

Chapitre 2

I.1. Notions de base – « Approche chimique »

I.1.A. Introduction

I.1.B. Orbitales atomiques

I.1.C. Orbitales moléculaires et structure de bande

I.1.D. Principaux semiconducteurs

I.1.D.a Semiconducteurs covalents élémentaires

I.1.D.b Semiconducteurs covalents composés

I.2. Bandes d'énergies dans les semiconducteurs

I.2.A. Cas de l'électron libre

I.2.B. Cas de l'électron dans un cristal

I.2.C. Modèle de Kronig-Penney

I.2.D. Modèle de l'électron quasi-libre

I.3 Concept de masse effective

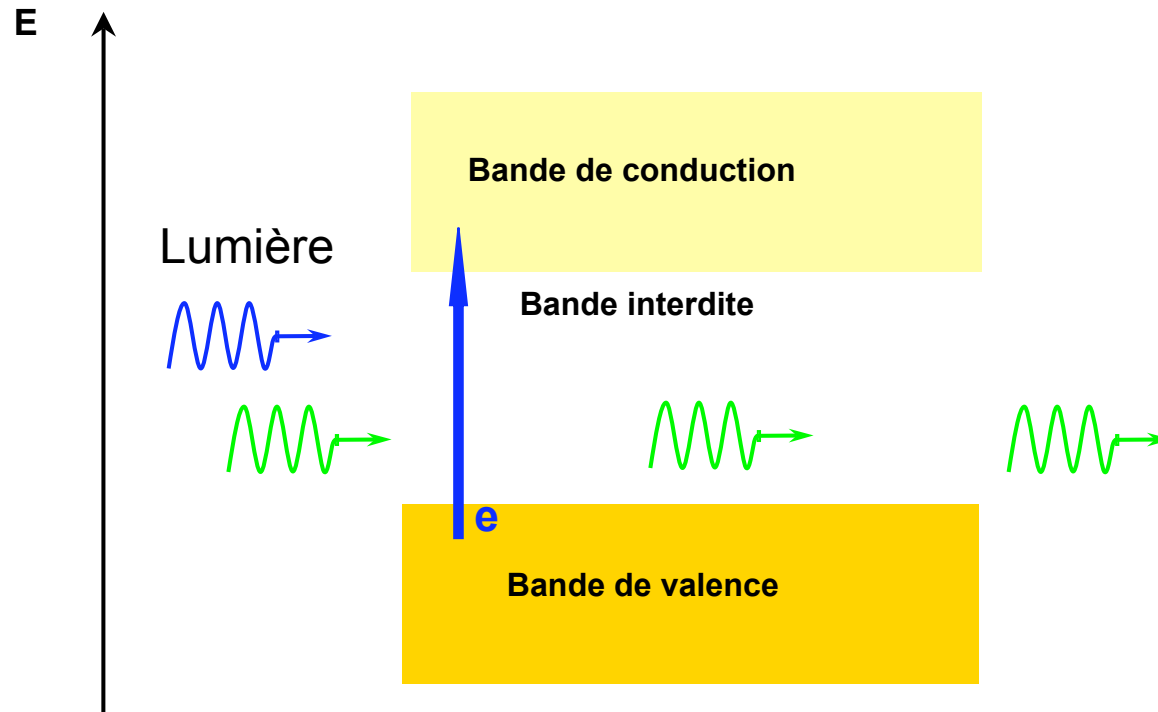
I.4 Concept de trou

I.5 Impuretés

Plan du cours

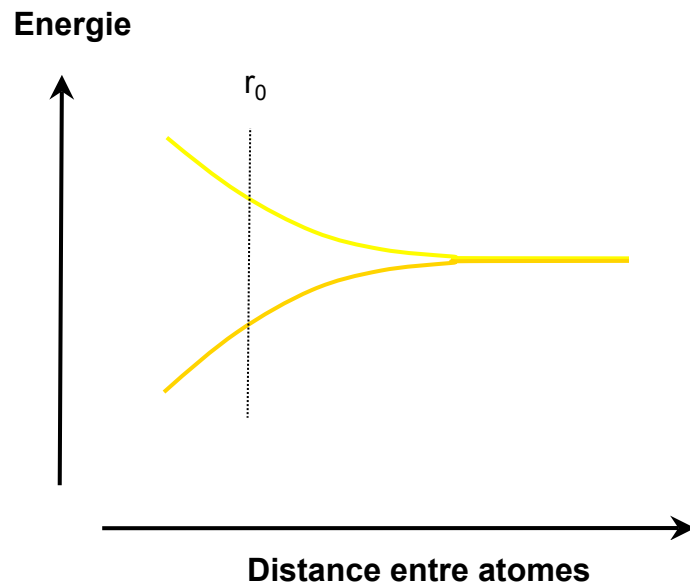
	1. Introduction <ul style="list-style-type: none">- Caractéristiques physiques des semiconducteurs- Quels Matériaux pour quel type d'applications
1/3 bases	2. Propriétés électroniques des semiconducteurs <ul style="list-style-type: none">- Structure de bandes- Statistiques d'occupation des bandes- Propriétés de transport- Processus de recombinaison
	3. Jonctions et interfaces <ul style="list-style-type: none">- Jonctions métal/semi-conducteurs- Jonction p-n à l'équilibre, Jonction p-n hors-équilibre
1/3 transport	4. Composants électroniques <ul style="list-style-type: none">- Transistors bipolaires- Transistors à effet de champ- Dispositifs quantiques- Nouveaux matériaux
1/3 optique	5. Composants optoélectroniques <ul style="list-style-type: none">- Détecteurs- Diodes électroluminescentes- Diodes lasers- Lasers à émission par la surface- Lasers à cascade quantique

Bande interdite



Origine?

Formation des liaisons



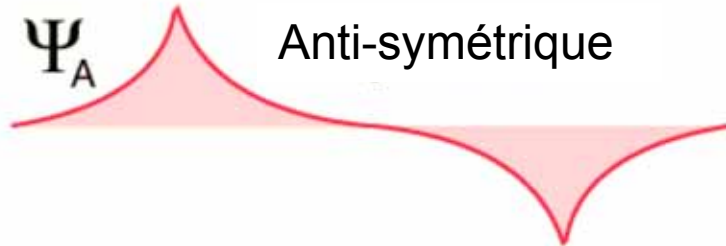
L'état de plus basse énergie, appelé état fondamental, se compose de deux électrons de spins opposés. C'est un état liant responsable de la liaison chimique. L'état de plus haute énergie, appelé état excité, présente un caractère anti-liant avec deux électrons de spins opposés.

Liaison chimique entre deux atomes

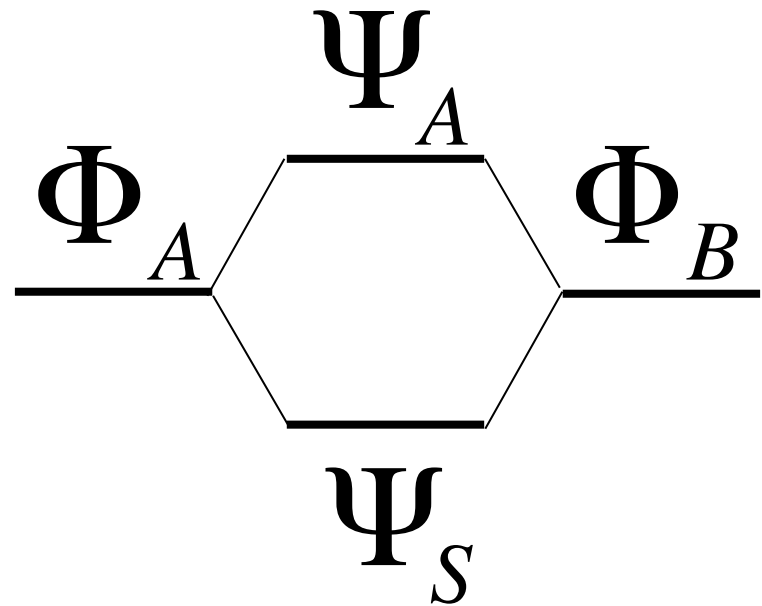
Cas de la molécule H₂



Symétrique



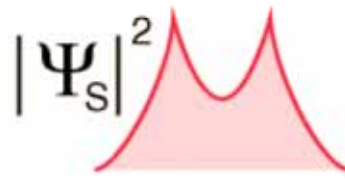
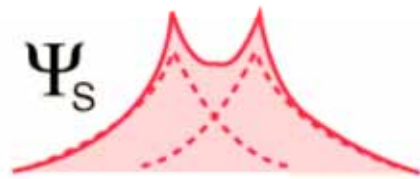
Anti-symétrique



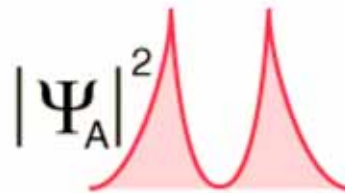
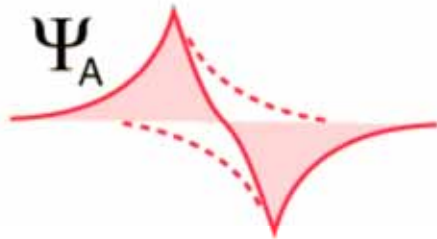
$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_A + \Phi_B)$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_A - \Phi_B)$$

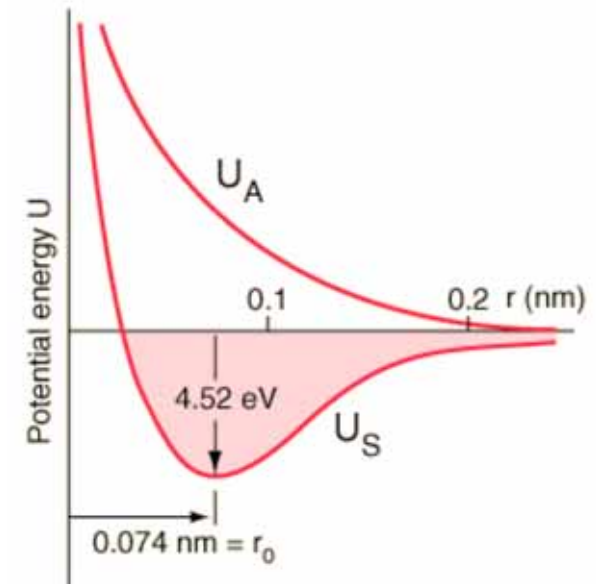
Cas de la molécule H₂



Liant



Anti-liant



Traitement molécule H₂

$$H = \frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r} - R_1) + V(\vec{r} - R_2)$$

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

$$\Psi(\vec{r}) = C_1\Phi_A(\vec{r} - R_1) + C_2\Phi_B(\vec{r} - R_2)$$

$$|\Psi\rangle = C_1|1s\rangle_1 + C_2|1s\rangle_2$$

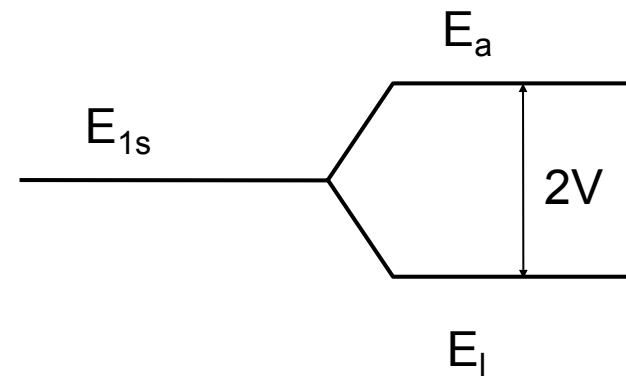
$$(E_{1s} - E)C_1 - VC_2 = 0$$
$$-VC_1 + (E_{1s} - E)C_2 = 0$$

$$\begin{vmatrix} E_{1s} - E & -V \\ -V & E_{1s} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_l = E_{1s} - V$$

$$E_a = E_{1s} + V$$

$$\text{Avec } V = -{}_1\langle 1s|H|1s\rangle_2 = -{}_2\langle 1s|H|1s\rangle_1$$



Atomes plus complexes

L'équation aux valeurs propres s'écrit

$$H \Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = E_{nl} \Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$$

Potentiel symétrie sphérique $\Rightarrow \Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$
fonction radiale x fonction angulaire appelée harmonique sphérique
où r , ϕ , et θ représentent les coordonnées sphériques.

La terminologie est la suivante :

n : nombre quantique principal avec $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

l : nombre quantique orbital avec $l = 0$ (type s), 1 (type p), 2 (type d)..., $n-1$

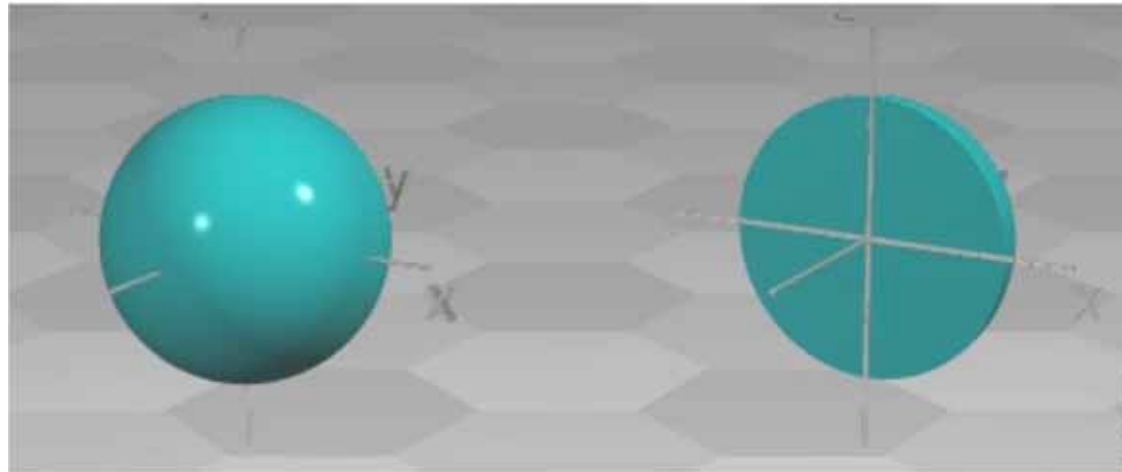
m : nombre quantique magnétique avec $m = -l, -(l-1), \dots, l-1, l$

1s,

Quelques orbitales atomiques

$n = 1$

Orbitale 1s :

