Description énergétique et schéma des bandes de matériau

Professeur Abdelali Rahmani
Master de Physique des Appliquée et Ingénierie Physique 2019/2020
Université MY Ismaïl, Faculté des Sciences

Contents

1 Position du problème **2**

2 Particule libre **2**

3 Particule dans un puits **3**

4 Particule dans un puits de potentiel périodique **6**
4.1 Théorème de Bloch 7
4.2 Propriétés des fonctions de Bloch 8

5 Réseau périodique, modèle de Krönig-Penny **9**

6 Remplissage des bandes et nature du marériau **13**
6.1 Cas d'un conducteur 14
6.2 Cas d'un isolant et d'un semi-conducteur 15

1 Position du problème

Pour aborder la détermination des niveaux d'énergies possibles d'une particule quantique telle que l'électron au sein d'un composant, on rappelle l'étude et la résolution des équations qui régissent le système d'un électron confiné dans différentes configurations de potentiel. (particle libre, dans un puit, etc...). Il est proposé ensuite d'étudier le modèle de réseau cristallin dit de Kronig-Penny dans le but de tracer les lignes directrices pour l'élaboration du schéma de bandes énergétiques d'un matériau.

2 Particule libre

L'approximation de la particule libre est une approche qui présente un intérêt d'aboutir à la résolution d'équations simples et à introduire les grandeurs physiques significatives nécessaires à la description de l'état énergétique d'une particule.

La particule est dite libre si son énergie potentielle est nulle, soit:$V(\vec{r},t) = 0; \forall \vec{r}, t \in D$. L'équation de Schrödinguer dans le cas d'une étude portant sur un état stationnaire, s'écrit:

$$[-\frac{\hbar^2}{2m} \bigtriangledown^2 + V(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{1}$$

Avec $\vec{k}^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ étant le vecteur d'onde, l'énergie du système est donnée par

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

et les fonctions propres sont de la forme

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = A_+ e^{i\vec{k}.\vec{r}} + A_- e^{-i\vec{k}.\vec{r}} \tag{3}$$

On remarque que les énergies possibles $E(\vec{k})$ est une parabole où $\vec{k}$ est quelconque et continue.
En tenant compte de la dépendance temporelle, la solution générale á variables séparées s'écrit:$\psi_{\vec{k}}(\vec{r},t) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})\varphi(t)$. Sachant que $\varphi(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$, on a:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r},t) = A_+ e^{i(\vec{k}.\vec{r} - \frac{E}{\hbar}t)} + A_- e^{-i(\vec{k}.\vec{r} + \frac{E}{\hbar}t)} \tag{4}$$

On pose $E = \hbar\omega = h\nu$ avec $\omega = 2\pi\nu$, on obtient

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r},t) = A_+ e^{i(\vec{k}.\vec{r} - \omega t)} + A_- e^{-i(\vec{k}.\vec{r} + \omega t)} \tag{5}$$

où $A_+ e^{i(\vec{k}.\vec{r} - \omega t)}$ représente une onde progressive et $A_- e^{-i(\vec{k}.\vec{r} + \omega t)}$ une onde rétrograde.
Si l'on considère l'onde progressive ($A_- = 0$ et $A_+ \neq 0$), avec la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$ et la condition de normalisation de la fonction d'onde on montre que

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r},t) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}.\vec{r} - \omega t)} \tag{6}$$

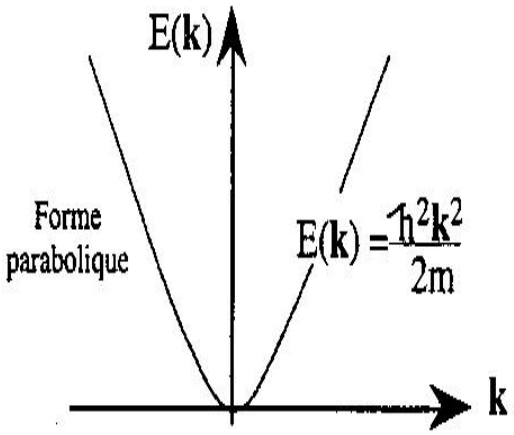


FIG. 1 – *Lieu parabolique en énergies E(k) possibles de la particule libre*

Ce qui traduit que la particule n'est pas localisée en un point spécifique de l'espace mais peut occuper tout l'espace à n'importe quel instant. Il y a équiprobabilité de présence sur le domaine d'étude D: Principe D'Heisenberg.

Remarque

Concernant la dynamique de la particule libre, on montre que

$$E = E_c = P^2/2m \Rightarrow \vec{p} = \hbar\vec{k}$$
$$\text{et } \vec{v} = \frac{1}{\hbar} \bigtriangledown_{\vec{k}} E(\vec{k}), \text{ etc...}$$

Généralement la particule se trouve dans un environnement de confinement tel que celui d'un atome, d'une molécule ou d'un réseau cristallin. Il est alors nécessaire de tenir compte des conditions aux limites liées au confinement.

3 Particule dans un puits

Considérons le modèle appelé puits de potentiel infini décrit par

$$V(r) \to +\infty;\ \forall\ r \leq 0 \text{ (région 1) et } r \geq L \text{ (région 3)}$$
$$V(r) = 0\ ;\ \forall\ 0 < r < L \text{ (région 2)}$$

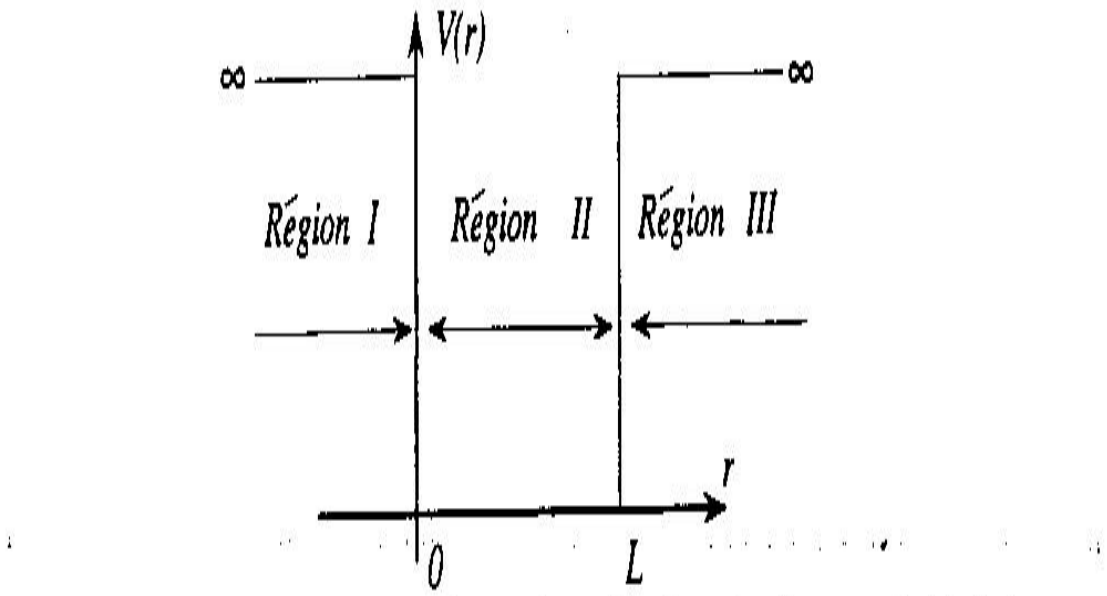


FIG. 2 – *Représentation unidimensionnelle du puits de potentiel infini*

Pour les régions (1 et 3), l'équation de Schrödinguer s'écrit:

