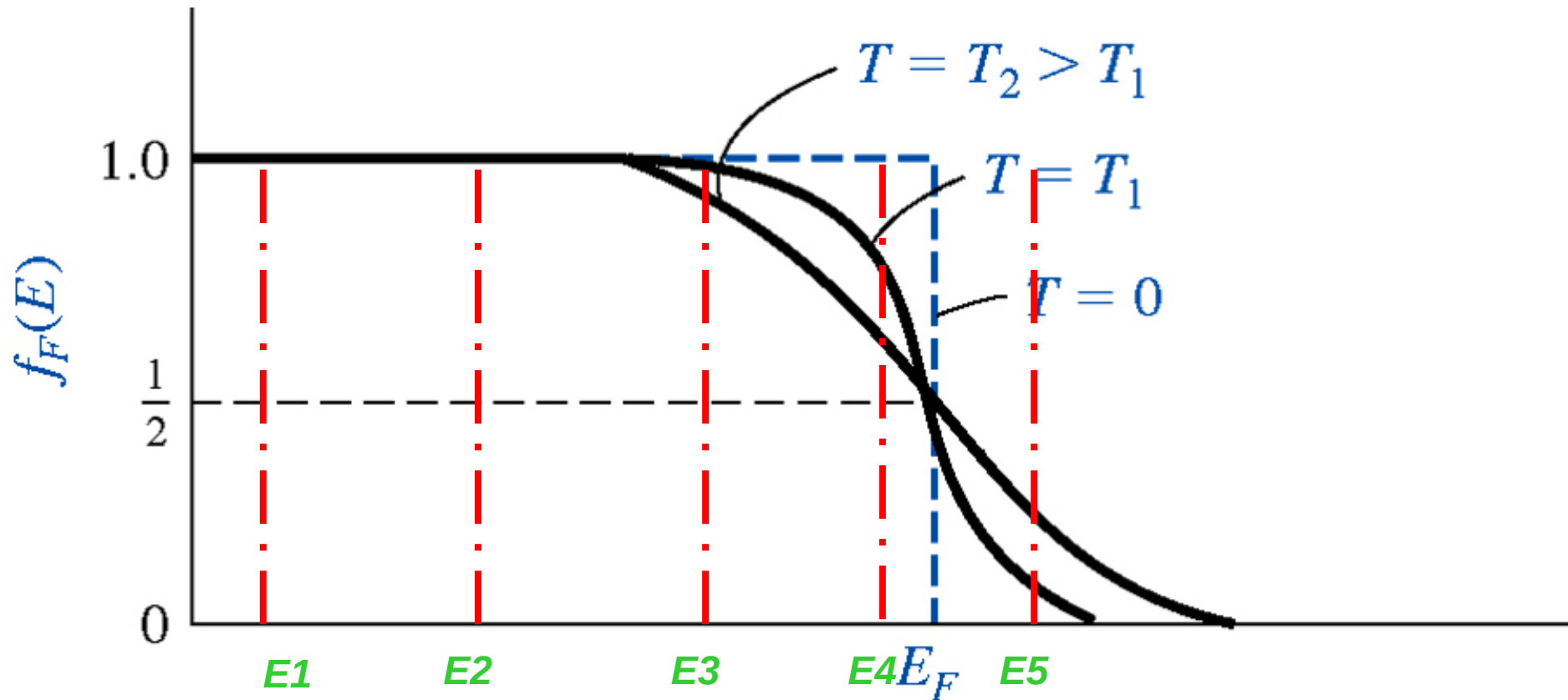


$$f_F(E = E_F) = \frac{1}{1 + \exp(0)} = \frac{1}{1 + 1} = \frac{1}{2}$$

Fonction de Fermi – Dirac



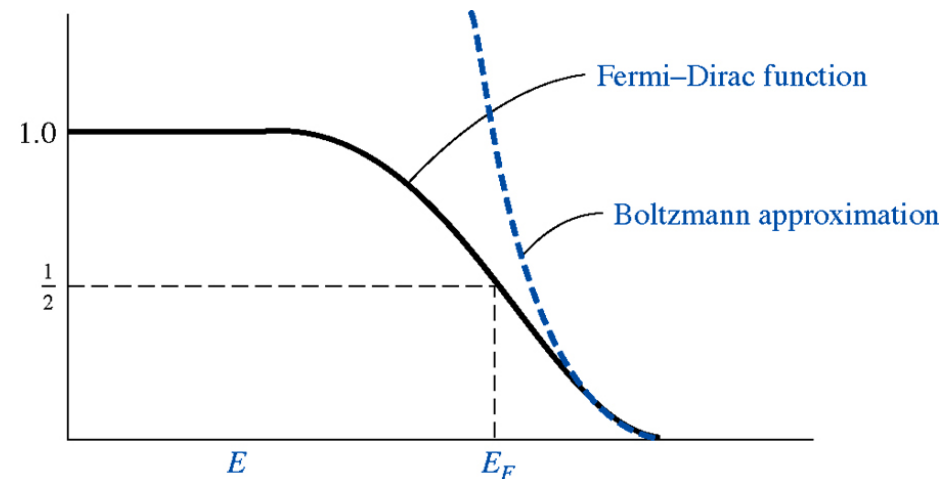
Influence de la température



Ex: $T=300\text{K}$, si $E - E_F = 3kT$, $f(E)$?

Passage FD $\Leftrightarrow$ MB ?

- L'utilisation de FD pour les calculs n'est pas tjs aisée
- Dans quelle mesure MB est suffisant ?
 - Condition:

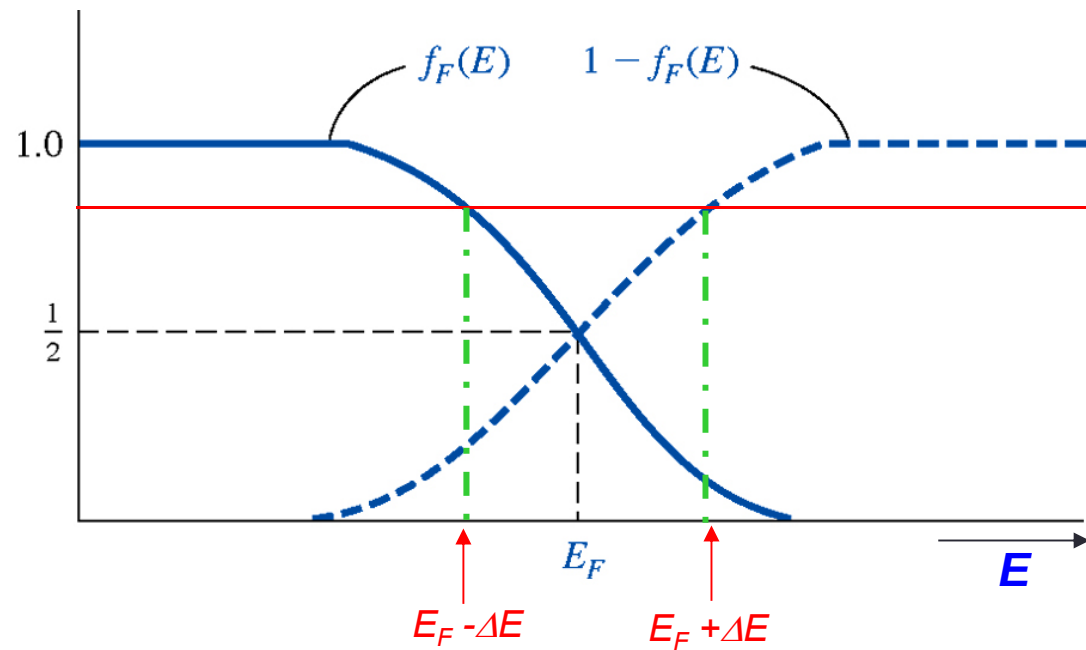


$$E - E_F \gg kT \quad \rightarrow \quad f_F(E) \approx \exp \left[\frac{-(E - E_F)}{kT} \right]$$

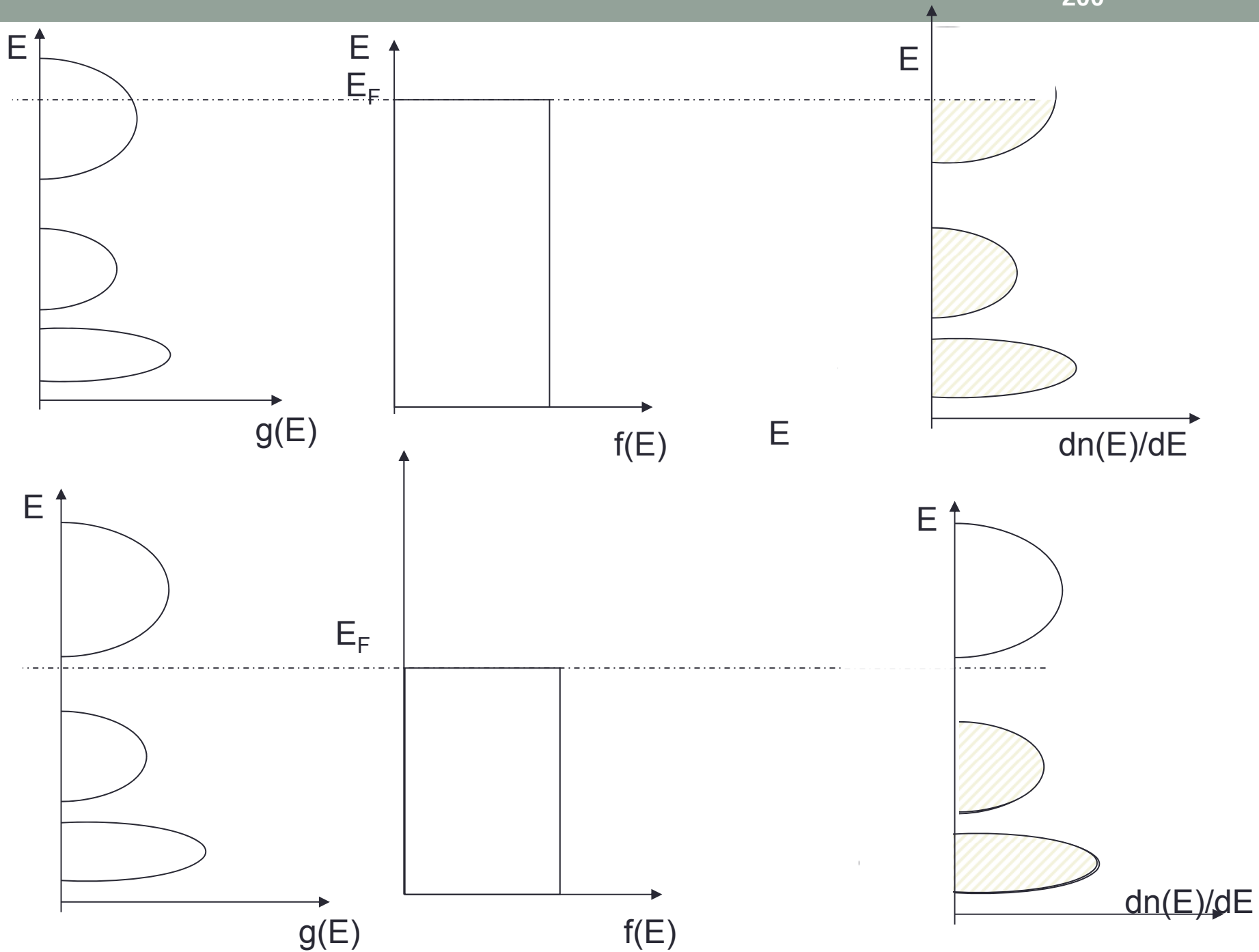
Si $E - E_F > 3 kT$, erreur est de 5%

- Règle: on confondra la statistique de Fermi – Dirac et la statistique de Maxwell – Boltzmann pour tous les niveaux d'énergie tels que $|E - E_F| > 3kT$. À T ambiante, $kT = 25 \text{ meV} \Leftrightarrow |E - E_F| > 75 \text{ meV}$.

Passage FD $\Leftrightarrow$ MB



Pour $E < E_F$, il est facile de montrer que la probabilité de non occupation $1 - f(E)$ est la même à $E_F - \Delta E$ que la probabilité d'occupation $f(E)$ à $E_F + \Delta E$. Le point $f(E) = 0,5$ est le centre de symétrie pour la courbe.



CHAPITRE 10

Le semiconducteur à l'équilibre
thermodynamique

Le semiconducteur à l'équilibre

- C'est quoi l'équilibre?
 - Pas de forces extérieures:
 - Pas de tension appliquée
 - Pas de champ magnétique
 - Pas de gradient de température

Densité de porteurs de charges dans les SC.

- Question: combien y a t il d'électrons dans la BC et de trous dans la BV dans un semiconducteur à une température T?
- Réponse : (voir chap 9!)
 - À une énergie E:

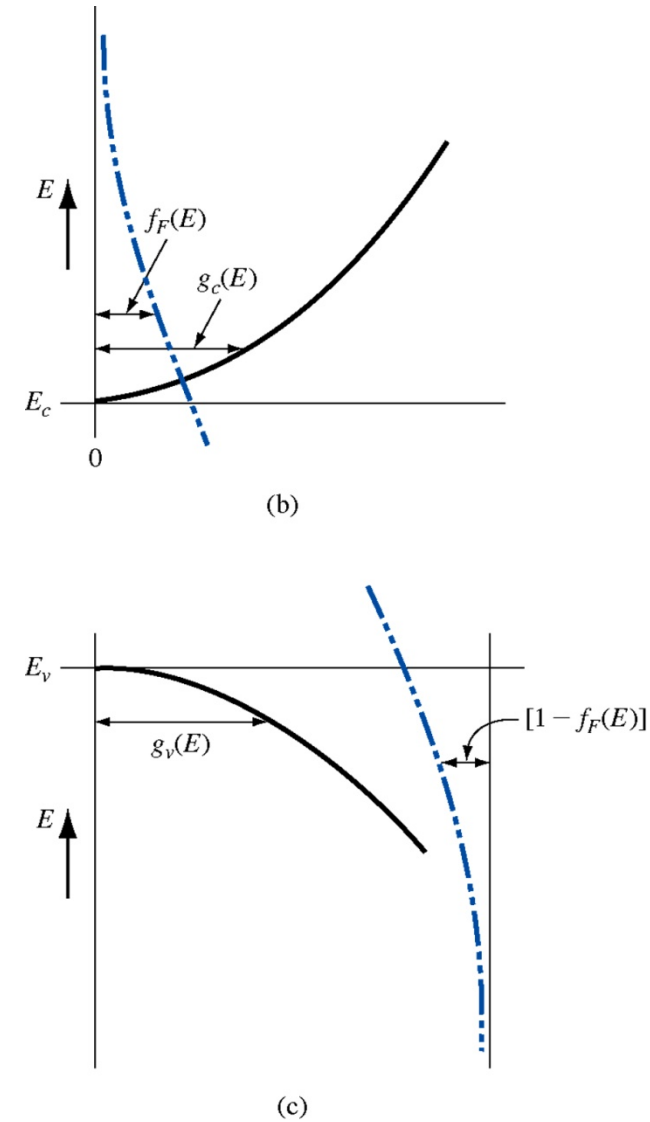
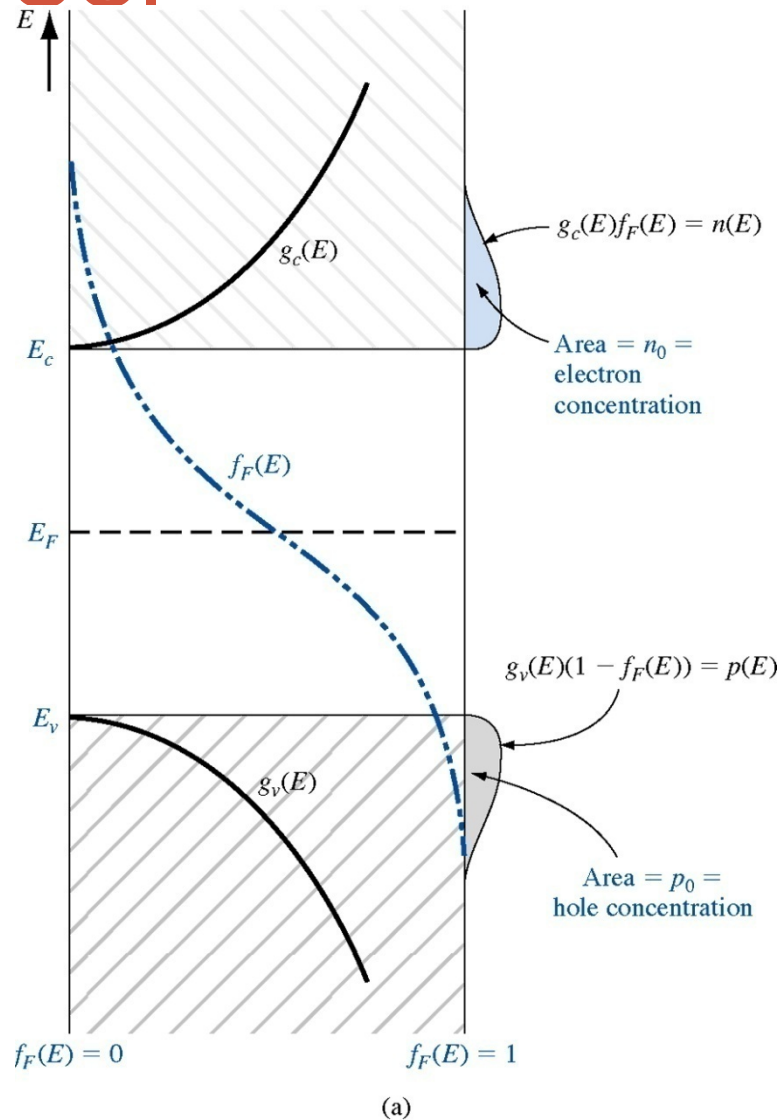
$$n(E) = g_c(E)f(E)$$

$$p(E) = g_v(E)(1-f(E))$$
 - Dans la bande de largeur ΔE

$$n_0 = \int_{E_{c\min}}^{E_{c\max}} g_c(E)f(E)dE$$

$$p_0 = \int_{E_{v\min}}^{E_{v\max}} g_v(E)(1-f(E))dE$$

Densité de porteurs de charges dans les SC.



Calcul de n_0 et p_0

- hypothèse: E_F est à plus de $3kT$ sous la BC et à plus de $3kT$ au dessus de BV $\Leftrightarrow$ on peut utiliser l'approximation de MB.
- *Expression de n_0 :*

$$n_0 = \int_{E_{c\min}}^{E_{c\max}} g_c(E) f(E) dE = \int_{E_{c\min}}^{+\infty} \frac{4\pi(2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_C} \times e^{-\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} dE$$

$$n_0 = N_C \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \text{ avec } N_C = 2\left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

Calcul de n_0 et p_0

$$n_0 = N_C \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \quad \text{avec} \quad N_C = 2\left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$p_0 = N_V \exp\left[\frac{-(E_F - E_v)}{kT}\right] \quad \text{avec} \quad N_V = 2\left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

N_c et N_v sont les **densité d'états effectives** ($\sim$ le nombre de places) dans la bande de conduction et la bande de valence respectivement. L'ordre de grandeur est $N_c \sim N_v \sim 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

La loi d'action de masse

- Règle pratique: le produit du nombre d'électrons dans la BC par le nombre de trous dans la BV est donné par:

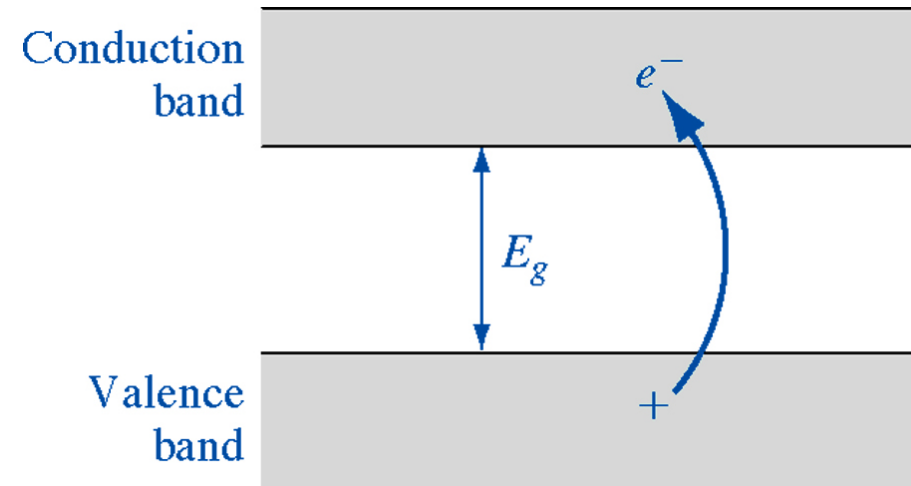
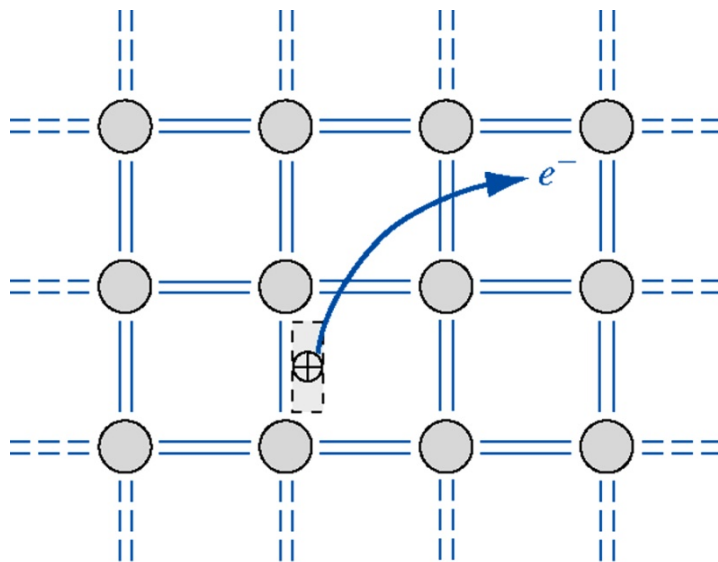
$$n \times p = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{kT}\right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) = n_i^2$$

- Remarque importante: les expressions que nous venons d'établir pour n et p l'ont été en supposant que E_F distant d'au moins $3kT$ d'une ou l'autre bande. Ce calcul ne suppose pas que $n = p \Leftrightarrow$ la règle $n \times p = n_i^2$ restera vraie lorsque l'on dopera le SC, à condition de respecter la condition sur E_F . C'est le cas usuel. Dans le cas contraire (exception) on dit que le SC est dégénéré.