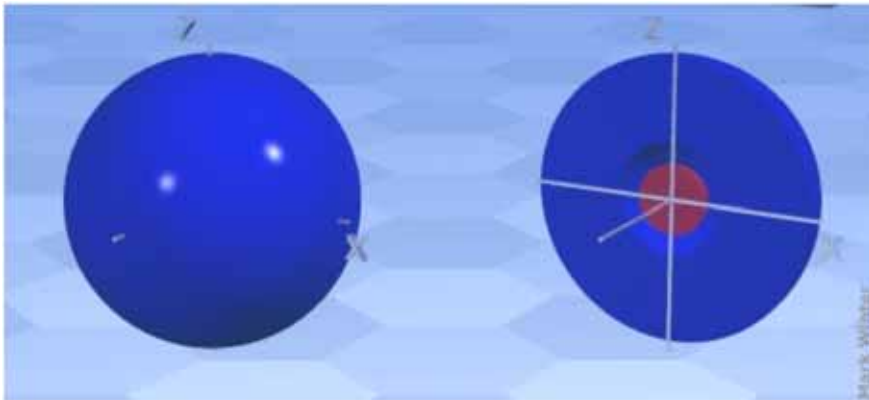


Fonction $\gamma_{lm}(\theta, \phi)$ uniquement

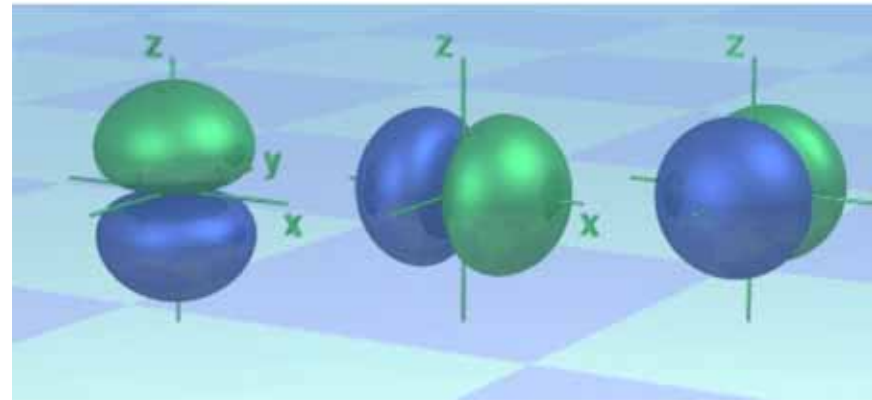
Quelques orbitales atomiques

$n = 2$

Orbitale 2s

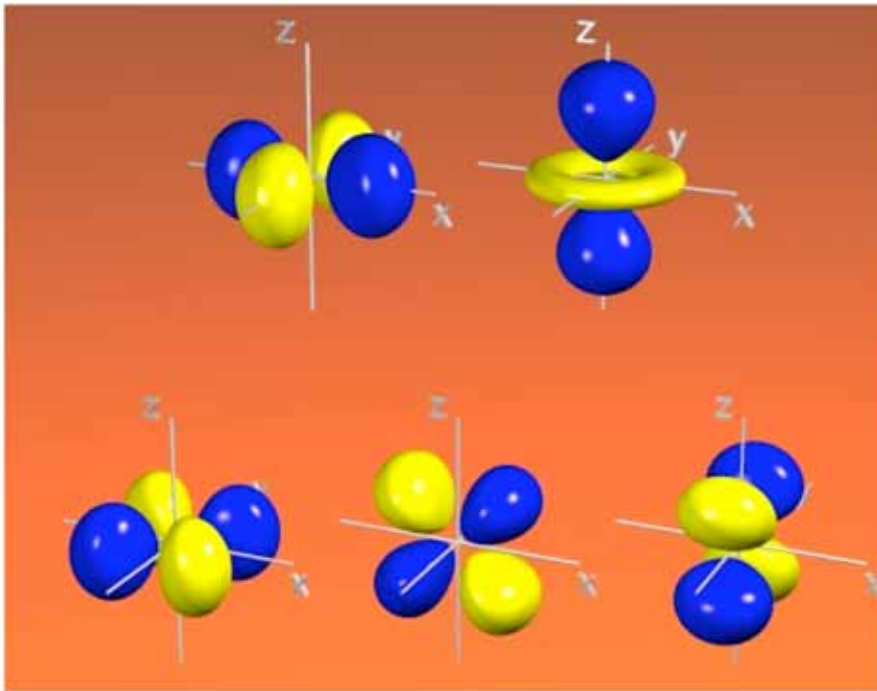


Orbitale 2p

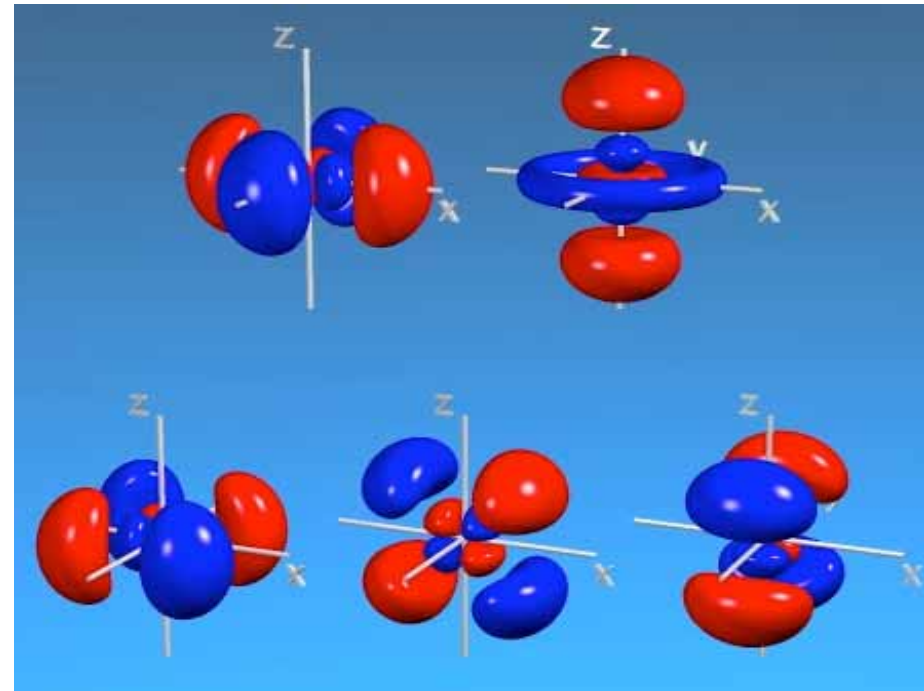


Quelques orbitales atomiques

Orbitale 3d



Orbitale 4d



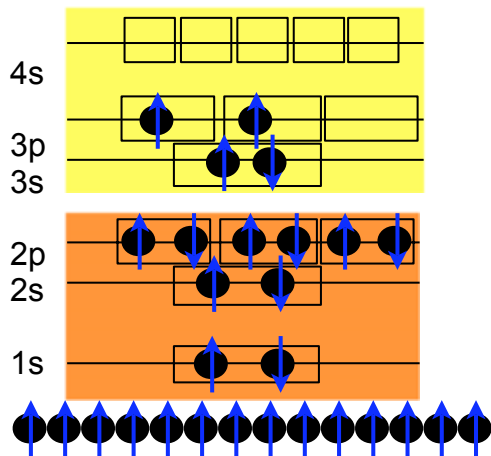
<http://www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron/AOs/1s/index.html>

Remplissage couches atomiques

Nombre atomique $Z \Rightarrow Z$ protons et Z électrons

nombre d'états déterminé par les nombres quantiques n , l , et m . Prenons l'exemple de l'atome de silicium (Si) qui possède 14 électrons répartis de la manière suivante :

Remplissage: principe de Pauli, un électron par niveau de même énergie puis deux électrons de spin opposé par niveau



n	Couche	Nbr. niveaux	Nbr. elec
1	K	1	2
2	L	1+3	8
3	M	1+3+5	18
4	N	18	32

Electrons de **cœur** et Electrons de **valence**

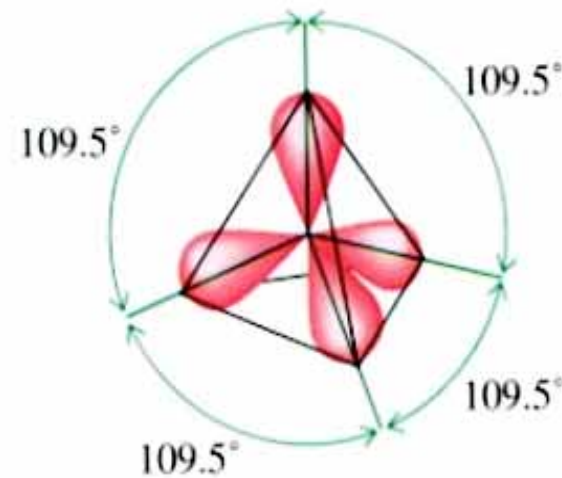
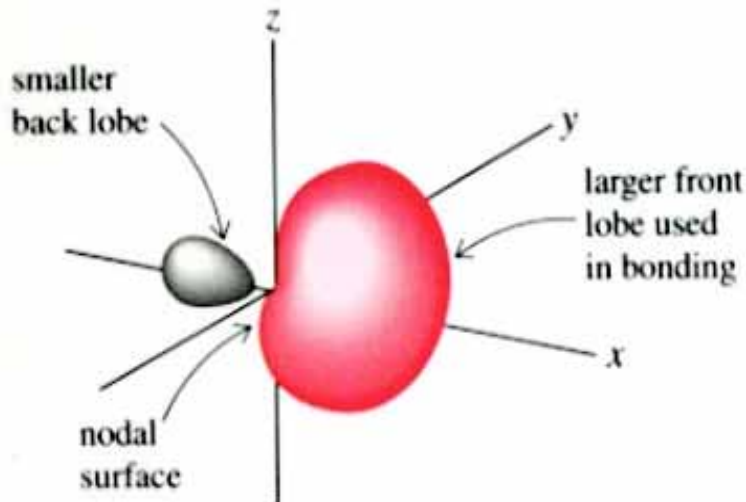
Orbitales moléculaires

- Formation de **liaisons** lorsque la distance entre deux atomes devient comparable à l'extension des fonctions d'onde
- **Hybridations** des orbitales atomiques pour donner des **orbitales moléculaires**
- **Symétrie** des orbitales moléculaires (atomiques) \Rightarrow ordre cristallin

<http://www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron/AOs/1s/index.html>

Orbitales moléculaires

- Si, Ge, GaAs: les orbitales atomiques s et p se mélangent pour former des orbitales moléculaires \Rightarrow hybridation sp^3
- Chaque électron de valence est décrit par une nouvelle fonction d'onde, identique pour chacun des 4 électrons
- Les orbitales moléculaires se répartissent de façon symétrique dans les quatre directions de l'espace



Hybridations sp^2 et sp^3

Structure cristalline

Hybridation

<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/hybrv18.swf>

Structures graphite et diamant

http://www.edinformatics.com/interactive_molecules/diamond.htm

Orbitales moléculaires

- Les orbitales moléculaires résultant de l'hybridation sp^3 s'écrivent sous la forme de combinaisons linéaires des fonctions d'onde atomiques s et p :

$$\phi_1 = (\phi_s + \phi_{px} + \phi_{py} + \phi_{pz})/2$$

$$\phi_2 = (\phi_s + \phi_{px} - \phi_{py} - \phi_{pz})/2$$

$$\phi_3 = (\phi_s - \phi_{px} + \phi_{py} - \phi_{pz})/2$$

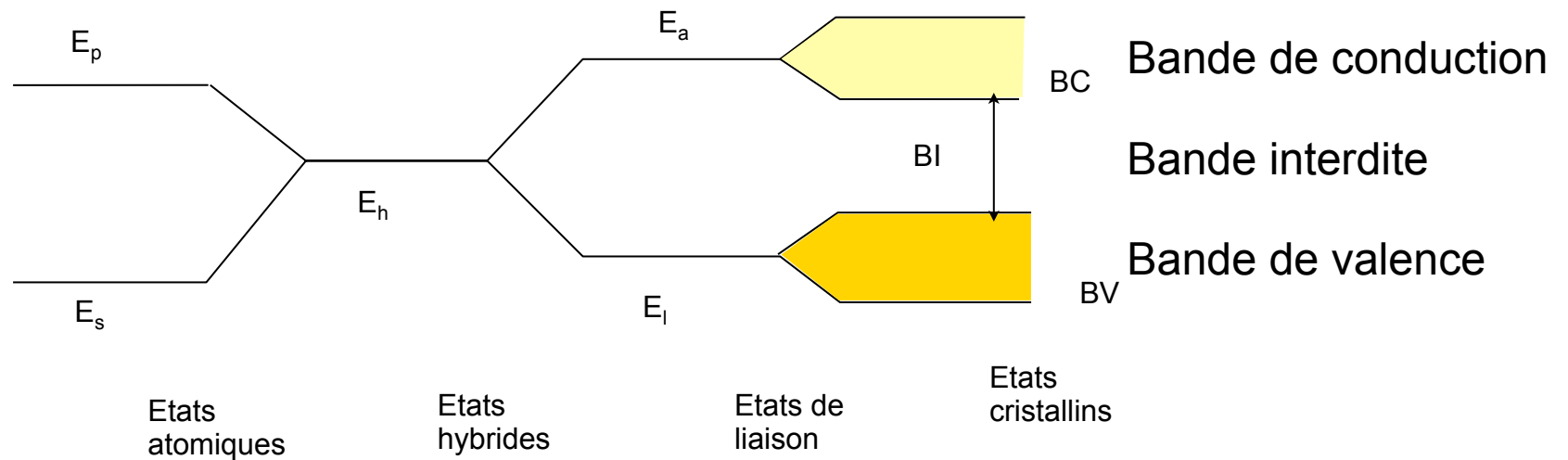
$$\phi_4 = (\phi_s - \phi_{px} - \phi_{py} + \phi_{pz})/2$$

Les orbitales liantes et anti-liantes s'expriment à leur tour comme combinaisons linéaires des orbitales moléculaires telles que

$$\phi_l = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi + \phi') \quad \text{et} \quad \phi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi - \phi')$$

- Les orbitales moléculaires d'atomes voisins se couplent deux à deux et donnent naissance à un état liant et un état anti-liant.
- Cas du silicium: 4 électrons de valence \Rightarrow chaque état liant (4 au total) sera rempli avec 2 électrons de spin opposé

Formation de bandes d'énergie



Continuum d'énergie appelé bandes d'énergie provenant de l'interaction entre tous les atomes du cristal

Calcul structure de bande

Un calcul complet nécessite de prendre en compte toutes les interactions et énergies cinétiques du système:

- Energie cinétique des électrons et des noyaux
- Interactions électron-électron
- Interactions électron-noyau
- Interactions noyau-noyau.

Aperçu

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{e^2}{|r_i - r_{i'}|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|R_j - R_{j'}|}$$

Approximations nécessaires !