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\bigtriangledown^2]\psi_k^{1,3}(\vec{r}) = [E - V(\vec{r})]\psi_k^{1,3}(\vec{r}) \tag{7}$$

Or,

$$V(\vec{r}) \to \infty \Rightarrow \psi_k^{1,3}(\vec{r}) = 0$$

puisque $\psi_k^{1,3}(\vec{r}) \neq 0$ implique une énergie cinétique ($\bigtriangledown^2\psi_k^{1,3}$) infinie et donc la particule est bien confinée dans le puits de potentiel.
concernant la région (2), on a:

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\bigtriangledown^2]\psi_k^2(\vec{r}) = E\psi_k^2(\vec{r}) \tag{8}$$

dont les solutions sont de la forme

$$\psi_{\vec{k}}^2(\vec{r}) = Asin(\vec{k}.\vec{r}) + Bcos(\vec{k}.\vec{r}) \tag{9}$$

Les conditions aux limites et la continuité de la fonction d'onde permettent de montrer que
- en 0:

$$\psi^1_{\vec{k}}(\vec{r}=\vec{0}) = \psi^2_{\vec{k}}(\vec{r}=\vec{0})$$
$$\psi^1_{\vec{k}}(\vec{r}=\vec{0}) = 0; \psi^2_{\vec{k}}(\vec{r}=\vec{0}) = B$$

Soit,

$$\psi^2_{\vec{k}}(\vec{r}) = Asin(\vec{k}.\vec{r}) \tag{10}$$

avec $B = 0$ et $A \neq 0$.

- en L:

$$\psi^3_{\vec{k}}(\vec{r}=\vec{L}) = 0; \psi^2_{\vec{k}}(\vec{r}=\vec{L}) = Asin(\vec{k}\vec{L})$$
$$\psi^2_{\vec{k}}(\vec{r}=\vec{L}) = \psi^3_{\vec{k}}(\vec{r}=\vec{L})$$

Cette condition impose que $sin(\vec{k}.\vec{L}) = 0$ pour $A \neq 0$ ce qui se traduit par une quantification du vecteur d'onde, soit suivant une direction donnée

$$k_n = n\frac{\pi}{L}, \tag{11}$$

où l'entier relatif n est dit nombre quantique. Les vecteurs $\vec{k}_n$ étant quantifié, les énergies et les fonctions d'onde le sont également.

L'orthonormalisation des fonctions $\psi^2_{\vec{k}}$ donne $A = \sqrt{2/L}$ et l'énergie de la particule s'écrit:

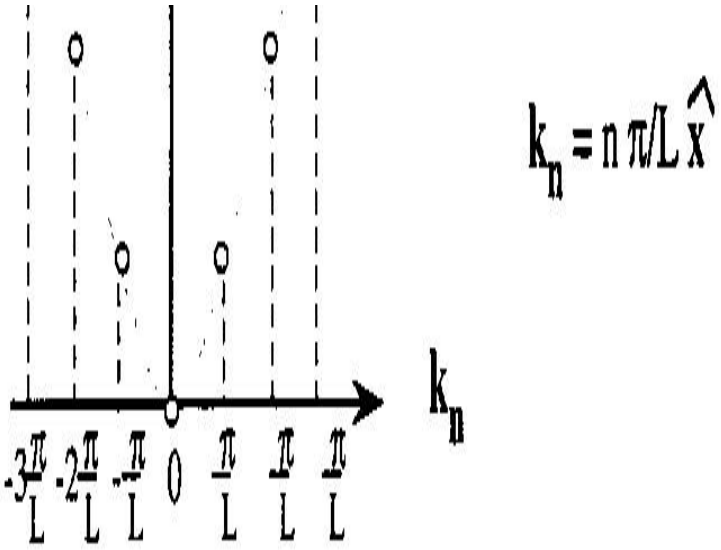


FIG. 3 - *Représentation des énergies fonction du vecteur d'onde*

$$E(\vec{k}_n) = n^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = n^2E_0 \tag{12}$$

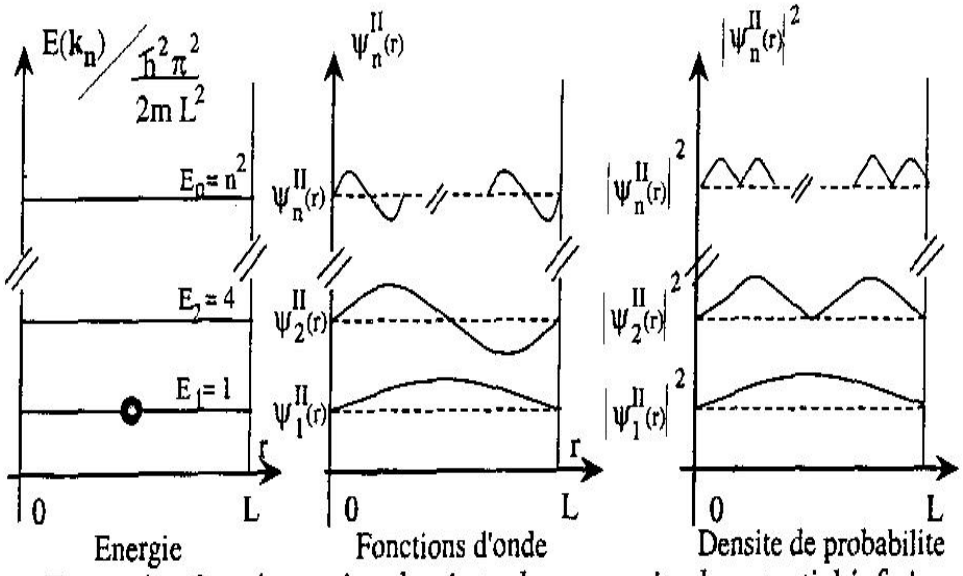


FIG. 4 – *Représentation des états dans un puits de potentiel infini*

Si l'on considère que la particule se trouve dans son état fondamental correspondant à $n = 1$. D'après les relations (10) et (11), on lui associe la fonction

$$\psi^2_{\vec{k}_1}(\vec{r}) = \sqrt{2}/L sin(\vec{k}_1.\vec{r}); \vec{k}_1 = \pi/L\vec{x} \tag{13}$$

et l'on montre que la position moyenne de la particule dans le puits est donnée par

$$< \vec{r} >=< \psi^2_{\vec{k}_1}(\vec{r}) \mid \tilde{\vec{R}} \mid \psi^2_{\vec{k}_1}(\vec{r}) >= \int_0^L \psi^2_{\vec{k}_1}(\vec{r})^* r \psi^2_{\vec{k}_1}(\vec{r}) d\vec{r} = L/2 \tag{14}$$

