



***Filière : SMP -- Semestre : VI***

***Module : Physique des Matériaux II***

***Chapitre1 : Rappel Théorie des bandes – Propriétés des Semi-conducteur***

***Pr Khechoubi El Mostafa***

***khechoubi@umi.ac.ma***

***Année universitaire 2024/2025***

# *Plan du Cours*

## *INTRODUCTION*

*Chapitre1 : Rappel Théorie des bandes – Propriétés des Semi-conducteur*

*Chapitre2 : Application – Physique des Semi-conducteurs*

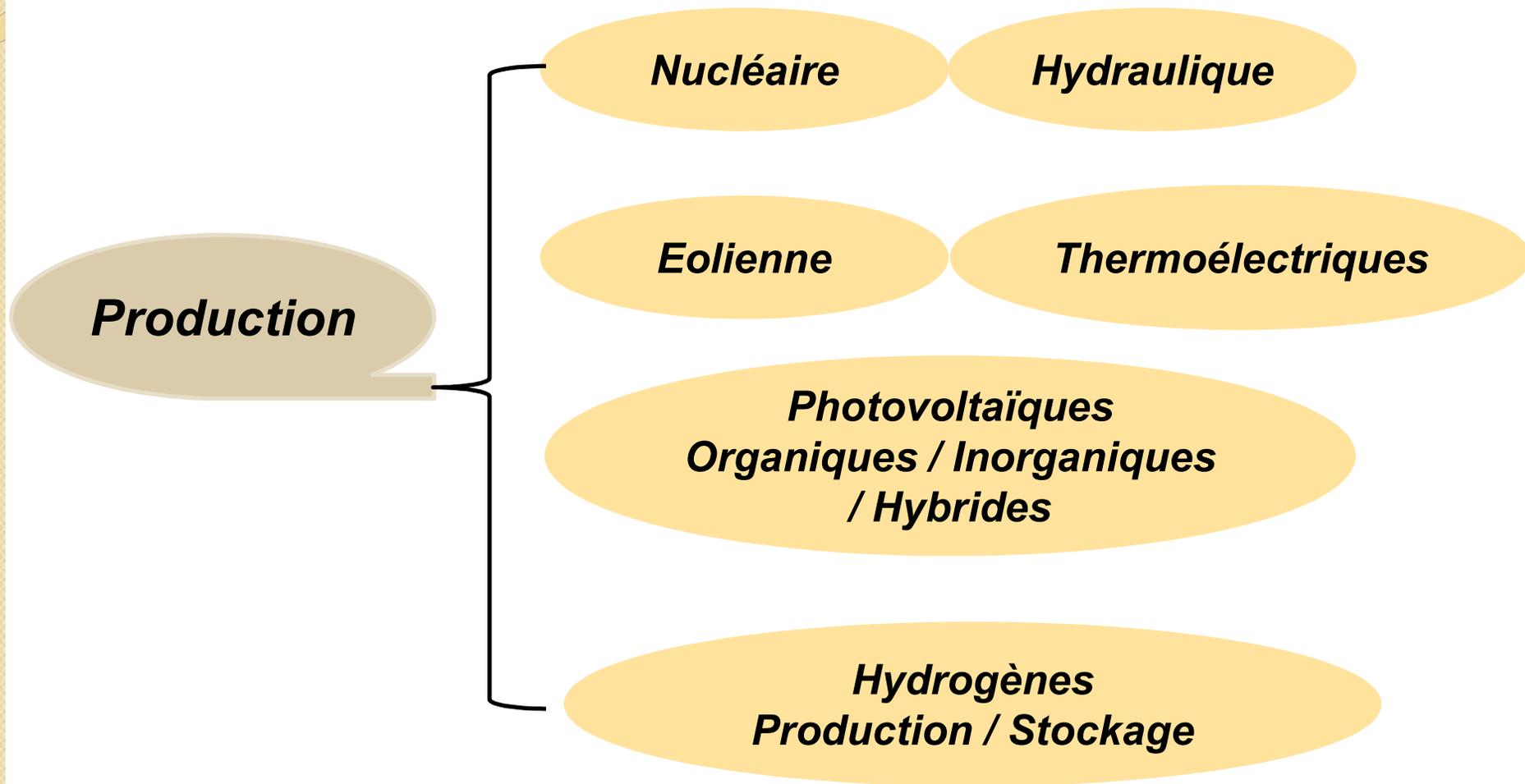
*Chapitre3 : Vibration des Phonons*

*Chapitre4 : Défauts dans les cristaux*

*Chapitre5 : Propriétés optiques des matériaux*

*Chapitre6 : Propriétés électriques, magnétiques, supraconductivité*

# ***Différents Secteurs de l'Énergie Un problème de Matériaux***





***Développement  
durable***

**CO<sub>2</sub>  
Séquestration**

**Stockage électrochimique  
Batteries  
Piles à combustibles  
Supercondensateurs**



« Les matériaux sont essentiels quelles que soient les approches  
considérées

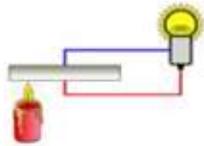
Besoins constants de matériaux plus performants »

« La technologie est toujours limitée par la disponibilité des  
matériaux »

## ➤ Au niveau des matériaux

Matériaux à propriétés multiples voire antinomiques

### • Thermoélectriques



$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

S: Seebeck coefficient  
 $\sigma$ : Electrical conductivity  
k: Thermal conductivity

### • Stockage électrochimique

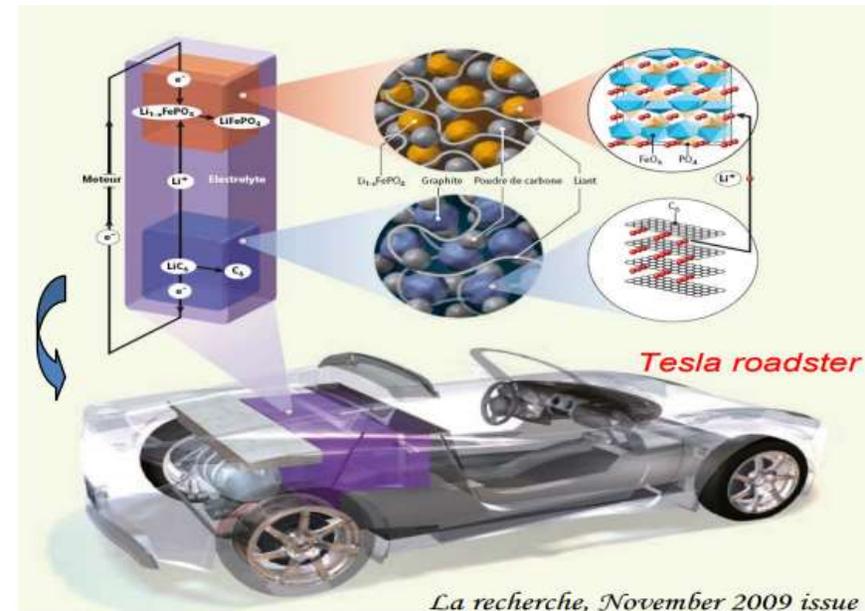
Critères pour le matériau d'électrode idéal :

- ✓ Conduction électronique élevée
- ✓ Diffusion rapide des ions
- ✓ Sites cristallographiques vacants
- ✓ Grandes particules



## ➤ Au niveau des systèmes

Matériaux  Applications



## ➤ Contexte du développement durable

Maîtrise de toutes les étapes de la vie du matériau, de son élaboration à sa dégradation

# ***Vers de meilleurs Matériaux pour des applications reliées à l'énergie***

***Deux approches***

***Amélioration des Matériaux existants***

***Design de nouveaux Matériaux***

***Aspects  
Expérimental  
Théorique***

- Composition chimique, Structure***
- Morphologie via différents procédés d'élaboration***

- Considération chimique, Structurale, thermodynamique***
- Méthodes théoriques***