1- On ne considère que les électrons de valence, les électrons de cœur étant « inclus » aux noyaux

2- Approximation de Born-Oppenheimer ou adiabatique

- les ions sont beaucoup beaucoup moins mobiles (10^{13} Hz vs 10^{15} Hz). Les ions sont vus comme des entités « immobiles » par les électrons. A l'inverse, les ions ne peuvent suivre le mouvement des électrons et ils ressentent alors un mouvement moyen, ou potentiel moyen. L'Hamiltonien se simplifie en

$$H = H_{\text{ion}}(R_j) + H_e(r_i, R_0) + H_{e\text{-ion}}(r_i, \delta R_j)$$

Mais c'est encore trop compliqué ! 10^{23} électrons/cm³

Approximation du champ moyen $\Rightarrow V(r)$ pour tous les e⁻ dans tout le cristal

$$H_e \Phi_n(r) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(r) \right) \Phi_n(r) = E_n \Phi_n(r)$$

**Une petite pause pour voir comment
cela s'applique à nos semiconducteurs**

Principaux semiconducteurs

II	III	IV	V	VI
	B	C	N	O
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te

Les composés de type $A_N B_{8-N}$

IV-IV: Si, Ge

III-V: GaAs, GaN

II-VI: ZnSe, CdTe

Caractère « covalent » : les liaisons atomiques se forment à partir d'une hybridation sp^3 et comportent 2 électrons.

Principaux semiconducteurs covalents élémentaires: Si, Ge, C

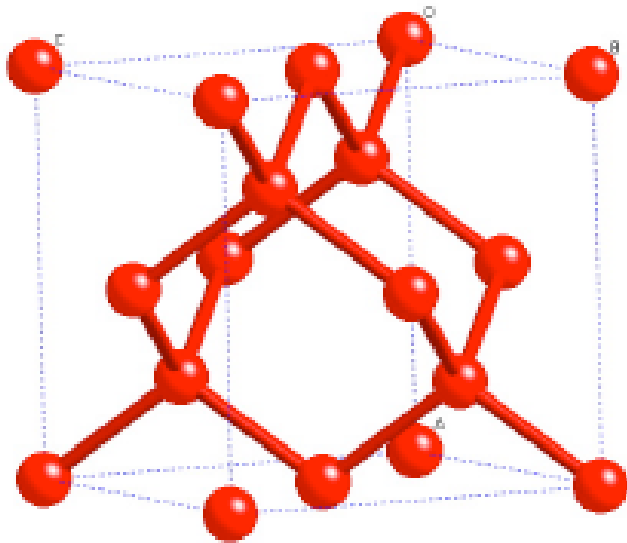
Elément	Paramètre de maille (Å)	Bande interdite (eV)
C	3,567	5,47
Si	5,431	1,12
Ge	5,646	0,66
α -Sn	6,489	0*

Structure diamant: cubique face centrée

Paramètre cristallin augmente \Rightarrow la bande interdite décroît

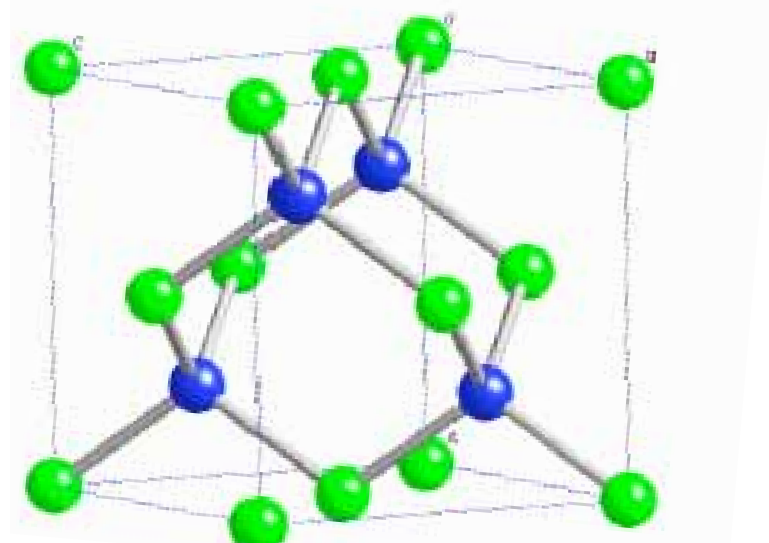
Principaux semiconducteurs covalents composés: GaAs, GaN

Maille cristalline



Si

diamant

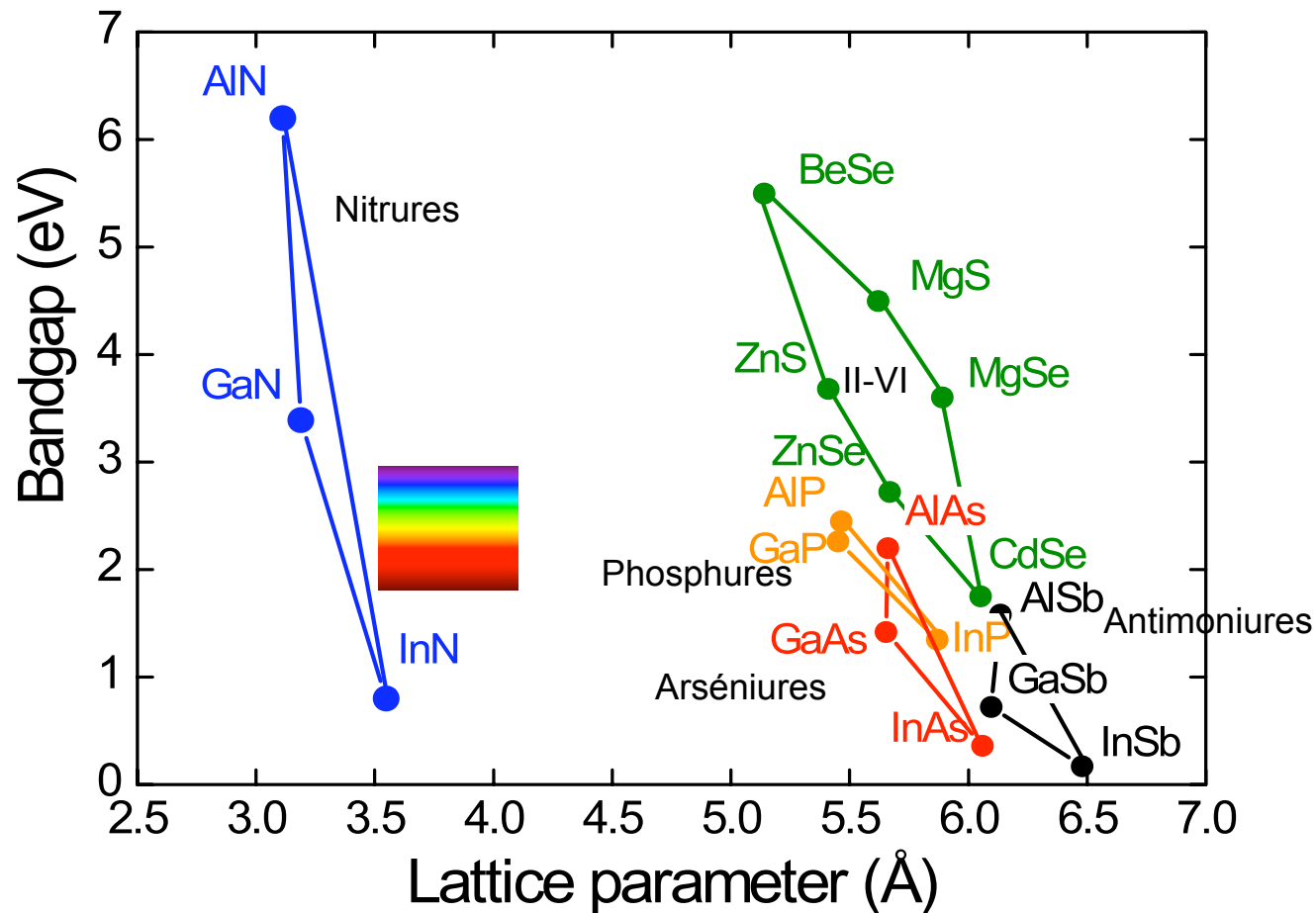


GaAs

Zinc-blende

<http://jas.eng.buffalo.edu/education/solid/unitCell/home.html>

Principaux semiconducteurs covalents composés

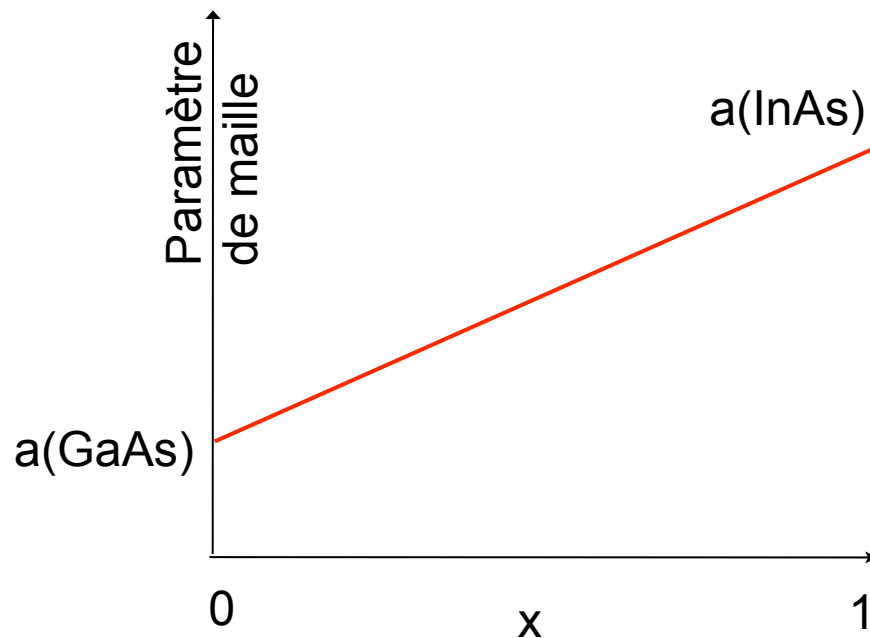


Alliage: Loi de Végard

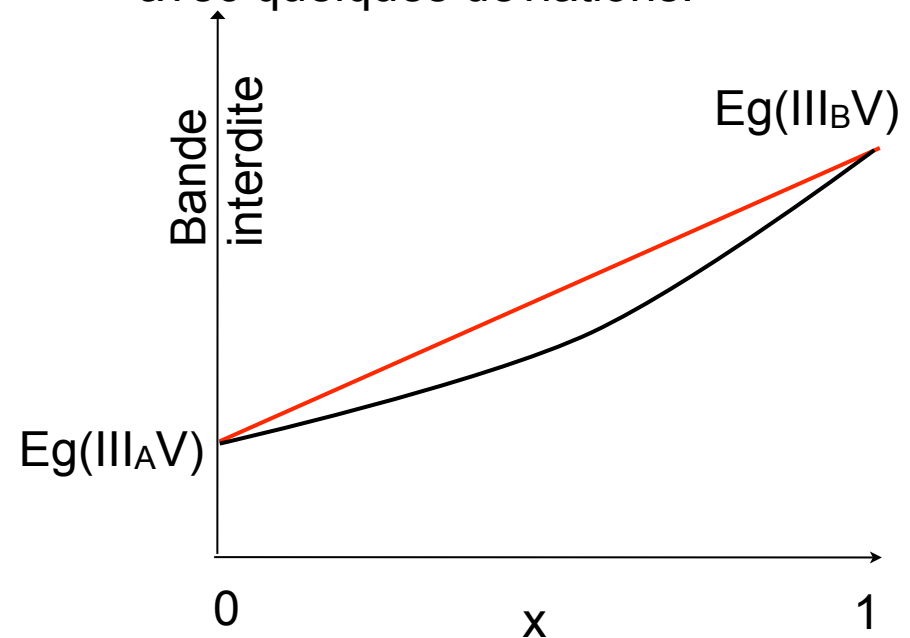
exemple: GaAs et InAs \Rightarrow (Ga,In)As

- L'Indium se substitue au Ga, le matériau reste stoechiométrique: 50% éléments III, 50% éléments V
- $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, x étant la composition en In

$$a(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}) = x a(\text{InAs}) + (1-x) a(\text{GaAs})$$



La bande interdite suit aussi souvent une dépendance linéaire avec le paramètre de maille ou la composition, avec quelques déviations.



Cas de l'électron libre

Dans le cas de l'électron libre, le **potentiel V est nul** et les solutions de l'équation de Schrödinger peuvent se mettre sous la forme d'un produit d'ondes planes

$$H_e \Phi_n(r) = \frac{p^2}{2m} \Phi_n(r) = E_n \Phi_n(r) \quad p = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

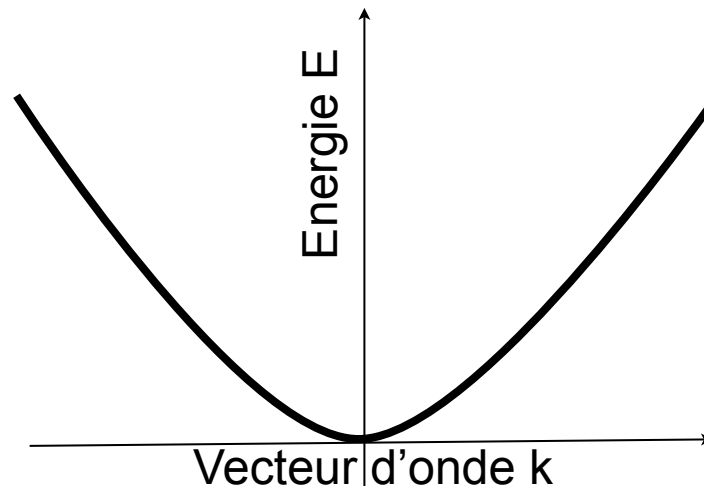
$$\psi(r) = \psi_0 \exp(i\mathbf{k}r)$$

La fonction d'onde est caractérisée par son **vecteur d'onde \mathbf{k}** et son **énergie E** .