L'impulsion moyenne est donnée par

$$< \vec{p} >=< \psi^2_{\vec{k}_1}(\vec{r}) \mid \tilde{\vec{P}} \mid \psi^2_{\vec{k}_1}(\vec{r}) >= \int_0^L \psi^2_{\vec{k}_1}(\vec{r})^* (-i\hbar\bigtriangledown) \psi^2_{\vec{k}_1}(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \tag{15}$$

La valeur moyenne du carré de l'impulsion est donnée par

$$< \vec{p}^2 >=< \psi^2_{\vec{k}_1}(\vec{r}) \mid \tilde{\vec{P}}^2 \mid \psi^2_{\vec{k}_1}(\vec{r}) >= \int_0^L \psi^2_{\vec{k}_1}(\vec{r})^* (-\hbar^2\bigtriangledown^2) \psi^2_{\vec{k}_1}(\vec{r}) d\vec{r} = 2mE_1 \tag{16}$$

4 Particule dans un puits de potentiel périodique

Considérons le cas où le potentiel est périodique infini.

4.1 Théorème de Bloch

La périodicité du potentiel se traduit par la relation suivante:

$$V(\vec{r}+\vec{R}) = V(\vec{r}), \forall \vec{r} \in D \tag{17}$$

où $\vec{r}$ est le vecteur position et $\vec{R}$ une période du potentiel dans le domaine D. On définit l'opérateur translation $\tilde{T}_{\vec{R}}$ par

$$\tilde{T}_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) \tag{18}$$

et on montre que

$$\tilde{T}_{R_i}\tilde{T}_{R_j}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \tilde{T}_{R_j}\tilde{T}_{R_i}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_i+\vec{R}_j) \tag{19}$$

$$\tilde{T}_R\tilde{H}(\vec{r})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \tilde{H}(\vec{r}+\vec{R})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = \tilde{H}(\vec{r})\tilde{T}_R\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{20}$$

Ainsi, $\tilde{T}_{\vec{R}}$ et $\tilde{H}$ ont une base de fonctions propres commune $\psi_{\vec{k}}$, telle que:

$$\tilde{H}(\vec{r})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}); \tilde{T}_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \lambda(\vec{R})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{21}$$

où $E_{\vec{k}}$ et $\lambda(\vec{R})$ sont les valeurs propres des opérateurs $\tilde{H}$ et $\tilde{T}_{\vec{R}}$. on montre alors que

$$\lambda(R_i)\lambda(R_j) = \lambda(R_i+R_j), \forall R_i, R_j \tag{22}$$

Une fonction usuelle qui vérifie cette relation est la fonction exponentielle. On applique donc cette fonction aux vecteurs de base $\vec{a}_i = x_i\vec{i}$, où $\vec{i}$ est un des vecteurs de base $B(\vec{x},\vec{y},\vec{z})$ de la maille primitive, soit,

$$\lambda(a_i) = e^{i2\pi x_i} \tag{23}$$

et pour un vecteur quelconque du réseau de Bravais, noté $\vec{R} = R_1\vec{a}_1 + R_2\vec{a}_2 + R_3\vec{a}_3$, on écrit,

$$\lambda(\vec{R}) = e^{i2\pi(R_1x_1+R_2x_2+R_3x_3)} \tag{24}$$

Si l'on introduise le vecteur réciproque $\vec{k}$ exprimé dans la base réciproque $B(\vec{b}_1,\vec{b}_2,\vec{b}_3)$ tel que

$$\lambda(\vec{k}) = x_1\vec{b}_1 + x_2\vec{b}_2 + x_3\vec{b}_3 \tag{25}$$

sachant que $\vec{a}_i\vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, on déduit que

$$\lambda(\vec{R}) = e^{i\vec{k}.\vec{R}} \tag{26}$$

Finalement, l'action de l'opérateur de translation se traduit par

$$\tilde{T}_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{27}$$

Dans le cas d'un électron libre, les fonctions d'ondes sont de la forme

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k}.\vec{r}} \tag{28}$$

Par analogie, on postule que

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}.\vec{r}} \tag{29}$$

On montre que $u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}), \forall \vec{r}, \vec{R}$ et $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ est dite fonction de Bloch.

4.2 Propriétés des fonctions de Bloch

Supposons que la périodicité du potentiel représente celle d'un réseau cristallin. On sait que ce réseau cristallin est défini soit par un réseau direct soit par son réseau réciproque. On tire les propriétés des fonctions de Bloch suivantes:

- Périodicité de $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ sur le réseau direct
Soit $\vec{k}$ vecteur d'onde choisi de telle sorte qu'il soit vecteur du réseau réciproque $\vec{K}$. Alors en utilisant le fait que $e^{i\vec{K}.\vec{r}} = 1$, on obtient

$$\tilde{T}_{\vec{R}}\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = e^{i\vec{K}.\vec{R}}\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{K}}(\vec{r}) \tag{30}$$

Ainsi, la fonction $\psi_{\vec{K}}$ est de même périodicité que le réseau cristallin.

- Périodicité de $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ sur le réseau réciproque
Soit $\vec{k}_1$ vecteur du réseau réciproque tel que

$$\vec{k}_1 = \vec{k} + \vec{K}; \vec{k} \in 1ZB \tag{31}$$

La fonction d'onde $\psi_{\vec{k}_1}(\vec{r})$ associée au vecteur $\vec{k}_1$ s'écrit

$$\psi_{\vec{k}_1}(\vec{r}) = \tilde{T}_{\vec{K}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r})e^{i(\vec{K}+\vec{k}).\vec{r}} = [u_{\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r})e^{i\vec{K}.\vec{r}}]e^{i\vec{k}.\vec{r}} \tag{32}$$

On montre que

$$\tilde{T}_{\vec{R}}[u_{\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r})e^{i\vec{K}.\vec{r}}] = u_{\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r})e^{i\vec{K}.\vec{r}} \tag{33}$$

ainsi cette fonction est périodique et confère donc à $\psi_{\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r})$ la dénomination de fonction de Bloch, solution de l'équation de Schrödinguer pour $\vec{k}_1$ et $\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{K}$. Une étude de la première zone de Brillouin permet la recherche des solutions et de la périodicité sur l'espace réciproque on aboutit à:

$$\psi_{\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}); E_{\vec{k}+\vec{K}} = E_{\vec{k}} \tag{34}$$

- Symétrie de l'énergie dans l'espace des $\vec{k}$
Partant du fait que la fonction $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ est solution de l'équation de Schrödinguer ayant pour valeur propre $E_{\vec{k}}$, on a:

$$\tilde{H}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{35}$$

Or, l'opérateur $\tilde{H}$ est hermitique ce qui implique que les valeurs propres sont réelles. On peut écrire dans cette condition que:

$$E_{\vec{k}} = E^*_{\vec{k}} = E_{-\vec{k}} \tag{36}$$

avec $\psi^*_{\vec{k}}(\vec{r}) = u^*_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i(-\vec{k}).\vec{r}}$ état propre de l'opérateur $\tilde{H}$.