Niveau de Fermi dans un semiconducteur intrinsèque

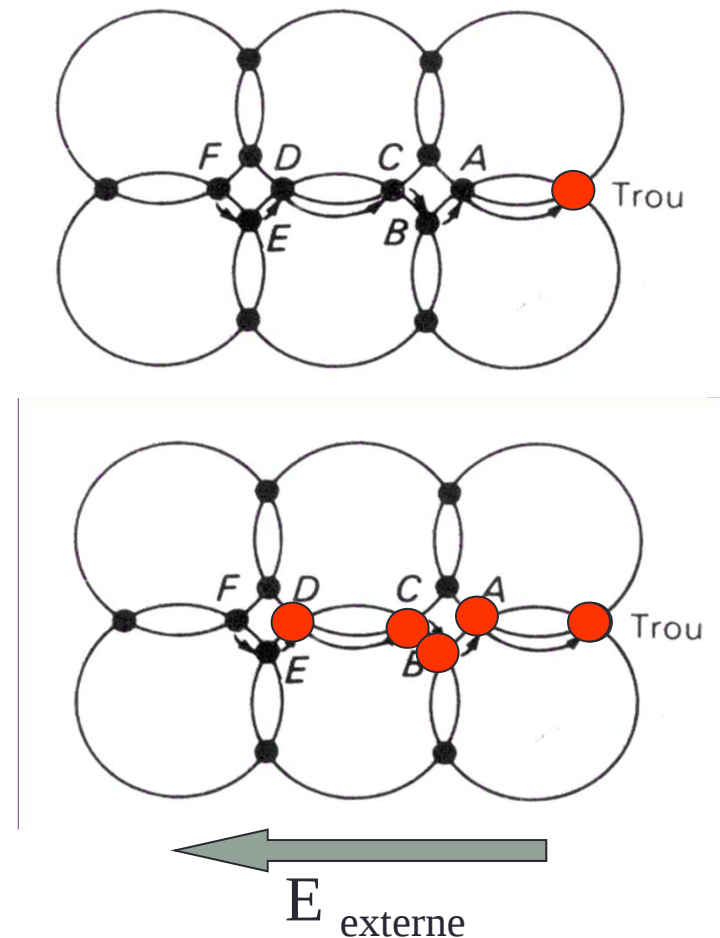
- Semiconducteur intrinsèque : semiconducteur sans impuretés , ie que les niveaux d'énergie permis sont seulement ceux des bandes.
- Les électrons n dans la BC proviennent de la BV; ils laissent des trous p dans la BV

$$\Rightarrow n = p = n_i \quad \forall T$$

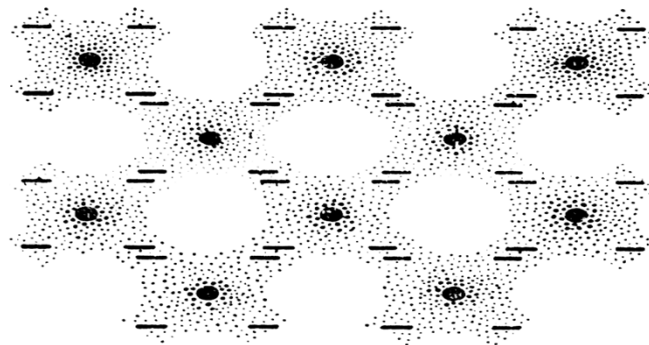


Conduction bipolaire

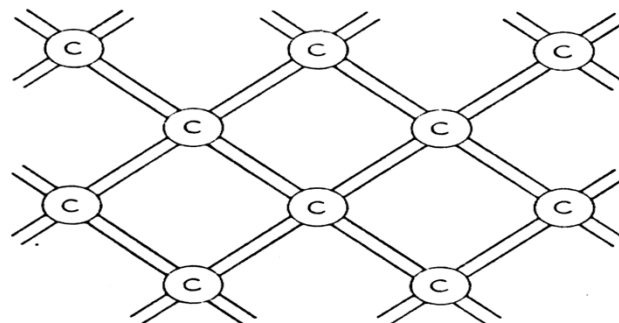
- La présence d'électrons et trous entraîne une conduction bipolaire dans les SC
- On peut privilégier une conduction par le dopage du semi-conducteur, *ie* l'introduction d'impuretés



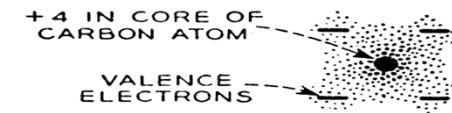
Électrons dans une structure Diamant (ex: Si)



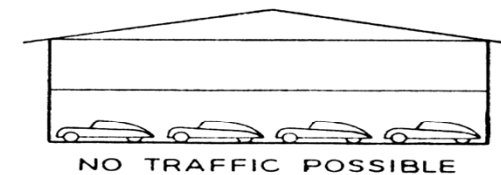
(a) ELECTRON PAIR BONDS



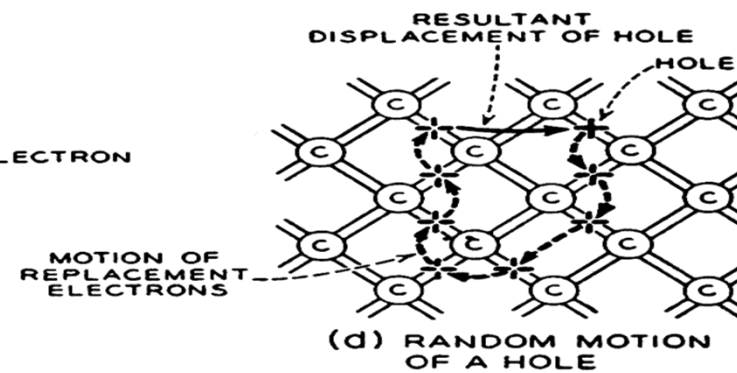
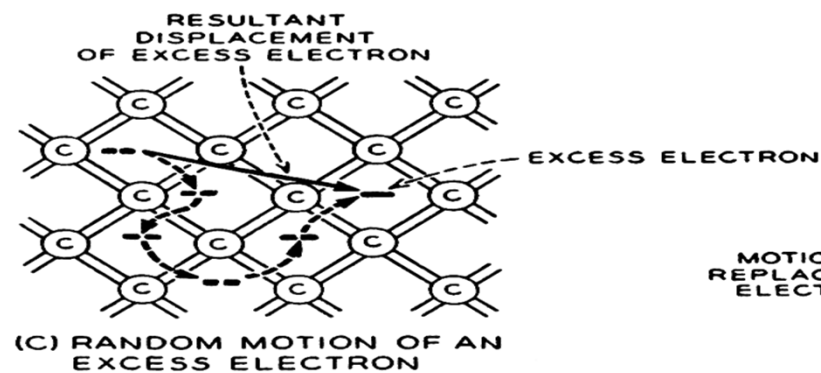
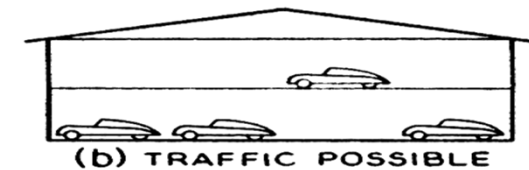
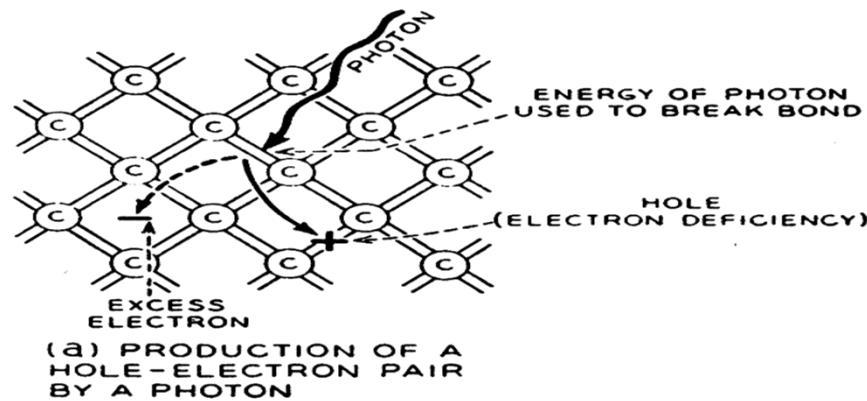
(c) PLANE DIAGRAM OF DIAMOND LATTICE WITH BONDS REPRESENTED BY LINES



(b)



Électrons dans une structure Diamant (ex: Si)



Niveau de Fermi dans un semiconducteur intrinsèque

- Postulat: $n = p$

$$n_0 = N_C \exp\left[\frac{-(E_c - E_{F_i})}{kT}\right] = p_0 = N_V \exp\left[\frac{-(E_{F_i} - E_v)}{kT}\right]$$



$$\exp\left[\frac{2E_{F_i}}{kT}\right] = \frac{N_C}{N_V} \exp\left[\frac{(E_c + E_v)}{kT}\right]$$



$$E_{F_i} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{1}{2} kT \ln \frac{N_V}{N_C} = \frac{E_c + E_v}{2} + \underbrace{\frac{3}{4} kT \ln \frac{m_v^*}{m_c^*}}_{\sim 10 \text{ meV}} \approx \frac{E_c + E_v}{2} = E_{F_i}$$

$\sim 10 \text{ meV}$

Niveau de Fermi dans un semiconducteur intrinsèque

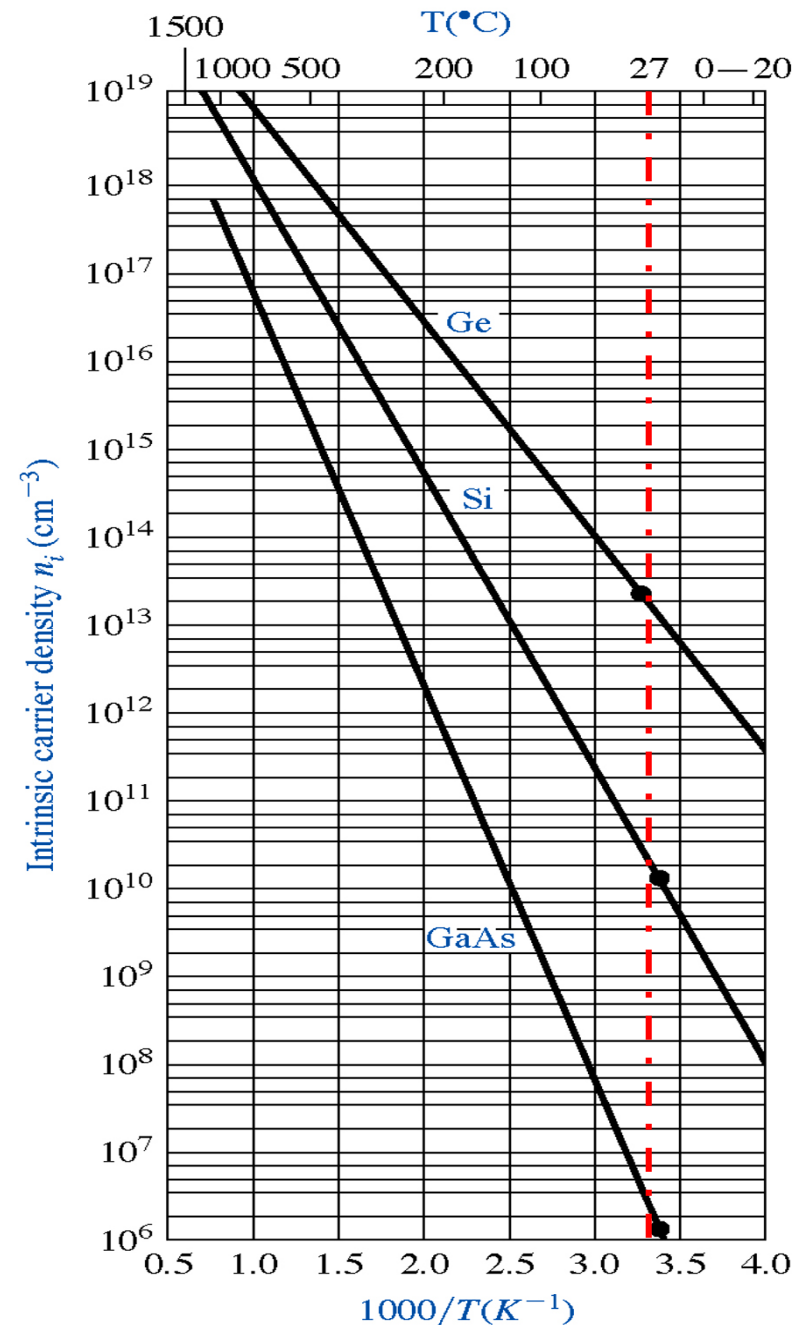
- Quelques valeurs numériques

	m_c^*/m_0	m_v^*/m_0	N_C (10^{19} cm^{-3})	N_V (10^{19} cm^{-3})	E_g (eV)	n_i (cm^{-3})
Si	1,06	0,59	2,7	1,1	1,12	$1,5 \times 10^{10}$
Ge	0,55	0,36	1	0,5	0,66	$2,4 \times 10^{13}$
GaAs	0,067	0,64	0,04	1,3	1,43	2×10^6
GaN	0,2	1,4	0,223	4,6	3,39	
4H-SiC			1,69	2,49	2,86	
InP	0,073	0,87	0,05	2	1,27	

Variation $n_i(T)$

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

- Dans un SC intrinsèque:
 - n_i n'est pas constant
 - n_i est d'autant plus grand que:
 - E_g est petit
 - Température élevée



Dopage du semiconducteur

- Va permettre de changer et surtout contrôler les propriétés électriques du SC
- Introduction d'impuretés (dopants) qui vont modifier la relation $n = p$:
 - Impuretés de type donneur $\Leftrightarrow n > p \Leftrightarrow$ type n
 - Impuretés de type accepteur $\Leftrightarrow p > n \Leftrightarrow$ type p

La position des espèces chimiques dopantes dans le tableau de Mendeleïev et la position des atomes constituant le réseau cristallin hôte définissent le rôle des impuretés

Semi-conducteur intrinsèque

- Variation exponentielle de la densité de porteurs
- Si $n_i > 10^{15} \text{cm}^{-3}$, le matériau inadapté pour des dispositifs électroniques.

■ Remarque:

- Le produit np est indépendant du niveau de Fermi

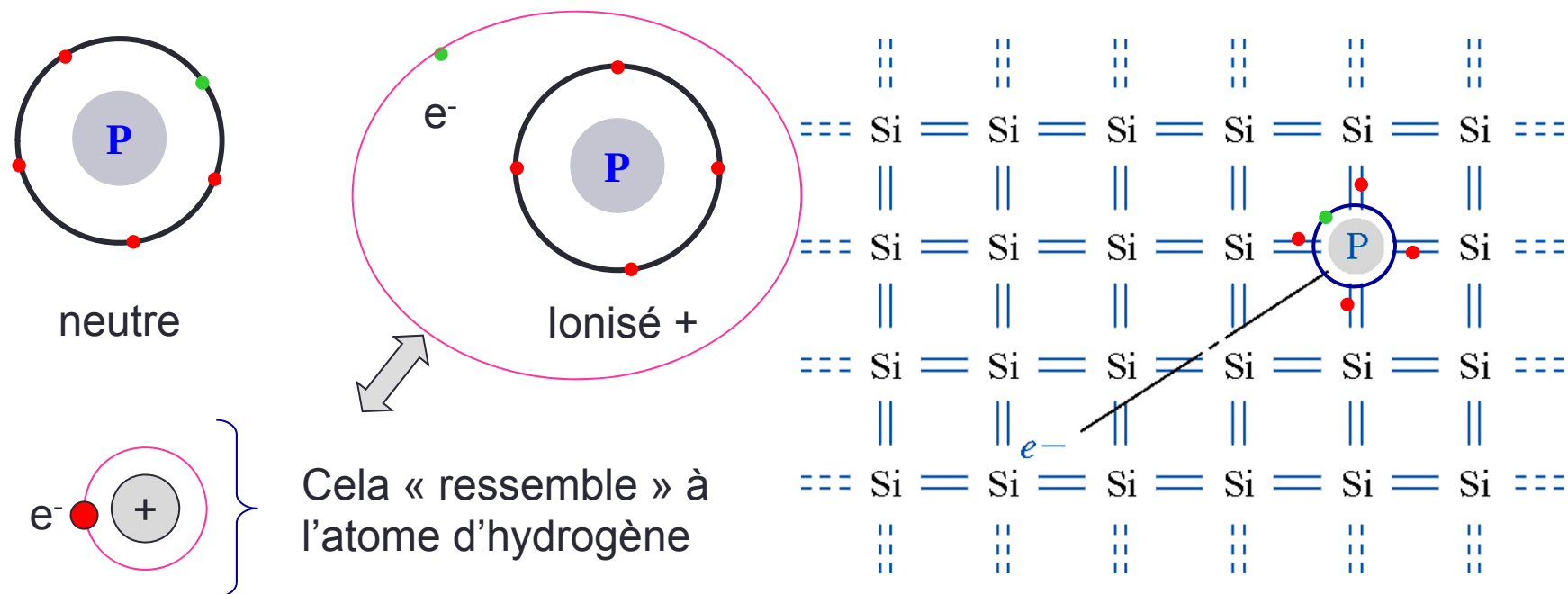
Expression valable même si semi-conducteur dopé

 *SC à grands « gap »
Type SiC, GaN, Diamant*

 *Introduction du dopage*

Dopage du semiconducteur

- Considérons le cas du SC Silicium (col IV)
 - Introduisons des atomes dopants de la colonne V:
 - Par ex N, As ou P $\Leftrightarrow$ 5 électrons périphériques *ie* un de « trop » / au Si.



Dopage du semiconducteur

- Atome colonne V : analogie avec l'atome d'hydrogène
 - Le « cinquième » électron n'appartient pas à la BV !
 - Le « cinquième » électron n'appartient pas à la BC !
 - Où est il énergétiquement ?
- Modèle de l'hydrogène « modifié »:
 - L'électron ne se déplace pas dans le vide
 - L'électron est affecté d'une masse « effective »

Niveau d'énergie dus aux impuretés.

- Force

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{vide}} \frac{q^2}{r^2}$$

- Potentiel

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{vide}} \frac{q^2}{r}$$

- Énergie

$$E_n = -\frac{mq^4}{2n^2(4\pi\epsilon_0\epsilon_{vide}\hbar)^2}$$

- Rydberg

$$R = \frac{mq^4}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_{vide}\hbar)^2} = 13,6eV$$

On doit remplacer:

- ϵ_{vide} par ϵ_{sc}
- m par m^* .



$$R_y^* = R_y \frac{1}{\epsilon_{sc}^2} \frac{m^*}{m_0}$$

Niveau « donneur » dans la Bande Interdite.

- Application pour le Silicium ($\epsilon_{\text{Si}}=12$)
 - Dans notre cas E est l'énergie qu'il faut apporter à l'électron pour l'amener dans la bande de conduction
 - $E = E_C - E_D = R_y^* / n^2 = R_y^*$

$$R_y^* = 13,6 \frac{1}{(12)^2} \frac{0,5 \times m_0}{m_0} \approx 40 \text{ meV}$$

- Expérimentalement on trouve:
 - P => 44 meV
 - As => 49 meV
 - Sb => 39 meV
 - Bi => 67 meV

Niveau « donneur » dans la Bande Interdite.

- Résumé:

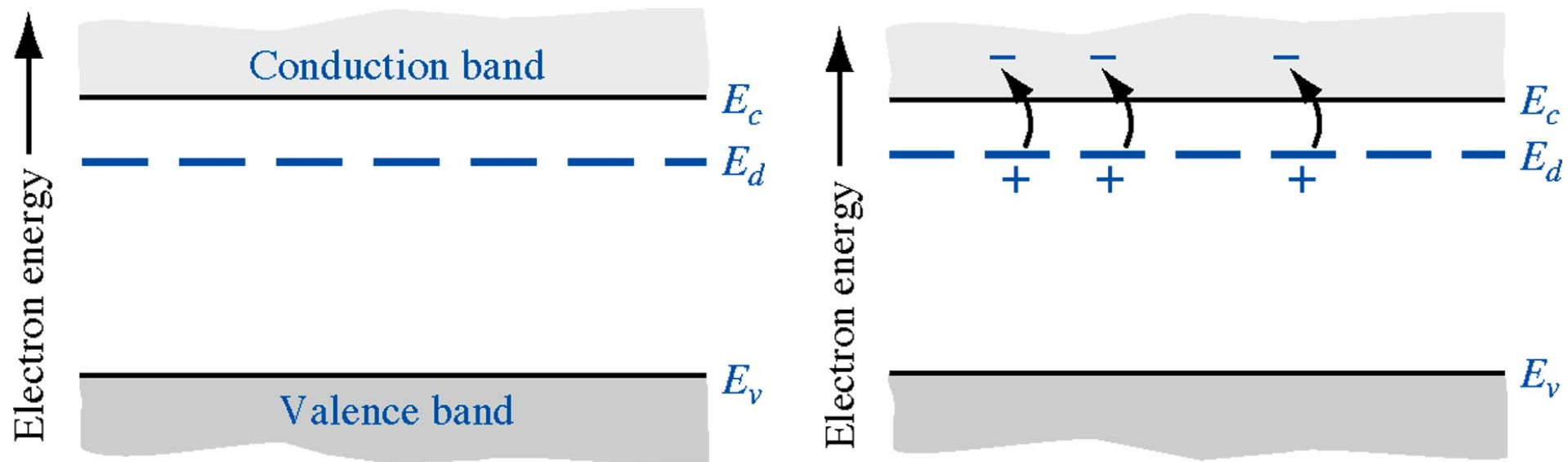
- Tant que le « 5ème » électron lié à P (basse température) $\Leftrightarrow$ état d'énergie E_D et son « orbite » est localisée près de l'atome
- Lorsque on « l'amène » sur E_C $\Leftrightarrow$ changement de son état quantique (lié $\Rightarrow$ état quantique décrit par l'onde de Bloch) $\Leftrightarrow$ il peut se propager dans tout le cristal $\Leftrightarrow$ il participe à la conduction

- SC composés (« compounds SC »)

- GaAs ou InP (III-V)

- VI à la place de As $\Rightarrow$ Se, Te
- IV à la place de Ga $\Rightarrow$ Si, C, Sn
- $m^*=0,05 m_0 \Leftrightarrow E_C - E_D = 5 \text{ meV} !!$

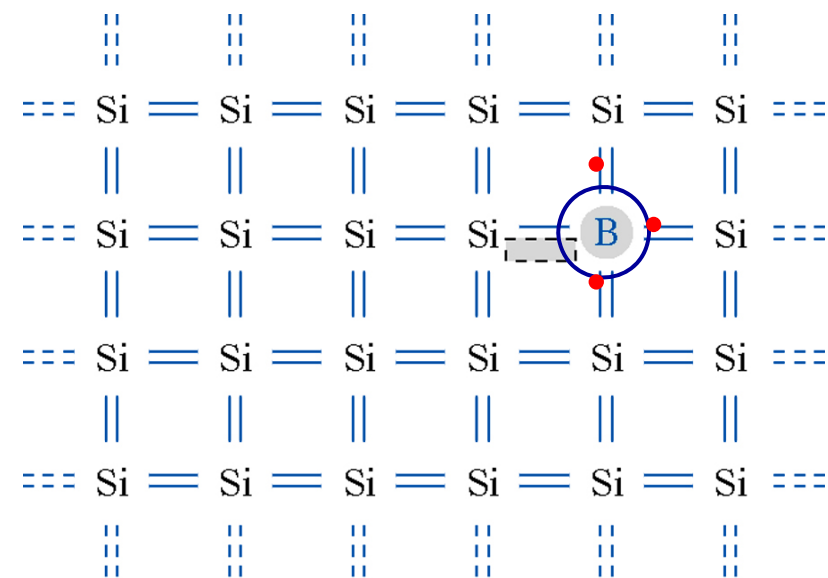
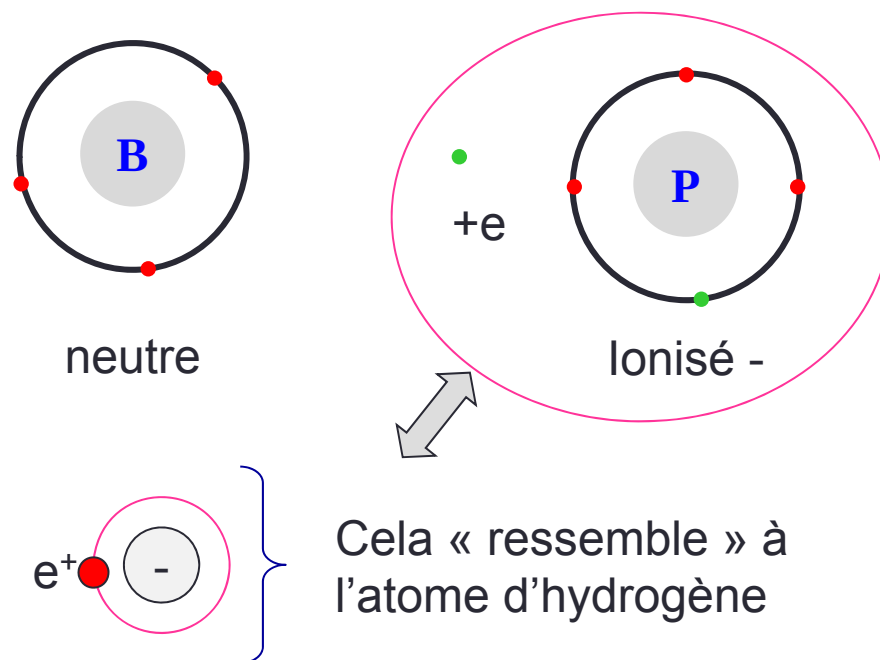
Niveau « donneur » dans la Bande Interdite.



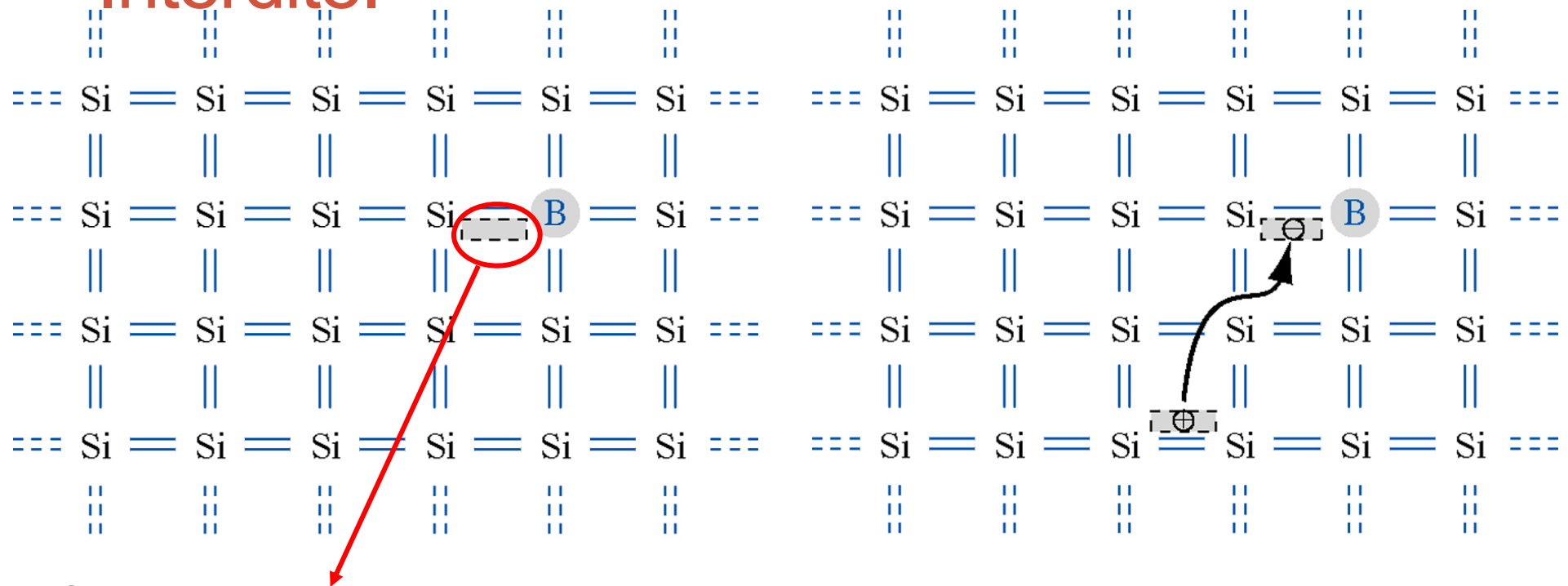
- On remarque que l'on a créé des électrons dans la bande de conduction sans la présence de trous dans la bande de valence $\Leftrightarrow n \gg p$.
- La BV est pleine $\Leftrightarrow$ ne conduit pas!

Niveau « accepteur » dans la Bande Interdite.

- Considérons le cas du SC Silicium (col IV)
 - Introduisons des atomes dopants de la colonne III:
 - Par ex B, Al ou Ga $\Leftrightarrow$ 3 électrons périphériques ie un de « moins » / au Si.



Niveau « accepteur » dans la Bande Interdite.