Cas de l'électron libre

La relation de dispersion entre l'énergie et le vecteur d'onde s'écrit

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$



Relation parabolique entre l'énergie et le vecteur d'onde k

Rem: similaire à la relation entre l'énergie cinétique et la quantité de mouvement en mécanique classique pour une particule libre (puisque $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$)

Ce n'est pas autre chose que la version quantique de l'énergie cinétique d'une particule libre:

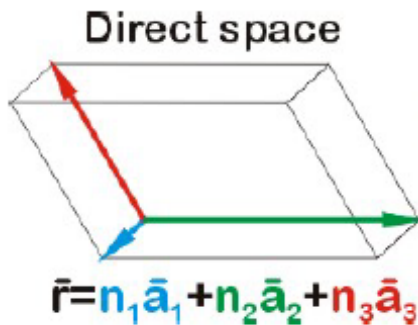
$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

Cas de l'électron dans un cristal

$$H_e \Phi_n(\mathbf{r}) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \Phi_n(\mathbf{r}) = E_n \Phi_n(\mathbf{r})$$

Admettre

Le potentiel cristallin a les mêmes symétries que le réseau cristallin



Si \mathbf{R} est un vecteur du réseau direct

$$\text{alors } V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$$

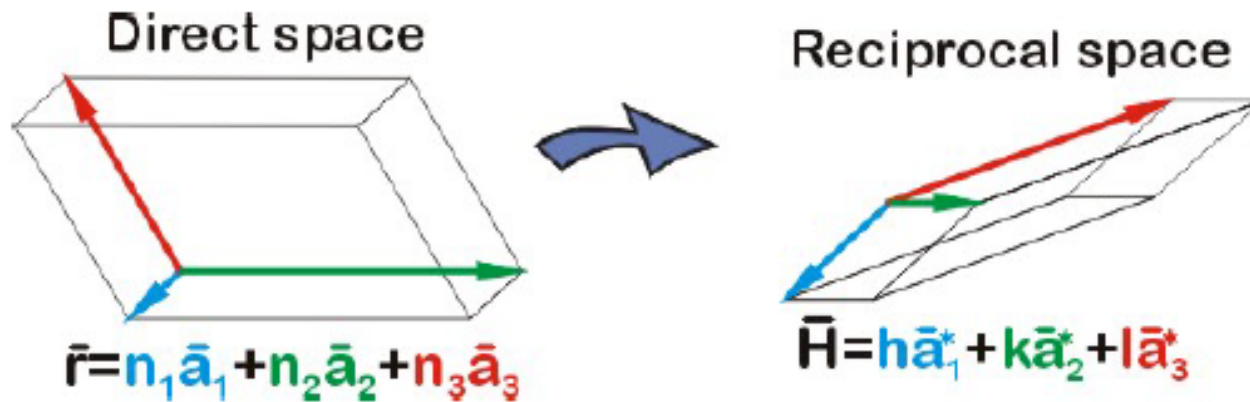
Si par exemple le réseau direct est centro-symétrique

$$\text{alors } V(-\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})$$

Quatre notions importantes

- Réseau réciproque
- Zone de Brillouin
- Théorème de Floquet et
Fonction de Bloch
- Structure de bande

Réseau cristallin et réseau réciproque



$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$$

Real (direct) space

Reciprocal space

r a les dimensions d'une longueur

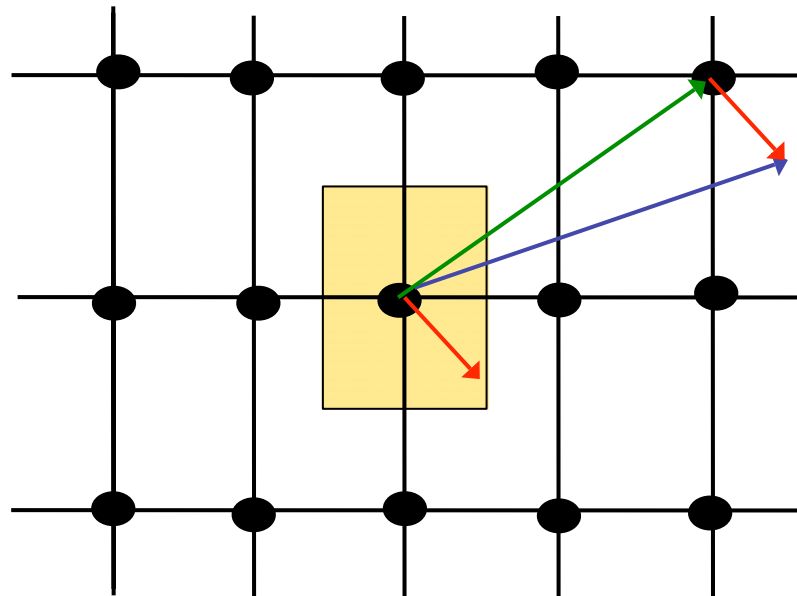
h a les dimensions d'un vecteur d'onde (inverse d'une longueur)

Techniquement le réseau réciproque est la transformée de Fourier du réseau direct

Zone de Brillouin

La cellule élémentaire du réseau réciproque

De même que la description de la maille élémentaire suffit à décrire tout le réseau cristallin il suffit de connaître les propriétés de la zone de Brillouin pour décrire tout l'espace réciproque



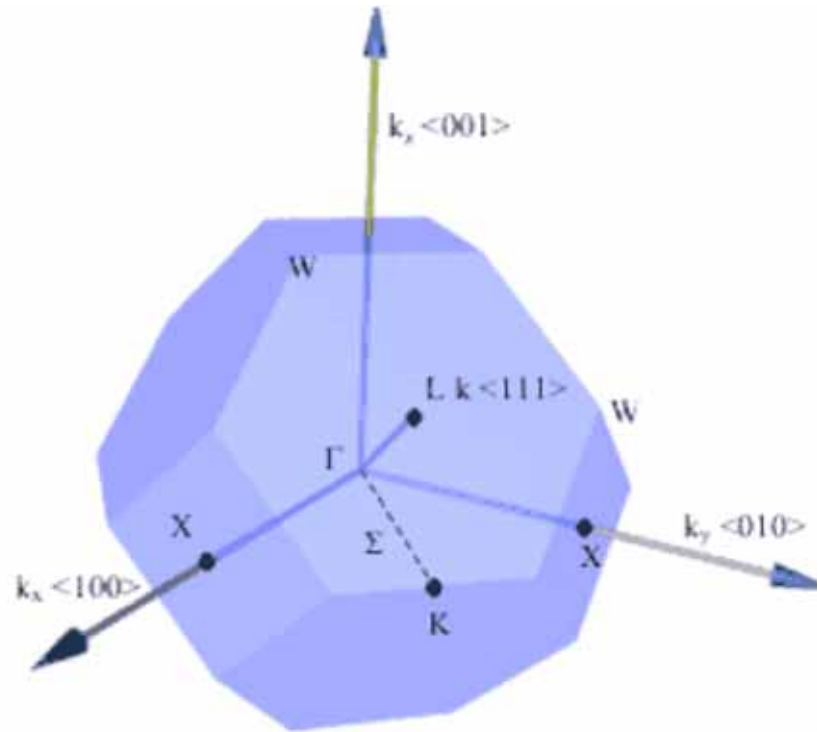
Exemple à deux dimensions

Exercice: dessiner les trois premières zones de Brillouin d'un réseau carré

Zone de brillouin

Cas de la structure zinc-blende

Points de haute symétrie: Γ , L, W, X, et K de la zone de Brillouin



Théorème de Floquet et fonction de Bloch

$$H_e \Phi_n(\mathbf{r}) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \Phi_n(\mathbf{r}) = E_n \Phi_n(\mathbf{r})$$

avec $V(\mathbf{r})$ périodique: $V(\mathbf{r}+\mathbf{T})= V(\mathbf{r})$

Les états propres peuvent se mettre sous la forme:

$$\Phi_n(\vec{r}) = u_{n,k}(\mathbf{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Onde plane

Admettre

Fonction de Bloch:

- varie rapidement à l'échelle de la maille cristalline
- possède les mêmes propriétés de symétrie que $V(\mathbf{r})$
c.a.d $u_k(\mathbf{r}+\mathbf{T})= u_k(\mathbf{r})$
 $u_k(\mathbf{S}(\mathbf{r}))= u_k(\mathbf{r})$ si $V(\mathbf{S}(\mathbf{r}))= V(\mathbf{r})$

Structure de bande

Admettre

r: réseau direct
k: vecteur d'onde, réseau réciproque
n: indice discret, 1, 2, 3 ...

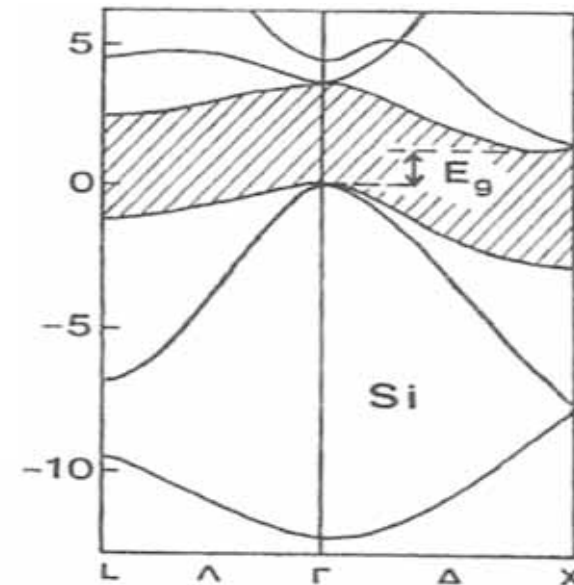
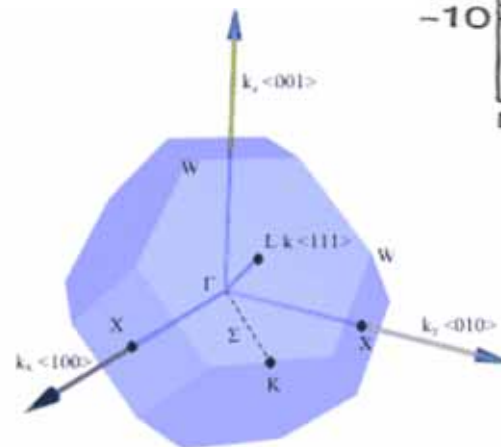
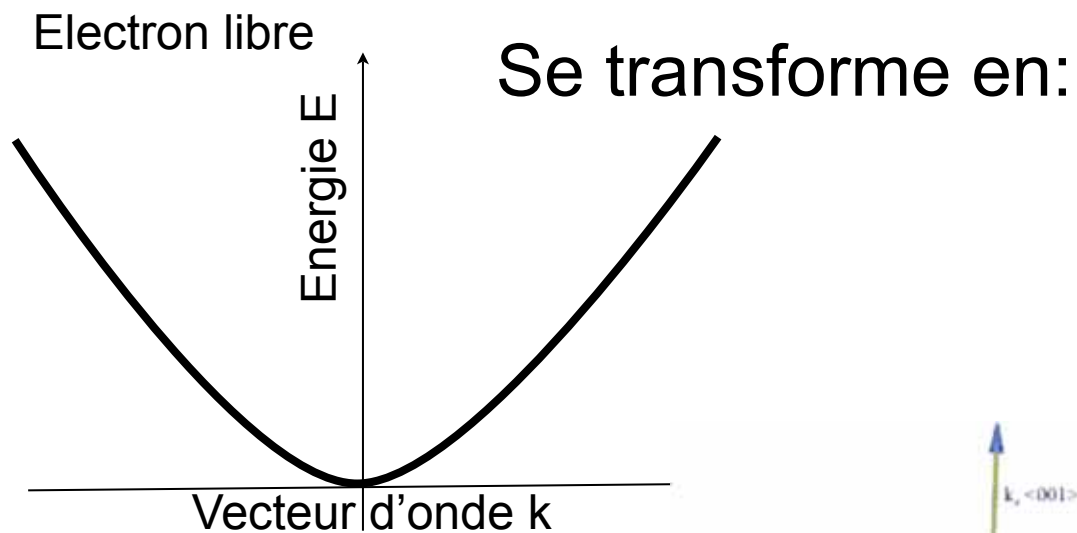
L'ensemble des courbes $E_n(k)$ constitue les courbes de dispersion des électrons dans le cristal: aussi nommé structure de bande

Admettre

De la même manière qu'il suffit de connaître, $V(r)$ ou $u(r)$ sur la maille élémentaire du cristal, les courbes $E_n(k)$ ont la même symétrie que l'espace réciproque et il suffit de décrire $E_n(k)$ dans la zone de Brillouin

Structure de bande

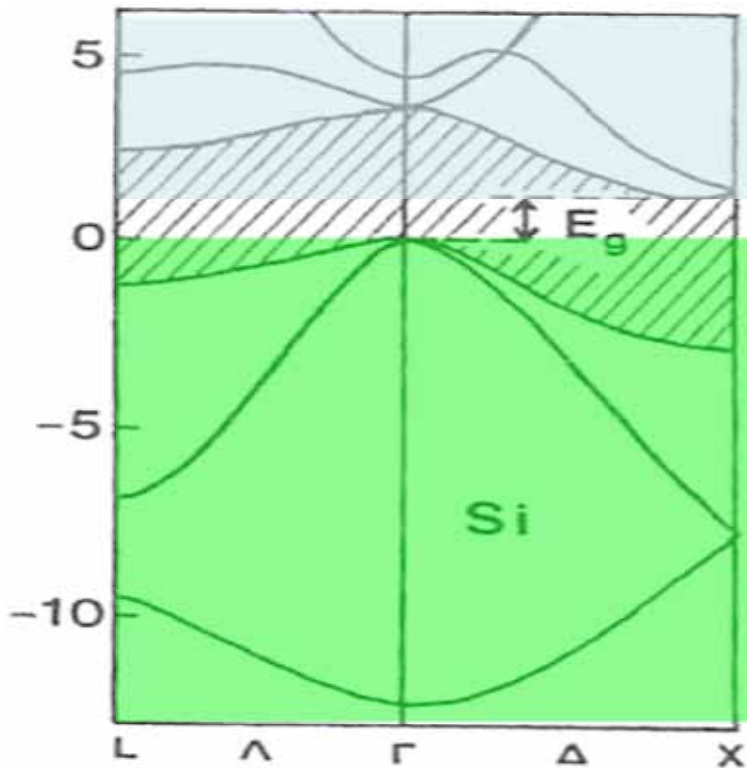
Représentation des bandes de conduction et de valence dans les directions de haute symétrie du réseau réciproque



Occupation des bandes

Admettre

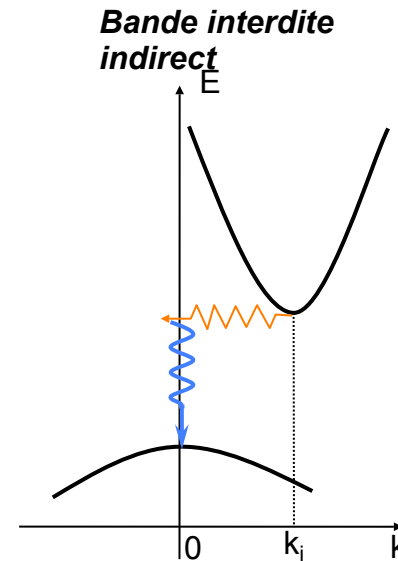
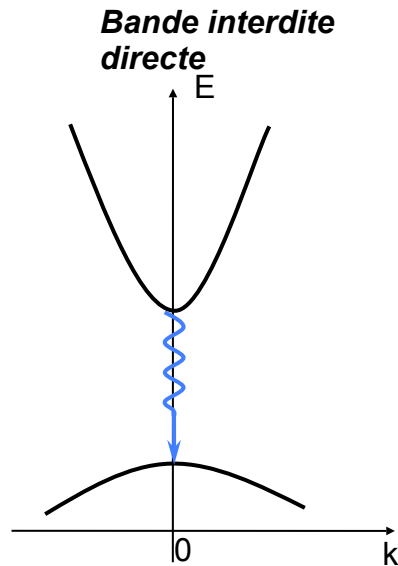
En remplissant les états avec tous les électrons du cristal arrive à une configuration où