- Conditions aux limites du cristal, condition de Born-Van-Karman
Nous avons vu dans le cas de l'électron dans un puits de potentiel que les conditions aux limites conduisent

à une quantification du vecteur d'onde.
Si l'on introduit des conditions périodiques d'un réseau rectangulaire qui assurent la continuité de la fonction d'onde, soit:

$$\tilde{T}_{\vec{L}_i}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}); \vec{L}_i = N_i\vec{a}_i (i = 1, 2, 3) \tag{37}$$

où $\vec{L}_i$ représente les limites du cristal contenant un grand nombre de mailles. Le nombre total de mailles est $N = \Pi_{i=1}^{3} N_i$.
Par ailleurs, en présence d'un potentiel périodique les fonctions d'onde sont des fonctions de Bloch telles que:

$$\tilde{T}_{\vec{L}_i}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{L}_i}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{38}$$

On en tire que

$$e^{i\vec{k}.\vec{L}_i} = 1; \forall\vec{k} \tag{39}$$

Sachant que $\vec{k} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2 + k_3\vec{b}_3$ et $\vec{a}_i\vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, il vient que

$$e^{i\vec{k}.\vec{L}_i} = e^{i\vec{k}.N_i\vec{a}_i} = e^{i2\pi N_i k_i} = 1; (i = 1, 2, 3) \tag{40}$$

et l'on a alors :

$$N_i k_i = n_i; \forall n_i \in Z \tag{41}$$

Ainsi, dans les conditions de Born-Van-Karman (BVK), le vecteur d'onde $\vec{k}$ est noté $\vec{k}_n$ et on peut écrire:

$$\vec{k}_n = n_1\frac{\vec{b}_1}{N_1} + n_2\frac{\vec{b}_2}{N_2} + n_3\frac{\vec{b}_3}{N_3} = \sum_{i=1}^{3} n_i\frac{\vec{b}_i}{N_i} \tag{42}$$

En définissant le volume Ω_k engendré par les vecteurs $\frac{\vec{b}_i}{N_i}$ et avec $\Omega.\Omega_{\vec{K}} = (2\pi)^3$, on obtient

$$\Omega_k = (\frac{\vec{b}_1}{N_1}, \frac{\vec{b}_2}{N_2}, \frac{\vec{b}_3}{N_3}) = \frac{\Omega_{\vec{K}}}{N} = \frac{(2\pi)^3}{N\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{V} \tag{43}$$

ou encore

$$\Omega_{\vec{K}} = \Pi_{i=1}^{3} N_i\Omega_{\vec{k}} = N\Omega_{\vec{k}} \tag{44}$$

On note que la 1ère zone de Brillouin contient $N = \Omega_{\vec{K}}/\Omega_{\vec{k}}$ états $\vec{k}_n$ possibles.
Dans le cas où l'on prend en compte la dégénérescence de spin de l'électron, le nombre d'états $\vec{k}_n$ est $2N$.
La figure 5 est une représentation en deux dimensions de l'espace réciproque où sont repérés $\Omega_{\vec{k}}$ et $\Omega_{\vec{K}}$ espace de la 1ère zone de Brillouin. Cette dernière est construite par la méthode de Wigner-Seitz et par la méthode directe

5 Réseau périodique, modèle de Krönig-Penny

Le modèle de Krönig-Penny est un cas particulier d'un potentiel périodique (type créneau). L'énergie de l'électron est supposée inférieure à V_0, c'est-à-dire que la particule est confinée dans un réseau cristallin: La région (1) est définie pour $r \in [-b, 0]$ et la région (2) pour $r \in [0, a]$ (voir figure). les fonctions d'onde sont des fonctions de Bloch vérifiant:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}.\vec{r}}; u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{45}$$

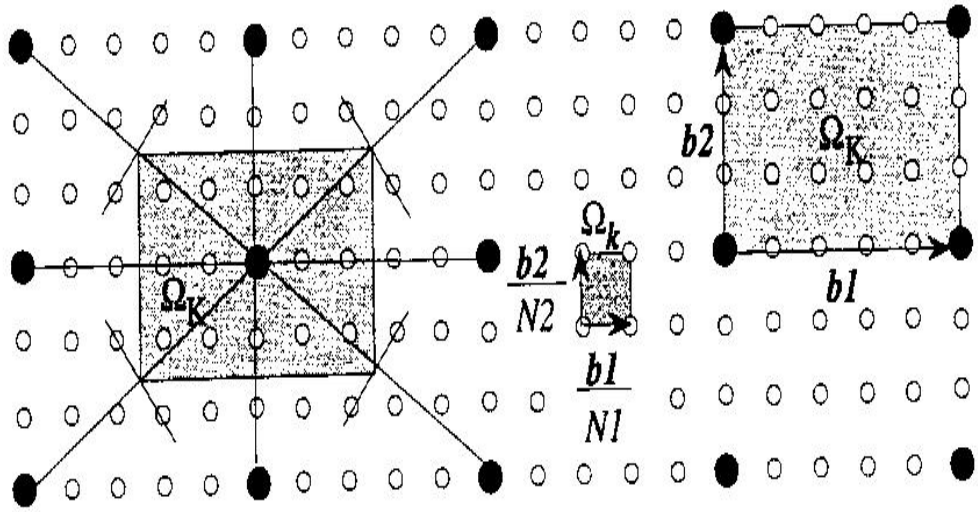


FIG. 5 – 1ère ZB Ω_K et quantification de k pour $N_1 = 5$ et $N_2 = 3$

On cherche alors les solutions sur la période $T = [-b, a]$ dans laquelle on traite séparément les régions (1) et (2). L'équation de Schrödinguer en $u_{\vec{k}}(\vec{r})$s'écrit

$$\tilde{H}_u u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_k u_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{46}$$

où l'hamiltonien associé à la fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ s'écrit

$$\tilde{H}_u = -\frac{\hbar^2}{2m} \bigtriangledown^2 - \frac{i\hbar^2}{m}\vec{k} \bigtriangledown + \frac{\hbar^2}{2m}\vec{k}^2 + V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} - i\bigtriangledown)^2 + V(\vec{r}) \tag{47}$$

il vient que

$$\bigtriangledown^2 u_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}) + 2i \bigtriangledown u_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}) - \vec{B}^2 + \vec{k}^2) u_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}) = 0 \tag{48}$$

$$\bigtriangledown^2 u_{\vec{k}}^{(2)}(\vec{r}) + 2i \bigtriangledown u_{\vec{k}}^{(2)}(\vec{r}) - \vec{A}^2 + \vec{k}^2) u_{\vec{k}}^{(2)}(\vec{r}) = 0 \tag{49}$$

Avec $\vec{B}^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)$ et $\vec{A}^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E$.