État quantique libre : le niveau de cet état quantique est très proche de la bande de valence. Même calcul que pour le « donneur »

Calcul de la position du niveau énergétique E_d ou E_a

- Le problème « ressemble » au modèle de l'atome d'hydrogène:

$$E_n = \frac{m_0 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = \frac{13.6}{n^2} eV$$

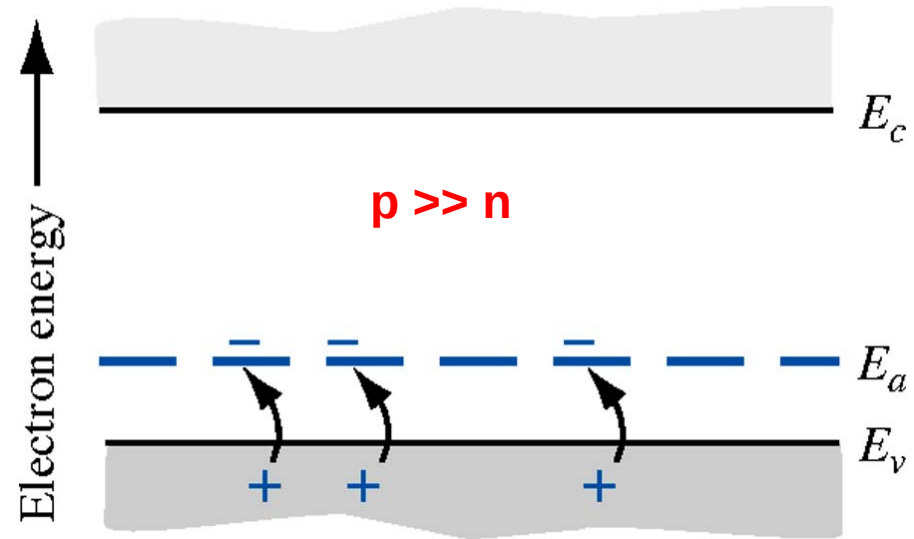
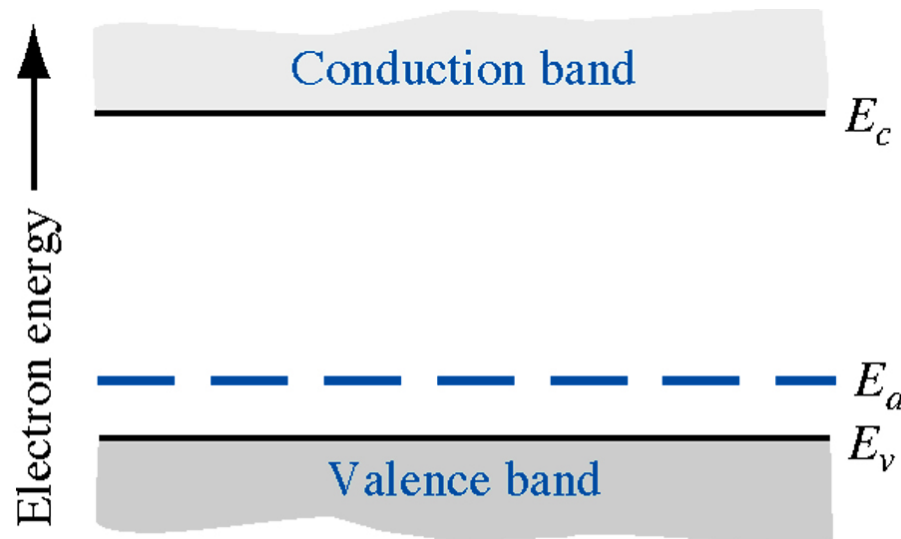
- Introduction du Rydberg « modifié » :

$$E_d = E_C - 13.6 \left(\frac{m^*}{m_0} \right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2$$

Semiconductor	Impurity (Donor)	Shallow Donor Energy (meV)	Impurity (Acceptor)	Shallow Acceptor Energy (meV)
GaAs	Si	5.8	C	26
	Ge	6.0	Be	28
	S	6.0	Mg	28
	Sn	6.0	Si	35
Si	Li	33	B	45
	Sb	39	Al	67
	P	45	Ga	72
	As	54	In	160
Ge	Li	9.3	B	10
	Sb	9.6	Al	10
	P	12.0	Ga	11
	As	13.0	In	11

Exemple de dopants et leurs énergies

Niveau « accepteur » dans la Bande Interdite.



$$E_a - E_v = \frac{13,6}{\epsilon_{sc}^2} \frac{m_v^*}{m_0}$$

● Expérimentalement on trouve:

- B => 45 meV
- Al => 57 meV
- Ga => 65 meV
- In => 160 meV

Statistique des donneurs et des accepteurs

- États donneurs:

- Prob. d'occupation un peu différente:

$$f_D(E) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$

- Le facteur $\frac{1}{2}$?

- P : $3s^2 3p^3 \Leftrightarrow$ 2 électrons s et 2 électrons p participent à la liaison $\Rightarrow$ 1 électron p sur le niveau E_d (le 5°!). Cet électron possède 1 spin particulier (up ou down).
 - Une fois cet électron « parti », la case (le niveau) vide peut capturer un spin up ou down $\Leftrightarrow$ le mécanisme de capture est augmenté / à l'émission

$$f_D(E) > f(E)$$

Statistique des donneurs et des accepteurs

- États donneurs:
 - Densité d'électrons sur E_D ?

$$n_D = N_D \times f_D(E_D) = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)}$$

- Soit encore:

$$n_d = N_d - N_d^+$$

Statistique des donneurs et des accepteurs

- États accepteurs:
 - On ne peut capturer que l'électron qui a le bon « spin » mais on peut libérer n'importe lequel $\Leftrightarrow$

$$f_A(E) = \frac{1}{1 + 2 \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$



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

g : facteur de dégénérescence

1 : intrinsèque
2 ou 4 : accepteur
1/2 : donneur

Statistique des donneurs et des accepteurs

- États accepteurs:
 - Densité d'électrons sur E_A ?

$$n_A = N_A \times f_A(E_A) = \frac{N_A}{1 + 4 \exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right)}$$

- Soit encore:

$$p_A = N_A - n_A = N_A - N_A^- = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{4} \exp\left(\frac{E_F - E_A}{kT}\right)}$$

Ionisation complète et gel des porteurs

- Équation de neutralité:
 - Charges positives = charges négatives

$$e[p + N_D^+] = e[n + N_A^-]$$

- Simplifions le problème: $N_A = 0$ (type n)

$$n - p = N_D^+$$

$$N_C \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] - N_V \exp\left[\frac{-(E_F - E_v)}{kT}\right] = \frac{N_D}{1 + 2 \exp(-\frac{E_D - E_F}{kT})}$$

Niveau de Fermi $E_F(T)$

- « découpage » du pb en domaine de température:
 - TBT: on néglige la densité de trous , oui mais jusqu'à quelle température ?

$$n_i \ll N_D \quad \Leftrightarrow \quad kT \ll \frac{E_g}{2 \ln[(N_C N_V)^{1/2} / N_D]}$$

Ordre de grandeur : kT autour de $E_g/10$

➔

$$N_C \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] - \frac{N_D}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_D - E_F}{kT}\right)} = 0$$

Niveau de Fermi $E_F(T)$

$$\longrightarrow E_F = E_D + kT \ln \left\{ \frac{1}{4} \left[-1 + \left(1 + 8 \frac{N_d}{N_c} e^{(E_c - E_d)/kT} \right)^{1/2} \right] \right\}$$

$$\bullet kT \ll E_c - E_d$$

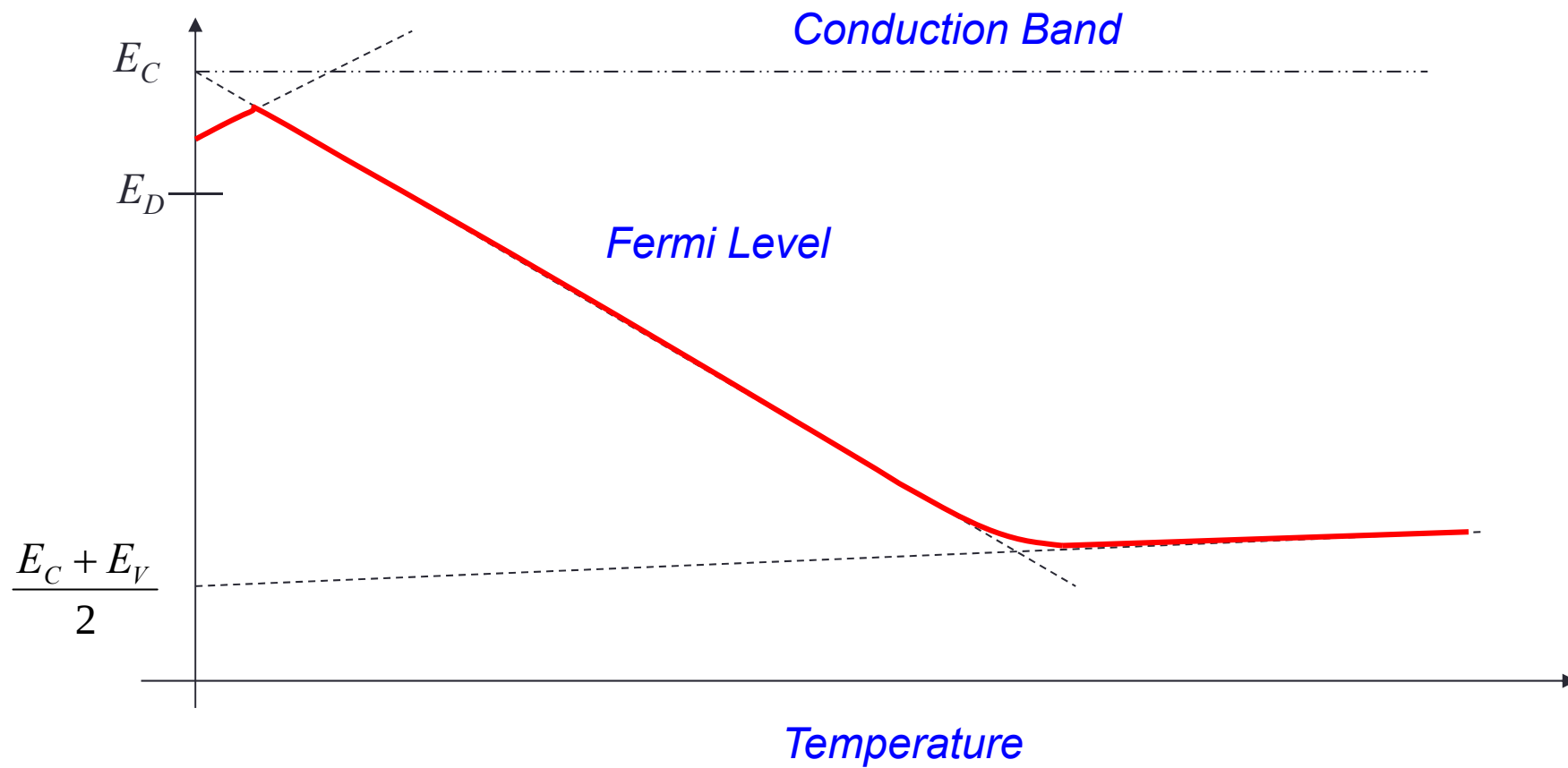
$$E_F = \frac{E_c + E_d}{2} + \frac{1}{2} kT \ln \frac{N_d}{N_c}, \quad E_F(T=0) = \frac{E_c + E_d}{2} = E_F^{\max} \Rightarrow N_c = N_d / 2$$

$$\bullet \frac{E_c - E_d}{2} < kT < \frac{E_g}{2}$$

$\longrightarrow$ (DL de la racine)

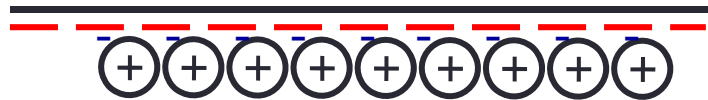
$$E_F = E_c - kT \ln \frac{N_c}{N_d}$$

E_F fonction de la Température



Et la densité de porteurs ?

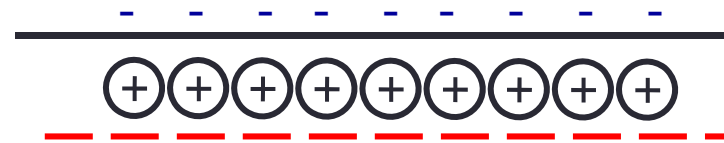
- BT



Freeze out (« gel des porteurs »)

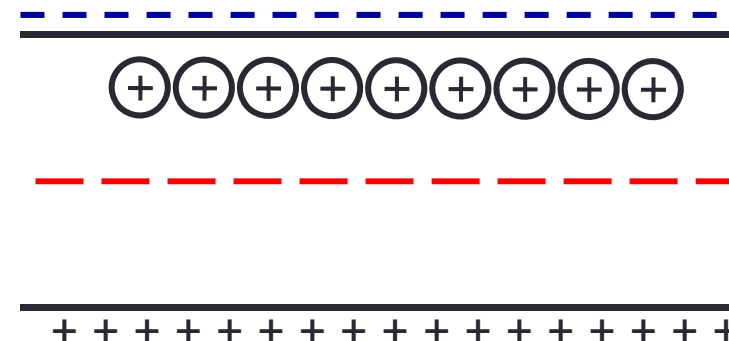
- T « intermédiaire »

Épuisement des donneurs

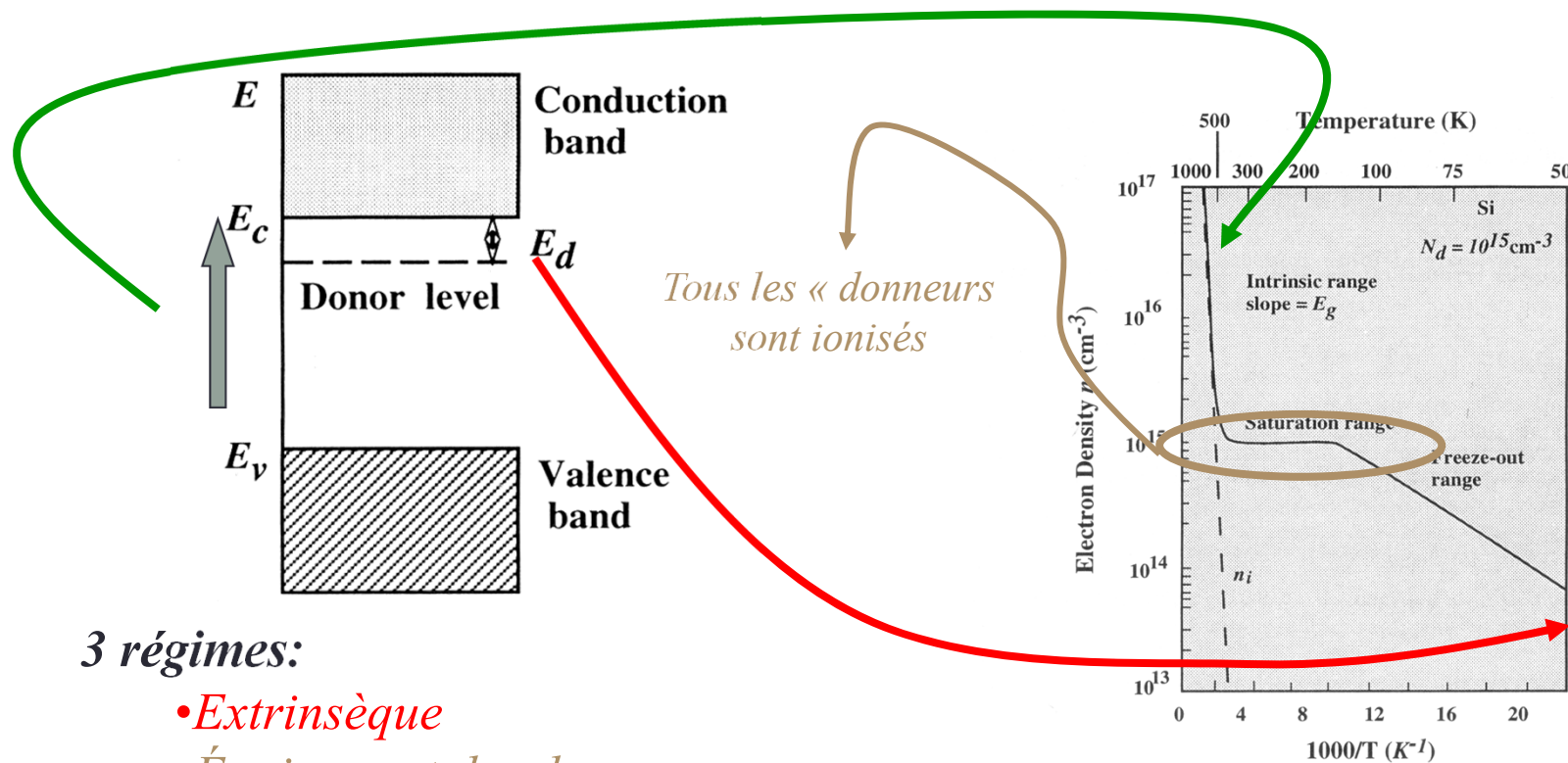


- « Haute » Température

intrinsèque



Variation de la conduction d'un semi-conducteur dopé en fonction de la température



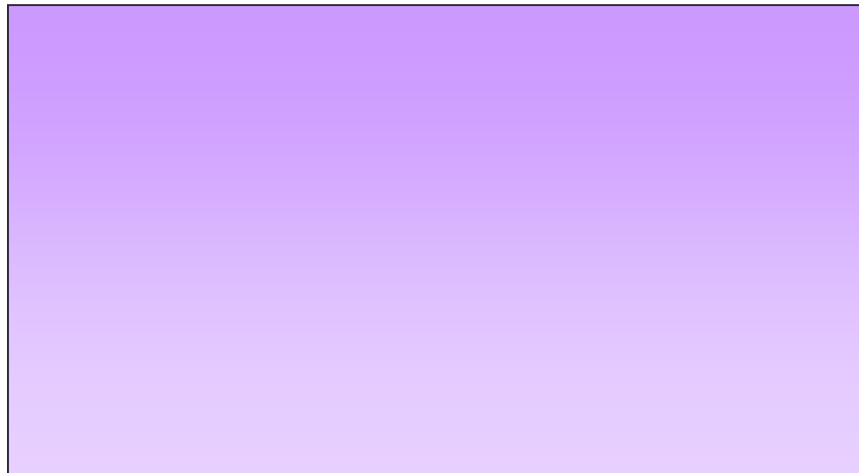
3 régimes:

- *Extrinsèque*
- *Épuisement des donneurs*
- *Intrinsèque*

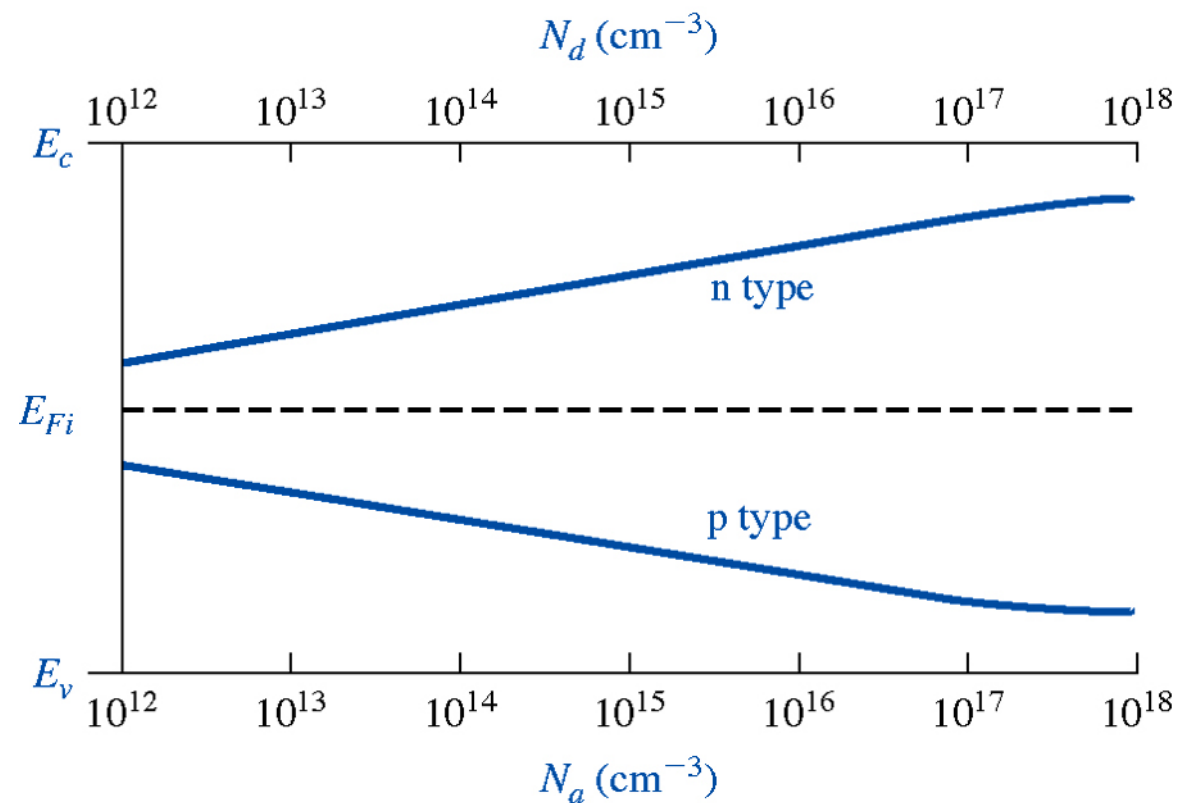
Distribution à l'équilibre des porteurs

$$n_0 = N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_f)}{kT}\right] = N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_{f_i}) - (E_f - E_{f_i})}{kT}\right]$$

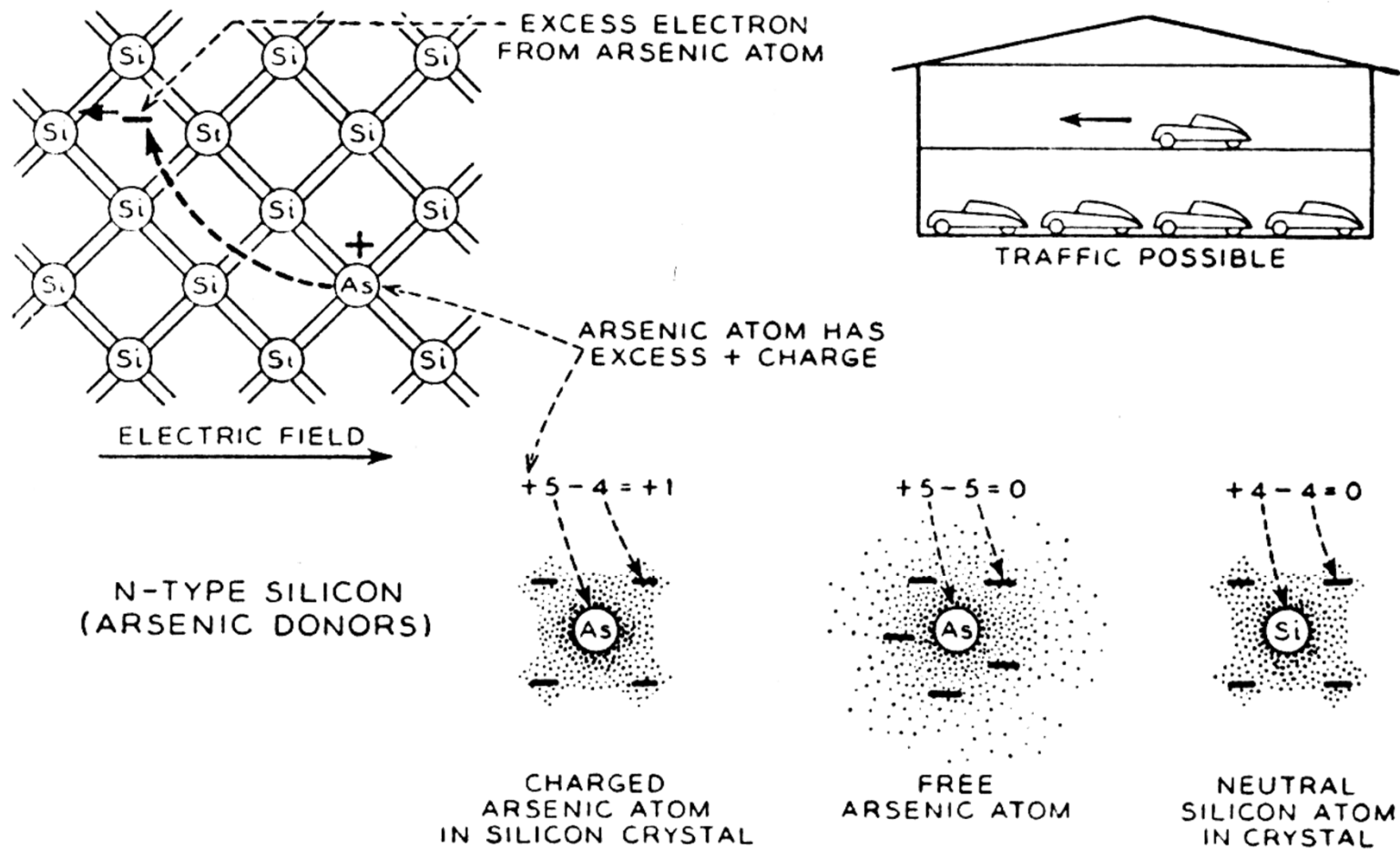
$$n_0 = N_c \exp\left[-\frac{(E_c - E_{f_i})}{kT}\right] \exp\left[-\frac{(E_{f_i} - E_f)}{kT}\right]$$