# *Plan du Cours*

## *INTRODUCTION*

*Chapitre1 : Rappel Théorie des bandes – Propriétés des Semi-conducteur*

*Chapitre2 : Application – Physique des Semi-conducteurs*

*Chapitre3 : Vibration des Phonons*

*Chapitre4 : Défauts dans les cristaux*

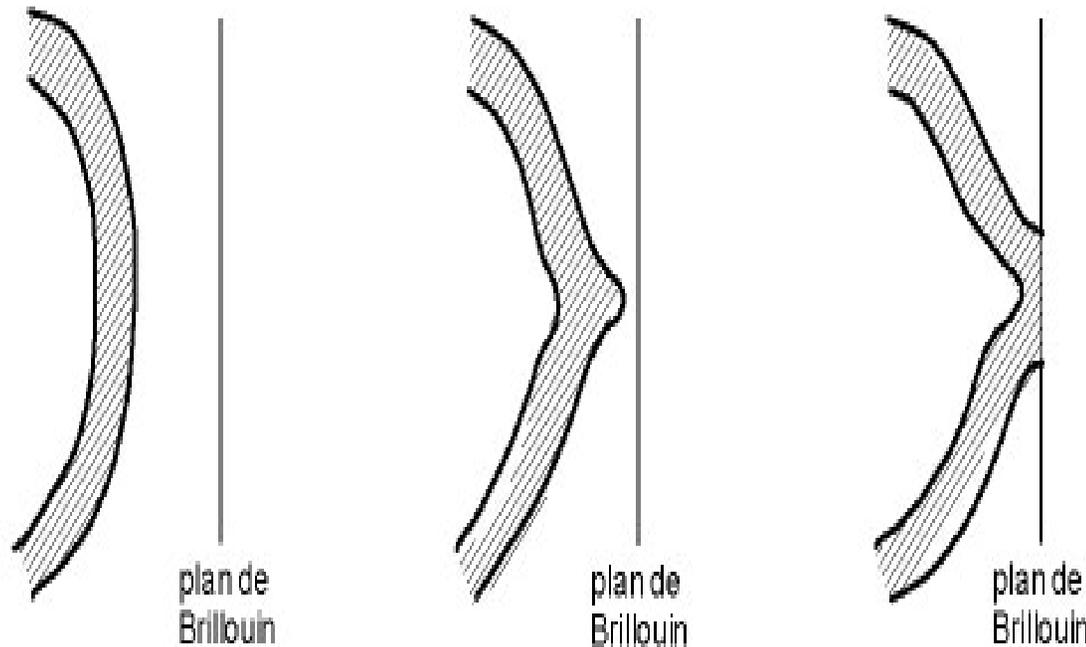
*Chapitre5 : Propriétés optiques des matériaux*

*Chapitre6 : Propriétés électriques, magnétiques, supraconductivité*

## Modèle des électrons libres

$$D(E) \propto \sqrt{E}$$

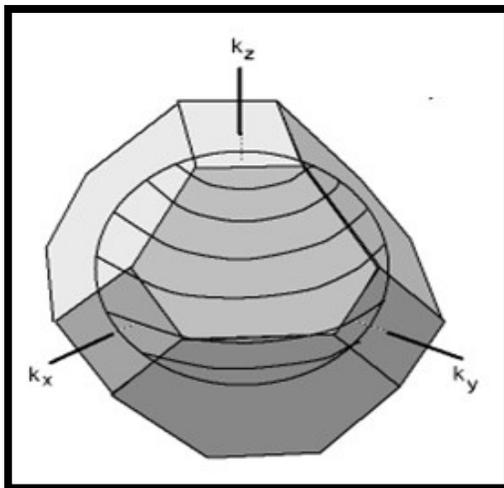
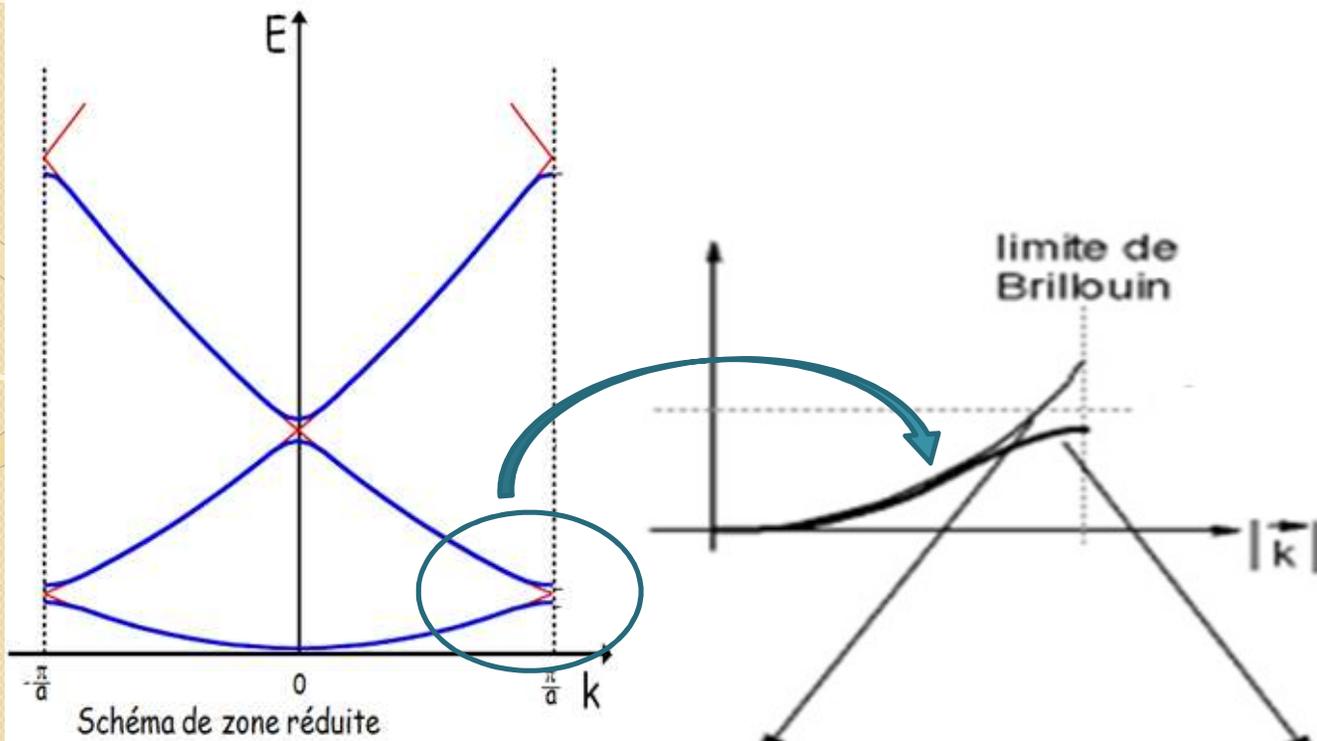
Le changement de forme de la surface de Fermi, et plus généralement des surfaces d'égale énergie, au voisinage des plans de Brillouin, a des conséquences importantes sur la densité des états :  $D(E)$



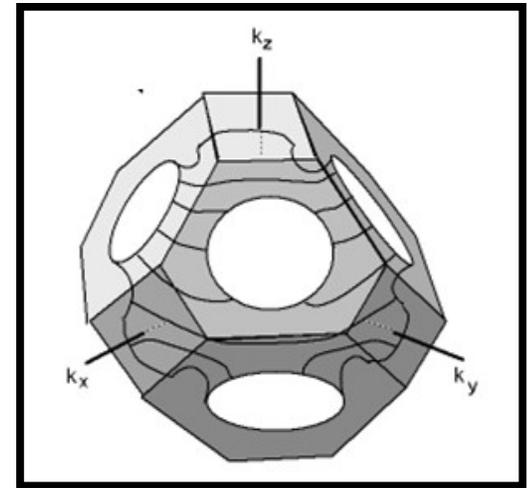
(a) loin du plan de Brillouin    (b) proche du plan de Brillouin    (c) au contact du plan de Brillouin

***Coupes 2D de  
surfaces d'égale  
énergie dans l'espace  
des vecteurs d'onde***

Dans un modèle de bandes, son évolution proche des plans de Brillouin est plus complexe

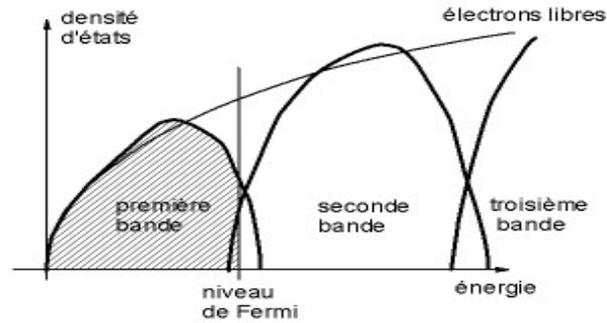
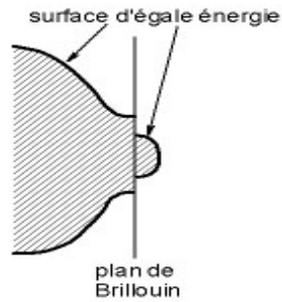