D'où les solutions générales pour les fonctions $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ dans les régions (1) et (2):

$$u_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}) = Ae^{(\vec{B}-i\vec{k})\vec{r}} + Be^{-(\vec{B}+i\vec{k})\vec{r}} \tag{50}$$

$$u_{\vec{k}}^{(2)}(\vec{r}) = Ce^{(\vec{A}-i\vec{k})\vec{r}} + De^{-(\vec{A}+i\vec{k})\vec{r}} \tag{51}$$

Les conditions de continuité des fonctions d'onde sur la période permettent de déterminer les constantes A, B, C et D. En effet, on a:

$$u_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{0}) = u_{\vec{k}}^{(2)}(\vec{0}); [\frac{du_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r})}{d\vec{r}}]_{\vec{r}=\vec{0}} = [\frac{du_{\vec{k}}^{(2)}(\vec{r})}{d\vec{r}}]_{\vec{r}=\vec{0}} \tag{52}$$

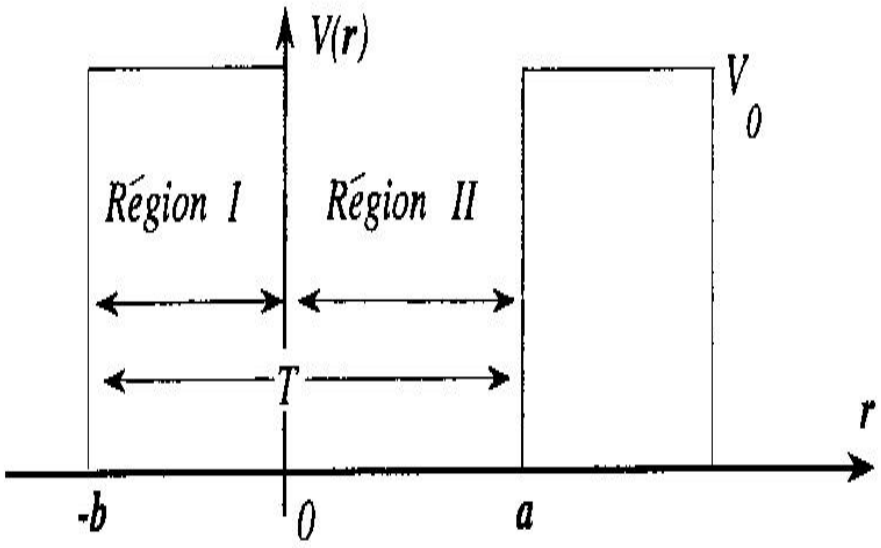


FIG. 6 – *Potentiel périodique, modèle de Krönig-Penney*

$$u_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{a}) = u_{\vec{k}}^{(2)}(-\vec{b}); [\frac{du_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r})}{d\vec{r}}]_{\vec{r}=\vec{a}} = [\frac{du_{\vec{k}}^{(2)}(\vec{r})}{d\vec{r}}]_{\vec{r}=-\vec{b}} \tag{53}$$

ces relations engendrent 4 équations à 4 inconnues. On écrit ce système particulier sous forme matricielle telle que:$[\tilde{M}][\vec{A}] = [\vec{0}]$
où $[\vec{A}]$ est le vecteur transposé $[ABCD]^T$ et $[\tilde{M}]$ la matrice définie par

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ e^{(\vec{B}-i\vec{k})\vec{a}} & e^{-(\vec{B}+i\vec{k})\vec{a}} & -e^{(\vec{A}-i\vec{k})\vec{b}} & -e^{(\vec{A}+i\vec{k})\vec{b}} \\ (\vec{B}-i\vec{k}) & -(\vec{B}+i\vec{k}) & -i(\vec{A}-\vec{k}) & i(\vec{A}+i\vec{k}) \\ (\vec{B}-i\vec{k})e^{(\vec{B}-i\vec{k})\vec{a}} & -(\vec{B}+i\vec{k})e^{-(\vec{B}+i\vec{k})\vec{a}} & -i(\vec{A}-\vec{k})e^{(\vec{A}-i\vec{k})\vec{b}} & i(\vec{A}+i\vec{k})e^{(\vec{A}+i\vec{k})\vec{b}} \end{vmatrix}$$

Les solutions pour A, B, C et D sont non nulles si et seulement si le déterminant de cette matrice est nul, ce qui se traduit par la relation dite séculaire

$$G(\epsilon) = cos[\vec{k}(\vec{a}+\vec{b})] \tag{54}$$

Dans laquelle $G(\epsilon)$ est la fonction définie par

$$G(\epsilon) = \frac{1-2\epsilon}{2\sqrt{(\varepsilon(1-\varepsilon))}} sin[\alpha_0 a\sqrt{\epsilon}]sh[\alpha_0 b\sqrt{(1-\epsilon)}] + cos[\alpha_0 a\sqrt{\epsilon}]ch[\alpha_0 b\sqrt{(1-\epsilon)}] \tag{55}$$

avec $\epsilon = E/V_0$ et $\alpha_0 = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}$.

Pour simplifier cette expression de G, on pose $\alpha = \alpha_0\sqrt{\epsilon}$ et $\beta = \alpha_0\sqrt{(1-\epsilon)}$, et l'on a

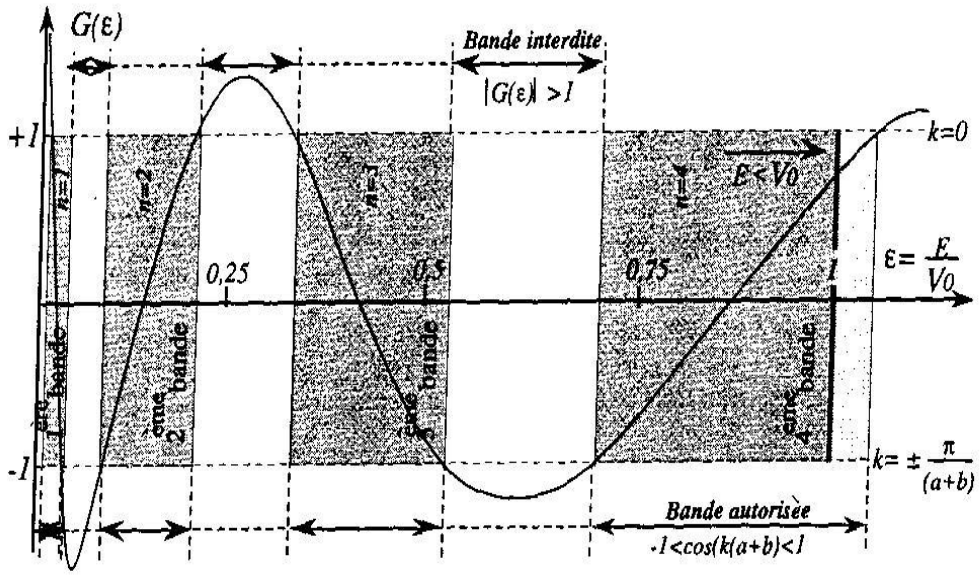


FIG. 7 – *Représentation de $G(\epsilon)$ et des zones où $-1 \leq G(\epsilon) \leq 1$ (en grisé)*

$$G(\epsilon) = \frac{1-2\epsilon}{2\sqrt{(\varepsilon(1-\varepsilon))}} sin[\alpha a]sh[\beta b] + cos[\alpha a]ch[\beta b] \tag{56}$$

Ce résultat est illustré sur la figure suivante sachant que les relation (54) et (56) implique que $G(\epsilon)$ est entre 1 et -1.