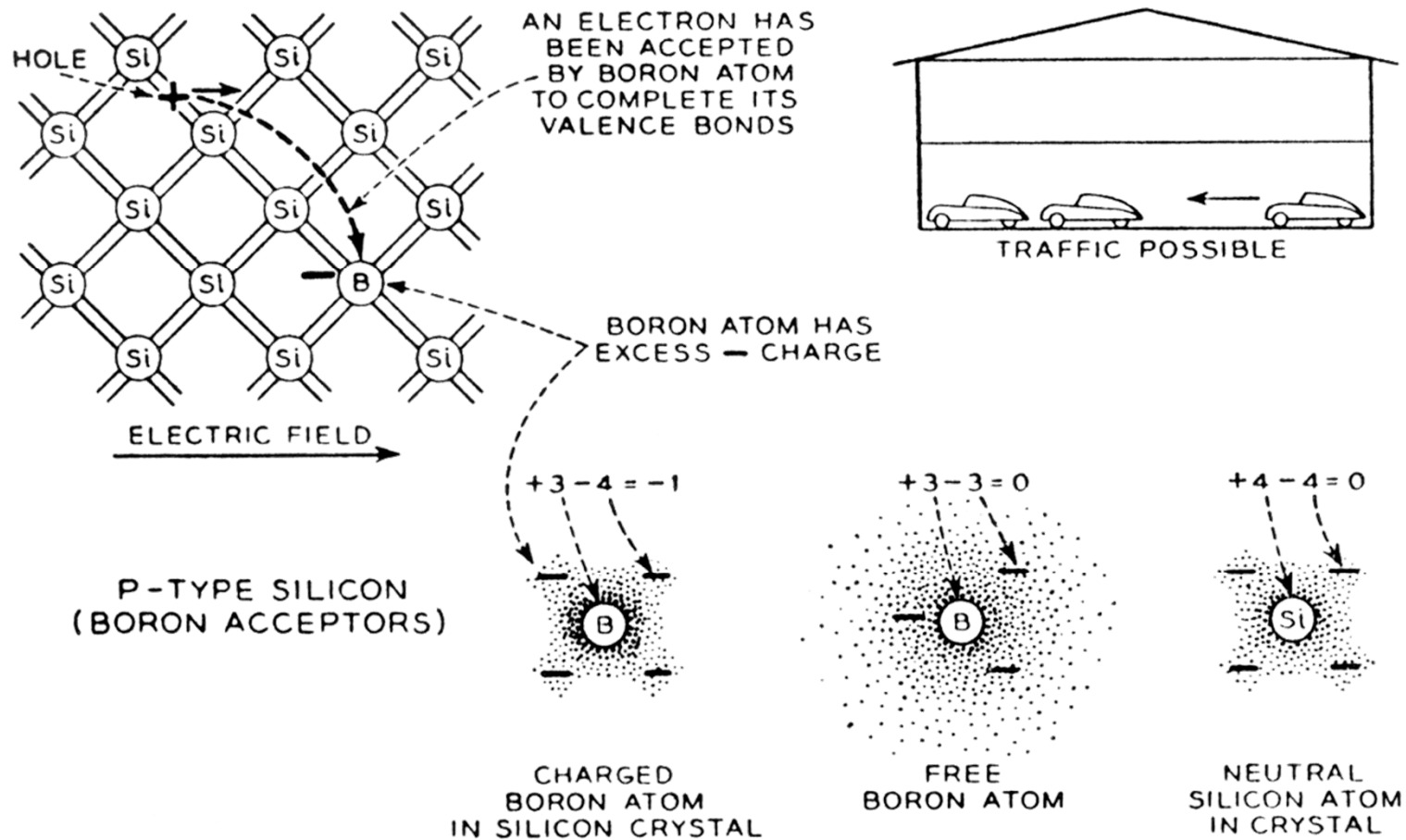
Niveau de Fermi dans un SC extrinsèque



Dopage d'un SC: type *n*

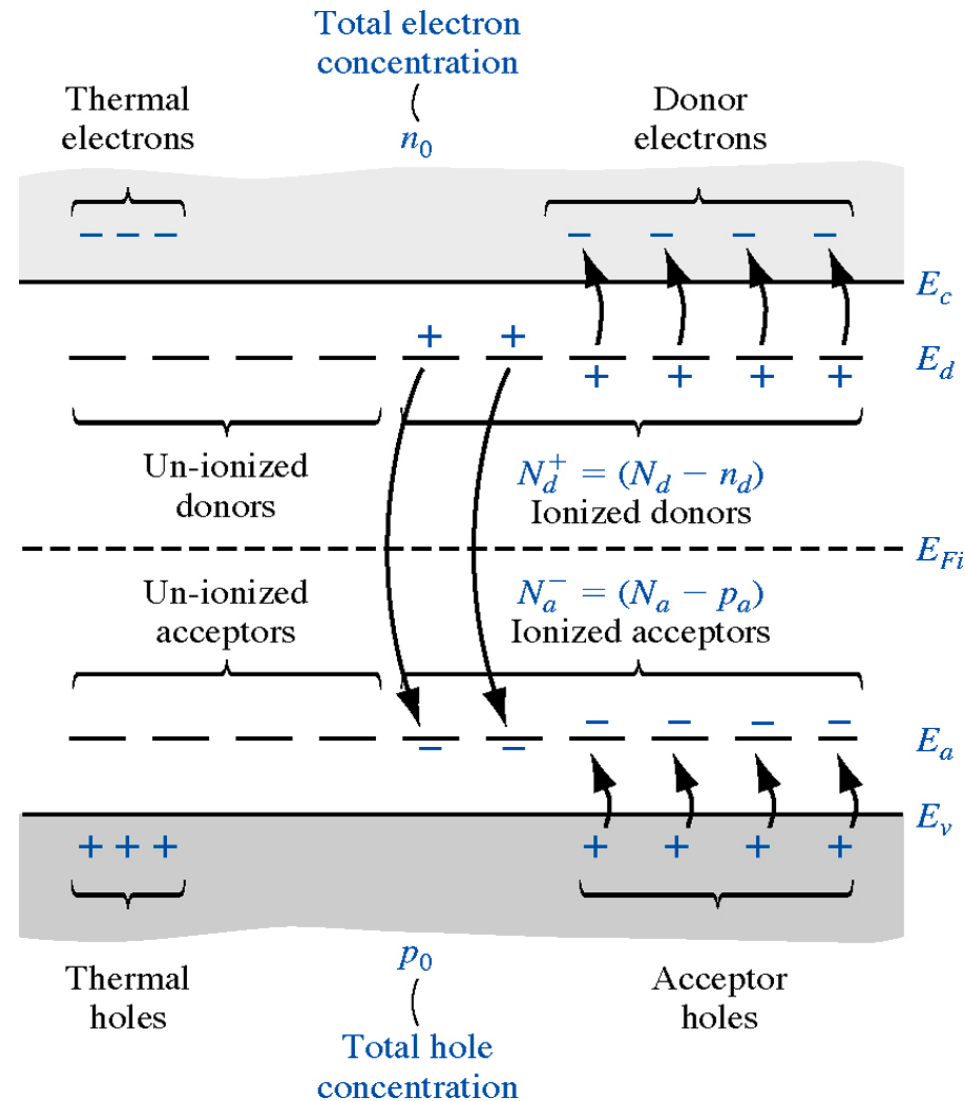


Dopage d'un SC: type p



Concentration de h^+ et d' e^- à l'équilibre

Si il existe des donneurs et des accepteurs, un peu plus compliqué!



Concentration de h^+ et d' e^- à l'équilibre

- *Neutralité électrique:*

$$n_0 + N_A^- = p_0 + N_D^+$$

- *Ionisation totale:*

$$n_0 + N_A = p_0 + N_D \quad \text{avec} \quad p_0 = \frac{n_i^2}{n_0}$$

- *Soit:*

$$n_0^2 - (N_D - N_A)n_0 - n_i^2 = 0$$

- *On obtient:*

$$n_0 = \frac{(N_D - N_A)}{2} + \sqrt{\frac{(N_D - N_A)^2}{4} + n_i^2}$$

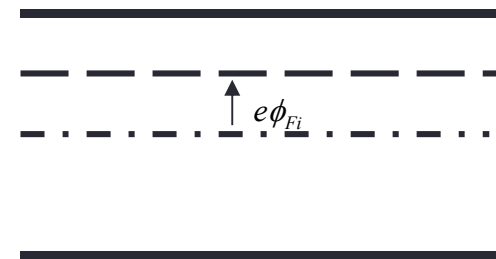
Différence $E_f - E_{fi}$

- Au lieu d'exprimer E_f en fonction de N_c et N_v , on peut écrire:

$$E_f - E_i = kT \ln \left(\frac{N_d}{n_i} \right) \quad \text{type n}$$

type p

$$E_i - E_f = kT \ln \left(\frac{N_a}{n_i} \right)$$



Différence $E_f - E_{fi}$

- On peut alors exprimer les densité d'électrons et de trous à *l'équilibre* par:

$$n = n_i e^{(E_F - E_{Fi}) / kT} = n_i e^{e\phi_{Fi} / kT}$$

$$p = n_i e^{-(E_F - E_{Fi}) / kT} = n_i e^{-e\phi_{Fi} / kT}$$

*Équations de
Boltzmann*

avec:

$$e\phi_{Fi} = E_F - E_{Fi} > 0$$

type n

$$e\phi_{Fi} = E_F - E_{Fi} < 0$$

type p

CHAPITRE 11

Le semiconducteur hors équilibre

Plan:

- Recombinaison et génération
- Courants dans les SC
- Équation de densité de courants
- Équations de continuité
- Longueur de Debye
- Équation de Poisson
- Temps de relaxation diélectrique

Phénomènes de Génération - Recombinaison

- Loi d'action de masse:
 - À l'équilibre thermodynamique: $np = n_i^2$
 - Hors équilibre: apparition de phénomènes de Génération - Recombinaison en excès
 - création ou recombinaison de porteurs :
Unité $[g]=[r]=s^{-1}cm^{-3}$
- Taux net de recombinaison:

$$g' - r' = g + g_{th} - r' = g - r \quad \text{avec} \quad r = r' - g_{th}$$

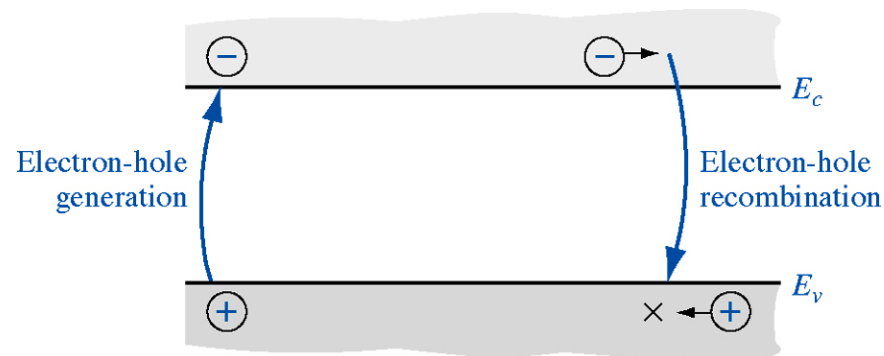
externe



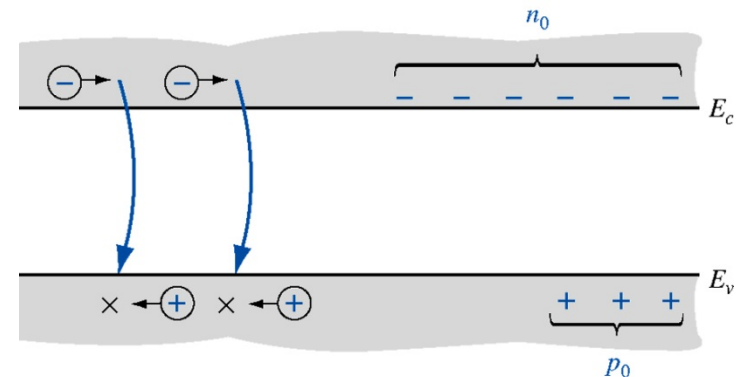
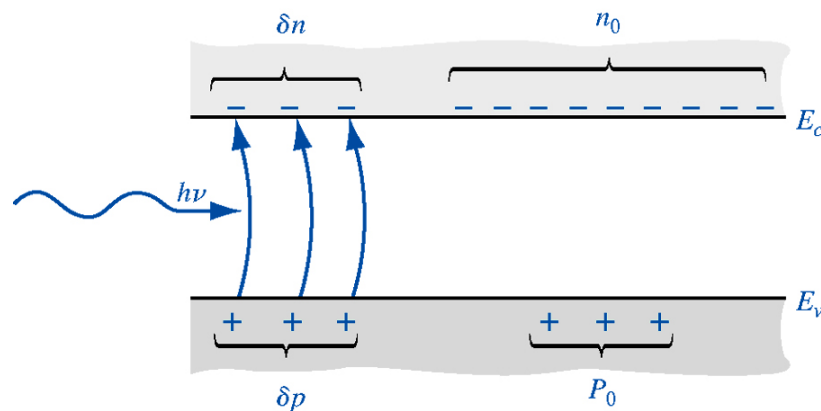
interne



Phénomènes de Génération - Recombinaison



À l'équilibre le taux de génération g est égal au taux de recombinaison r
 Si $T=0K$, $g = r = 0$.



Recombinaison: 2 « chemins » possibles (1)

- Recombinaison directe électron-trou
 - Processus fonction du nombre d'électron et de trous

$$r_p = \frac{\Delta p}{\tau_p} \qquad r_n = \frac{\Delta n}{\tau_n}$$

- Exemple: type n + excitation lumineuse en faible injection (ie $\Delta n = \Delta p \ll n_0$)

$$p = p_0 + \Delta p$$

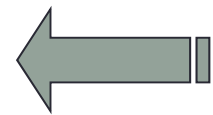
$$n = n_0 + \Delta n \approx n_0$$

- *En régime de faible injection le nombre de porteurs majoritaires n'est pas affecté.*

Recombinaison: 2 « chemins » possibles (2)

- Recombinaison par centres de recombinaison:
 - En général ces centres se trouvent en milieu de bande interdite
 - Le taux de recombinaison s'écrit:

$$r = \frac{1}{\tau_m} \frac{np - n_i^2}{2n_i + p + n}$$



Équation de
Shockley-Read

où τ_m est caractéristique du centre recombinant

- Si les 2 processus s'appliquent:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_{n(p)}}$$

Recombinaison: 2 « chemins » possibles (3)

- Si semi-conducteur peu dopé: on applique SR
- Si semi-conducteur dopé n:

$$r_p = \frac{\Delta p}{\tau} \quad \text{Avec} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_p}$$

- Si région « vide » de porteurs (ex: ZCE)

$$r = \frac{1}{\tau_m} \frac{\cancel{np} - n_i^2}{2n_i + \cancel{p} + \cancel{n}}$$

$$r = -\frac{n_i}{2\tau_m} < 0$$

Taux net de génération.
Création de porteurs

Excitation lumineuse

Type P

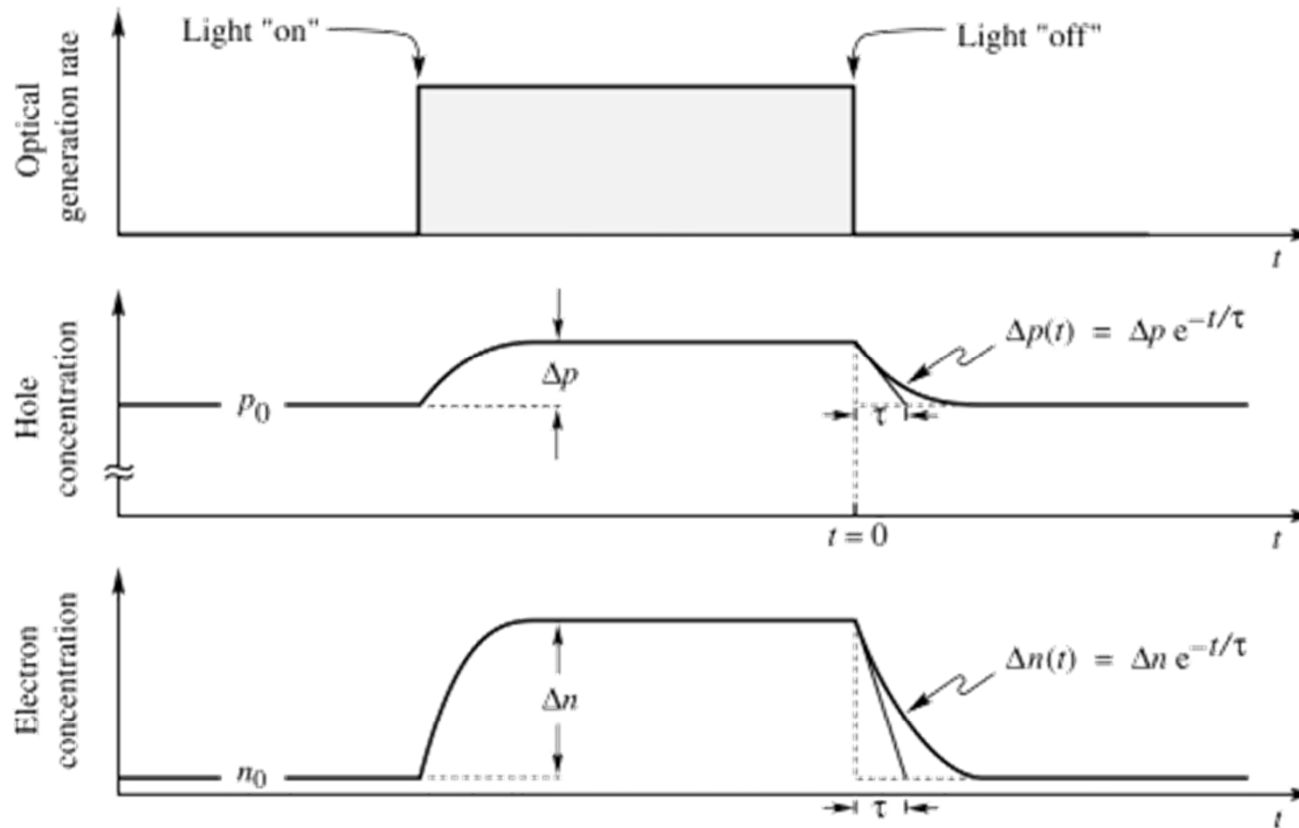


Fig. 1.2. Carrier concentration as a function of time before, during, and after an optical excitation pulse. The semiconductor is assumed to be p-type and thus it is $p_0 \gg n_0$. Electrons and holes are generated in pairs, thus $\Delta p = \Delta n$. Under low-level excitation shown here, it is $\Delta n \ll p_0$. In most practical cases the equilibrium minority carrier concentration is extremely small so that $n_0 \ll \Delta n$.

Recombinaison radiative et non radiative

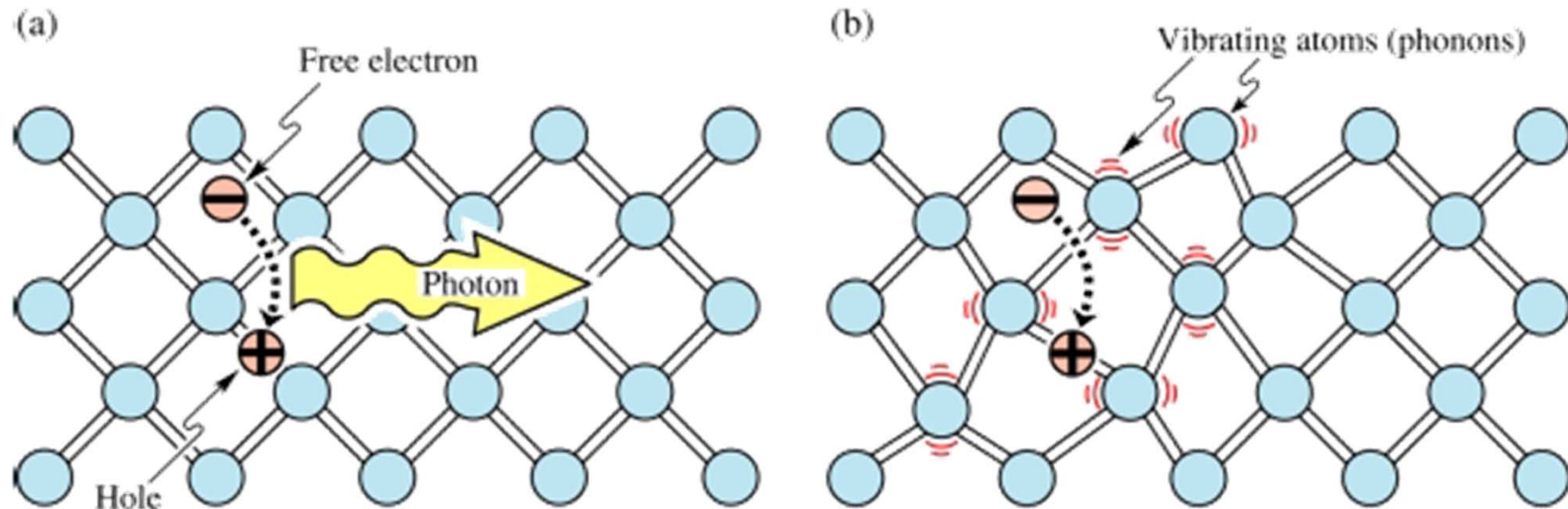


Fig. 1.5. (a) Radiative recombination of an electron-hole pair accompanied by the emission of a photon with energy $h\nu \approx E_g$. (b) In non-radiative recombination events, the energy released during the electron-hole recombination is converted to phonons (adopted from Shockley, 1950).

Recombinaisons de surface

Nonradiative recombination at surfaces

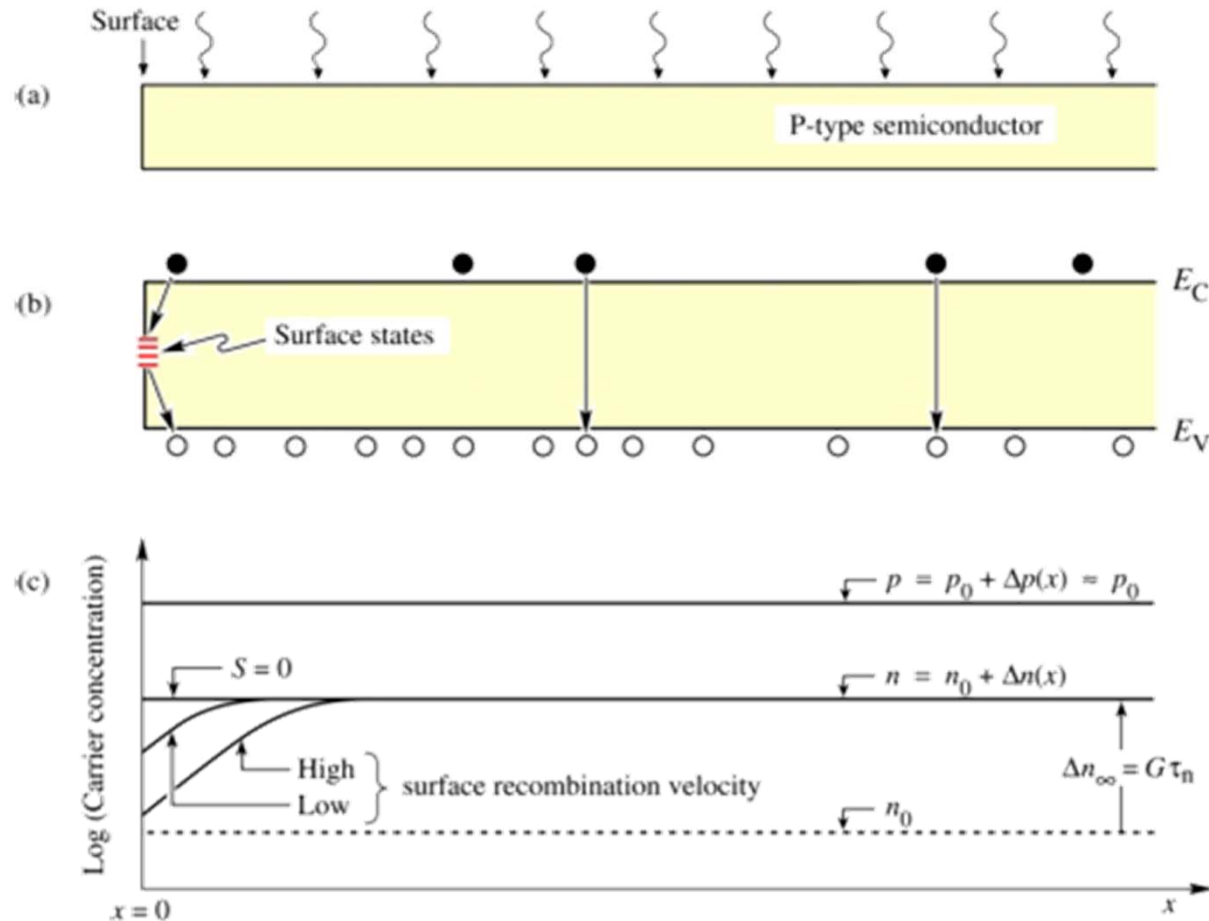


Fig. 1.9. (a) Illuminated p-type semiconductor, (b) band diagram, and (c) minority and majority carrier concentration near the surface assuming uniform carrier generation due to illumination. The excess carrier concentrations are Δn and Δp .