A $T = 0$ K ces états ne sont pas peuplés
Bande de conduction

A $T = 0$ K ces états sont peuplés par des électrons
Bande de valence

Bande interdite directe / indirecte

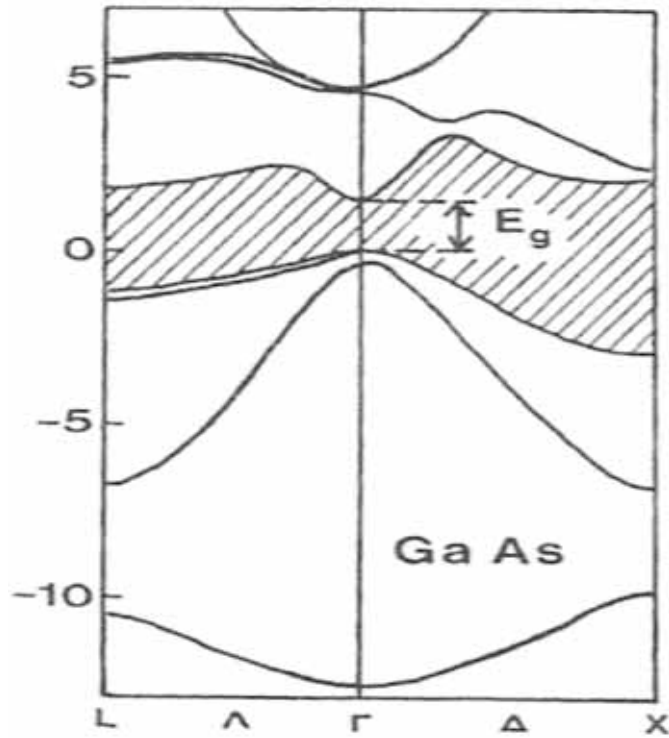


Interaction électromagnétique
absorption / émission lumière

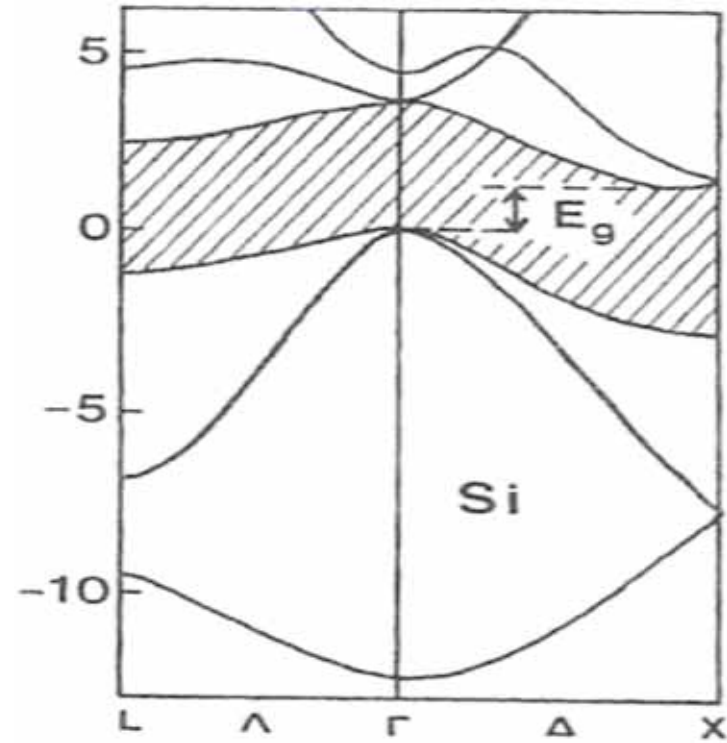


Interaction vibration
du réseau: phonon

Structure de bande



GaAs: Bande interdite directe



Si: Bande interdite indirecte

Masse effective, etc...

$U_k(r)$ et $E_n(k)$ sont des objets compliqués à manipuler

Tout le but des notions de **masse effective**, de **fonction enveloppe** et de **trou** sera de faire disparaître ces objets dans une description d'une particule libre de masse bien choisie

Par chance on va trouver la même masse effective pour

- l'énergie cinétique

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2$$

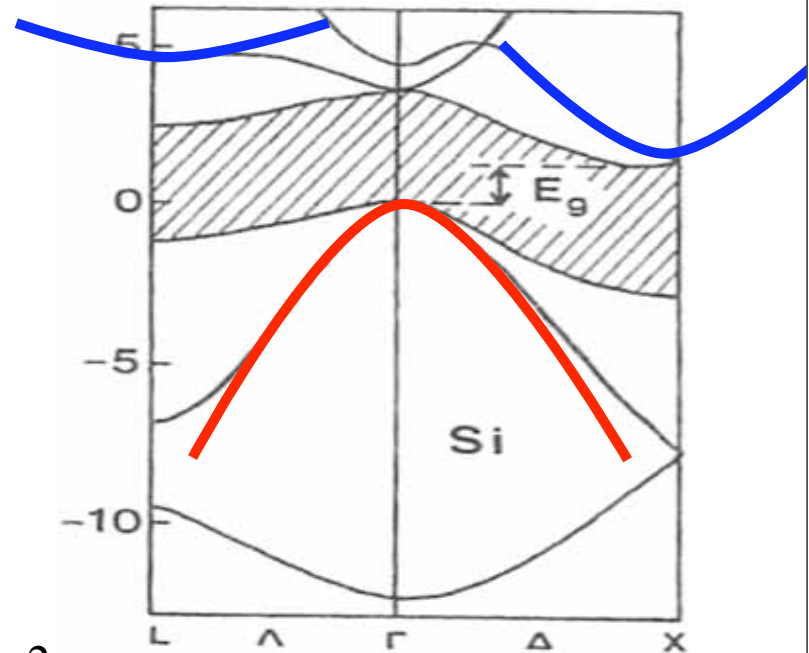
- l'équation de la dynamique

$$\vec{F} = m \vec{\gamma}$$

- la densité d'états

$$\rho_{3D} \propto m^{3/2} \sqrt{E}$$

$$\Phi_n(\vec{r}) = u_{n,k}(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

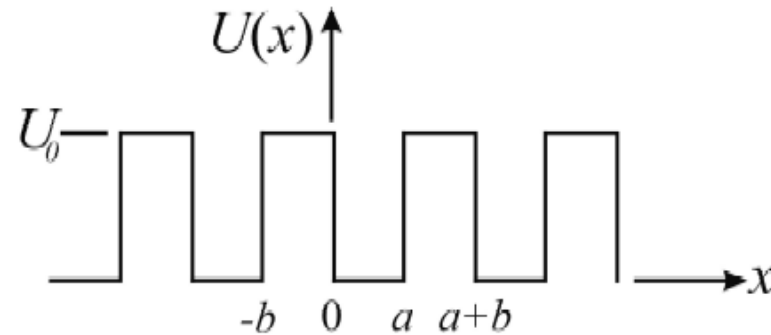


Deux exemples de calculs de courbe de dispersion

- Modèle de Kronig-Penney
- Electron quasi-libre

⇒ C'est le potentiel cristallin périodique
qui crée les bandes et les bandes interdites

Modèle Kronig-Penney



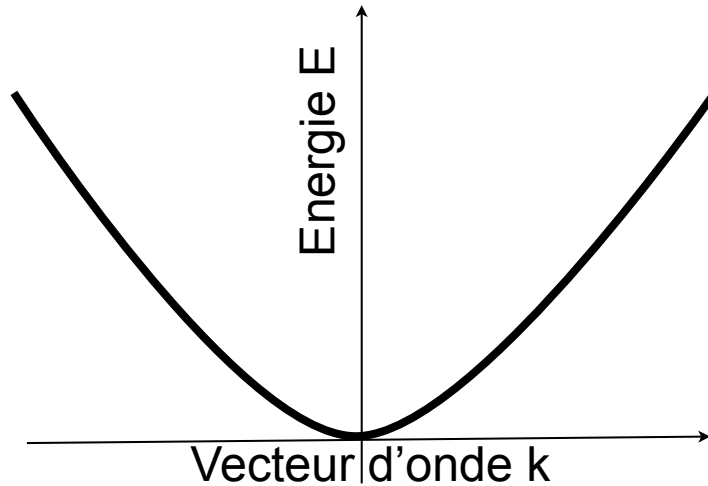
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = \varepsilon\psi$$

$$\psi_I(x) = Ae^{iKx} + Be^{-iKx}$$

$$\psi_{II}(x) = Ce^{Qx} + De^{-Qx}$$

Modèle Kronig-Penney

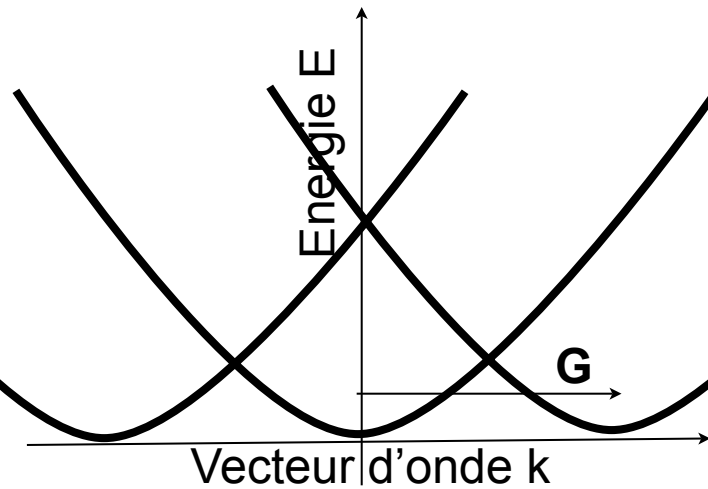
Aperçu



Electron libre

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

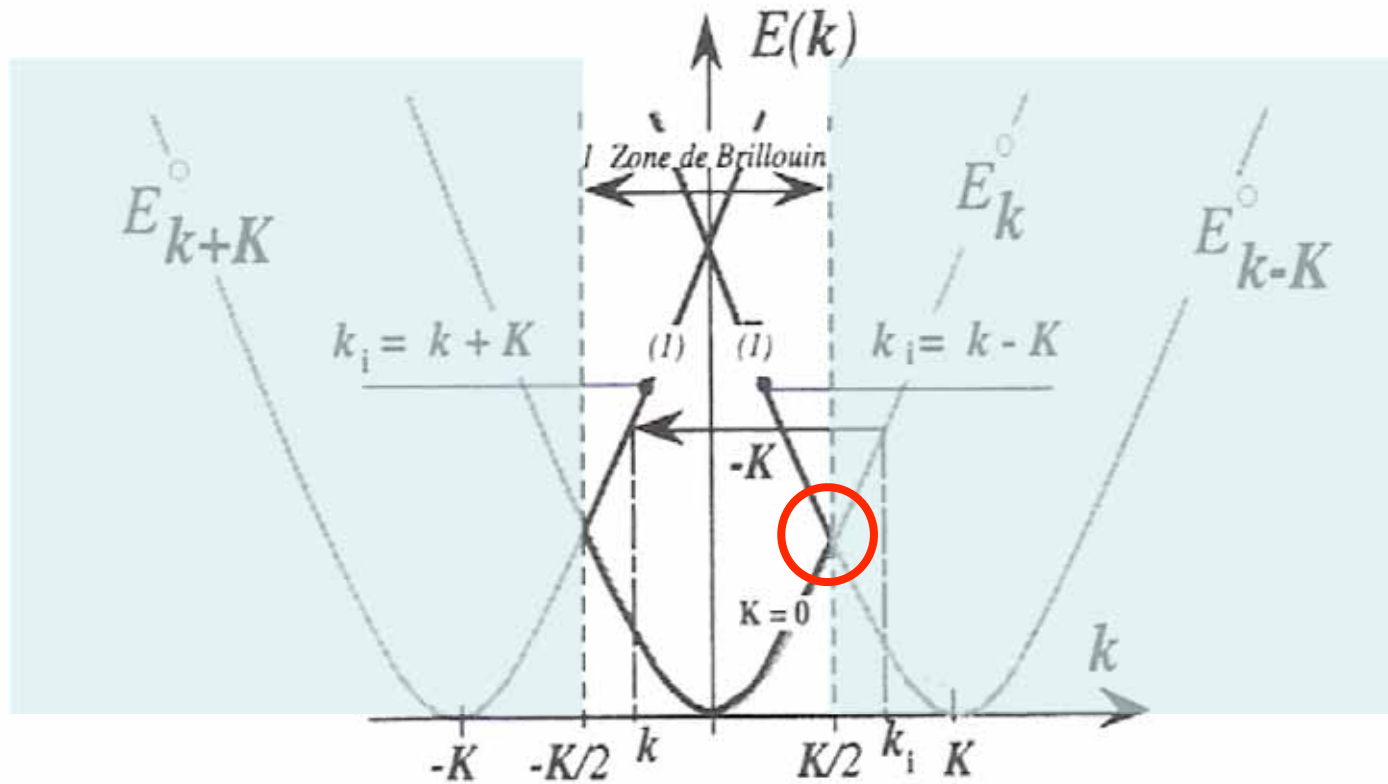
Devient



$$E(k) = \frac{\hbar^2 (k + G)^2}{2m}$$

pour tout **G** vecteur du réseau réciproque

Courbe de dispersion 1D



Repliement dans la première zone de Brillouin

<http://fermi.la.asu.edu/schmidt/applets/kp/plugkp.html>

Cas de l'électron quasi-libre

Electrons dans un cristal avec potentiel périodique V tel que $V(x+a) = V(x)$

Le potentiel V est petit par rapport à l'énergie cinétique des électrons \Rightarrow simple perturbation de l'énergie de l'électron libre.