Les zones vérifiant cette condition $\mid G(\epsilon) \mid \leq 1$ représentent les bandes autorisées notées n (indice des bandes) et les domaines où $\mid G(\epsilon) \mid > 1$ sont les bandes interdites pour ϵ.

- Etude de la courbe de dispersion $E_n(\vec{k})$ pour chaque bande:
Sachant que $E = \epsilon V_0$ et que $k = Arccos[G(\epsilon)]/(a+b)$, la détermination graphique des domaines de validité de ϵ permet de tracer la courbe de dispersion $E_n(\vec{k})$ pour les différentes bandes autorisées.
La figure 8 représente le tracé de la courbe de dispersion pour les quatre premières bandes. De plus sachant que $\vec{a}_1 = T\vec{x}$, il vient $\vec{b} = \frac{2\pi}{T}\vec{x}$ tels que la 1ère zone de Brillouin reprèsente le domaine $[\frac{-\pi}{T}, \frac{\pi}{T}]$.

En introduisant les conditions aux limites par la relation BVK pour un cristal de N périodes, soit $\vec{L} = N\vec{a}_1 = NT\vec{x}$, le vecteur d'onde est quantifié tel que:

$$\vec{k} = n\frac{\vec{b}_1}{N} = n\frac{2\pi}{NT}\vec{x} \tag{57}$$

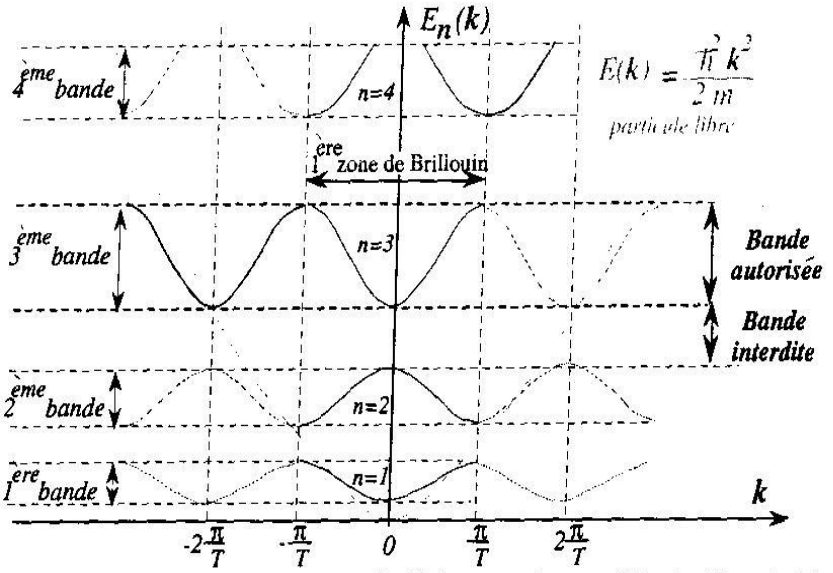


FIG. 8 – *Représentation de la courbe $E_n(\mathbf{k})$ issue du modèle de Krönig Penney*

La figure 9 est la représentation de la courbe de dispersion $E_n(\vec{k})$ en tenant compte de la discrétisation du vecteur $\vec{k}$. On retrouve les courbes de dispersion de la figure 8, seules les valeurs $\vec{k}$ (petits ronds) sont solutions du problème étudié.

Chaque bande contient $2N$ états $\vec{k}$ possibles. On définit le schéma de bandes réduit du cristal par la représentation des limites de bandes en énergies par rapport à la position dans le cristal, celui-ci étant supposé homogène. Les bandes interdites entre chaque bandes autorisées s'appellent le Gap.

Remarque:
Le modèle est une simplification pour la résolution de l'équation de Schrödinguer à un électron pour une chaine unidimentionnelle. Les atomes du réseau sont supposés avoir une position fixe et périodique et le potentiel est approché par une forme rectangulaire.. L'électron est supposé ne subir que l'interaction induite par le potentiel coulombien $d\hat{u}$ aux atomes du réseau.

6 Remplissage des bandes et nature du marériau

On s'intéresse aux différentes possibilités de remplissage du schéma de bandes en fonction du nombre d'états énergétiques possibles (2N) et du nombre d'électrons disponibles selon le matériau. Ce remplissage confère

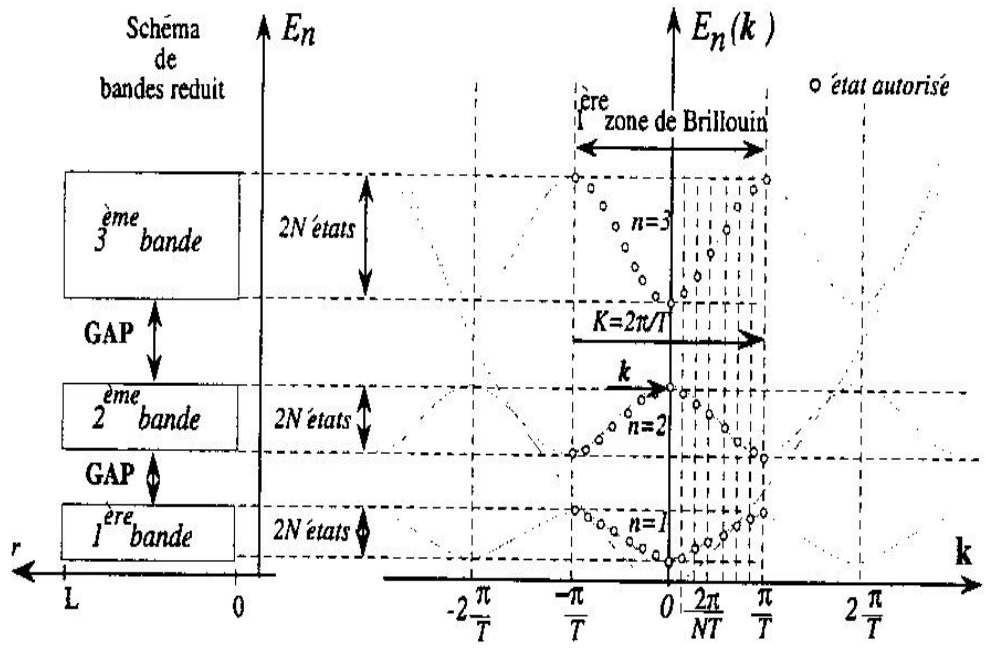


FIG. 9 – *Schéma de bandes réduit et courbe $E_n(\mathbf{k})$ avec quantification de* **k**

au matériau la nature électrique: conducteur, isolant ou semi-conducteur.