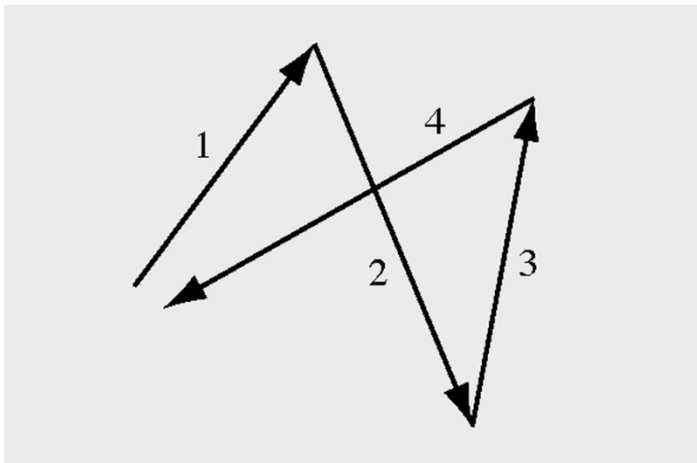
Courants dans les SC

- Courant de conduction: présence de champ électrique
 - Si $E=0$, vitesse des électrons=vitesse thermique (10^7 cm/s) mais => vitesse **moyenne** nulle car chocs (« scattering ») avec le réseau + impuretés.
 - Libre parcours moyen (« mean free path »):

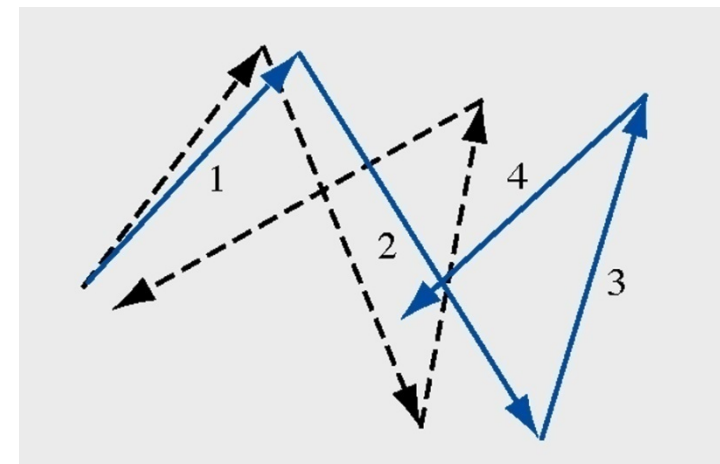
$$l = v_{th} \cdot \tau \approx 100 \text{ \AA}$$

$$\tau \approx 0.1 \text{ ps}$$

Vitesse de dérive (« drift velocity »)



(a)



(b)

Courants dans les SC

- Courant de conduction: présence de champ électrique
 - Entre deux chocs, les électrons sont accélérés uniformément suivant

- Accélération: $\gamma = -qE / m^*$

- Vitesse: $v = -qE\tau / m^* = \pm\mu E$

- Mobilité: $\mu = |q\tau / m^*|$

Si : 1500 cm²/Vs

GaAs: 8500 cm²/Vs

In_{0.53}Ga_{0.47}As: 11000 cm²/Vs

Courants dans les SC

- La densité de courant de conduction s'écrit:

- Pour les électrons: $\vec{J}_{cn} = -ne\vec{v}_n = ne\mu_n \vec{E}$

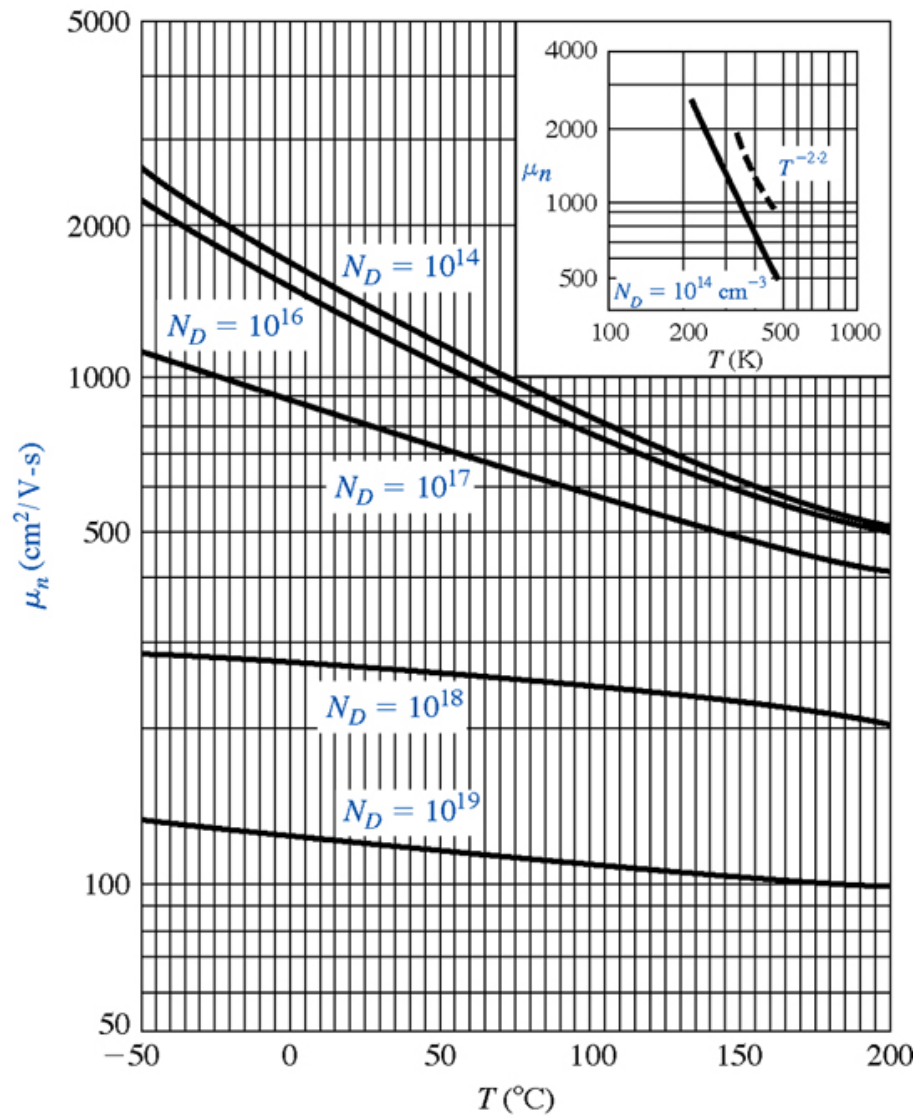
- Pour les trous: $\vec{J}_{cp} = +pe\vec{v}_p = pe\mu_p \vec{E}$

- Pour l'ensemble: $\vec{J}_{ctotal} = \vec{J}_n + \vec{J}_p = (ne\mu_n + pe\mu_p) \vec{E}$

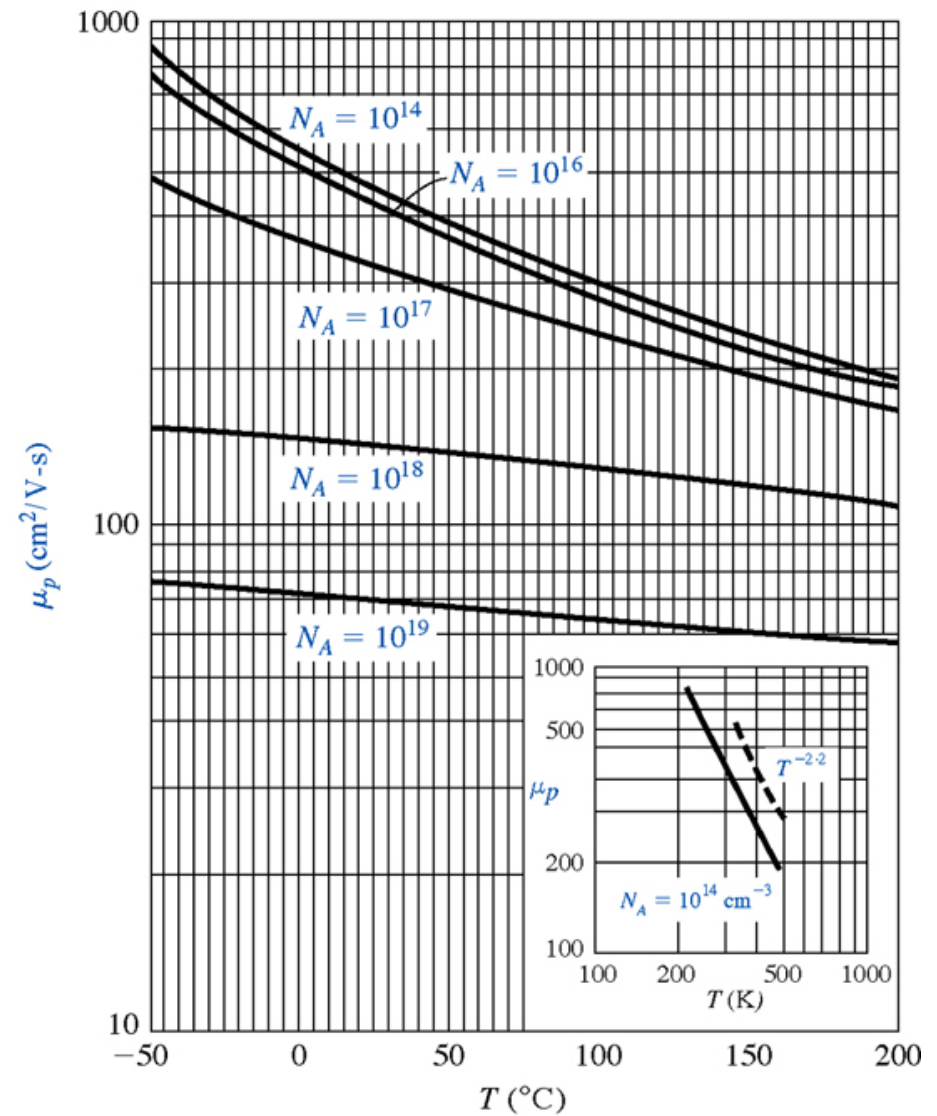
Courants dans les SC

- Importance de la mobilité sur les composants
 - Mobilité la plus élevée possible
 - => vitesse plus grande pour un même E
 - Facteurs limitants:
 - Dopage
 - Défauts (cristallins, structuraux, ...)
 - Température
 - Champ électrique de saturation + géométrie

Variation mobilité en fonction de la température

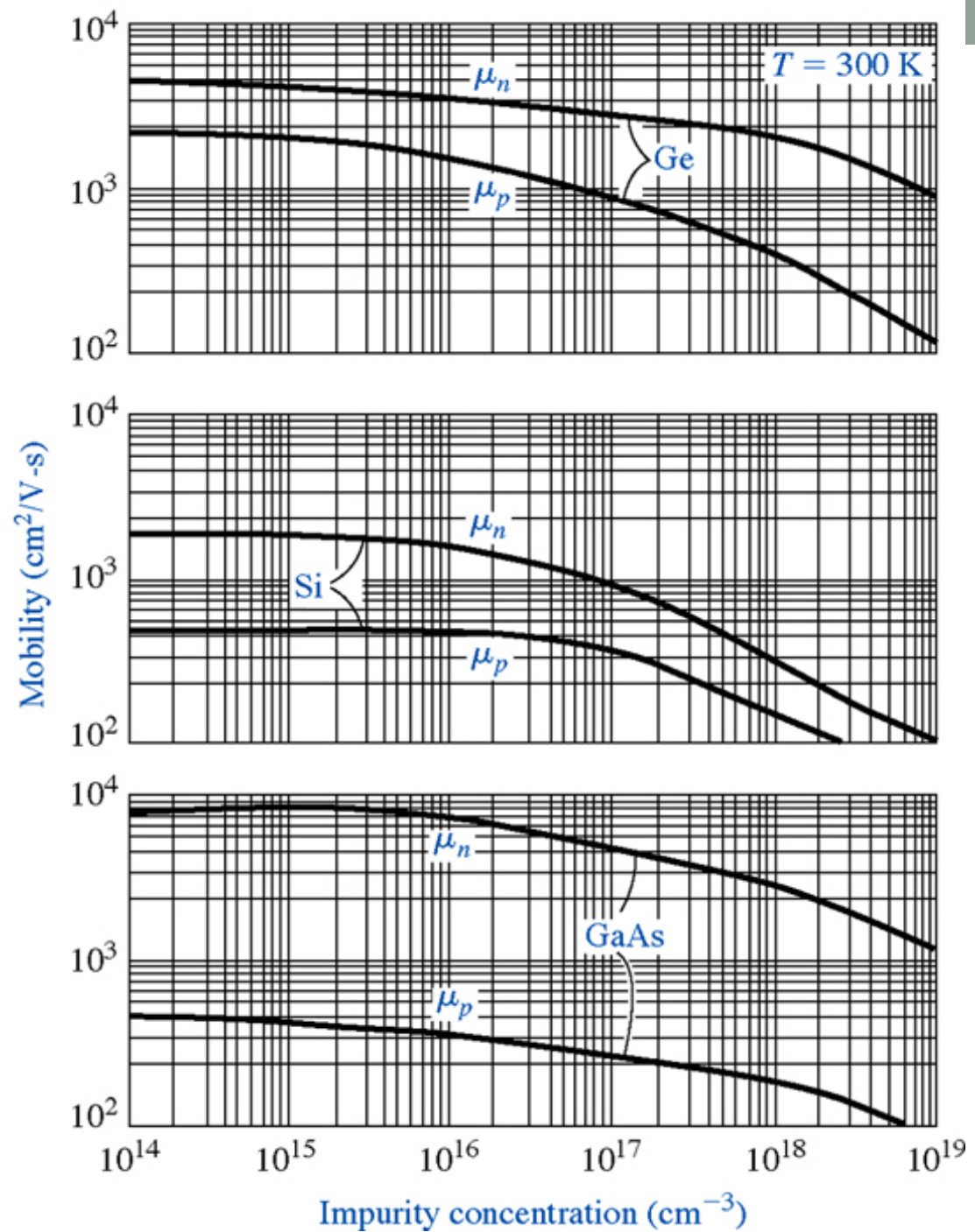


(a)



(b)

Variation de la mobilité
en fonction de la
concentration en dopants



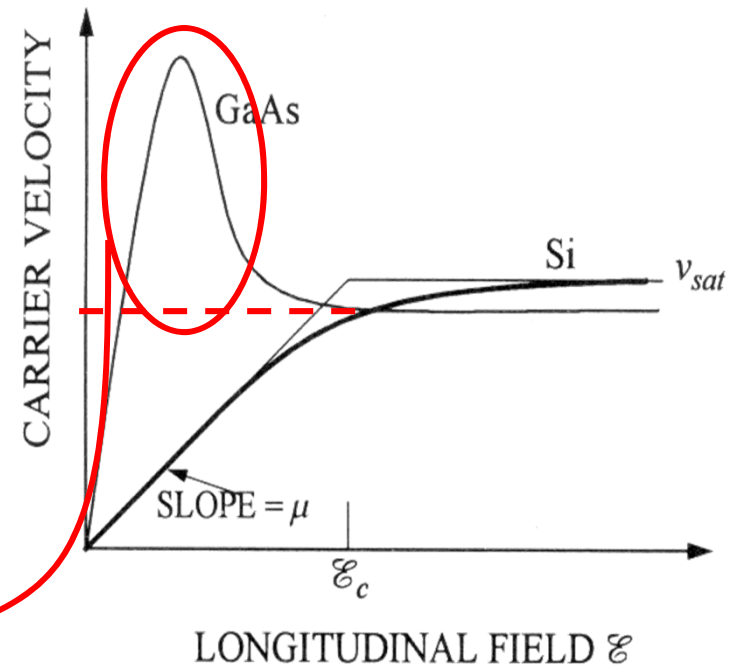
Courants dans les SC

- Vitesse de saturation des électrons
 - La relation linéaire vitesse – champ valide uniquement pour:
 - Champ électrique pas trop élevé
 - Porteurs en équilibre thermique avec le réseau
 - Sinon:
 - Au-delà d'un champ critique, saturation de la vitesse
 - Apparition d'un autre phénomène: « velocity overshoot » pour des semiconducteurs multivallée.
 - Régime balistique: pour des dispositifs de dimensions inférieures au libre parcours moyen ($0.1\mu\text{m}$)

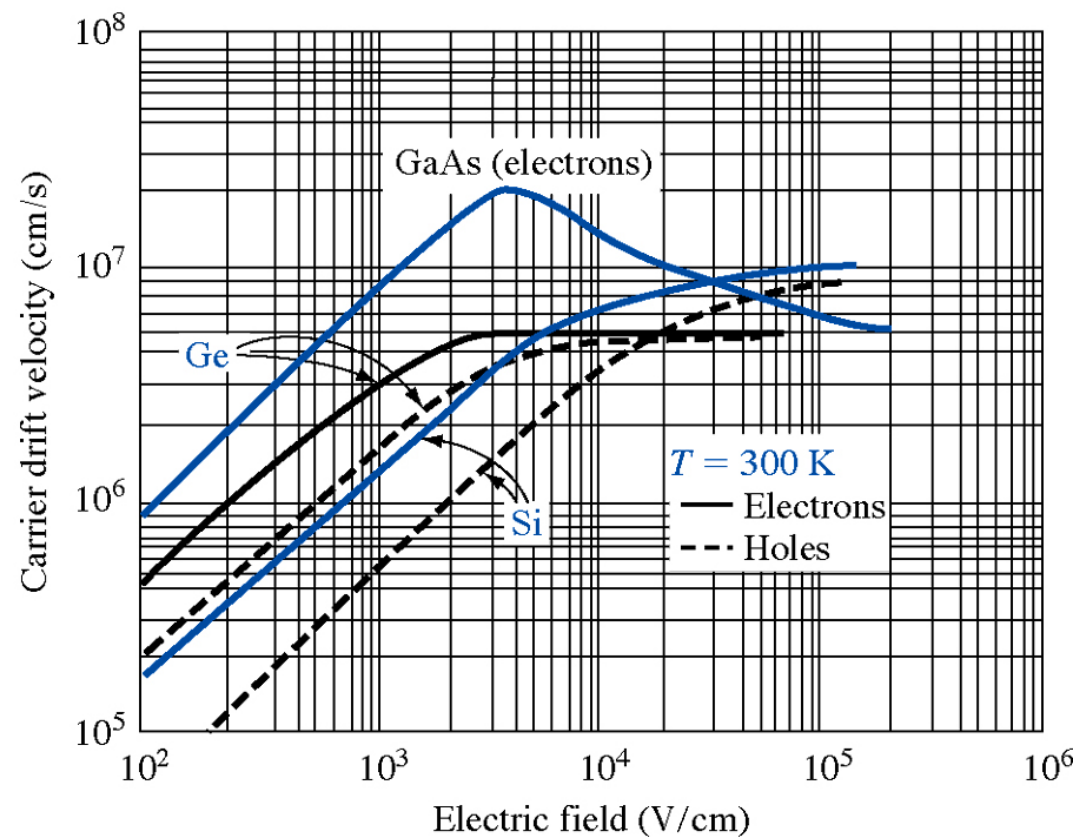
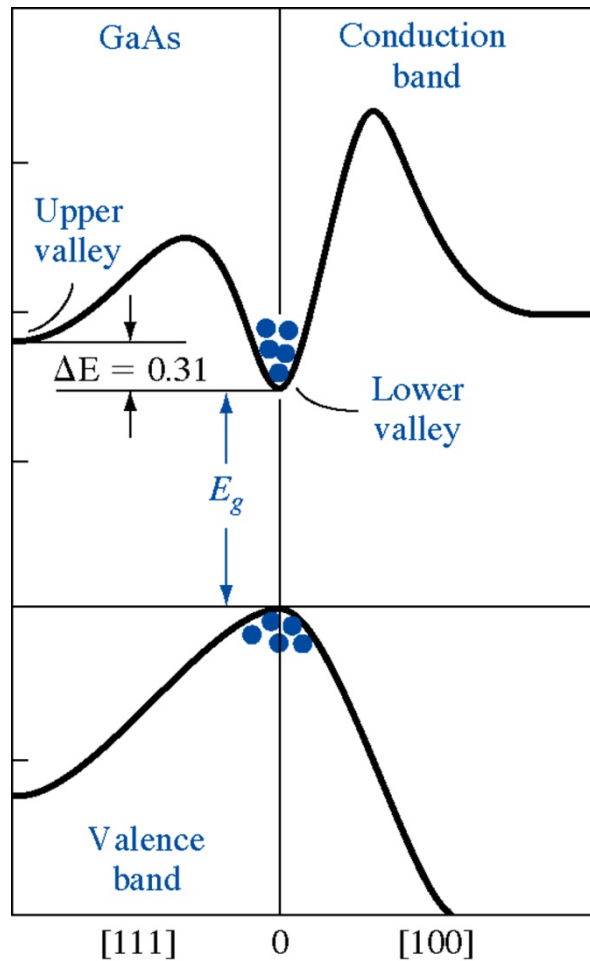
Vitesse de saturation

Différents
comportement en
fonction du SC

Survitesse
(« *overshoot* »)



Survitesse dans le cas de SC multi vallées



Courants dans les SC

- Courant de diffusion:
 - Origine: gradient de concentration
 - Diffusion depuis la région de forte concentration vers la région de moindre [].
 - 1° loi de Fick:

$$n_D^x = -D_n \frac{dn}{dx}$$
$$p_D^x = -D_p \frac{dp}{dx}$$

nb d'e⁻ qui diffusent par unité de temps et de volume (flux)

nb de h⁺ qui diffusent par unité de temps et de volume (flux)

Courants dans les SC

- Courant de diffusion: somme des deux contributions (électrons et trous):

- Constante de diffusion $J_{diff} = e(-n_D^x + p_D^x) = eD_n \frac{dn}{dx} - eD_p \frac{dp}{dx}$
 $[D] = cm^2/s.$

$$D_{n,p}$$

Courants dans les SC

- Courant total: somme des deux contributions (si elles existent) de conduction et diffusion:

$$J_T = J_{cond} + J_{diff} = J_n + J_p$$

$$J_T = (ne\mu_n + pe\mu_p)E + e(D_n \frac{dn}{dx} - D_p \frac{dp}{dx})$$

- D et μ expriment la faculté des porteurs à se déplacer. Il existe une relation entre eux: *relation d'Einstein*:

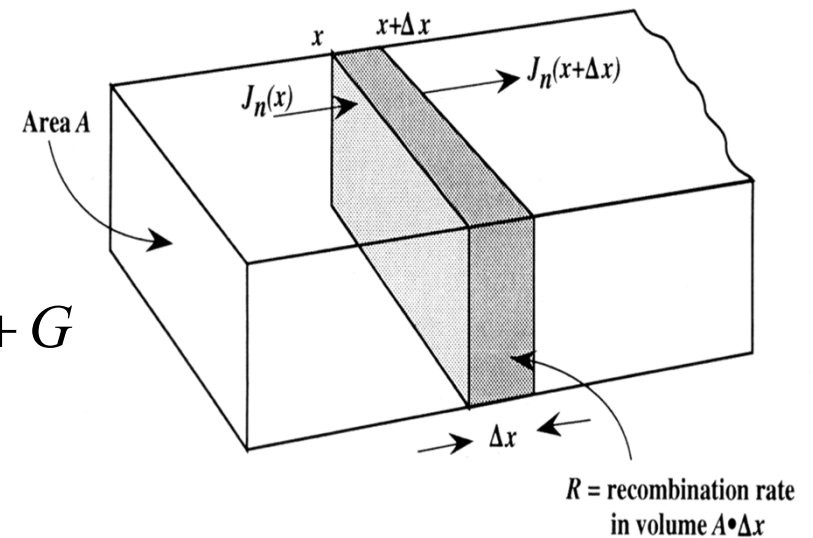
$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{e}$$

Équations de continuité – longueur de diffusion

- G et R altèrent la distribution des porteurs donc du courant

$$A\Delta x \frac{dn(x,t)}{dt} = A \left[\frac{J_n(x+\Delta x)}{e} - \frac{J_n(x)}{e} \right] - R + G$$

$$A\Delta x \frac{dn(x,t)}{dt} \cong A \frac{dJ_n(x)}{dx} \frac{\Delta x}{e} - R + G$$



- On obtient alors les **équations de continuité** pour les électrons et les trous:

$$\frac{dn(x,t)}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dJ_n}{dx} - r_n + g_n$$

$$\frac{dp(x,t)}{dt} = -\frac{1}{e} \frac{dJ_p}{dx} - r_p + g_p$$

Équations de continuité – longueur de diffusion

- *Exemple:* cas où le courant est *exclusivement du à de la diffusion:*

$$J_n(\text{diff}) = eD_n \frac{dn}{dx}$$

$$J_p(\text{diff}) = -eD_p \frac{dp}{dx}$$



$$\frac{dn}{dt} = D_n \frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{n - n_0}{\tau_n}$$

$$\frac{dp}{dt} = D_p \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{p - p_0}{\tau_p}$$

Équations de continuité – longueur de diffusion

- En régime stationnaire, les dérivées par rapport au temps s'annulent:

$$\frac{d^2(n - n_0)}{dx^2} = \frac{n - n_0}{D_n \tau_n} = \frac{n - n_0}{L_n^2}$$

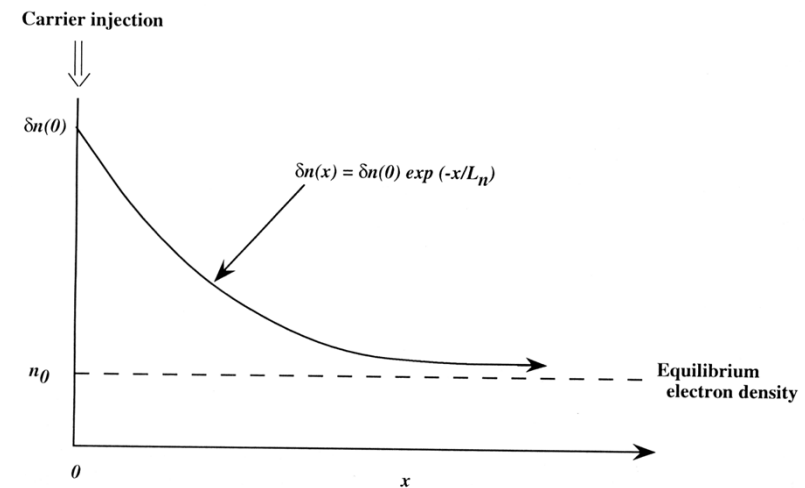
$$\frac{d^2(p - p_0)}{dx^2} = \frac{p - p_0}{D_p \tau_p} = \frac{p - p_0}{L_p^2}$$

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$$

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$$

- Solutions:

$$\Delta n(x) = (n(x) - n_0) = \Delta n(0) e^{-x/L_n}$$



- **Longueur de diffusion**: représente la distance moyenne parcourue avant que l'électron ne se recombine avec un trou (qq microns voire qq mm)
- L_n ou $L_p \gg$ aux dispos VLSI
- *R et G jouent un petit rôle sauf dans qq cas précis* (Taur et al)

Équation de Poisson

- Elle est dérivée de la première équation de Maxwell. Elle relie le potentiel électrique et la densité de charge:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_{sc}}$$

- Dans les SC, deux types de charges (fixes et mobiles):

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_{sc}} \left[\underbrace{p(x) - n(x)}_{\text{Charge mobiles (électrons et trous)}} + \underbrace{N_D^+(x) - N_A^-(x)}_{\text{Charges fixes (dopants ionisés)}} \right]$$

Longueur de Debye

- Si on écrit l'équation de Poisson dans un type n en exprimant n en fonction de ϕ_{Fi} :

$$\frac{d^2 \Phi_{Fi}}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_{sc}} \left[N_d(x) - n_i e^{e\Phi_{Fi}/kT} \right]$$

- Si $N_d(x) \rightarrow N_d + \Delta N_d(x)$, en remarquant que $V(x) = \Phi_{Fi}$ est modifié de $\Delta \Phi_{Fi}$

$$\frac{d^2 \Delta \phi_{Fi}}{dx^2} - \frac{e^2 N_d}{\epsilon_{sc} kT} \Delta \phi_{Fi} = -\frac{e}{\epsilon_{sc}} \Delta N_d(x)$$

Longueur de Debye

- Signification physique?
 - Solution de l'équation différentielle du 2° degré:

$$\Delta\phi_{Fi} = A \exp - \frac{x}{L_D} \quad \text{avec} \quad L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_{sc} kT}{e^2 N_D}}$$