L'Hamiltonien s'écrit

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x)$$

D'autre part, le potentiel étant périodique il peut se développer en série de Fourier et se mettre sous la forme

$$V(x) = \sum_G V_G e^{iGx}$$

où G est un vecteur du réseau réciproque tel que $G = 2n\pi / a$

Cas de l'électron quasi-libre

L'équation de Schrödinger devient

$$H\Psi(x) = \left(\frac{p^2}{2m} + \sum_G V_G e^{iGx} \right) \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (1)$$

Les fonctions d'onde dans un cristal peuvent être développées en série de Fourier. Condition aux limites périodiques, dite de Born – von Karman, telle que $\psi(x) = \psi(x + L)$. Les vecteurs d'onde de l'onde plane sont alors quantifiés et valent $n \times 2\pi/L$ (n entier positif ou négatif). La fonction d'onde se met sous la forme

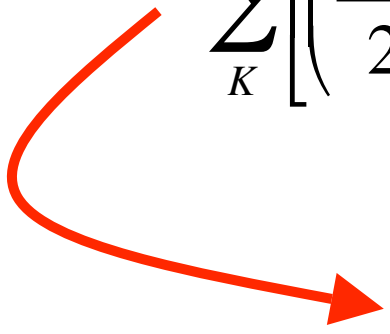
$$\psi(x) = \sum_K C(K) e^{-iKx} \quad (2)$$

(2) dans (1) \Rightarrow

$$\sum_K \left[\left(\frac{\hbar^2 K^2}{2m} - E \right) C(K) e^{-iKx} + \left(\sum_G V_G C(K) e^{-i(K-G)x} \right) \right] = 0$$

Cas de l'électron quasi-libre

$$\sum_K \left[\left(\frac{\hbar^2 K^2}{2m} - E \right) C(K) e^{-iKx} + \left(\sum_G V_G C(K) e^{-i(K-G)x} \right) \right] = 0$$



$$\left(\frac{\hbar^2 K^2}{2m} - E \right) C(K) + \sum_G V_G C(K - G) = 0$$

Equation séculaire (ou centrale)

$$\begin{array}{cccccc} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \frac{\hbar^2(K-G)^2}{2m} - E & V & V' & V'' & \dots \\ \dots & V & \frac{\hbar^2 K^2}{2m} - E & V & V' & \dots \\ \dots & V' & V & \frac{\hbar^2(K+G)^2}{2m} - E & V & \dots \\ \dots & V'' & V' & V & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} = 0$$

En général $|V\rangle |V'\rangle |V''\rangle \dots$

Cas de l'électron quasi-libre

Cas particulier: k près du bord de la zone de Brillouin, soit $k \approx G/2 = \pi/a$ et interaction seulement avec le plus proche voisin ($V', V'' \dots \ll V$)

Dans ce cas, k et $G-k$ ont la même valeur et l'on a la sous-matrice 2x2 dont les termes sont identiques

$$\begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 G^2}{8m} - E & V \\ V & \frac{\hbar^2 G^2}{8m} - E \end{bmatrix}$$

Le potentiel V lève la dégénérescence entre les niveaux non perturbés de l'électron libre qui auraient la même énergie en $k = G/2$ si $V=0$.

Cas de l'électron quasi-libre

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2}{2m} - E & V \\ V & \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - E \end{vmatrix} = 0$$

Les solutions s'écrivent:

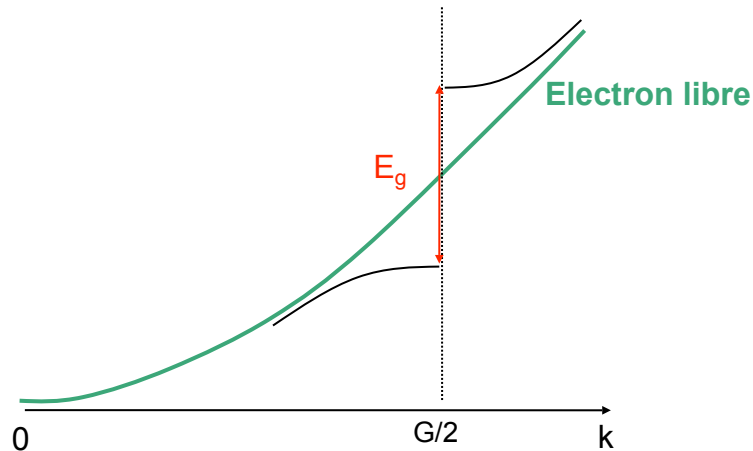
$$E^\pm = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{2m} ((k - G)^2 + k^2) \pm \frac{1}{2} \sqrt{[(k - G)^2 + k^2]^2 + 4V^2}$$

Ce qui se réécrit en posant $q = k - G/2$ et E_0 l'énergie de l'électron libre calculée pour $k=G/2$

$$E_0 = \hbar^2 G^2 / 8m \quad \text{et pour } q \text{ petit } (q \ll G)$$

$$E = E_0 \pm V + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \left(1 \pm \frac{2E_0}{V} \right)$$

Cas de l'électron quasi-libre



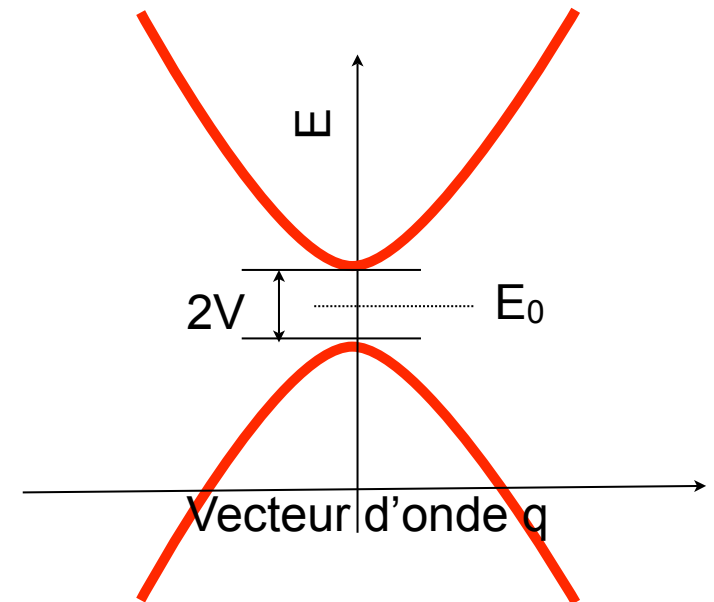
Dispersion en énergie de l'électron libre ainsi que les dispersions au voisinage de $k=G/2$ de l'électron quasi-libre dans un potentiel périodique.

- Formation d'une bande interdite en $G/2$
- Loin du bord de zone, les courbes de dispersion de l'électron quasi-libre rejoignent celle de l'électron libre
- La relation de dispersion est parabolique et varie en q^2 (en posant $q=k-G/2$).

Cas de l'électron quasi-libre

$$E = E_0 \pm V + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \left(1 \pm \frac{2E_0}{V} \right)$$

La bande interdite E_g vaut $E_g = 2V$



L'équation de dispersion peut se mettre sous la forme de la dispersion d'un électron libre de masse m^*

$$E_+ = E_0^+ + \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} \quad E_- = E_0^- - \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}$$

Cas de l'électron quasi-libre masse effective

$$E_+ = E_0^+ + \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} \qquad E_- = E_0^- - \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}$$

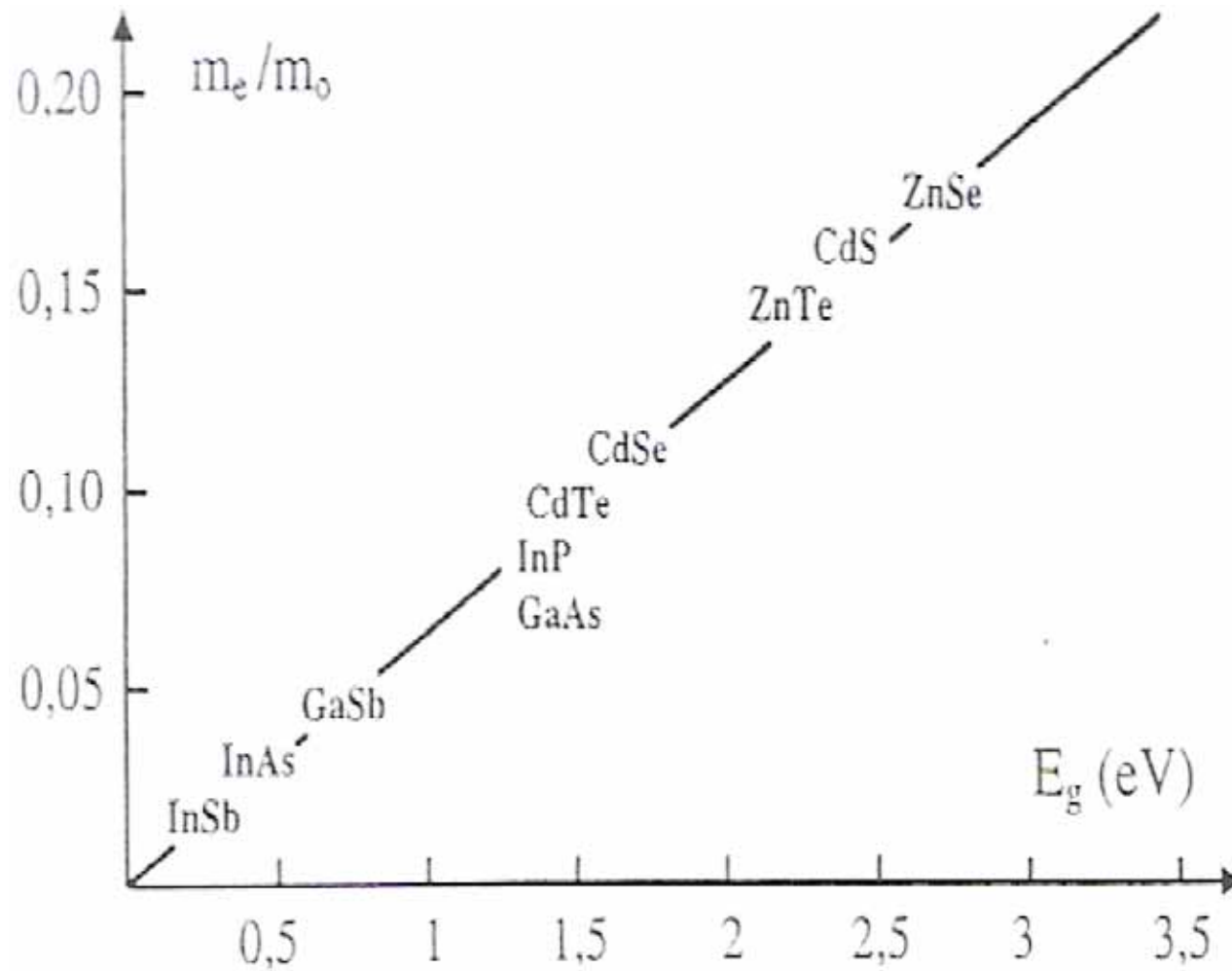
Avec

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dq^2} = \frac{1}{m} \left(1 \pm \frac{2E_0}{V} \right) = \frac{1}{m} \left(\frac{E_G \pm 4E_0}{E_G} \right) \approx \pm \frac{1}{m} \frac{4E_0}{E_G}$$

$$\frac{m^*}{m} = \pm \frac{E_G}{4E_0}$$

**La masse effective croit avec le potentiel
V, c'est-à-dire comme la bande interdite**

Masse effective



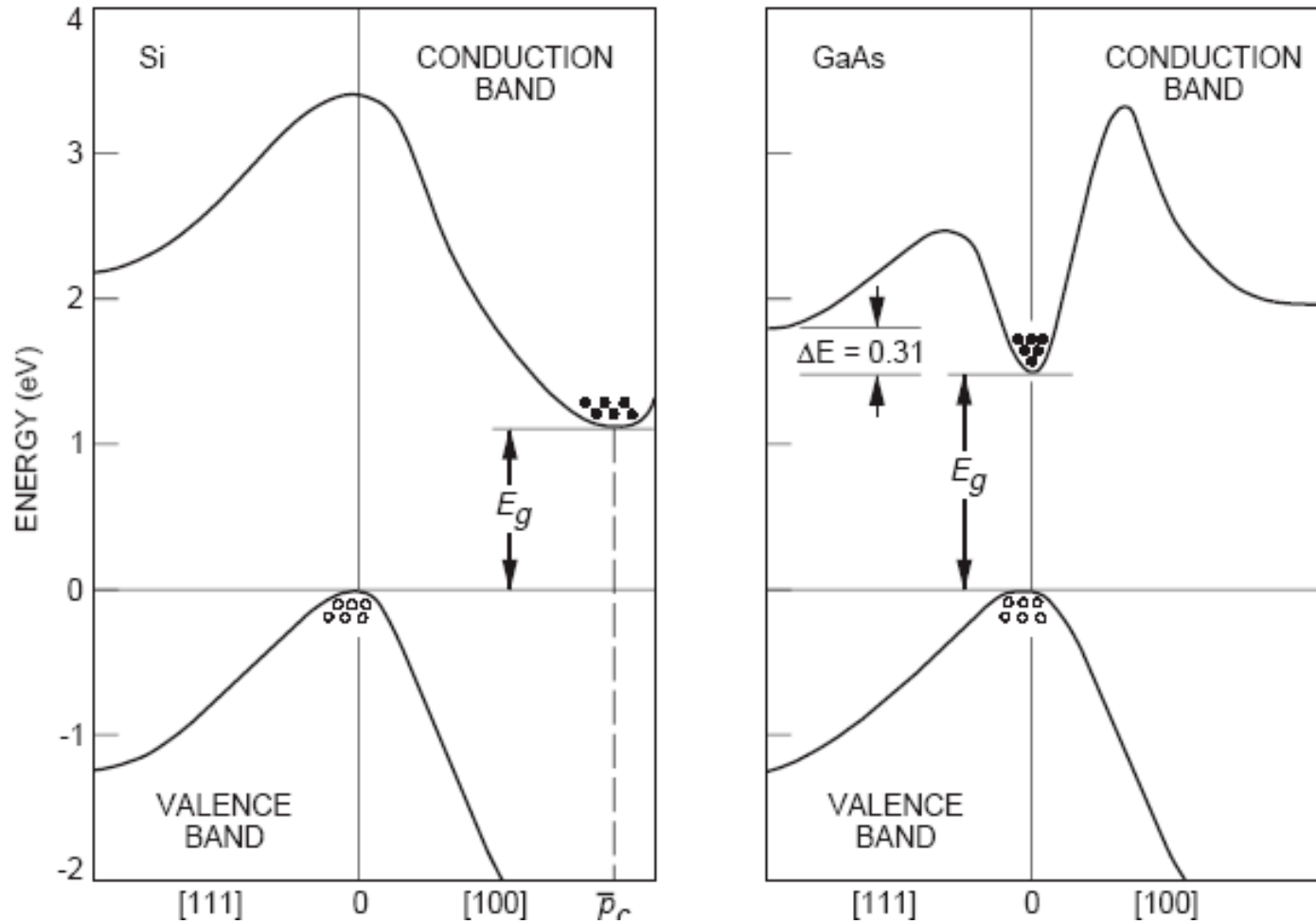
Masse effective

Inversement proportionnelle à la courbure de la dispersion de l'énergie dans l'espace des k .

