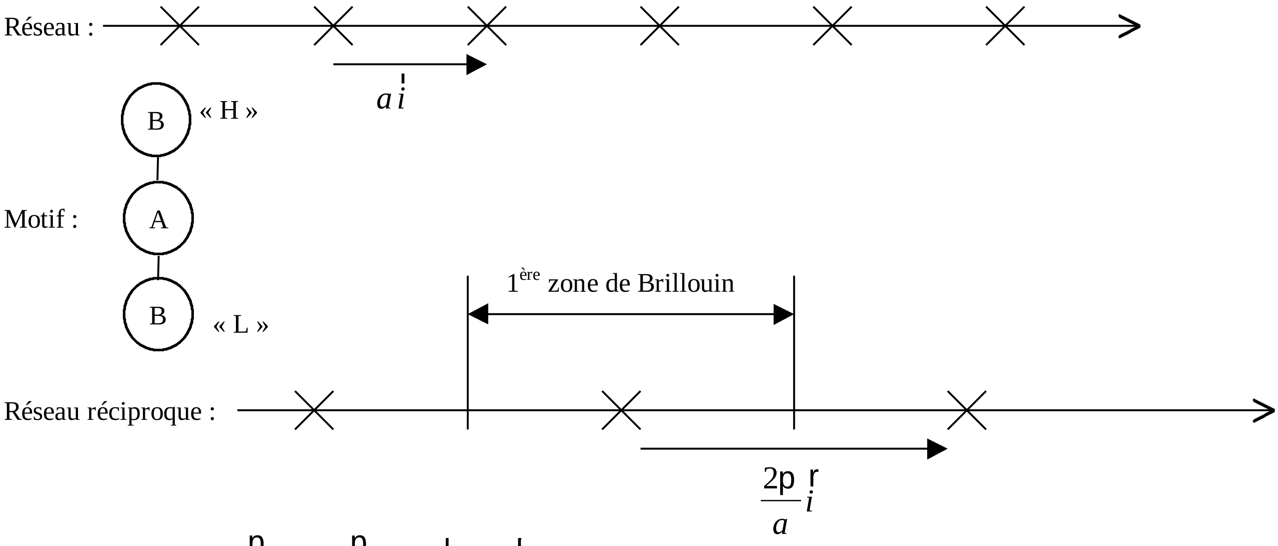
Corrigé de l'examen de Physique du Solide ISEM3 du 07 juin 2001

<u>Problème : Etude d'un cristal unidimensionnel AB$_2$</u>

1. <u>Données cristallographiques utiles à l'étude de la structure de bandes</u> :



Zone de Brillouin : $-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a}$ si $\vec{k} = k\vec{i}$.

2. Nous prenons comme fonction d'essai Ψ une combinaison linéaire d'orbitales atomiques « s »:

$$\Psi = \sum_{n=mailles} c_{An}\varphi_{An} + c^H_{Bn}\varphi^H_{Bn} + c^L_{Bn}\varphi^L_{Bn}$$

où l'indice « H » (pour *high*) ou « L » (pour *low*) sur les fonctions des atomes B permet de distinguer les deux atomes B du motif. En utilisant la symétrie de translation, on en déduit que :

$$\Psi = c_{A0}\underbrace{\sum e^{ikna}\varphi_{An}}_{\Phi_A} + c^H_{B0}\underbrace{\sum e^{ikna}\varphi^H_{Bn}}_{\Phi^H_B} + c^L_{B0}\underbrace{\sum e^{ikna}\varphi^L_{Bn}}_{\Phi^L_B}$$

L'application du principe variationnel revient dans cette méthode à « projeter » l'équation de Schrödinger sur les fonctions de la maille origine, soit aboutir au système suivant en tenant compte des hypothèses (premiers voisins et liaisons fortes):

$$\begin{cases} \langle \varphi_{A0} | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0 \\ \langle \varphi^H_{BO} | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0 \\ \langle \varphi^L_{BO} | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0 \end{cases} \text{ d'où } \begin{pmatrix} -E + E_A + 2\beta\cos(ka) & \Delta & \Delta \\ \Delta & -E + E_B & 0 \\ \Delta & 0 & -E + E_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{A0} \\ c^H_{B0} \\ c^L_{B0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