- La « réponse » des bandes n'est pas *abrupte* mais « prend » quelques L_D (si $N_d=10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $L_D=0.04\mu\text{m}$). Dans cette région, *présence d'un champ électrique* (neutralité électrique non réalisée)

Temps de relaxation diélectrique

- Comment évolue dans le temps la densité de *porteurs majoritaires* ?
 - Équation de continuité (R et G négligés):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial J_n}{\partial x} \quad \text{or} \quad J_n = \sigma E = E / \rho_n \quad \text{et} \quad \frac{\partial E}{\partial x} = -en / \epsilon_{sc}$$

d'où

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{n}{\rho_n \epsilon_{sc}} \quad \text{Solution:} \quad n(t) \propto \exp(-t / \rho_n \epsilon_{sc})$$

$$\tau = \rho_n \epsilon_{sc}$$

Temps de relaxation diélectrique (10^{-12} s)

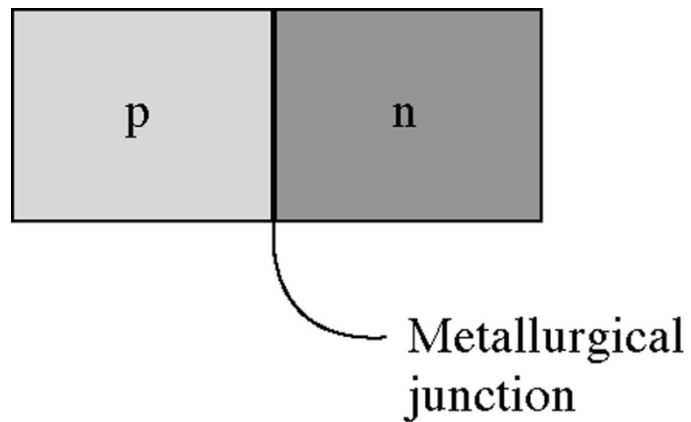
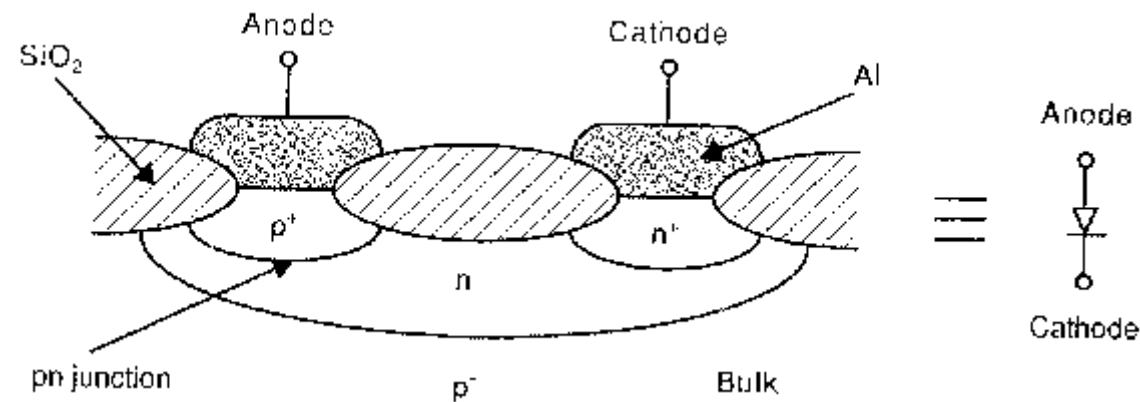
CHAP 12

Homo-jonction à semi-conducteur

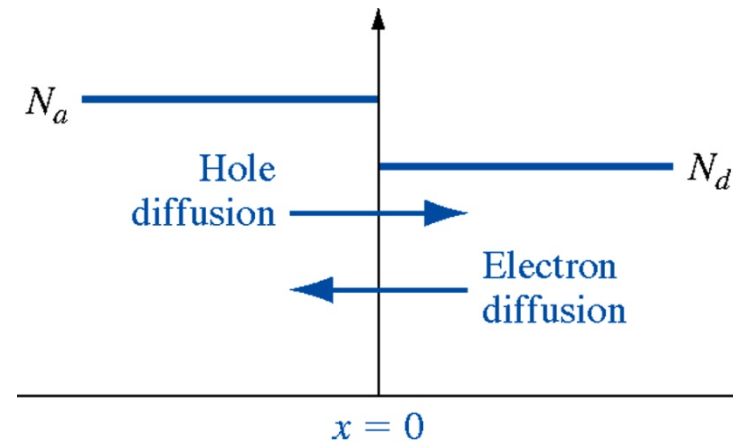
Homojonction PN

- Composant à réponse non linéaire
- Dispositifs redresseur ou « rectifier devices »
- 2 types pour arriver au « même » résultat:
 - Jonction PN (notre propos)
 - Jonction à contact Schottky (chapitre suivant)

Mécanisme de formation de la jonction PN



(a)



(b)

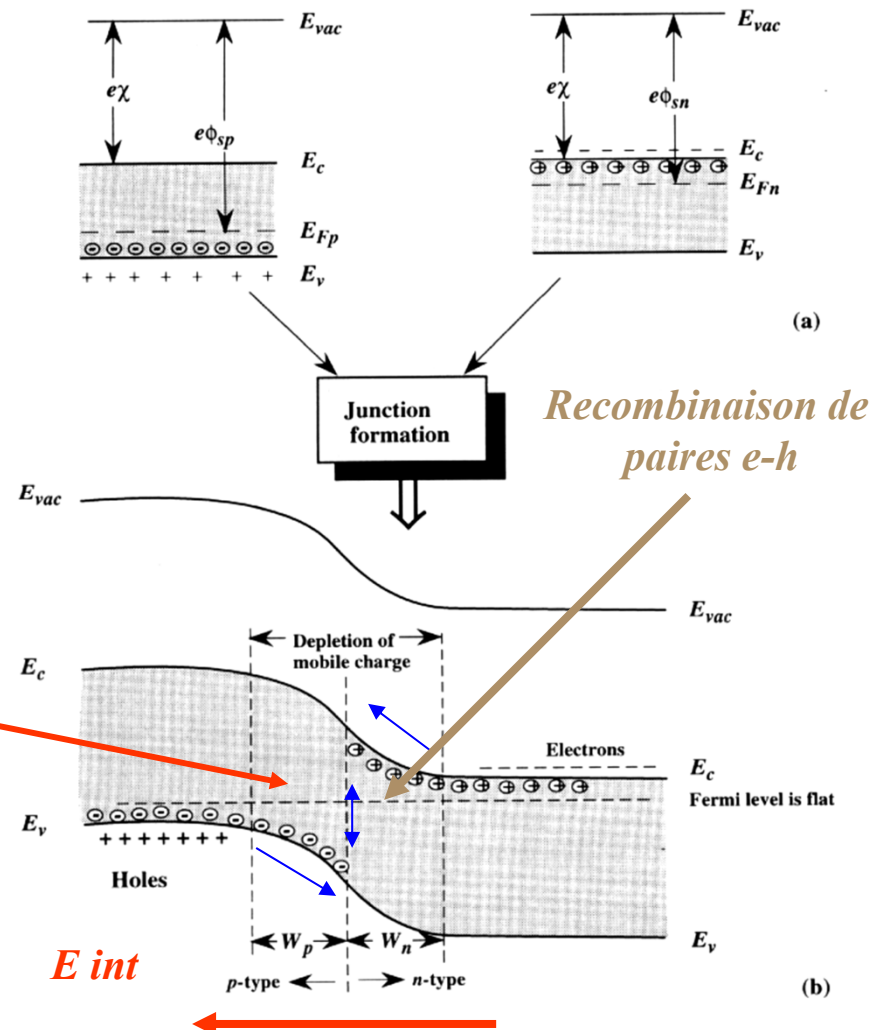
Mécanisme de formation de la jonction PN

• Processus de mise à l'équilibre

1° phase : processus de diffusion

2° phase : Apparition d'un E interne:
équilibre la diffusion

Niveau de Fermi aligné:
équilibre thermodynamique



• *Tension de diffusion V_D ou
« built in potential V_{Bi} »*

- Définition : différence de potentiel entre la région N et la région P

$$V_D = V_{BI} = V_N - V_P$$

Equation du courant de trous: $J_p(x) = e \left[\mu_p p(x) E(x) - D_p \frac{dp(x)}{dx} \right] = 0$

Soit encore $\frac{\mu_p}{D_p} E(x) = \frac{1}{p(x)} \frac{dp(x)}{dx}$ ou $\frac{-e}{kT} \frac{dV(x)}{dx} = \frac{1}{p(x)} \frac{dp(x)}{dx}$

En intégrant de la région P à la région N: $V_D = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{p_p}{p_n}\right)$

Soit finalement:

$$V_D = V_{bi} = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right)$$

• *Champ, potentiel et largeur de zone d'espace (1)*

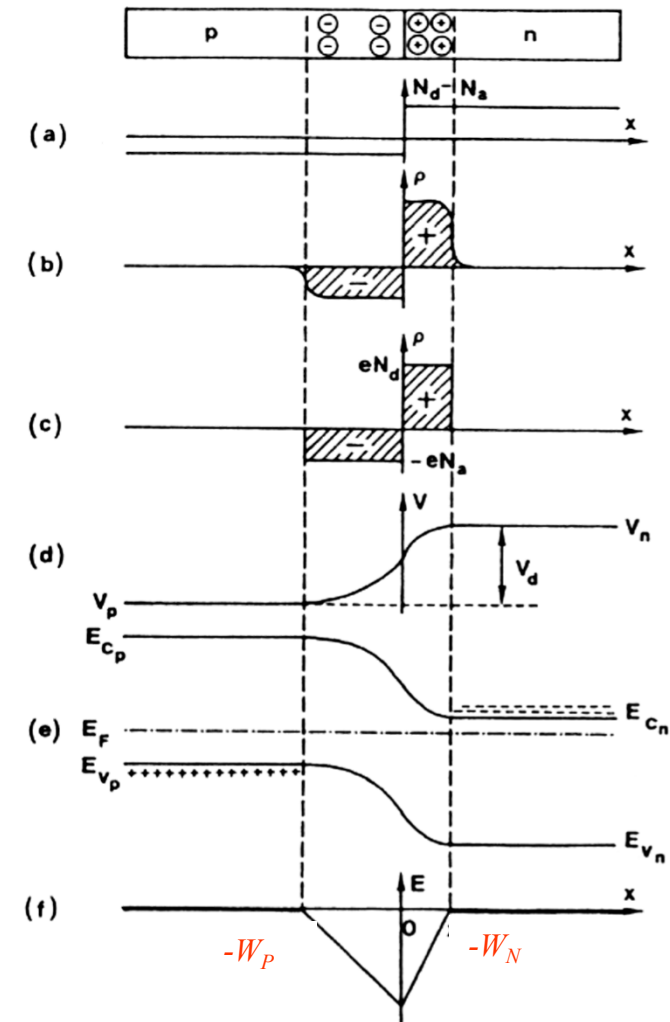
• *Equation de Poisson:*

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_{sc}}$$

■ *Dans la région N et P:*

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_{sc}} N_D \quad 0 < x < W_N$$

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = +\frac{e}{\epsilon_{sc}} N_A \quad -W_P < x < 0$$



• Champ, potentiel et largeur de zone d'espace (2)

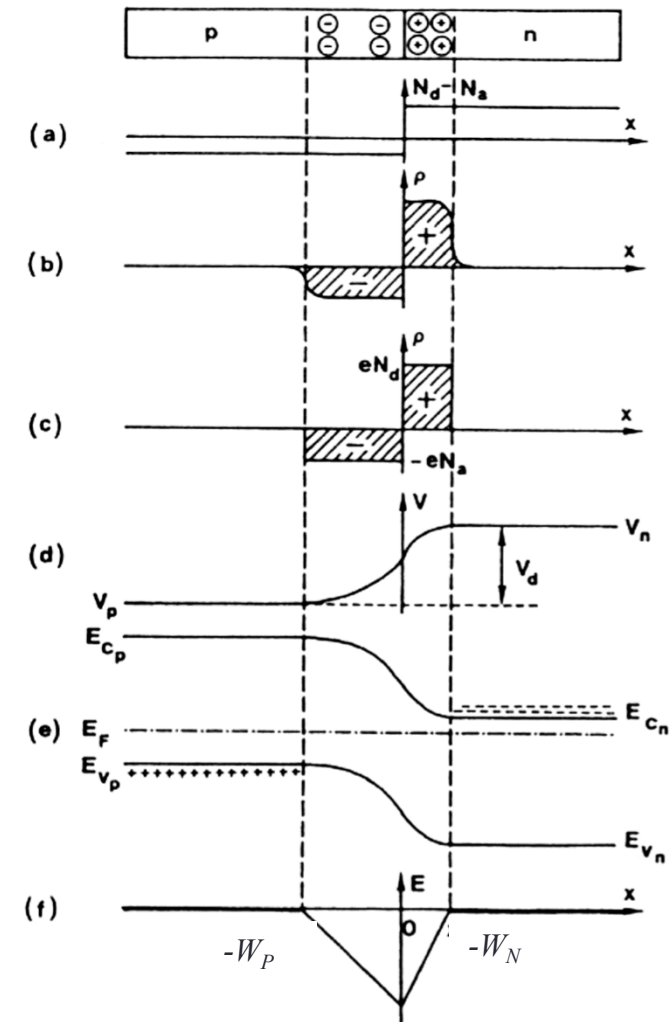
■ Champ électrique E(x)

$$E_n(x) = +\frac{eN_D}{\epsilon_{sc}}(x - W_N) \quad E_P(x) = -\frac{eN_A}{\epsilon_{sc}}(x + W_P)$$

■ Continuité du champ en x=0:

$$N_D W_N = N_A W_P$$

$$E_M = -\frac{eN_D W_N}{\epsilon_{sc}} = -\frac{eN_A W_P}{\epsilon_{sc}}$$



• Champ, potentiel et largeur de zone d'espace (3)

■ Potentiel électrique $E(x)$

$$V_n(x) = -\frac{eN_D}{\epsilon_{sc}}(x - W_N)^2 + V_n$$

$$V_p(x) = \frac{eN_A}{\epsilon_{sc}}(x + W_P)^2 + V_p$$

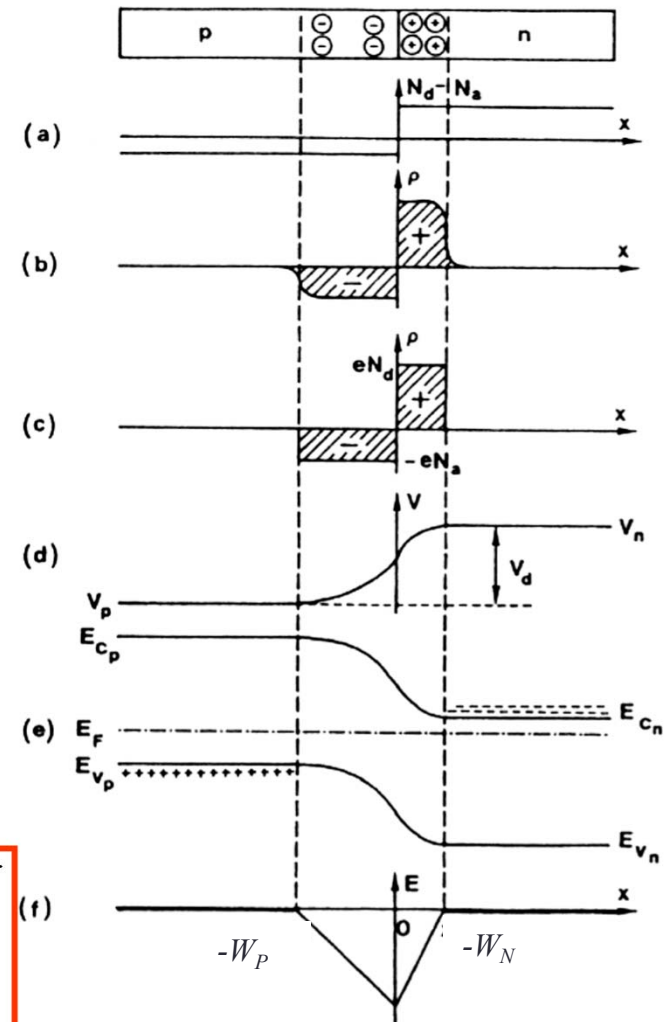
■ Zone de charge d'espace (ZCE)

$$V(W_n) - V(-W_p) = V_{bi} = \frac{eN_D W_n^2}{2\epsilon_{sc}} + \frac{eN_A W_p^2}{2\epsilon_{sc}}$$

$$W_p(V_{bi}) = \sqrt{\frac{2\epsilon_{sc}}{e} \frac{N_D}{N_A(N_A + N_D)} V_{bi}}$$

$$W_n(V_{bi}) = \sqrt{\frac{2\epsilon_{sc}}{e} \frac{N_A}{N_D(N_A + N_D)} V_{bi}}$$

$$W(V_{bi}) = \sqrt{\frac{2\epsilon_{sc}}{e} \frac{N_D + N_A}{N_A N_D} V_{bi}}$$



Attention: tout ce que l'on vient de voir était pour $V=0$. Lorsque la diode est alimentée par une tension V sur P, V_d doit être remplacée par $V_{bi} - V$

Jonction PN sous polarisation

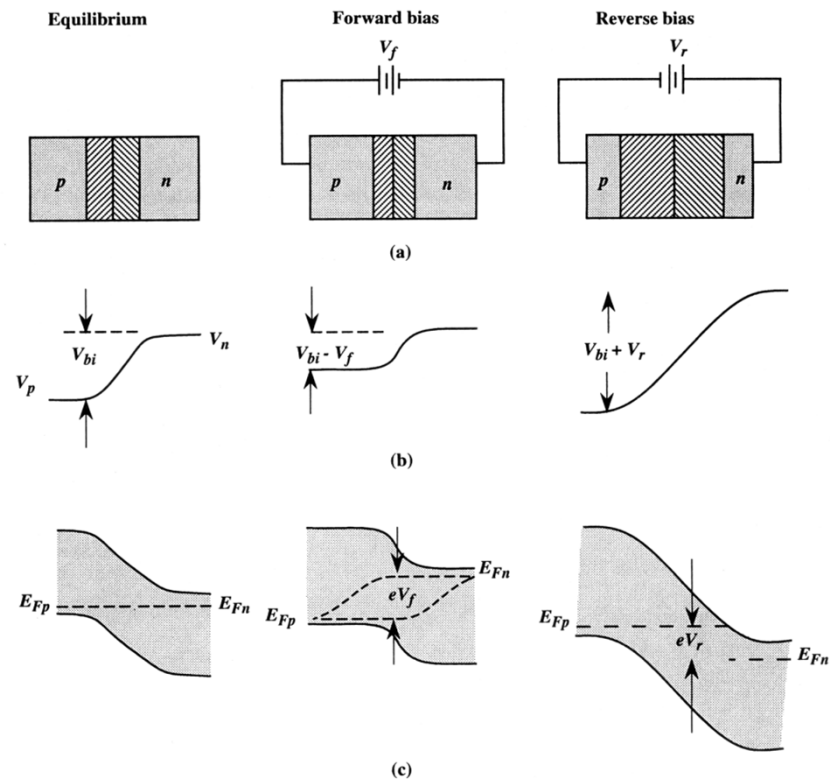
- Cette polarisation va rompre l'équilibre entre les forces de diffusion et de conduction: => apparition d'un courant ?

- Hypothèses simplificatrices:

- ZCE vide de porteurs
- Faible injection
- Approximation de Boltzmann
- Toute la tension V_A appliquée sur la jonction
- Pas de phénomènes de Génération - Recombinaison

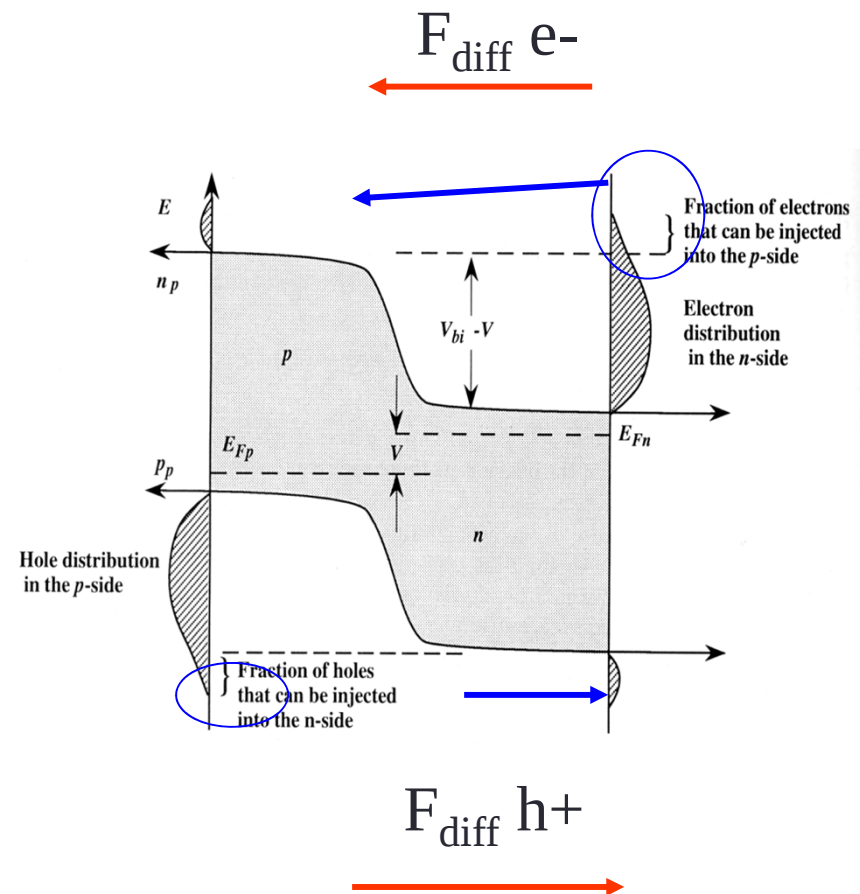
Jonction PN sous polarisation

- Polarisation directe
 - Tension positive sur P
 - Diminution de la tension de diffusion
 - Processus de diffusion prédomine
 - Fort courant

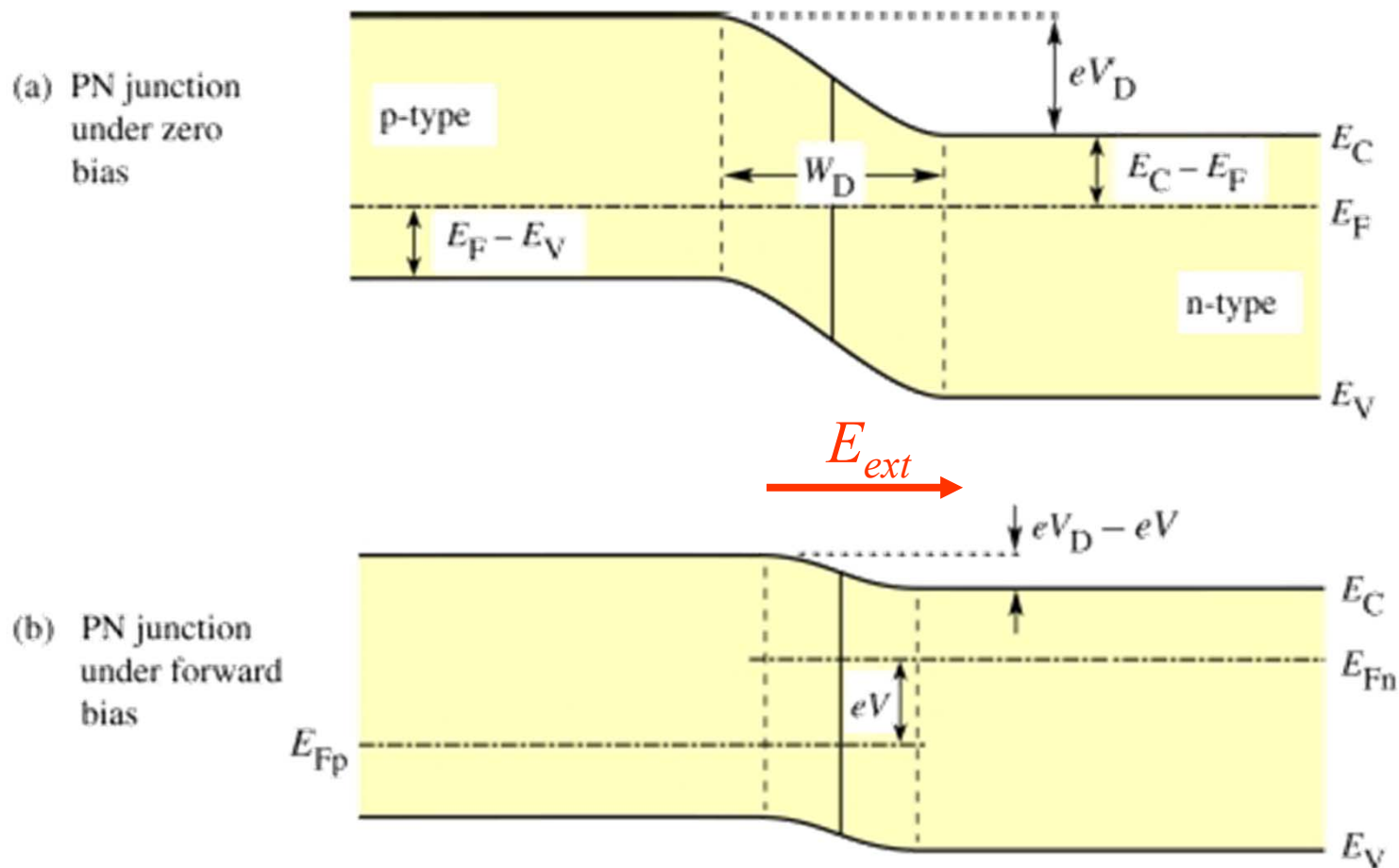


Jonction PN sous polarisation

- Polarisation directe
 - Diminution du champ interne par E externe opposé
 - Injection d'électrons de N vers P et Injection de trous de P vers N, **donc des minoritaires**
 - Fort courant car « réservoir » plein