6.1 Cas d'un conducteur

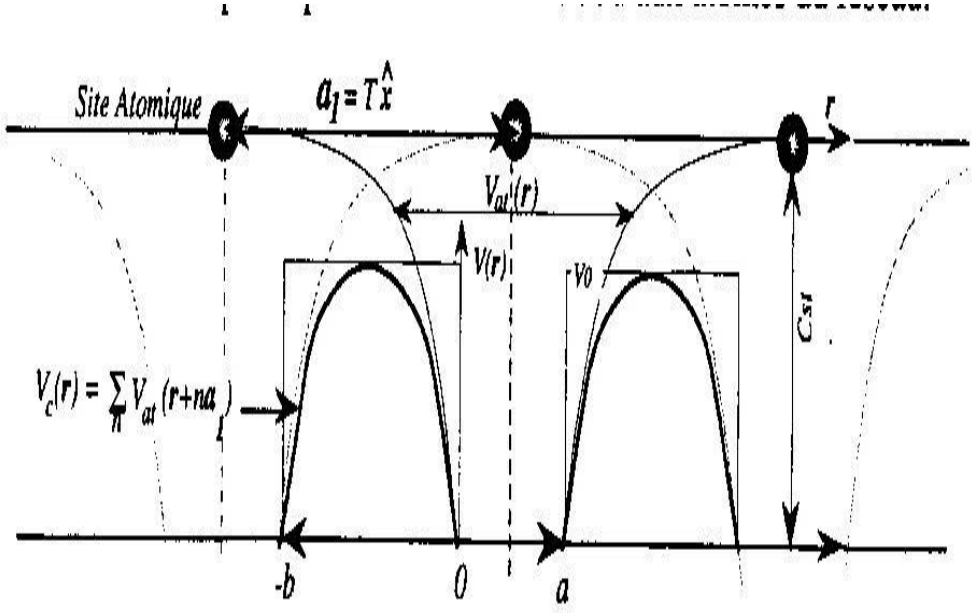
Ce qui permet de qualifier un matériau de nature conducteur réside en sa propriété de conduction électrique à la température $T = 0K$. Ce qui signifie qu'il ya remplissage partiel des états énergétiques de la plus haute bande et remplissage total des bandes inférieures(figure 11).

La bande de plus haute énergie présente des états libres et des états occupés en proportion variable selon le métal. Une conduction des électrons par "sauts" sur les différents états libres est possible en présence d'un champ électrique.

On définit la bande de conduction comme la bande de plus haute énergie présentant des états libres et occupés simultanément et on note E_c l'énergie de conduction correspondante à la plus basse énergie de cette bande.

La bande juste inférieure en énergie est dite bande de valence dont l'énergie maximum est nommée énergie de valence notée E_v.

La bande interdite située entre ces deux bandes est nommée "gap", tel que: Pour $T > 0K$, l'apport thermique peut induire au transfert d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Cependant la variation de la population en électrons induite dans la bande de conduction n'est pas significative par



IG. 10 – Champ Coulombien du réseau et approximation de Krönig-Penney

rapport à la population initiale en électrons dans la bande de conduction. C'est pourquoi le gap n'a pas de rôle déterminant dans le cas d'un matériau conducteur.

Il est utile d'introduire la notion de "niveau de Fermi", noté E_F. Il est défini au $0K$ comme étant la plus haute énergie occupée par les électrons. Pour un métal, le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction.

6.2 Cas d'un isolant et d'un semi-conducteur

Les matériaux de type "isolant" et "semi-conducteur" se distinguent des conducteurs par un remplissage total de la bande de plus haute énergie au $0K$. La figure 12 schématise cette configuration électronique On définit la bande de valence saturée de plus haute énergie et la bande de conduction comme la bande vide immédiatement supérieure en énergie. Comme précédemment, la bande interdite entre ces deux bandes s'appelle le gap qui est noté E_g et exprimé en eV. C'est la hauteur du gap qui détermine si le matériau est de nature isolant ou semi-conducteur. En effet, pour $T > 0K$, l'apport en énergie thermique ΔE (multiple de kT) peut provoquer le transfert d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Cependant, si la hauteur du gap est très importante, la transition bande à bande est impossible.
Soit les deux cas possibles:

- Si $\Delta E > E_g$

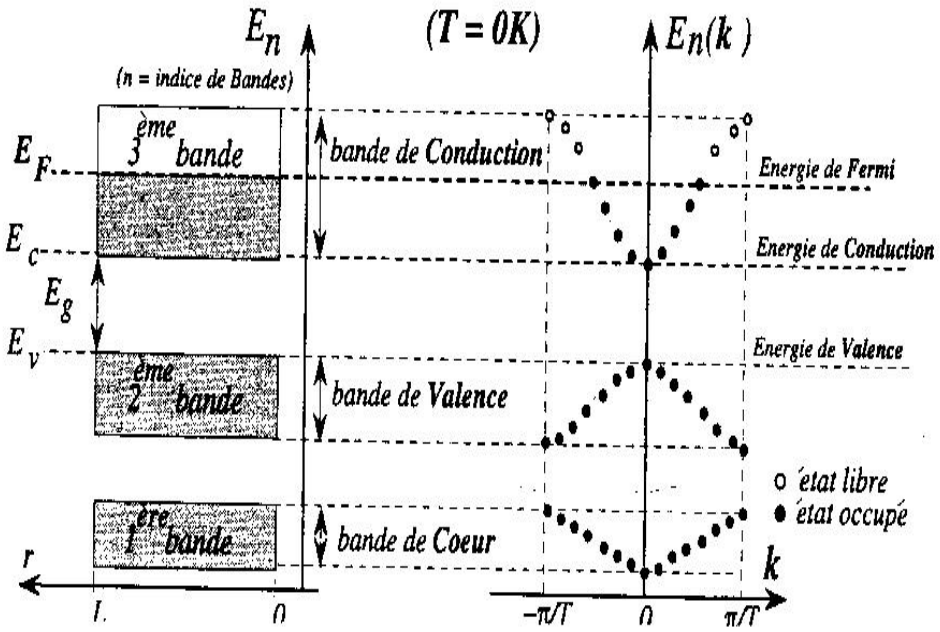


FIG. 11 – *Remplissage du schéma de bandes dans le cas d'un conducteur*

Dans ce cas, le transfert d'électrons bande à bande est possible (figure 13). La bande de conduction se remplit partiellement alors que la bande de valence se vide en même proportion. Il existe donc des états libres dans chaque bande.

Ainsi en présence d'un champ électrique, un courant d'électrons apparait. Ceci confère au matériau la propriété d'être semi-conducteur. Ce terme se justifie par le fait que la population en électrons dans la bande de conduction reste toujours très inférieure à celle d'un conducteur.