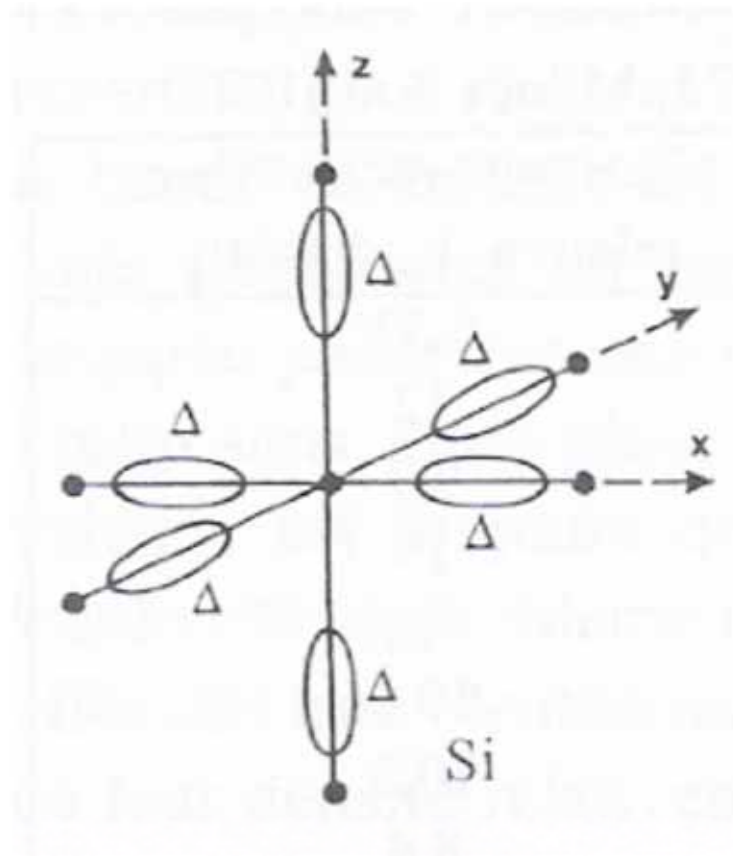
Plus la bande est plate, plus la masse effective est grande.

Masse effective positive pour un minimum de bande (bande de conduction) et négative pour un maximum (bande de valence).
Conduira à la notion de trou

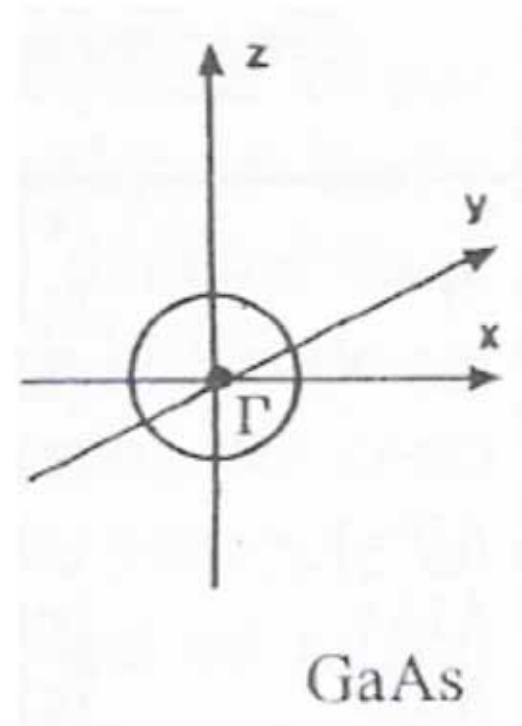
Masse effective



Masse effective



Masse effective anisotrope



Masse effective isotrope

Masse effective

■ Dans le cas d'un semiconducteur à bande interdite directe (GaAs), la bande de conduction est isotrope au voisinage de $k=0$ (état s)

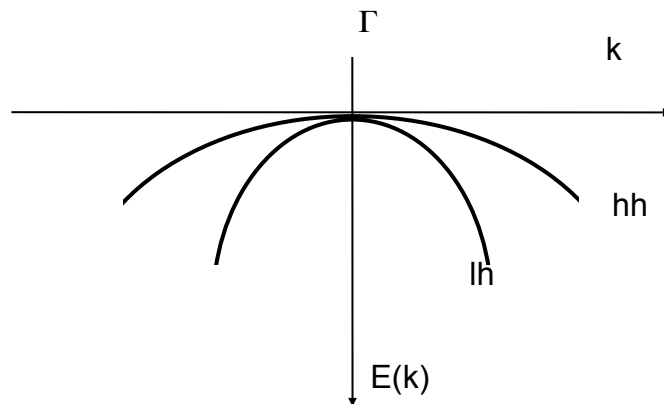
⇒ masse effective isotrope : la mobilité électronique dans le cristal sera constante quelle que soit la direction de propagation

■ cas d'une bande interdite indirecte (Si), la bande de conduction n'est plus isotrope.

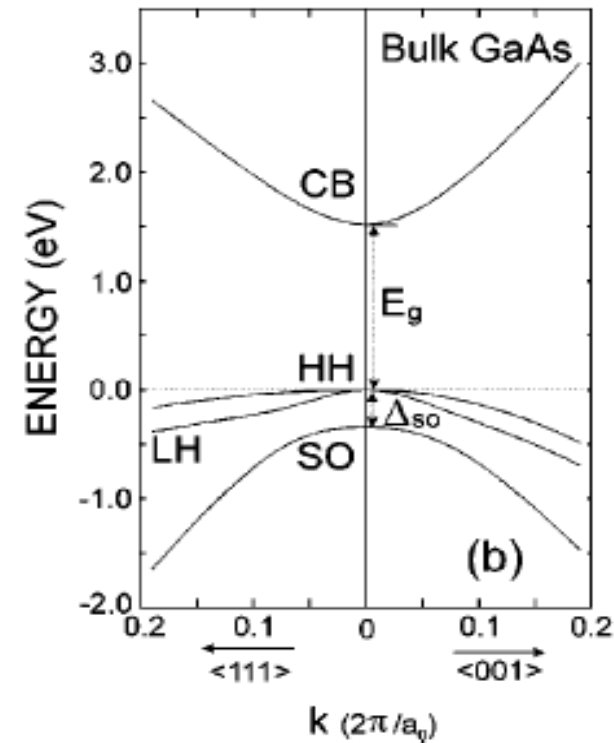
⇒ La surface $E(k)=Cte$ n'est plus une sphère comme dans le cas précédent, mais une série d'ellipsoïdes orientés selon les trois directions de l'espace.

Masse effective

Cas de la bande de valence:



- 2 branches dégénérées en $k=0$:
- trous lourds (hh)
 - trous légers (lh)



Masse effective

Semiconducteurs	Masse effective des électrons (m^*/m_0)	Masse effective des trous (m^*/m_0)
Si	0,92 (m_l) – 0,19 (m_t)	0,53 (m_{hh}) – 0,16 (m_{lh})
Ge	1,59 (m_l) – 0,082 (m_t)	0,35 (m_{hh}) – 0,043 (m_{lh})
GaAs	0,067	0,62 (m_{hh}) – 0,074 (m_{lh})
InAs	0,023	0,60 (m_{hh}) – 0,027 (m_{lh})
GaN	0,22	1-2 (m_{hh}) – 0.26 (m_{lh})

Masse effective et loi de la dynamique

But: retomber sur un traitement classique du mouvement d'un électron dans un cristal.

Admettre

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

Equation "quantique" de la dynamique

$$\vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})$$

Vitesse de groupe

Equation de la dynamique classique $\vec{F}_{ext} = m \vec{\gamma}$

On peut montrer que (1) et (2) peuvent se mettre sous une forme analogue à une équation de la dynamique classique avec la même masse effective

Admettre

$$\frac{d}{dt} \vec{v}_g = \frac{1}{m^*} \vec{F}_{ext} \quad \frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dq^2}$$

Toutes les spécificités des fonctions de Bloch sont incluses dans m^* .

Le prix à payer: cette description est uniquement valide localement autour d'un extremum de bande

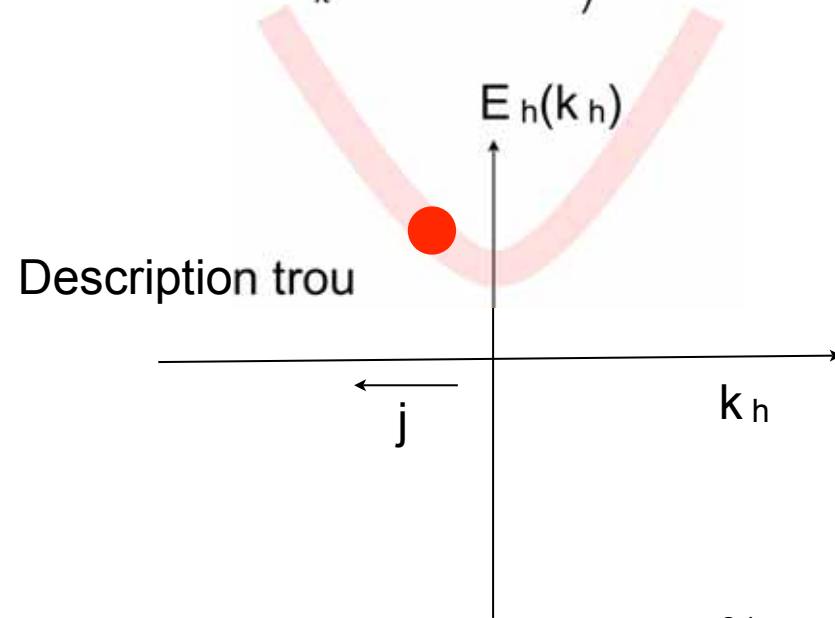
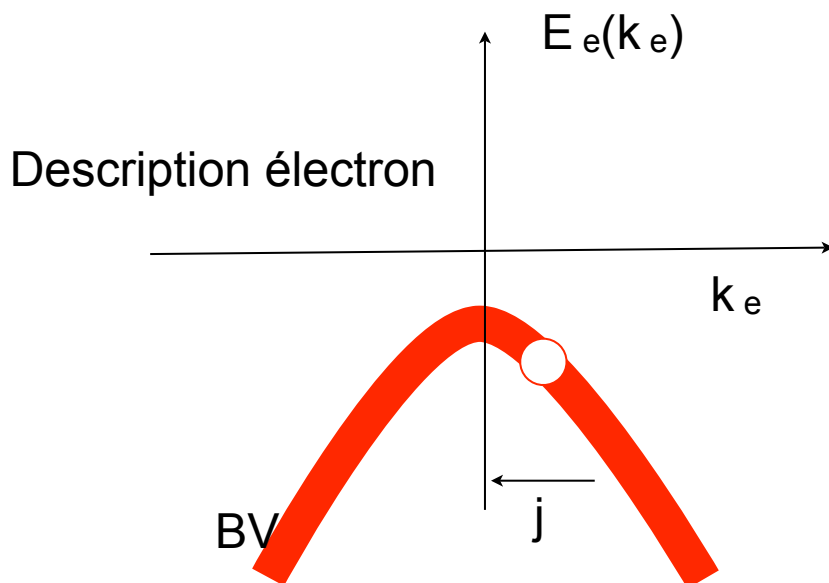
Notion de trou

Comment décrire simplement une bande pleine sauf un état: $10^{23} - 1$ électrons

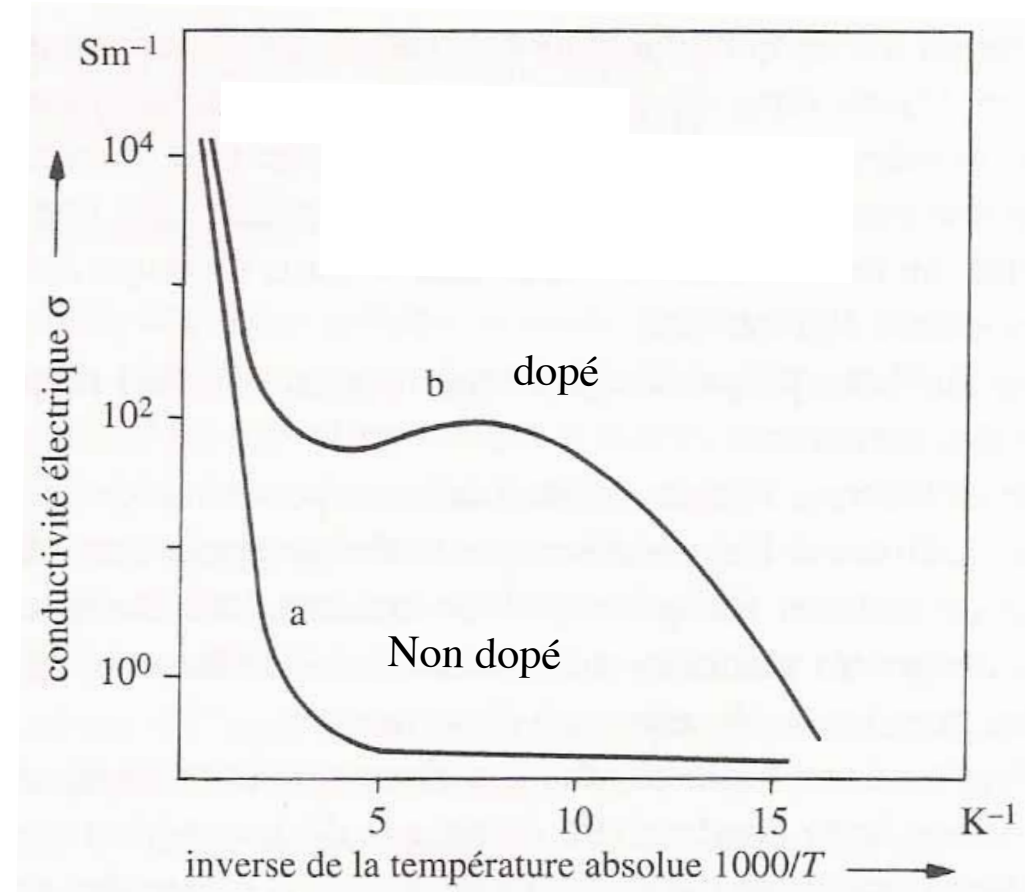
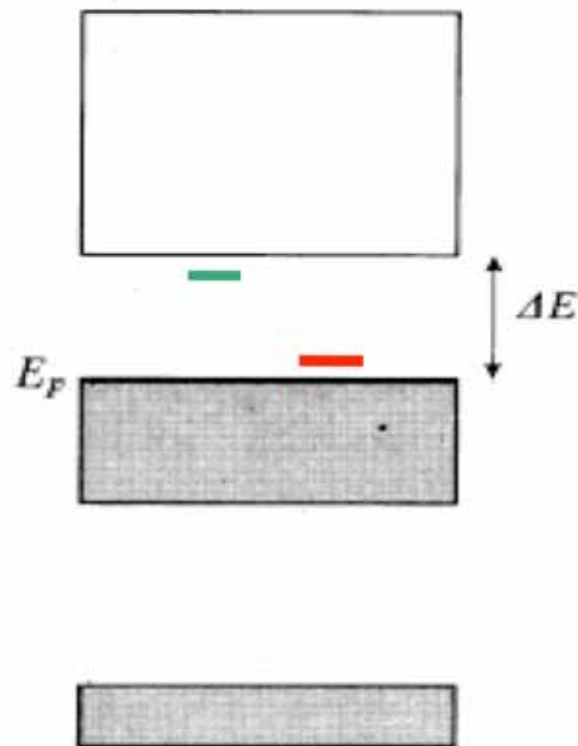
Pseudo-particule semblable à un électron dans la bande de conduction décrivant un électron manquant dans la bande de valence

$$[Bande\ pleine] - 1\ e^- (m^*, -e, \vec{k}, \text{énergie } E_{\vec{k}}, \text{vitesse } \vec{v}) = 1\ \text{trou} (-m^*, +e, -\vec{k}, \text{énergie } -E_{\vec{k}}, \text{vitesse } \vec{v})$$