3. Pour que les solutions de ce système ne soient pas identiquement nulles, il faut que son déterminant soit nul, ce qui donne une équation d'ordre trois en E :

$$(-E + E_B)\left((-E + E_B)(-E + E_A + 2\beta\cos(ka)) - 2\Delta^2\right) = 0$$

qui mène aux trois relations de dispersion suivantes :

$$\begin{cases} E_3(k) = \dfrac{E_A + E_B}{2} + \beta\cos(ka) + \sqrt{\left(\dfrac{E_A - E_B}{2} + \beta\cos(ka)\right)^2 + 2\Delta^2} \\ E_2 = E_B \\ E_1(k) = \dfrac{E_A + E_B}{2} + \beta\cos(ka) - \sqrt{\left(\dfrac{E_A - E_B}{2} + \beta\cos(ka)\right)^2 + 2\Delta^2} \end{cases}$$

4. Nous disposons de 4N électrons. Les bandes E_1 et E_2 sont donc complètement remplies (2N places par bande où N est le nombre de mailles donné par L/a). Le dernier niveau occupé (E_2) étant séparé du premier niveau vide par un gap E_G=0.863 eV en k=0 (gap direct, 1 minimum dans la zone de Brillouin), le matériau est isolant à 0°K. La bande de valence, assimilée à la relation de dispersion E_2 est plate.

5. On identifie autour de k=0 l'expression approchée donnée dans l'énoncé :

$$E(k) \approx \underbrace{-11.147\,eV}_{E_C} + \alpha.(ka)^2$$

avec : $E(k) \approx E_C + \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}$, d'où $\dfrac{m_n^*}{m_0} = \dfrac{\hbar^2}{2\alpha\, a^2 m_0} = 1.779$.

Par développement limité de E_3(k) autour de k=0, on trouve :

$$E_3(k) = \left(\frac{E_A + E_B}{2} + \beta + \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2} + \beta\right)^2 + 2\Delta^2}\right) + (ka)^2 \left|\frac{\beta}{2}\right| \left(1 - \frac{\left|\dfrac{E_A - E_B}{2} + \beta\right|}{\sqrt{\left(\dfrac{E_A - E_B}{2} + \beta\right)^2 + 2\Delta^2}}\right)$$

d'où

$$\alpha = \left|\frac{\beta}{2}\right| \left(1 - \frac{\left|\dfrac{E_A - E_B}{2} + \beta\right|}{\sqrt{\left(\dfrac{E_A - E_B}{2} + \beta\right)^2 + 2\Delta^2}}\right)$$

6. Expression de la densité d'états n(E) d'un gaz d'électrons libres en dimension 1 n'incluant pas la dégénérescence de spin :

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

Pour transposer ce résultat au bas de la bande de conduction, nous substituons la masse effective m_n* à la masse de l'électron m_0, et nous décalons l'origine des énergies à E=E_C et nous identifions $E = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$ à $E - E_C = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}$, d'où:

$$n_{BC}(E) = \frac{L}{2\pi}\left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{E - E_C}}$$

7. L'expression générale de la densité n d'électrons présents à T $\neq$ 0°K dans la bande de conduction est :

$$n = \frac{1}{L}\int_{BC} 2n_{BC}(E) f(E) dE$$

Si on suppose que le semi-conducteur est non dégénéré, nous pouvons remplacer $f(E)=\frac{1}{1+\exp\left(\frac{E-E_F}{k_BT}\right)}$ par $f(E)\approx\exp\left(-\frac{E-E_F}{k_BT}\right)$ puisque $E-E_F >> k_BT$. De plus, on étend les bornes d'intégration de E_C jusqu'à $+\infty$ et on utilise l'expression de $n_{BC}(E)$ dans l'approximation de la masse effective. D'où :

$$n=\frac{1}{\pi}\left(\frac{2m_n^*k_BT}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{E_C-E_F}{k_BT}\right)\underbrace{\int_0^\infty u^{-\frac{1}{2}}e^{-u}du}_{\sqrt{\pi}}$$

d'où

$$n=N_C\exp\left(-\frac{E_C-E_F}{k_BT}\right)\quad\text{avec}\quad N_C=\left(\frac{2m_n^*k_BT}{\pi\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}=6.21\,10^6\,cm^{-1}\ \text{à 300°K}$$