**Approximation des électrons libres**

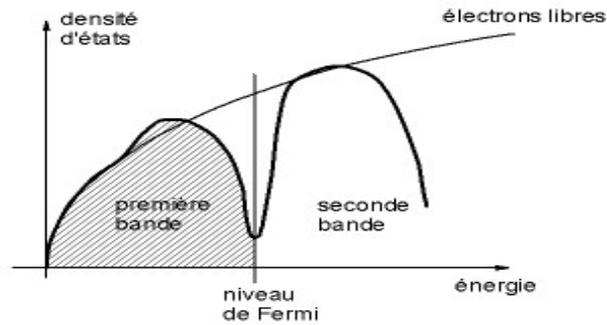
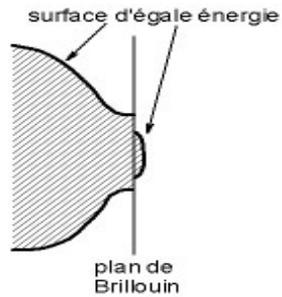


**Modèle de Théorie des Bandes**

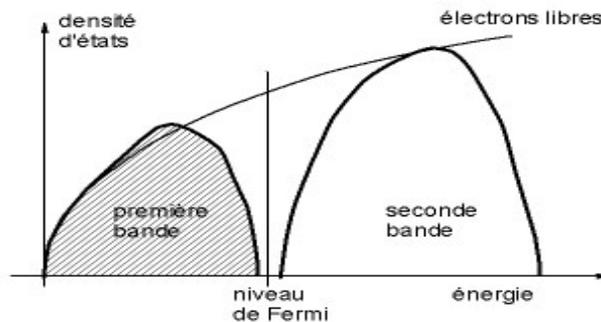
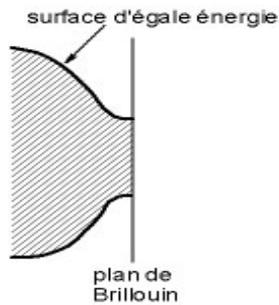
# Recouvrement des densités d'états



**Recouvrement des densités d'états**



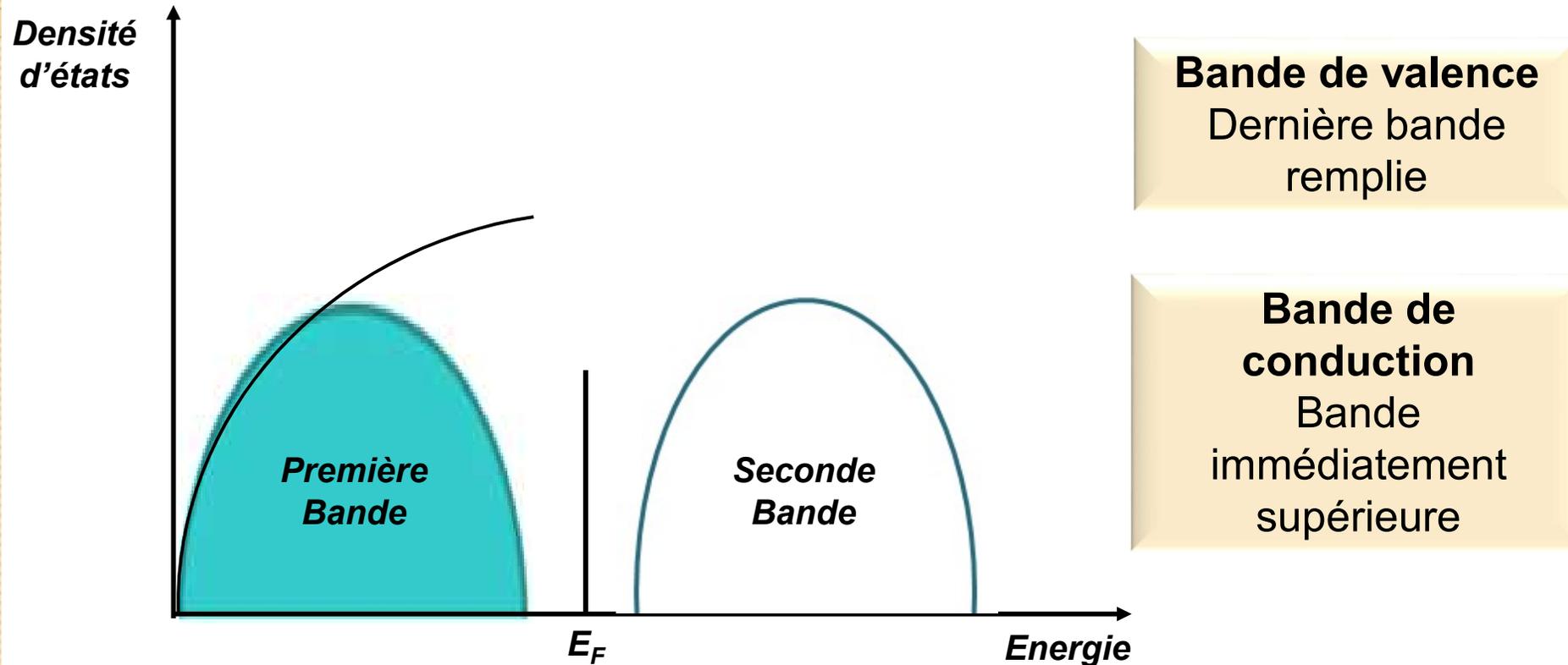
**Recouvrement léger des densités d'états**



**Non recouvrement des densités d'états**

## Bandes d'énergie : Bande de valence et bande de conduction

Les **bandes d'énergie** correspondent aux niveaux d'énergie qui sont **permis**, ou **interdits**, aux électrons des éléments ou des composés formant le matériau solide



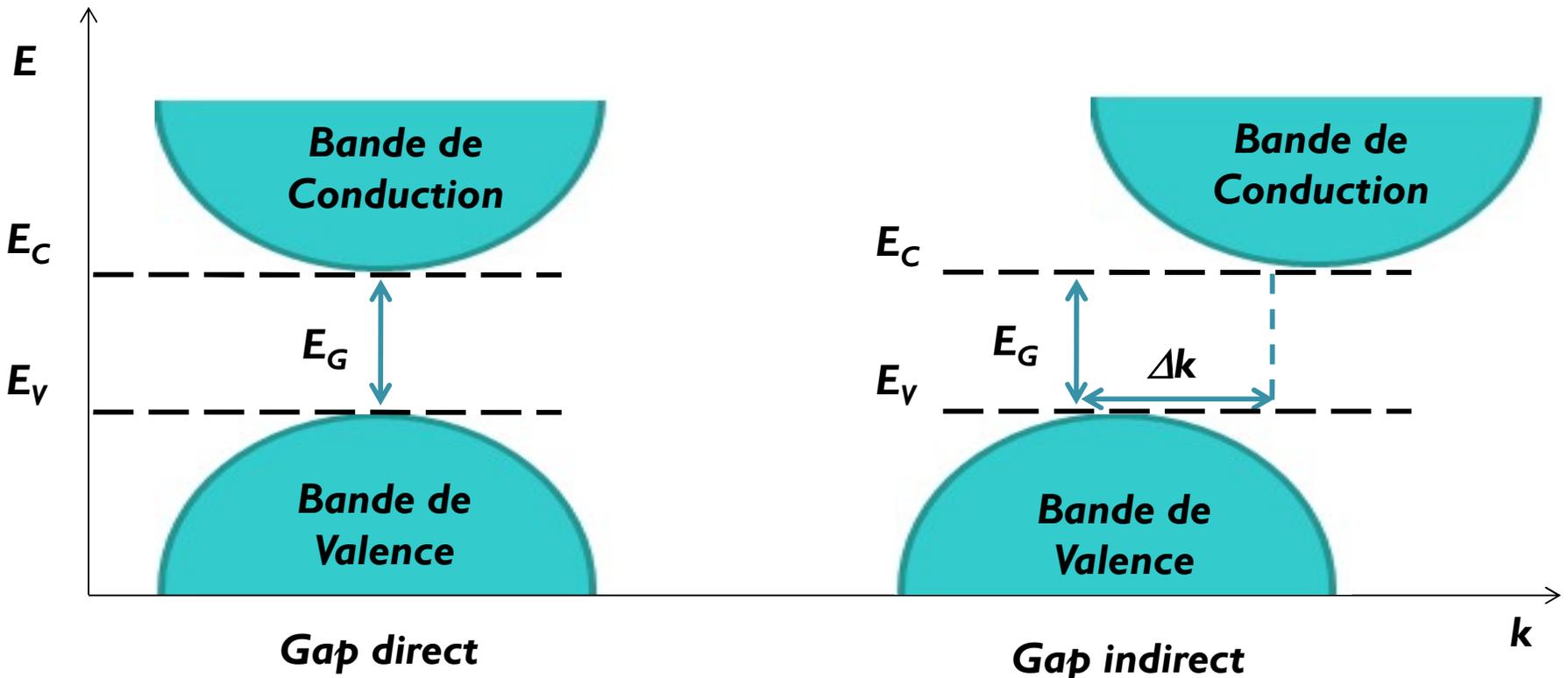
La bande d'énergie comprise entre ces deux bandes est appelée **bande interdite** ou plus simplement "**gap**"