On note, que l'apport d'énergie pour exciter un électron peut également venir d'un rayonnement électromagnétique, où le quanta d'énergie $\hbar\omega$ doit être supérieur à l'énergie du gap. Enfin, toute source d'apport d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite conduira à une augmentation de la population d'électrons dans la bande de conduction.

Comme exemple, le silicium qui est très largement utiliśe en micro et nano- électronique, se caratérise par une hauteur de gap de $1.12eV$ à la température ambiante. Tandis que le composé de carbure de silicium possède une hauteur de gap de l'ordre de $3eV$. Ce semi-conducteur à grand gap est particulièrement bien adapté à l'électronique de puissance.

- Si $\Delta E < E_g$

Dans ce cas particulier, la bande de conduction reste vide et la bande de valence est saturée (figure 14).

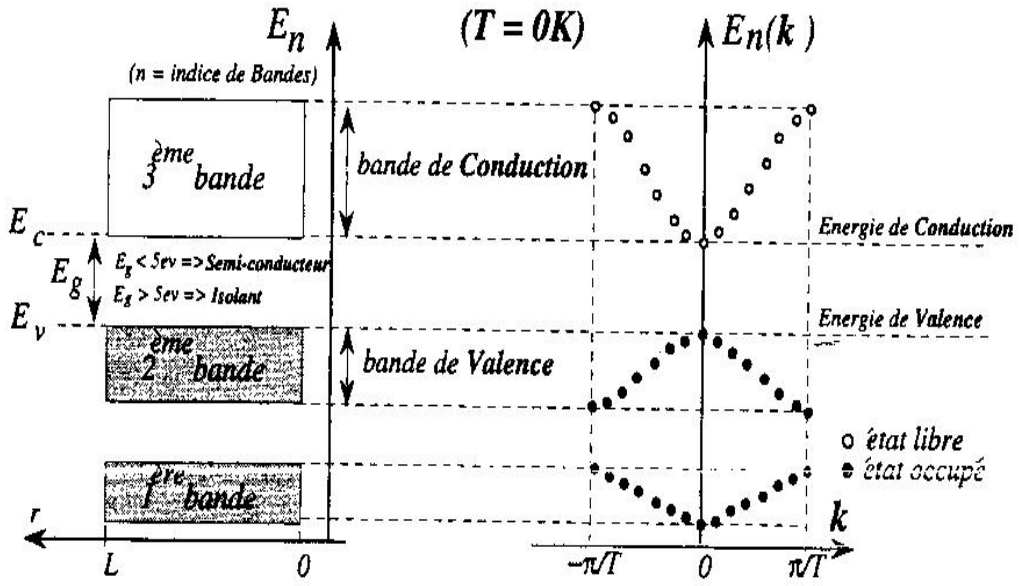


FIG. 12 – *Schéma de bandes dans le cas d'un isolant ou semi-conducteur*

Cela confère au matériau la propriété d'isolant. En effet, en présence d'un champ électrique, aucun courant n'apparait car il n'existe pas d'état libre dans une même bande pourvue de porteurs de charge électrique que sont les électrons.

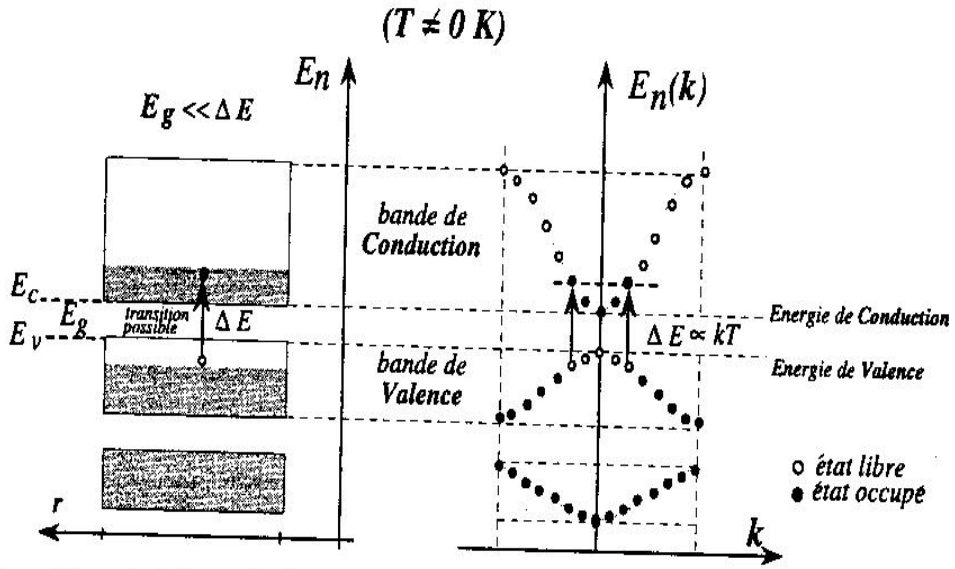


FIG. 13 – *Schéma de bandes dans le cas d'un matériau semi-conducteur*

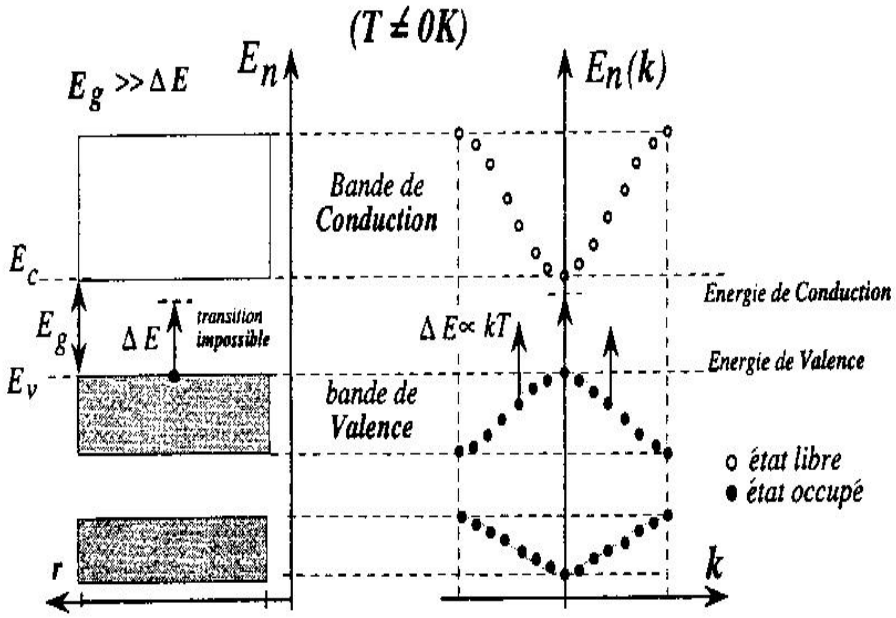


FIG. 14 – *Schéma de bandes dans le cas d'un matériau isolant*