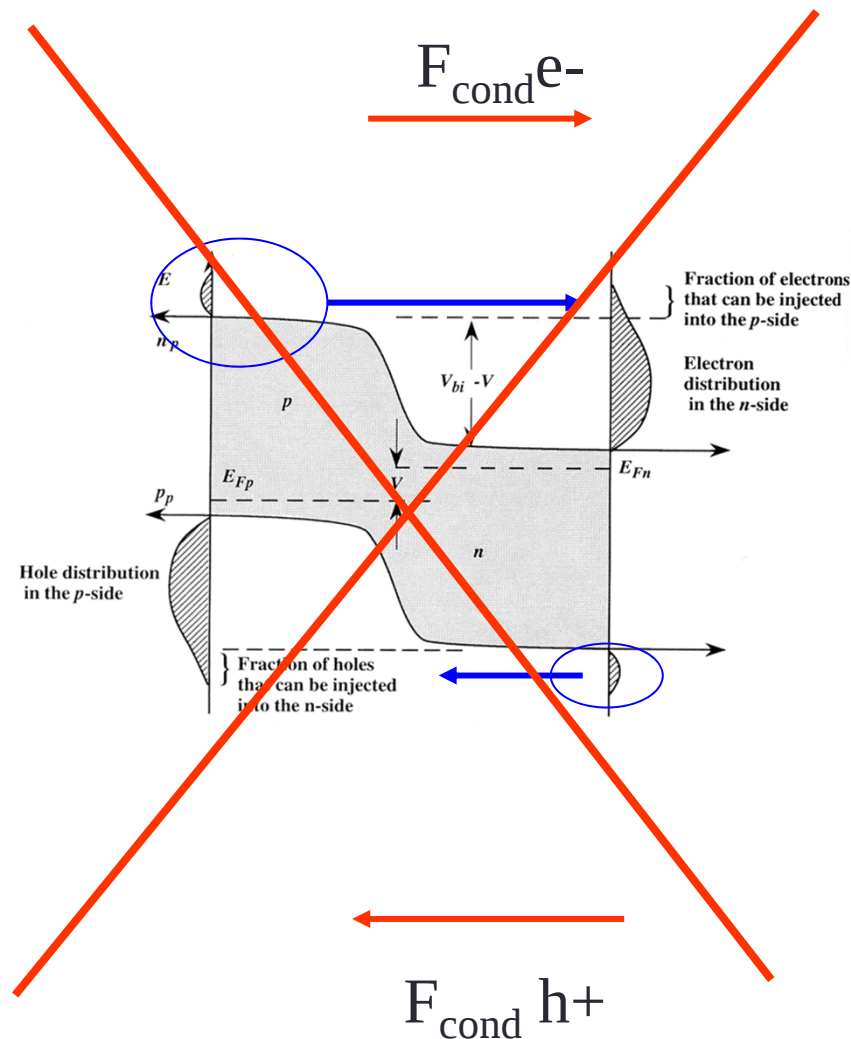
Jonction PN sous polarisation directe



Jonction PN sous polarisation inverse

- Polarisation Inverse

- Augmentation du champ interne par E externe dans le même sens
- Injection d'électrons de P vers N et Injection de trous de N vers P, **donc des majoritaires**
- Faible courant car « réservoir » presque vide



Jonction PN sous polarisation

À l'équilibre, courant nul $\Leftrightarrow$ deux composantes (diff et cond) s'opposent. Pris à part, l'ordre de grandeur de ces composantes 10^4 A/cm^2 (soit 1A pour diode typique) or en faible injection I est de l'ordre de qq mA à qq 10 mA

• **Approximation de Boltzmann:** L'approximation de Boltzmann consiste à dire que la résultante des courants étant *faible devant les composantes de ce courant*, on considère que l'on est encore en quasi-équilibre et donc que l'équation du courant est encore valide en remplaçant V_d par $V_d - V_a$:

$$\frac{-e}{kT} \frac{dV(x)}{dx} = \frac{1}{p(x)} \frac{dp(x)}{dx}$$

Densité de porteurs injectés à la frontière de la ZCE

- Si $V_a=0$

$$\frac{p(W_N)}{p_p} = \exp\left(-\frac{eV_d}{kT}\right)$$

- Si V_a

$\neq 0$

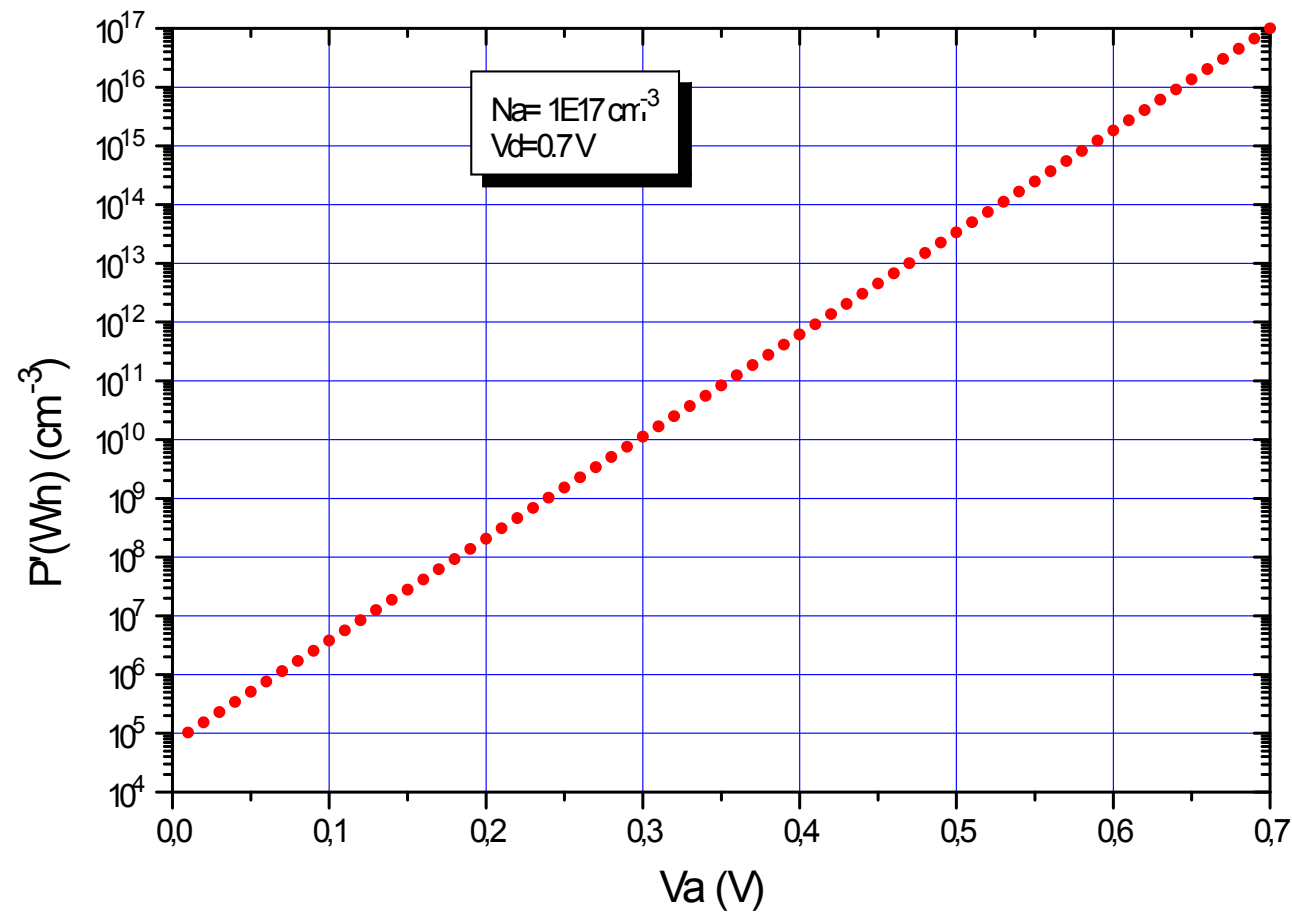
$$\frac{p'(W_N)}{p_p} = \exp\left(-\frac{e(V_d - V_a)}{kT}\right)$$

$$p'_n = p_n \exp\left(\frac{eV_A}{kT}\right) = \frac{n_i^2}{N_D} \exp\left(\frac{eV_A}{kT}\right)$$

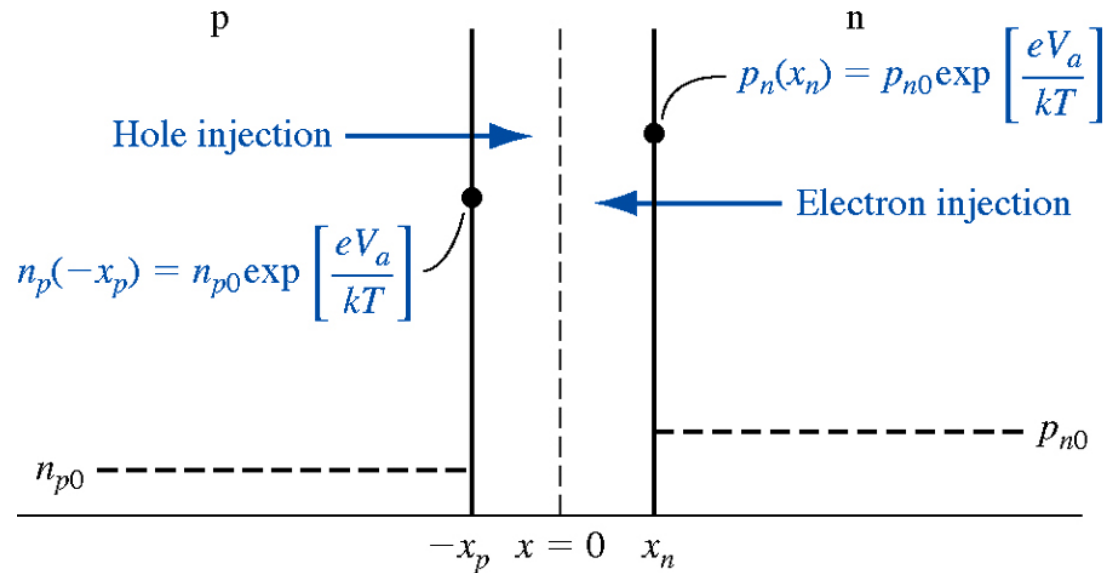
$$n'_p = n_p \exp\left(\frac{eV_A}{kT}\right) = \frac{n_i^2}{N_A} \exp\left(\frac{eV_A}{kT}\right)$$

$$n'_p * p_p = p'_n * n_n = n_i^2 \exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right)$$

Variation de la densité de trous injectés en fonction de V_a

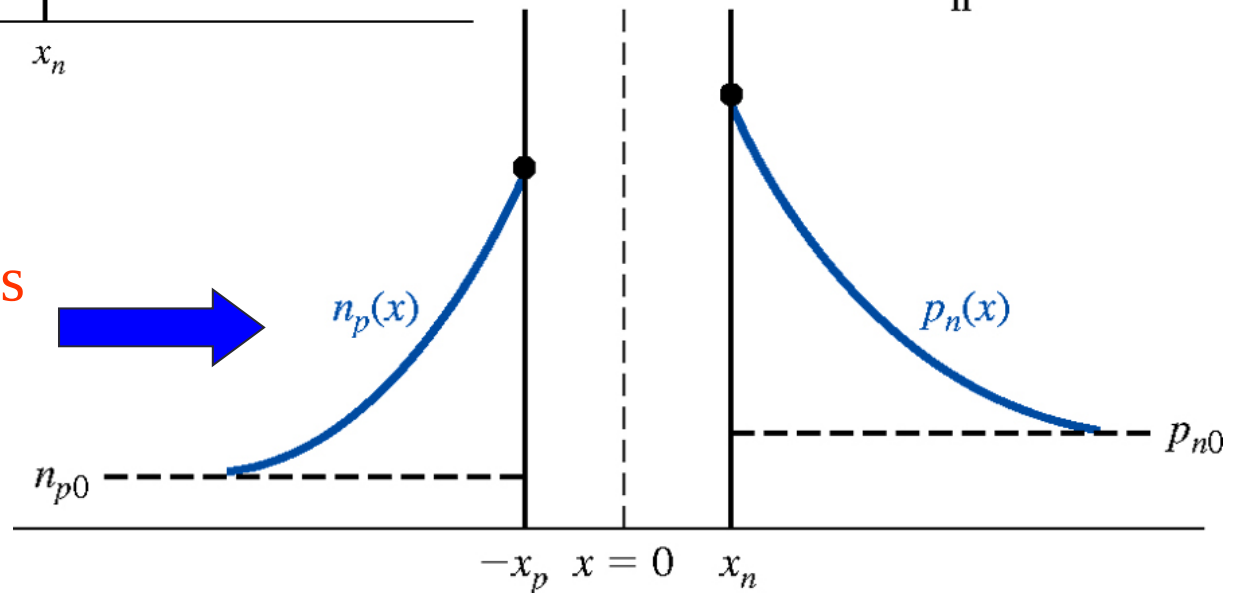


Injection de porteurs



En polarisation directe, phénomènes de diffusion

Une fois injectés, les porteurs diffusent



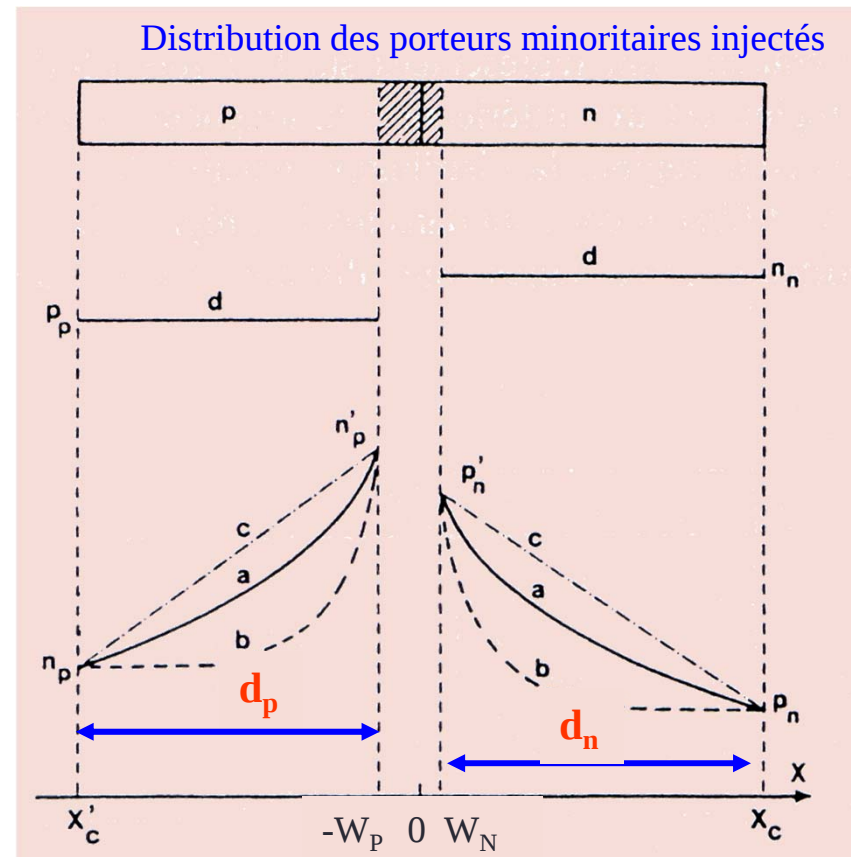
Distribution des porteurs dans les régions neutres

- Une fois les porteurs injectés, ils vont diffuser dans la région neutre et se recombiner avec les porteurs majoritaires

$$J_p(x) = -eD_p \frac{\partial p}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{p - p_n}{\tau_p}$$

- La distribution va être fonction de la géométrie de la région

- Les paramètres discriminatoires : la **longueur de diffusion** $L_{Dn,p}$ des électrons et des trous et la **largeur des régions neutres** $d_{n,p}$



a: région qcq, b: longue, c: courte,

Distribution des porteurs dans les régions neutres

- Régions longues ($d_{n,p} \gg L_{p,n}$)

$$p'(x) - p_n = p_n \left(e^{\frac{eV_a}{kT}} - 1 \right) e^{(W_N - x) / L_p}$$

$$n'(x) - n_p = n_p \left(e^{\frac{eV_a}{kT}} - 1 \right) e^{(x + W_p) / L_n}$$

- Régions courtes ($d_{n,p} \ll L_{p,n}$)

$$p'(x) - p_n = \frac{p_n}{d_n} \left(e^{\frac{eV_a}{kT}} - 1 \right) (x_c - x)$$

$$n'(x) - n_p = \frac{n_p}{d_p} \left(e^{\frac{eV_a}{kT}} - 1 \right) (x'_c + x)$$

- Régions qcq

$$p'(x) - p_n = \frac{p_n}{sh\left(\frac{d_n}{L_p}\right)} \left(e^{\frac{eV_a}{kT}} - 1 \right) sh\left[\frac{(x_c - x)}{L_p}\right]$$

$$n'(x) - n_p = \frac{n_p}{sh\left(\frac{d_p}{L_n}\right)} \left(e^{\frac{eV_a}{kT}} - 1 \right) sh\left[\frac{(x + x'_c)}{L_n}\right]$$

Courant de porteurs minoritaires dans les régions neutres

- La distribution connue, on peut facilement calculer le courant qui est un **courant de diffusion**:

$$J_p(x) = -eD_p \frac{dp(x)}{dx} \quad J_n(x) = eD_n \frac{dn(x)}{dx}$$

- Hypothèse : **pas de Phénomènes de G-R dans la ZCE**

$$J(V) = J_p(-W_p) + J_n(W_p) = J_p(W_n) + J_n(-W_p)$$

- On obtient la formule classique:

$$J(V) = J_s (e^{eV/kT} - 1)$$

*J_s est le courant de saturation de la diode,
ou courant inverse théorique*

Courant de porteurs minoritaires dans les régions neutres

- Régions courtes

$$J_S = \frac{en_i^2 D_P}{N_D d_n} + \frac{en_i^2 D_n}{N_A d_p}$$

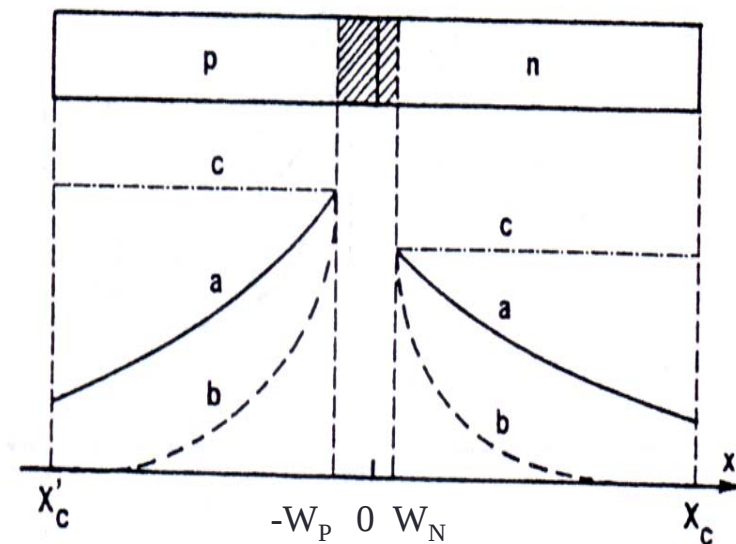
- Régions longues

$$J_S = \frac{en_i^2 D_P}{N_D L_P} + \frac{en_i^2 D_n}{N_A L_n}$$

- Régions qcq

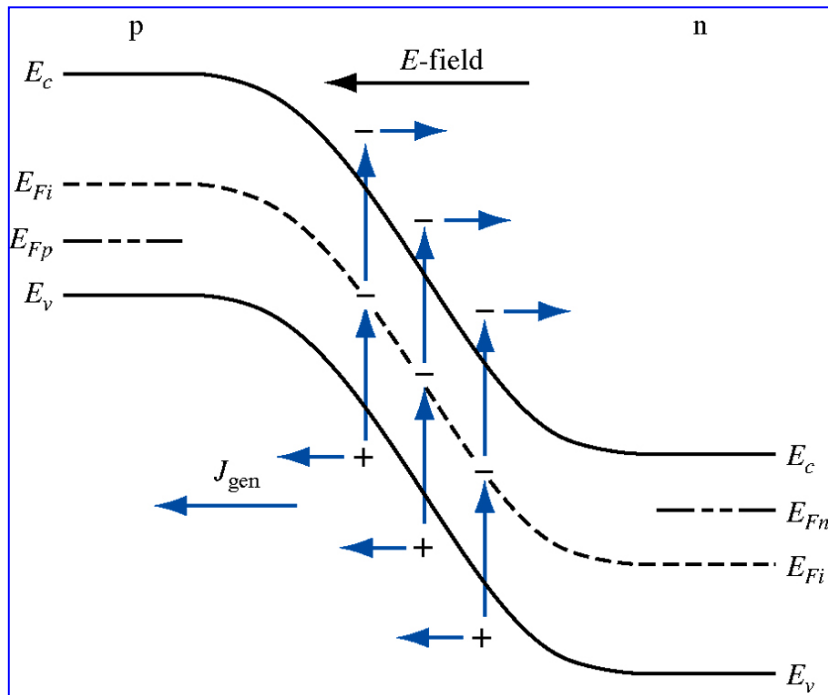
$$J_S = \frac{en_i^2 D_P}{N_D L_P \operatorname{th}\left(\frac{d_n}{L_P}\right)} + \frac{en_i^2 D_n}{N_A L_n \operatorname{th}\left(\frac{d_p}{L_n}\right)}$$

a: région qcq, b: longue, c: courte,

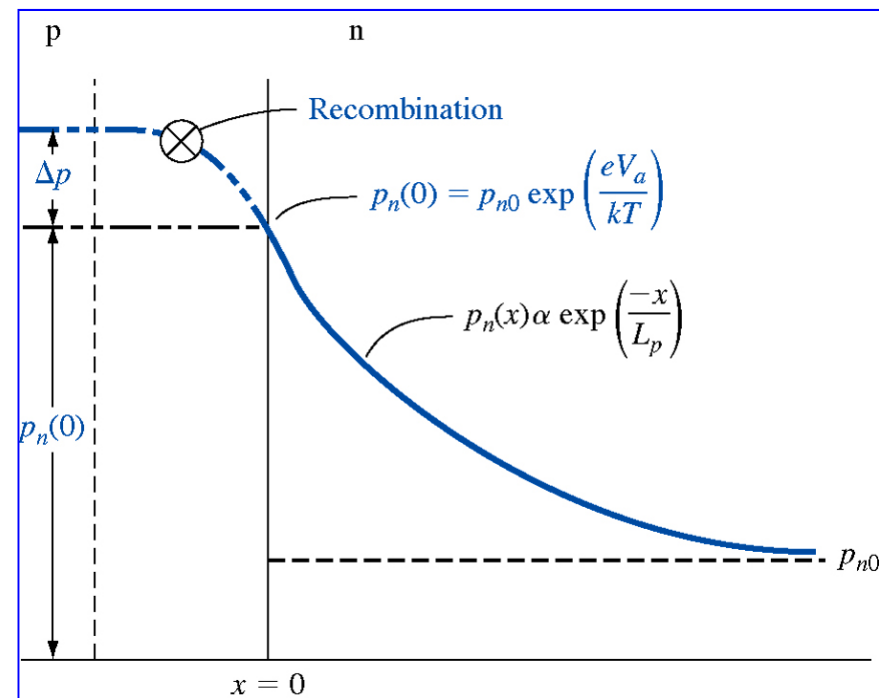


Courant de porteurs minoritaires

Génération –recombinaison dans la ZCE



Génération en inverse



Recombinaison en direct

La diode réelle : Phénomènes de génération-recombinaison dans la ZCE

- On affine le modèle $\Leftrightarrow$ on tient compte de la G-R dans la ZCE
- Mécanisme connu (Shockley-Read)

$$r = \frac{1}{\tau} \frac{pn - n_i^2}{2n_i + p + n}$$

- On sait également que $p(W_N)n(W_N) = p(W_P)n(W_P) = n_i^2 \exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right)$
- Si on suppose np constant dans la ZCE et $\gg n_i^2$ (en polarisation directe), le taux r est max pour $n=p$, soit encore

$$r_{\max} = \frac{n_i}{2\tau} \exp\left(\frac{eV_a}{2kT}\right)$$

La diode réelle : Phénomènes de génération-recombinaison dans la ZCE

- Le courant de génération recombinaison dans la ZCE s'écrit alors:

$$0 = \frac{1}{e} \frac{dJ_n}{dx} - r \Rightarrow dJ_n = e r dx \qquad J_{GR} = e \int_{W_P}^{W_N} r dx$$

- En polarisation inverse ($pn \ll n_i^2$), le taux est négatif ($r = -\frac{n_i}{2\tau} < 0$) et devient un taux net de génération
- En polarisation directe , le taux est $r_{max}=cte$ et le courant est un courant de recombinaisons.