## Gap direct et Gap indirect

Deux situations peuvent se présenter

Maximum et minimum de l'énergie correspondent à la même valeur de  $k$

Maximum et minimum de l'énergie correspondent à deux valeurs différentes de  $k$



$E_V$  : Maximum de la bande de valence

$E_C$  : Minimum de la bande de conduction

$$E_G = E_C - E_V$$

**Valeur**

**Gap**

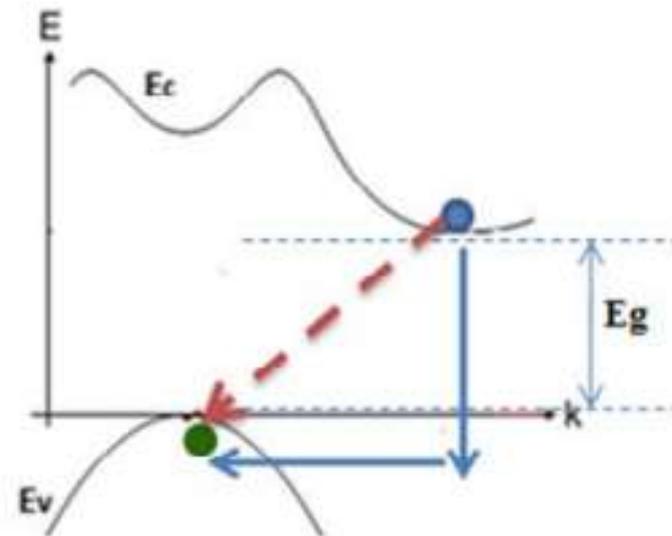
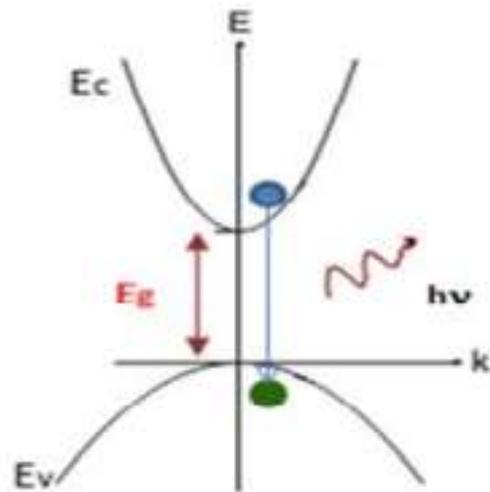
**Nature**

« **Gap d'énergie** » va fixer les propriétés électriques du matériau

Joue un rôle fondamental dans l'interaction du semiconducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques

L'optoélectronique est une discipline émergente qui utilise conjointement l'électronique et l'optique.

Elle a des portées importantes dans divers domaines, en particulier en informatique, en électronique médicale et en télécommunications



Le phonon traduit la notion de choc ou de vibration mécanique ou thermique avec une faible variation d'énergie (l'énergie du phonon est de l'ordre de  $kT$ , elle est dans la gamme 0,01- 0,1 eV, donc plus faible que l'énergie de gap



## Classification des matériaux

### Conducteurs

la bande de valence et la bande de conduction se **chevauchent**

Les électrons peuvent donc passer directement dans la bande de conduction et **circuler** dans tout le solide

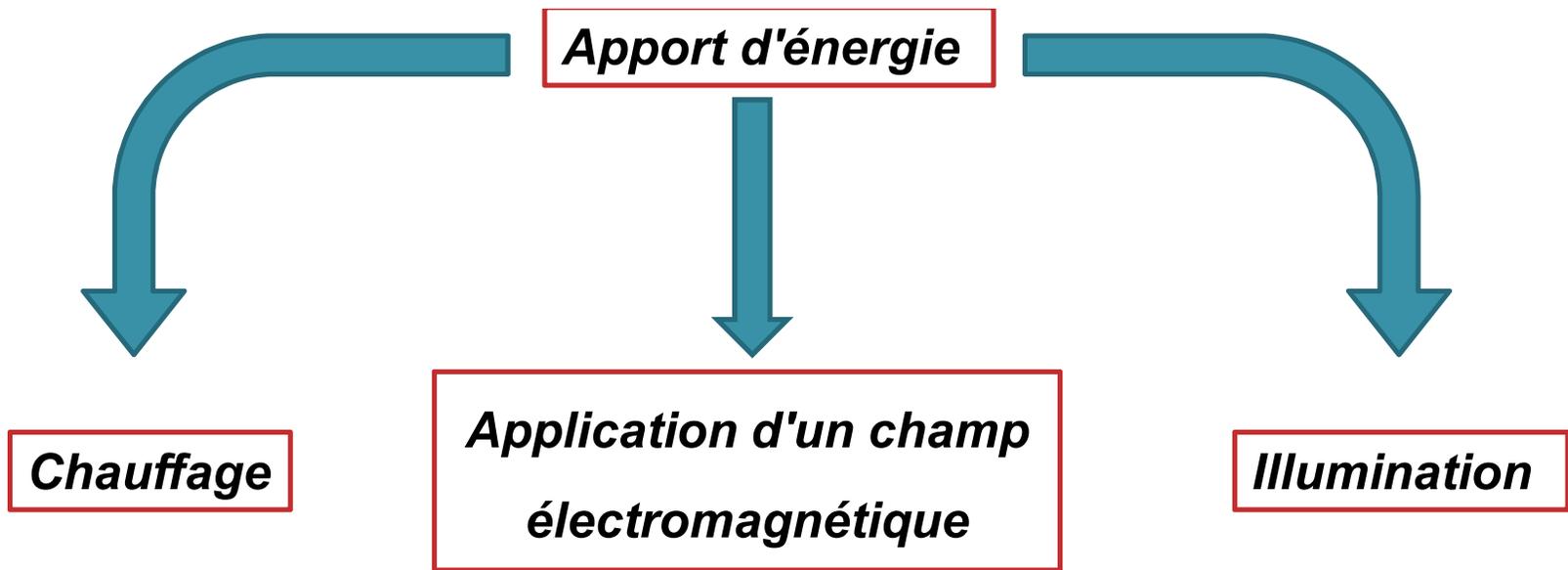
### Semi-conducteurs

la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap plus faible, compris entre 0,5 et 4 eV, mais le plus souvent voisin de **1 eV**

Avec un apport d'énergie certains électrons pourront passer dans la bande de conduction et circuler dans le matériau