Admettre



Donneurs et accepteurs

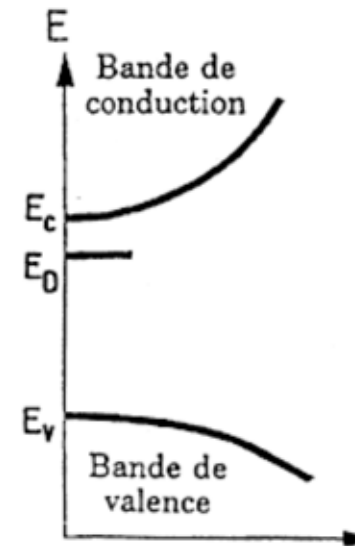
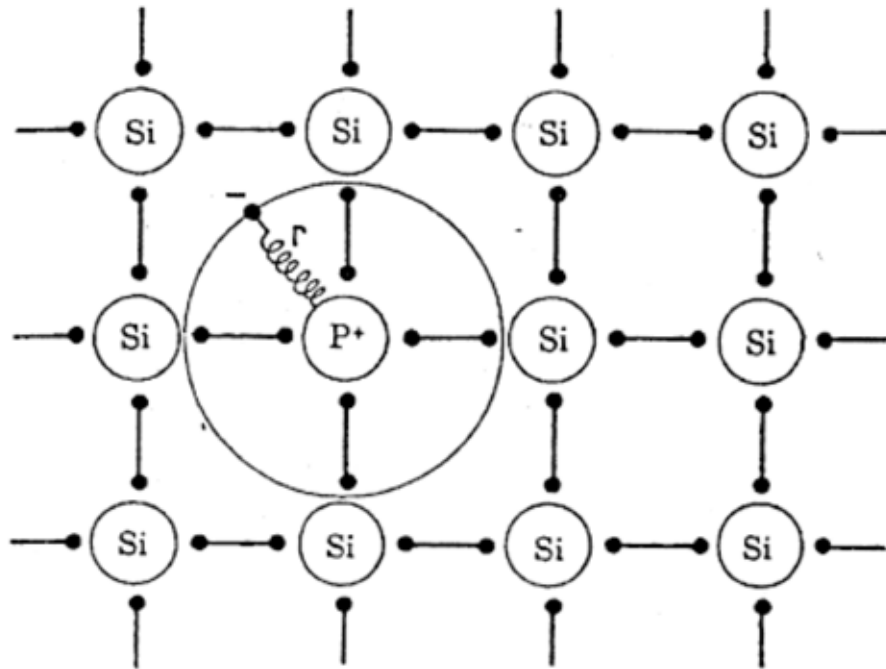


Contrôle de la conductivité en incorporant dans le cristal des atomes « autres » que ceux formant la matrice:

- donneurs: donne 1 électron

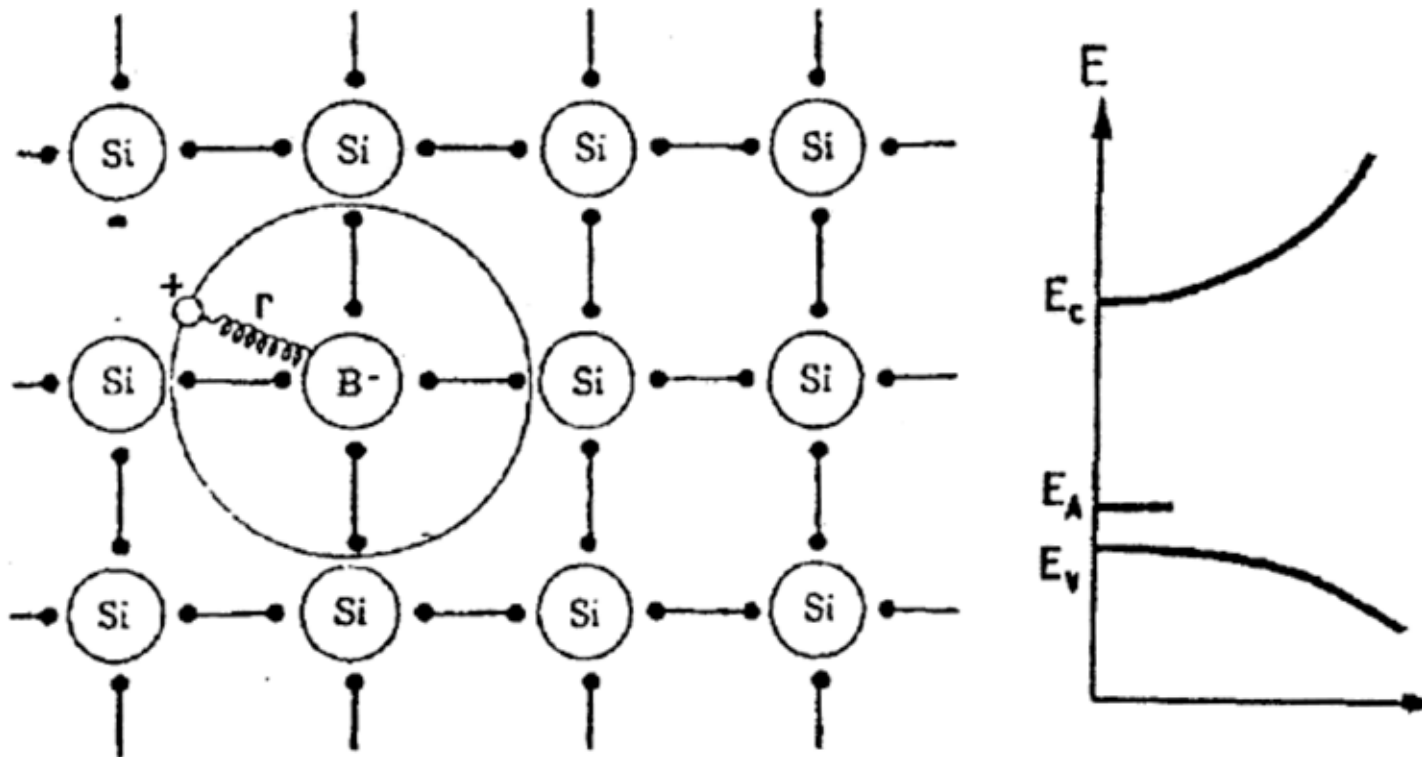
- accepteurs: capture 1 électron

Donneurs



Atome avec un électron de valence en excès

Accepteurs



Atome avec un électron de valence en défaut

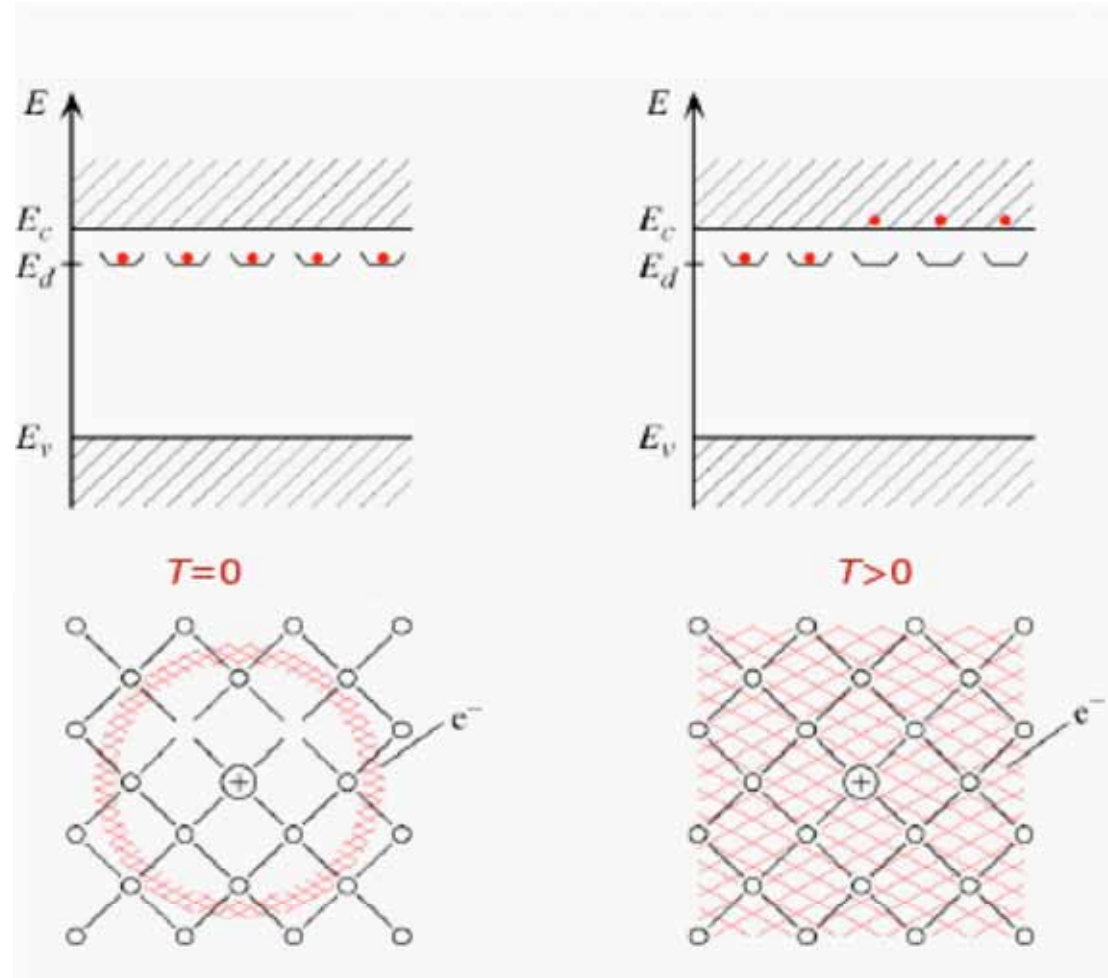
Donneurs et accepteurs

Donneurs/Accepteurs pour Si et Ge ?
pour GaAs ?

II	III	IV	V	VI
	B	C	N	O
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te

Rem: plus l'atome est proche de l'élément remplacé dans le tableau de Mendeleïev, plus sa position en énergie est proche des bandes de valence ou de conduction

Effet de la température



Energie de liaison

- Modèle hydrogénoïde

$$H = \frac{p^2}{2m^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

Attraction Coulombienne entre le noyau et l'électron \Rightarrow situation analogue à celle qui existe dans l'atome d'hydrogène, à ceci près que le système se trouve dans un cristal. Cela est pris en compte dans les calculs en introduisant la constante diélectrique du milieu ($\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$)

Les énergies propres du système sont données par

$$E_n = -\frac{e^4}{2(4\pi\epsilon_0 r)^2 \hbar^2 n^2} \times \frac{m^*}{\epsilon_r^2} = -13,6eV \times \frac{m^* / m_0}{\epsilon_r^2} \times \frac{1}{n^2}$$

L'énergie d'ionisation correspond à la différence d'énergie entre le niveau d'énergie le plus bas ($n=1$) et la bande de conduction où l'électron est libre

Energie de liaison

- Energie de liaison/d'ionisation fortement réduite comparée à celle de l'électron dans l'atome d'hydrogène en raison de « l'écrantage » dû au cristal $\epsilon_r > 10$ et à la masse effective en général plus faible $m^*/m_0 < 1$
- Energie de liaison indépendante de l'impureté considérée. Seule la masse effective du semiconducteur joue un rôle

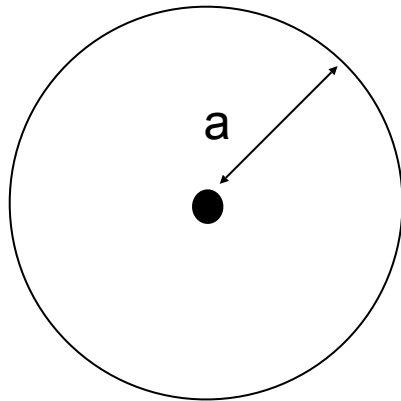
Semiconducteurs	P	As	Sb	Bi
Ge	12	12,7	9,6	
Si	44	49	39	69

Rem: **Bi** \Rightarrow attraction coulombienne plus forte que la valeur moyenne. La constante diélectrique n'a plus de sens à courte distance.

Rayon de Bohr d'une impureté

$$a = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{e^2 m^*} = \frac{\epsilon_r}{m_r} a_0 \quad \text{avec } m^* = m_r m_0 \text{ et } a_0 \text{ rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène (0.53 \text{ \AA})}$$

a = 24 \text{ \AA} dans le silicium



Mouvement de l'électron autour de l'impureté sur plusieurs mailles cristallines

Attention: vrai si impureté non ionisée (basse température)

Donneurs et accepteurs

- Energie de liaison faible dans la plupart des semiconducteurs
 - ⇒ presque toutes les impuretés sont ionisées à 300K
 - 10-30 meV
- Plus vrai pour les grandes bandes interdites(GaN,diamant)
 - GaN: accepteur Mg = 200 meV
- Si la concentration augmente ⇒ formation d'une bande d'impureté due à l'interaction entre les fonctions d'onde des donneurs/accepteurs

Structure de bande - résumé

- Bande interdite avec sommet de bande de valence en Γ et sommet de bande de conduction en Γ (gap direct), X ou L (gap indirect)
- Masse effective liée à la courbure de bande
 - Isotrope en bande de conduction Γ
 - Anisotrope en X et L et en bande de valence (masses longitudinale et transverse)
- Masse effective et équations de la dynamique
- Notion de trou
- Donneurs et accepteurs