La diode réelle : Phénomènes de génération-recombinaison dans la ZCE

- Le courant de génération recombinaison dans la ZCE s'écrit alors:

$$J_{GR} = J_{GR}^0 \left(\exp\left(\frac{eV_a}{2kT}\right) - 1 \right) \quad J_{GR}^0 = \frac{en_i}{2\tau} W_T$$

- Le courant global en intégrant cet effet s'écrit:

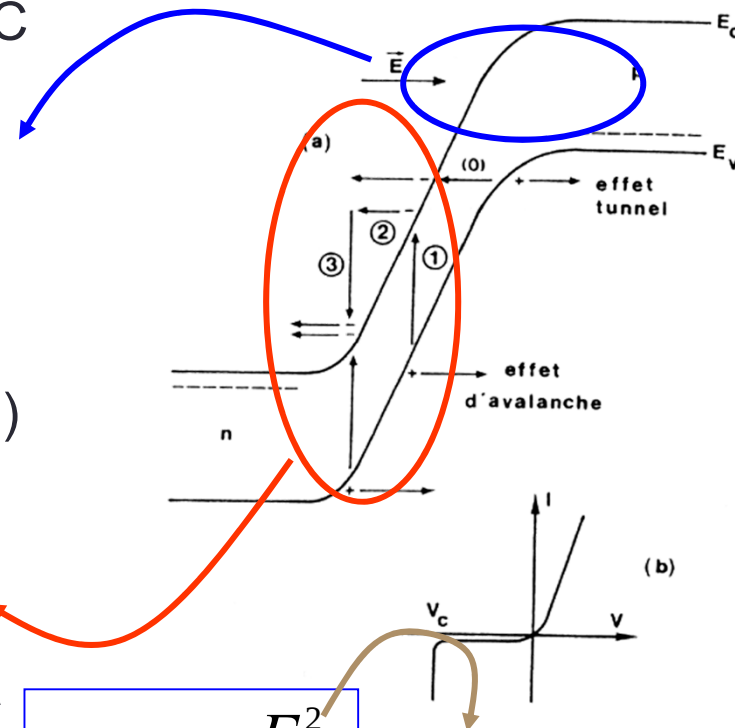
$$J(V_a) = J_S \left(\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right) + J_{GR}^0 \left(\exp\left(\frac{eV_a}{2kT}\right) - 1 \right)$$

- Facteur d'idéalité:

$$J(V) = J_0 \left(\exp\left(\frac{eV_a}{n k T}\right) - 1 \right)$$


Diode en polarisation inverse: claquage de la jonction

- Effet thermique
- **Effet Zener:**
 - Passage direct de la BV à la BC par effet tunnel (0) si champ électrique supérieur à $E_{critique}$
- **Effet Avalanche:**
 - Avant le « tunneling », accélération des électrons qui excitent par impact des électrons de BV vers BC (1,2,3) etc....
- Perçage ou « punchthrough »



$$V_{BD} = \frac{\epsilon \cdot E_C^2}{2eN_B}$$

Jonction en régime dynamique: capacités de la jonction

- Capacité associée à charges
- 2 types de charges dans la jonction
 - Fixes (les dopants ionisés) dans la ZCE
 - Mobiles (les e^- et h^+) injectés en direct
- 2 types de capacités
 - Capacité de transition ou de la jonction
 - Capacité de diffusion ou stockage

Capacité de transition ou de jonction

Elle est simplement associée à la charge Q contenue dans la ZCE

$$C_T = \left| \frac{dQ}{dV} \right| \quad |Q| = eAN_A W_P = eAN_D W_N$$

$$W_p(V_d + V_A) = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{sc}}{e} \frac{N_D}{N_A(N_A + N_D)} (V_d - V_A)}$$

Soit:

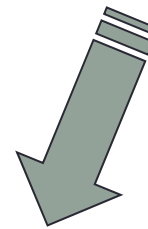
$$C_T = \frac{A}{2} \sqrt{\frac{2e\varepsilon}{(V_D - V_A)} \frac{N_A N_D}{(N_A + N_D)}} = \frac{A\varepsilon}{W_T}$$

Capacité de diffusion ou de stockage

- Traduit le retard entre la tension et le courant
- Associée aux charges injectées dans les régions neutres:

$$Q_{Sp} = A \int_{W_N}^{X_C} e \underbrace{(p'(x) - p_n)}_{\text{Densité de trous excédentaires dans la région neutre N}} dx$$

Densité de trous excédentaires
dans la région neutre N



$$Q_{Sp} = \tau_p J_p$$

$$Q_{Sn} = \tau_n J_n$$

$$Q_{Sp} = e(p'(0) - p_n)L_P \left[\coth\left(\frac{d_n}{L_P}\right) - \frac{1}{\operatorname{sh}\left(\frac{d_n}{L_P}\right)} \right]$$

Capacité de diffusion ou de stockage

- L'expression précédente peut se mettre sous la forme:

$$Q_{Sp} = \tau_{(p)} J_P (W_N) \quad \text{avec} \quad \tau_{(p)} = \tau_P \left(1 - \frac{1}{\operatorname{ch}\left(\frac{d_n}{L_P}\right)} \right)$$

- L'expression du temps peut être simplifiée en fonction de la « géométrie » de la diode:

- *Diode courte*: $\tau_{(p)} = \tau_t = \frac{d_n^2}{2D_P} \Leftrightarrow$ temps de transit

- *Diode longue*: $\tau_{(p)} = \tau_P \Leftrightarrow$ durée de vie

Capacité de diffusion ou de stockage

- Cette étude dans la région N est valable dans la région P, et en final on obtient:

$$Q_S = Q_{Sn} + Q_{Sp} = \tau_{(n)} J_n (-W_P) + \tau_{(p)} J_p (W_N)$$

Soit à partir de :

$$C_S = \frac{dQ_S}{dV}$$

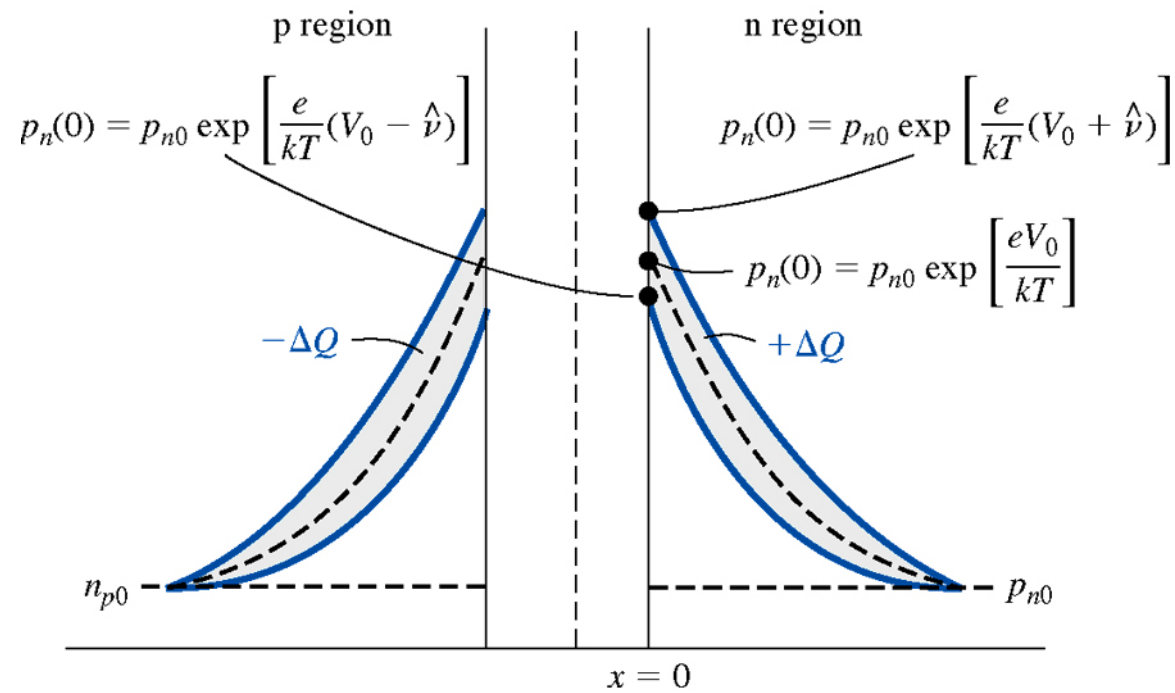
$$C_S = C_{Sn} + C_{Sp} = \frac{e}{kT} K (\tau_{(n)} I_n + \tau_{(p)} I_p)$$

Facteur qui dépend de la géométrie

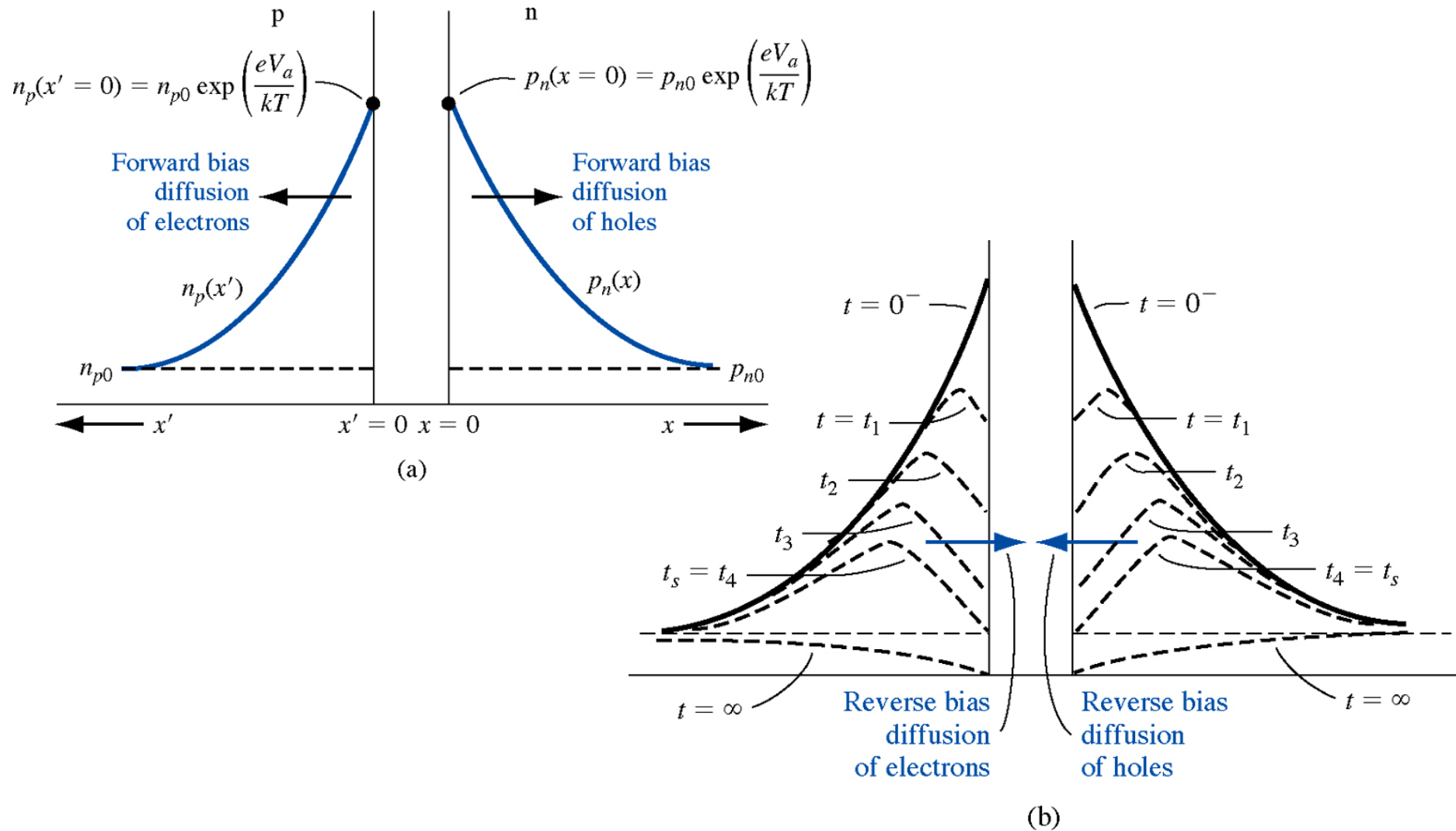
(2/3 $\Leftrightarrow$ courte)

(1/2 $\Leftrightarrow$ longue)

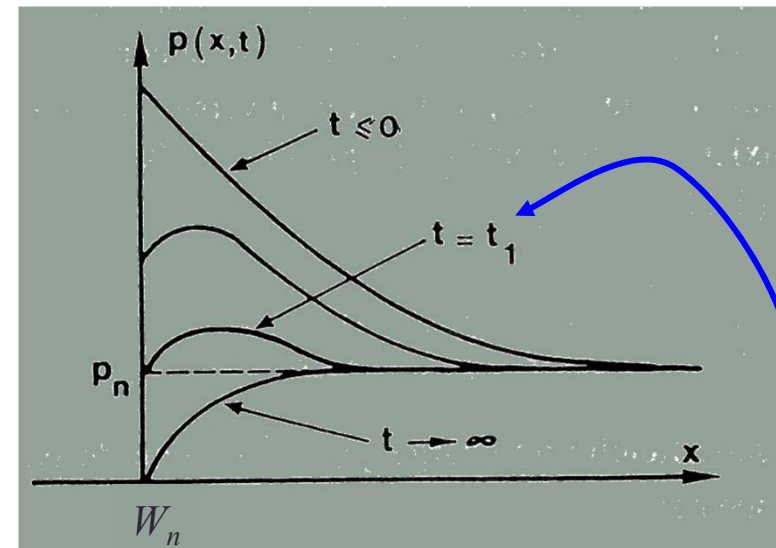
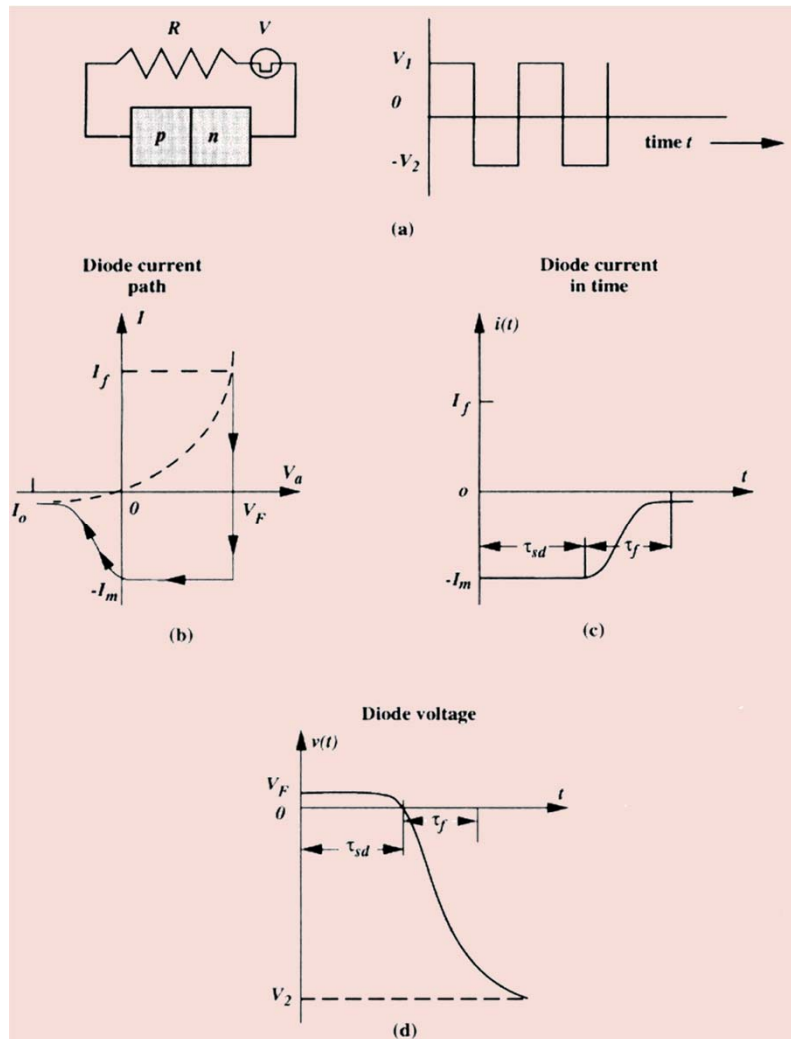
Capacité de diffusion ou de stockage



Jonction PN en commutation



Jonction PN en commutation



Tant que l'excédent de trous en W_n est positif

$\Leftrightarrow$ Diode polarisée en direct

$$p'_n - p_n = p_n \left(e^{\frac{eV_a}{kT}} - 1 \right)$$

$\tau_{sd} \Leftrightarrow$ Temps de stockage ie $p'(W_N) = p_n$

Jonction PN en commutation

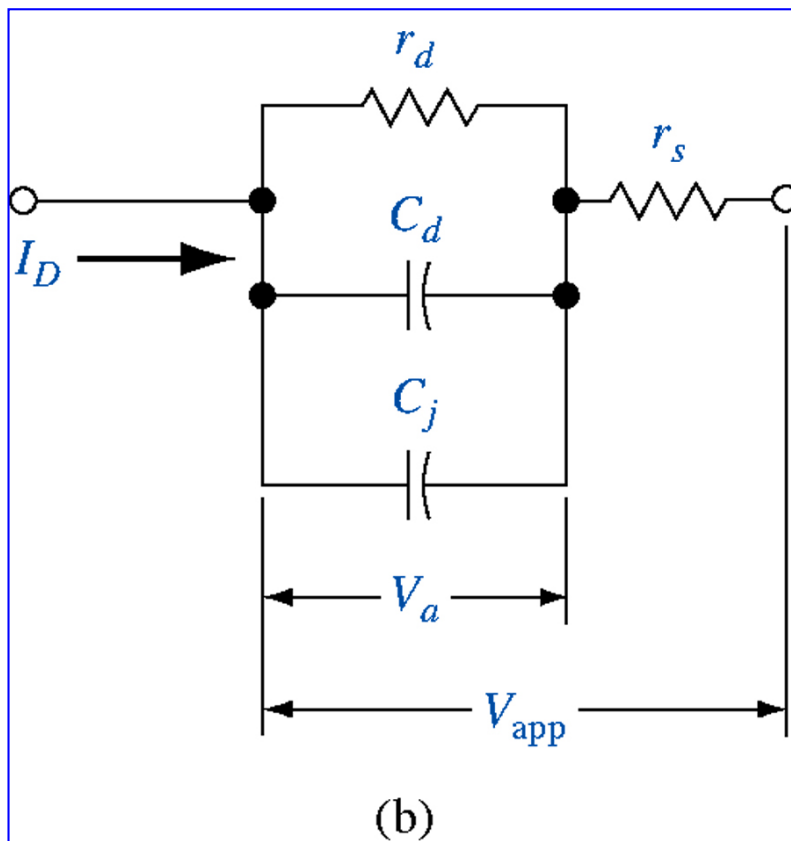
- Problème majeur dans les composants à porteurs minoritaires:
 - Expression du temps de stockage:

$$\tau_{sd} \cong \tau_p \left[\ln\left(1 + \frac{I_f}{I_m}\right) - \ln\left(1 + \frac{I_f}{I_f + I_m}\right) \right]$$

- Expression du temps de descente

$$\tau_f \cong 2.3 \left[\frac{\tau_F \delta + RC_j}{1 + \delta} \right] \quad \text{avec} \quad \delta = \frac{I_f}{I_f + I_m}$$

Schéma équivalent jonction pn



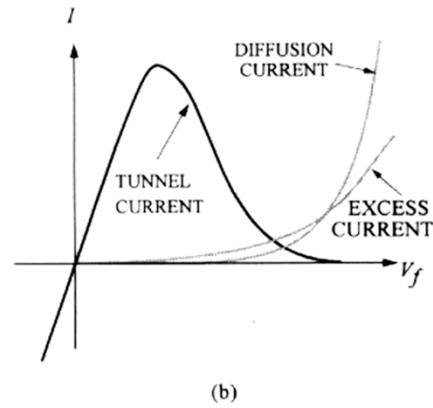
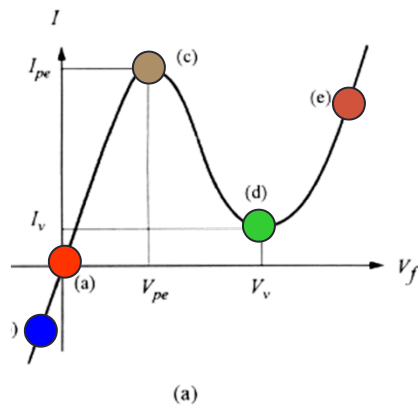
$$r_d = \frac{dV}{dI} = \frac{kT}{e} \frac{1}{I} \text{ résistance dynamique}$$

$$C_d = C_s = C_{sn} + C_{sp} = \frac{e}{kT} K(\tau_{(n)} I_n + \tau_{(p)} I_p) \text{ capa de diffusion}$$

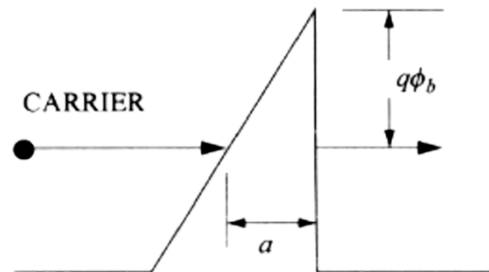
$$C_T = C_J = \frac{A}{2} \sqrt{\frac{2e\epsilon}{(V_D - V_A)(N_A + N_D)}} = \frac{A\epsilon}{W_T} \text{ capa de jonction}$$

$$r_s \text{ résistance série}$$

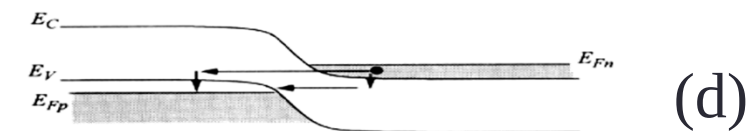
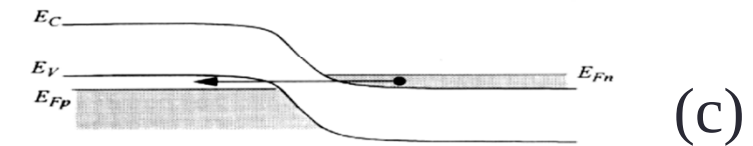
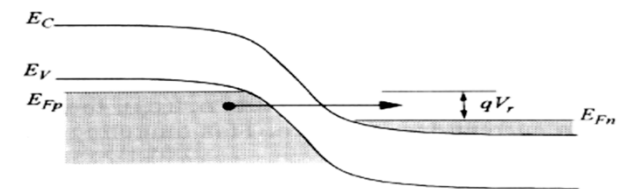
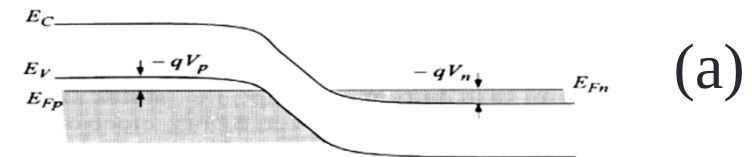
Diode Tunnel – diode Backward



$$I_t = I_{pe} \left(\frac{V_a}{V_{pe}} \right) \exp \left(1 - \frac{V_a}{V_{pe}} \right)$$



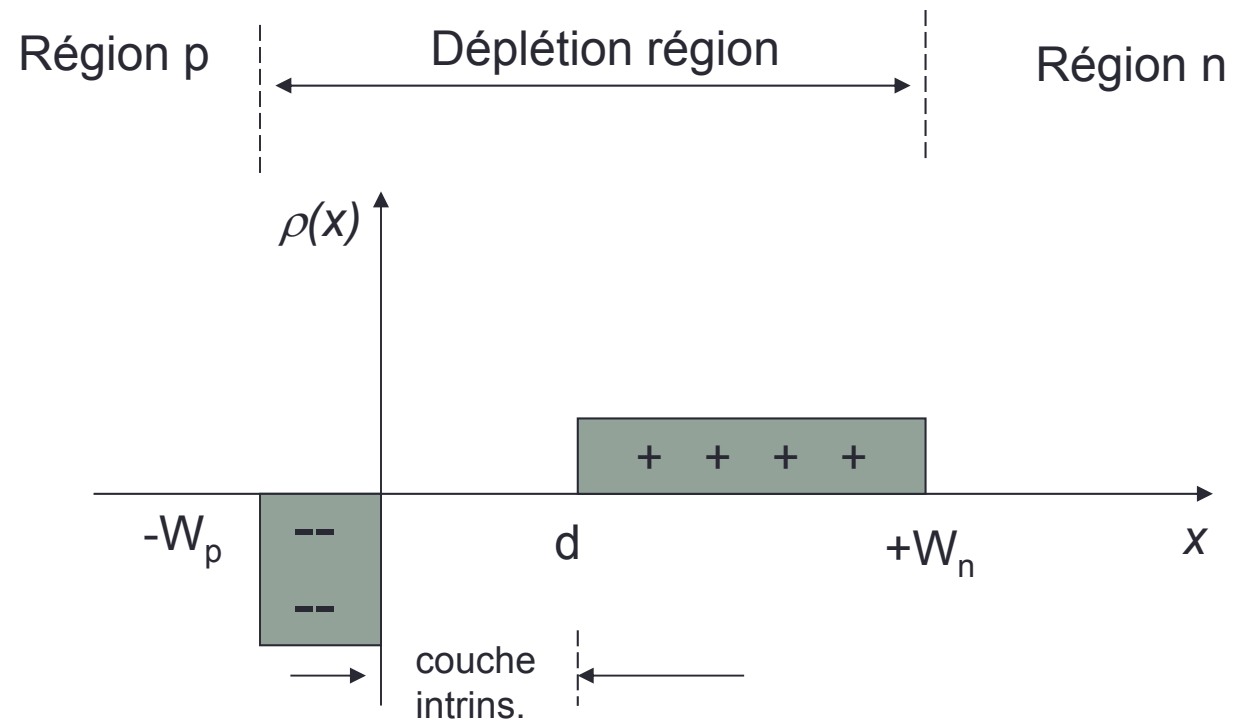
$$T_t \approx \exp \left(- \frac{4a\sqrt{2m^*e\phi_b}}{3\hbar} \right)$$



Diodes PIN

- Dispos VLSI modernes $\Leftrightarrow$ très fort champ électrique
- Pb d'avalanche et effet de porteurs chauds
- Solutions:
 - Réduction du champ par augmentation de la ZCE
 - Incorporation d'une couche « non dopée » dite intrinsèque d'où le nom !

Diodes PIN



Diodes PIN

champ max (dans la zone intrinsèque)

$$E_m = -\frac{eN_A x_p}{\epsilon_{Si}} = -\frac{eN_D (x_n - d)}{\epsilon_{Si}}$$

Tension de diffusion ("built in potentiel")

$$V_{bi} = \frac{|E_m|}{2} (x_p + x_n + d) = \frac{|E_m|}{2} (W_d + d)$$

largeur de la ZCE

$$W_d = \sqrt{\frac{2\epsilon_{Si}}{e} \frac{(N_A + N_D)}{N_A N_D} V_{bi} + d^2} = \sqrt{W_{d0}^2 + d^2}$$

capacité

$$\frac{C_T}{C_{T0}} = \frac{W_{d0}}{W_d} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{d^2}{W_{d0}^2}}}$$

champ électrique

$$\frac{E_m}{E_{m0}} = \frac{W_d}{W_d + W_{d0}} = \sqrt{1 + \frac{d^2}{W_{d0}^2}} - \frac{d}{W_{d0}}$$