*Très bonne  
conductivité*

*Conductivité sous  
conditions*



## Isolants

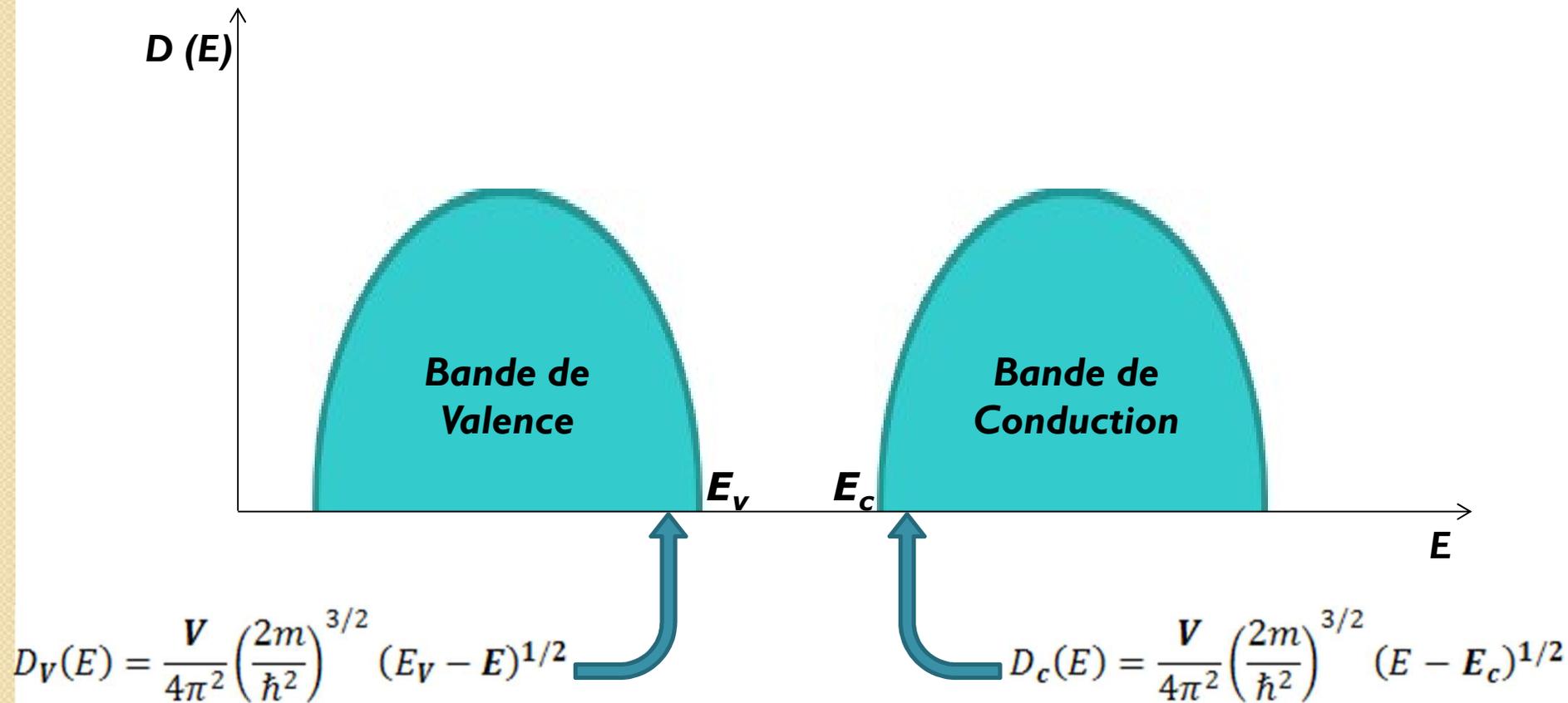
La bande de valence et la bande de conduction sont séparées par un gap (bande interdite) de l'ordre de **6 eV**

Valeur trop élevée pour que les électrons passent dans la bande de conduction

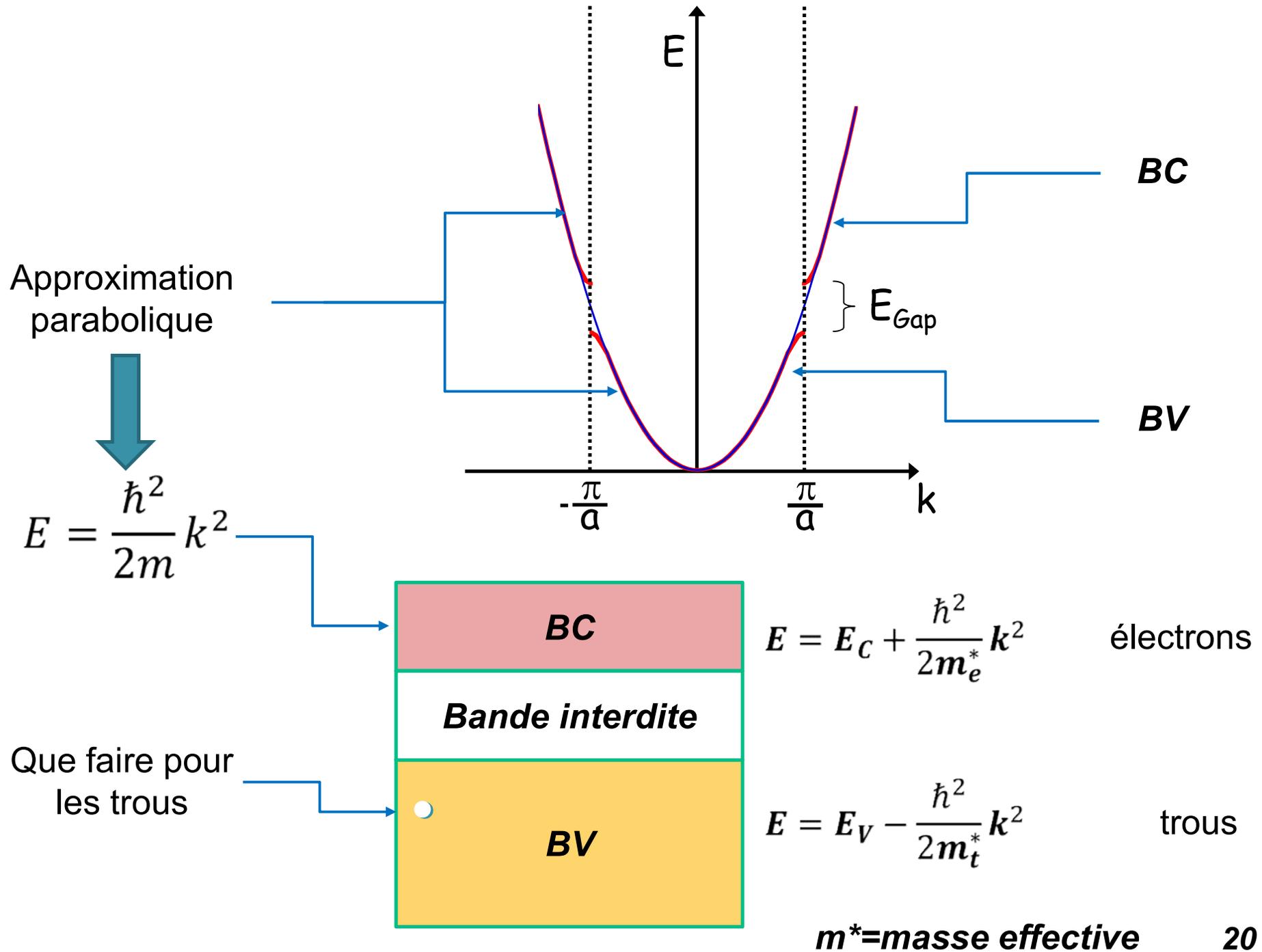
*Pas de conductivité*

Les densités d'états de la bande de conduction  $D_c(E)$  et de la bande de valence  $D_v(E)$  peuvent s'écrire en utilisant les résultats obtenus dans l'approximation des électrons libres

$$D(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$



# Notion de masse effective



Soumis à un champs extérieur, les électrons et les trous sont accélérés.

Sous l'effet du potentiel périodique dans lequel ils baignent, ils auront une accélération différente de celle obtenue dans le vide.