8. La concentration p de trous dans la bande de valence est donnée par :

$$n=\frac{2N}{L}\left(1-f\left(E_2\right)\right)\approx\underbrace{\frac{2}{a}}_{N_V}\exp\left(-\frac{E_F-E_B}{k_BT}\right)\quad\text{avec } N_V=6.67\text{x}10^7\text{cm}^{-1}.$$

9. Comme $n=p=n_i$, on en déduit $np=n_i^2=N_CN_V\exp\left(-\frac{E_G}{k_BT}\right)$ d'où $n_i=1.3\ \text{cm}^{-1}$ à 300°K.

De plus, de n=p on déduit $E_F=\underbrace{\frac{E_C+E_V}{2}}_{=-11.57\,eV}+\underbrace{\frac{k_BT}{2}Log\left(\frac{N_V}{N_C}\right)}_{+31\,meV}=-11.54\,eV$.

10. Si on remplace des atomes A par des atomes possédant 3 électrons sur leur couche de valence, on réalise un dopage de type n (atomes « donneurs » d'électrons). La concentration N_I^+ en sites dopants ionisés s'écrit alors :

$$N_I^+=\frac{N_I}{1+2\exp\left(\frac{E_F-E_C+\varepsilon_I}{k_BT}\right)}\quad\text{où}\quad E_I=E_C-\varepsilon_I$$

L'expression de n en fonction de E_F dans le cas fortement dégénéré se calcule à partir de $n=\frac{1}{L}\int_{BC}2n_{BC}(E)\frac{1}{1+\exp\left(\frac{E-E_F}{k_BT}\right)}dE$, ce qui donne, en utilisant l'expression de $n_{BC}(E)$ dans l'approximation de la masse effective :

$$n=\frac{1}{\pi}\left(\frac{2m_n^*k_BT}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}\underbrace{\int_0^\infty\frac{x^{-\frac{1}{2}}}{1+e^{x-u}}dx}_{\approx 2\sqrt{u}}\quad\text{où}\quad u=\frac{E_F-E_C}{k_BT}$$, d'où finalement :

$$n = \frac{2}{\pi}\left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}\sqrt{E_F - E_C}$$

Dans le cas d'un gaz d'électrons libres 1D à 0°K, on obtient : $n = \frac{2}{\pi}\left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}\sqrt{E_F}$ résultat identique au précédent et montrant qu'un semi-conducteur fortement dégénéré a un comportement de type « conducteur ».

En négligeant les électrons provenant du processus intrinsèque, l'équation d'électro-neutralité devient simplement :

$$n = N_I^+$$

Si tous les dopants soient ionisés, alors $N_I^+ = N_I$ d'où : $E_F = E_C + \frac{\hbar^2}{2m_n^*}\left(\frac{\pi N_I}{2}\right)^2$. La valeur minimum limite $N_{I\text{-lim}}$ de N_I pour laquelle l'approximation (1) est valable à 300°K s'obtient en prenant E_F-E_C=5k_BT dans l'expression précédente, soit $N_{I-\lim} = \frac{2}{\pi}\sqrt{\frac{2m_n^* 5k_B T}{\hbar^2}}$ =1.6x10^{7}cm^{-1} à 300°K. La concentration en atomes A est $N_A = \frac{1}{a} =$ 3.3x10^{7}cm^{-1}, peu supérieure à $N_{I\text{-lim}}$, et donc cette approximation est difficilement vérifiable, car une telle concentration de dopants entraînerait des modifications bien plus importantes à la structure de bandes que celle considérée ici.

Le critère simple est le recouvrement des orbites d'impuretés (de rayon a_0=3nm), ce qui arrive lorsque la distance moyenne d entre deux impuretés est d=2a_0. La concentration limite associée est $N_{I\text{-lim}2}$=1/d=1/2a_0=1.7x10^{6}cm^{-1}. En effet au-delà, les électrons peuvent passer d'une impureté à l'autre et se déplacer ainsi de proche en proche « librement » dans le cristal, ce qui provoque un comportement « conducteur » ou dégénérescence du semi-conducteur.