L'électron est décrit par un paquet d'ondes

Sa vitesse correspond à la vitesse de groupe du paquet d'ondes

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

Son énergie  $E = \hbar\omega$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$



Son accélération :

$$\gamma = \frac{dv_g}{dt}$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

$$\gamma = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk dt}$$

$$\gamma = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dk}{dt}$$

La quantité de mouvement d'un électron étant donnée sous la forme

$$p = \hbar k$$

$$\frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} = F$$

$$\gamma = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} F$$

$$\gamma = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}$$

$$F = m \cdot \gamma \qquad \frac{F}{\gamma} = m = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}}$$

*On ne peut plus parler de masse tout court mais plutôt de  
« masse effective »*

En généralisant à **3d**

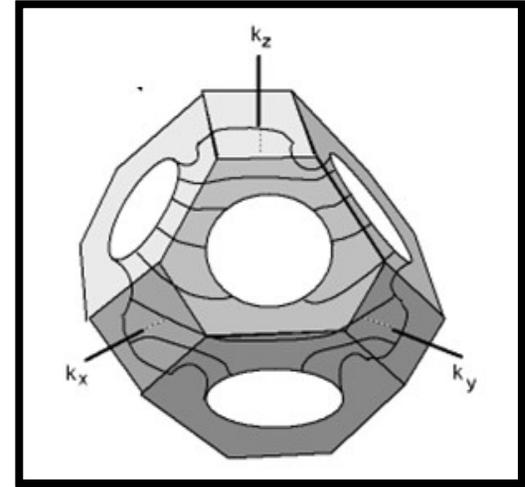
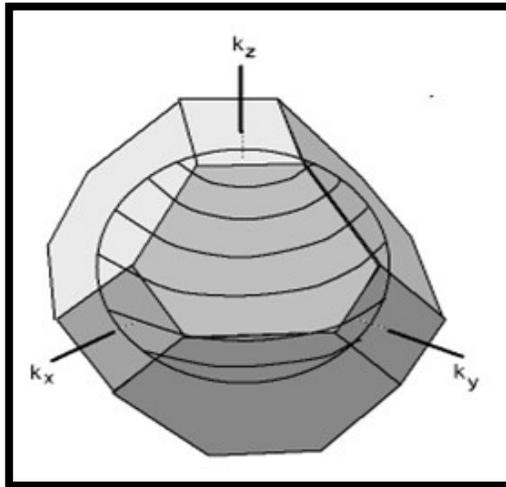
Le résultat précédent peut être décrit dans le cas d'une surface d'égale énergie anisotrope dans l'espace réciproque des vecteurs d'onde

La masse effective devient un tenseur d'éléments

$$m_{ij} = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk_i dk_j}}$$

En pratique on adopte une valeur moyenne de la masse effective qui tient compte

de l'anisotropie des surfaces d'égale énergie



Des bandes auxquelles appartiennent les porteurs de charges

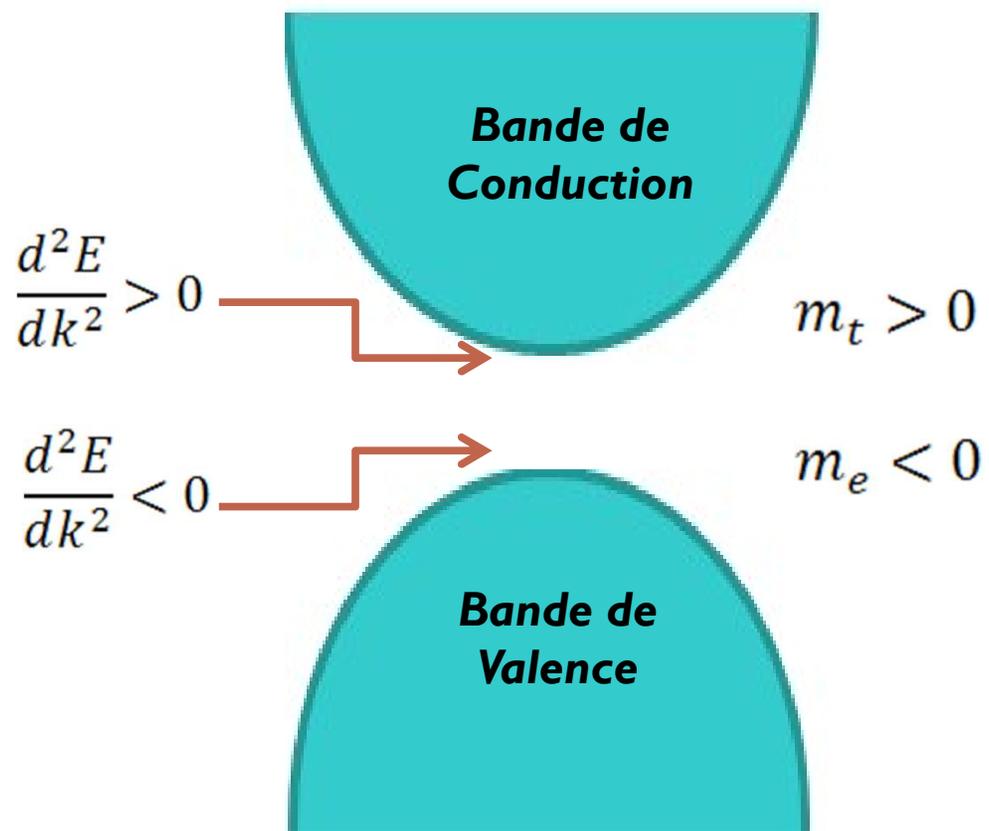
En présence d'un champ électrique

Les électrons du sommet de la BV se déplacent contre la force électrique due à ce champ, de masse effective :  $m_e$

Les trous qui en résultent se déplacent dans le même sens que celui du champ

On associe à ses trous une masse effective notée :  $m_t$

$$m_{ij} = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2E}{dk_i dk_j}}$$



## Propriétés

### Isolants

La BV est totalement pleine (bande saturée)

$E_g$  (plusieurs eV) est tel que ni un **champ électrique**, ni **la température** ne peuvent faire passer un électron de la BV à la BC

La BC est totalement vide

***Isolant***

***BC : Vide***

***BV : pleine***

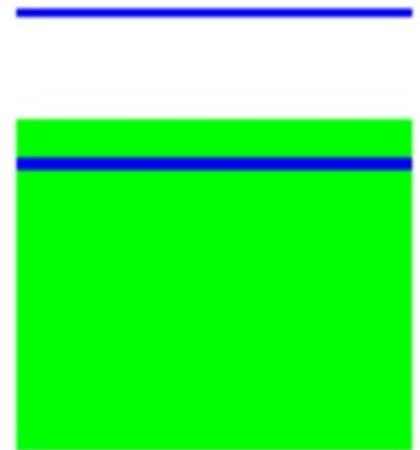
## Conducteurs

Il y a un nombre impair d'électrons par atome ou il y a un nombre pair d'électrons mais il existe un chevauchement de la BV avec la BC

Le nombre total d'électrons libres est constant, il est proportionnel au nombre d'atomes du métal et à la **valence** (le nombre d'électron libéré par chaque atome au moment de la constitution du métal)

A  $T = 0 \text{ K}$ , la bande de conduction est remplie jusqu'à un niveau maximum  $E_F$

### *Conducteur*



Chevauchement de la BC et de la BV

$$E_{F_0} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

### Niveau de remplissage à 0 K

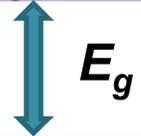
Atomes		Nombre Atomes/m <sup>3</sup>	Valence	E <sub>F</sub> (eV)
Sodium	Na	2,50 10 <sup>28</sup>	1	3,1
Lithium	Li	4,60 10 <sup>28</sup>	1	4,7
Or	Au	5,90 10 <sup>28</sup>	1	5,5
Cuivre	Cu	8,45 10 <sup>28</sup>	1	7,0
Calcium	Ca	2,00 10 <sup>28</sup>	2	4,3
Beryllium	Be	12,3 10 <sup>28</sup>	2	14,3

## Semi-conducteurs

Lorsqu'il existe des états vides dans la bande de valence et des états occupés dans la bande de conduction le matériau est dit semi-conducteur

### Semi-Conducteur

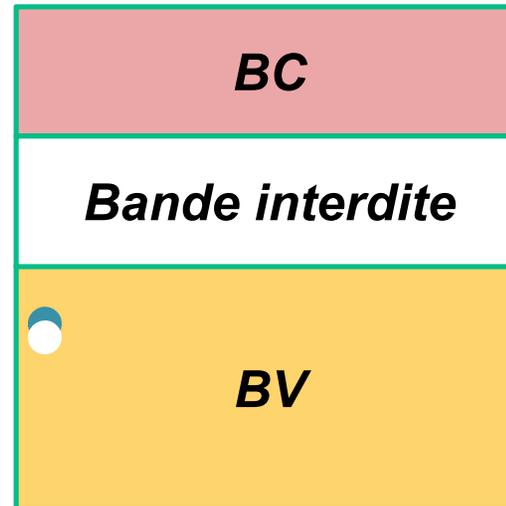
**BC : peu rempli**



**BV**

Etats vacants : **Trous**

Application d'un champs  
électrique ou magnétique



BV presque pleine

Comportement d'une charge positive

**La distinction entre ISOLANT et SEMICONDUCTEUR est purement quantitative**

## Variation du gap en fonction de la température

$$E_g(T) = E_{g_0} - \frac{A \cdot T^2}{T + B}$$

Variation du Gap en fonction de T			
Elément	$E_{g_0}$ (eV)	A (eV/K)	B (K)
Si	1,170	$4,73 \cdot 10^{-4}$	636
Ge	0,7437	$4,77 \cdot 10^{-4}$	235
GaAs	1,519	$5,405 \cdot 10^{-4}$	204



## SC de type IV - IV

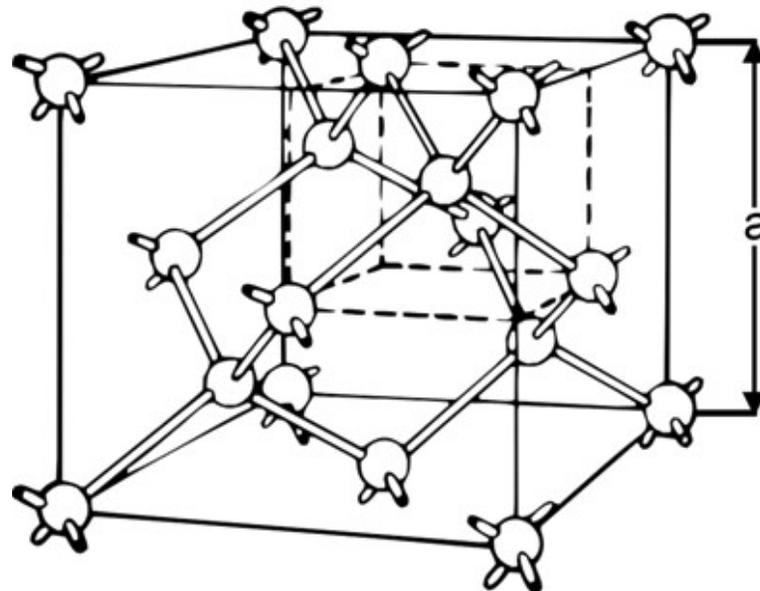
3 éléments appartenant au groupe IV : silicium, germanium, étain gris ( $\alpha$ -Sn)

Le germanium (**Ge**) a été premier semi-conducteur utilisé

Le silicium (**Si**) est devenu le matériau prédominant (98 % des composants actuels),

L'étain gris ( $\alpha$  -**Sn**) est une forme polymorphique rare de l'étain

Ils ont une structure cristalline de type diamant

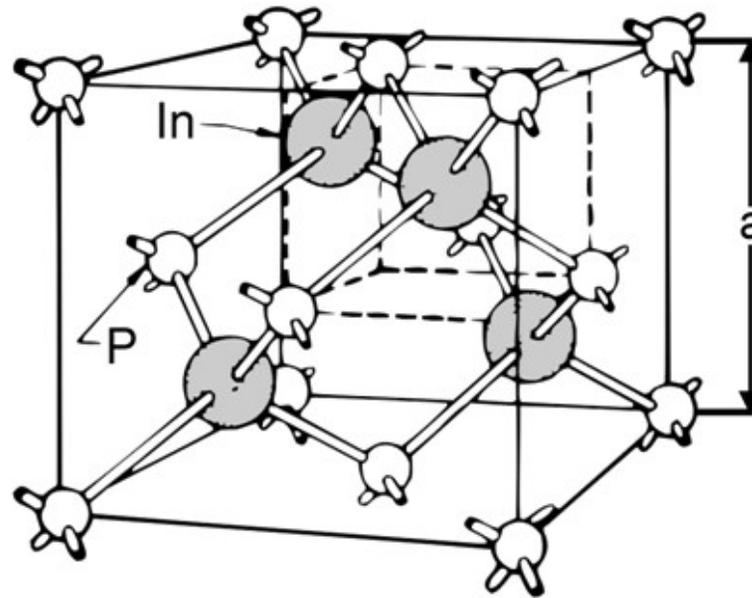


IVa
<sup>6</sup> C
<sup>14</sup> Si
<sup>32</sup> Ge
<sup>50</sup> Sn
<sup>82</sup> Pb

$s^2p^2$

Les composés résultant de l'assemblage entre deux éléments

Ils ont une structure cristalline ionique de type blende



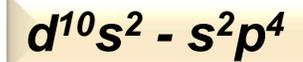
III - V  
Comme GaAs

IIIa	Va
5 B	7 N
13 Al	15 P
31 Ga	33 As
49 In	51 Sb
81 Tl	83 Bi

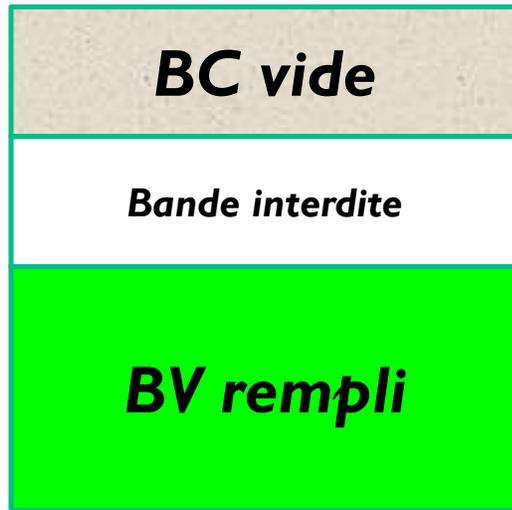


II - VI  
Comme CdTe

IIb	VIa
30 Zn	16 O
48 Cd	18 S
80 Hg	34 Se
	52 Te
	84 Po



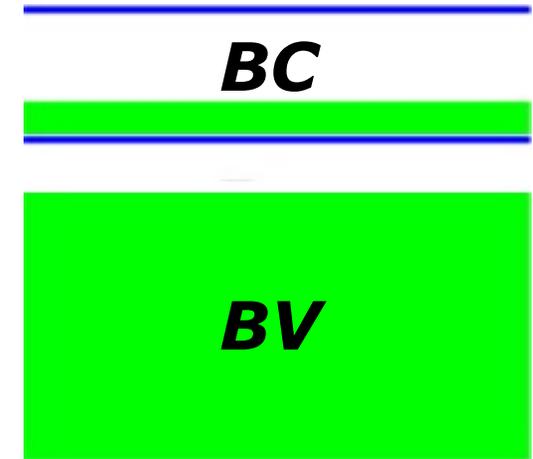
## Influence de la température



A  $T=0K$

La conductivité est nulle

$$E_g(T) = E_{g_0} - \frac{A.T^2}{T+B}$$



A  $T_{finie}$

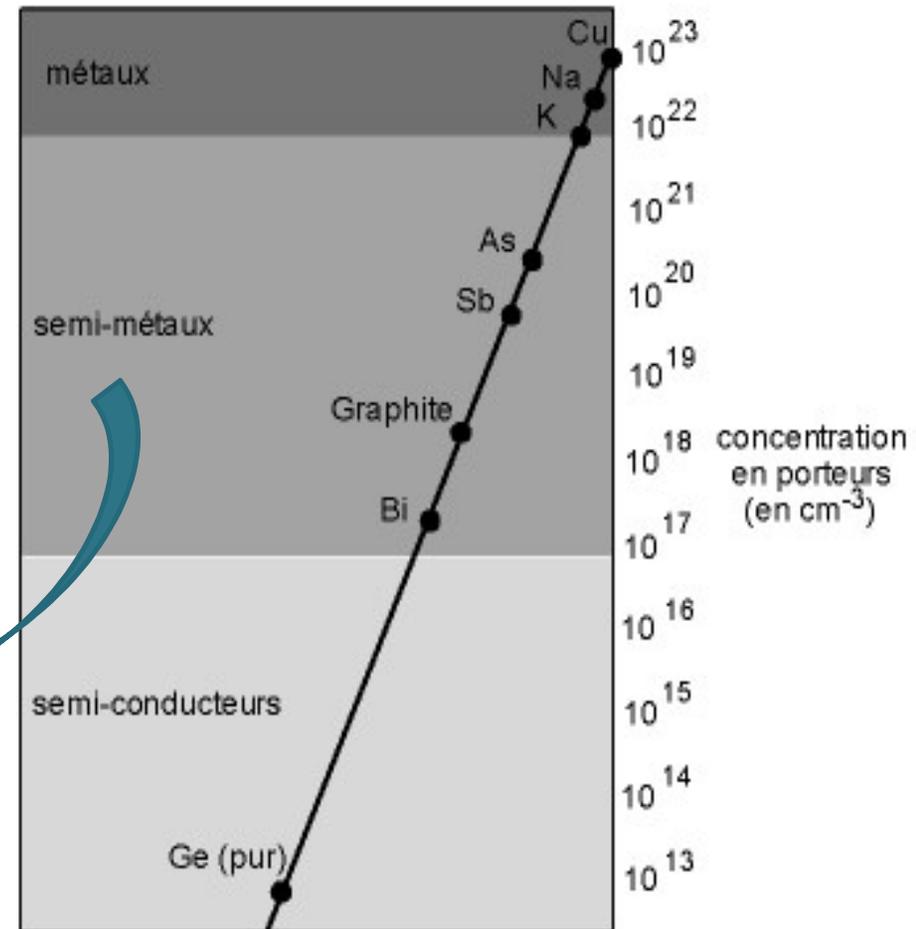
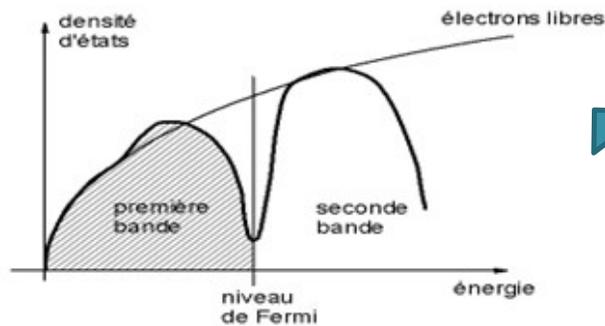
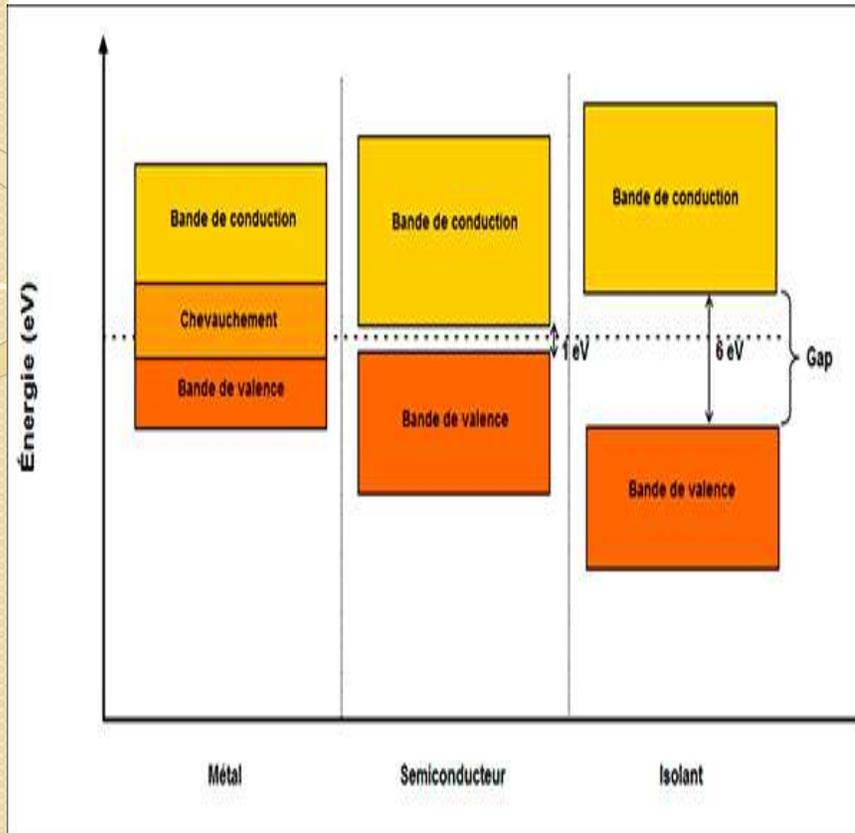
Les électrons sont thermiquement excités

Passage de la BV vers la BC des électrons

Mobilités des électrons

Possibilités d'ajout d'impuretés au matériau

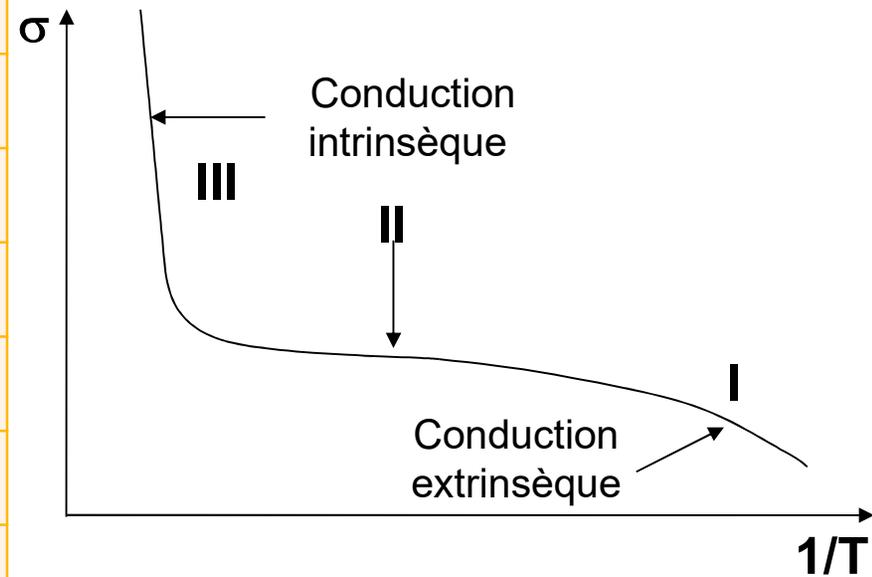
# Concentration en porteurs de charges : ordre de grandeur



La conductivité d'un SC pur est piloté par le rapport  $E_g/k_B T$

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

Elément	Type	$E_g(0 \text{ K})$	$E_g(300 \text{ K})$
C-Diamant	IV-IV	5,4	
Si	IV-IV	1,17	1,11
Ge	IV-IV	0,744	0,67
Sn-a	IV-IV	0	0
InAs	III-V	0,23	0,17
GaAs	III-V	1,52	1,43
GaSb	III-V	0,81	0,68
AlSb	III-V	1,65	1,6
ZnS	II-VI	3,91	3,6
CdTe	II-VI	1,61	1,44
HgTe	II-VI	-0.30	Liq.



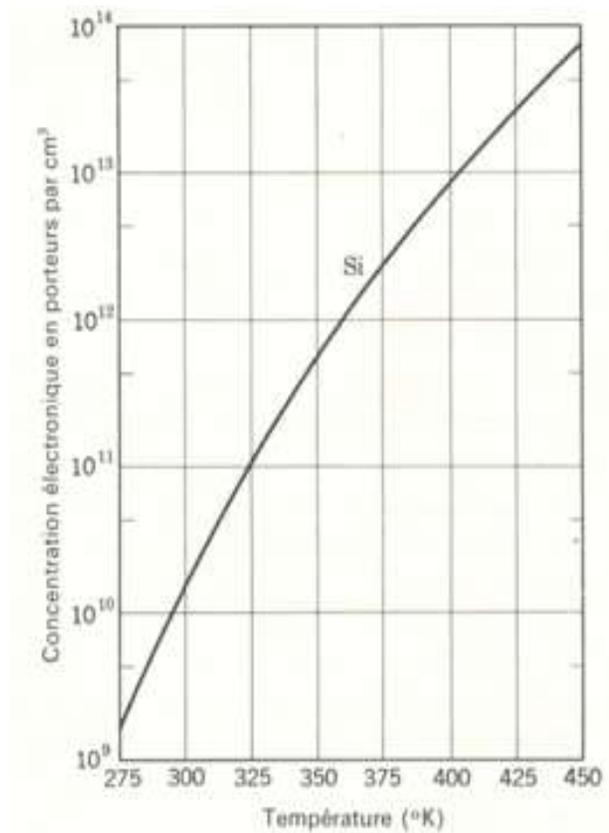
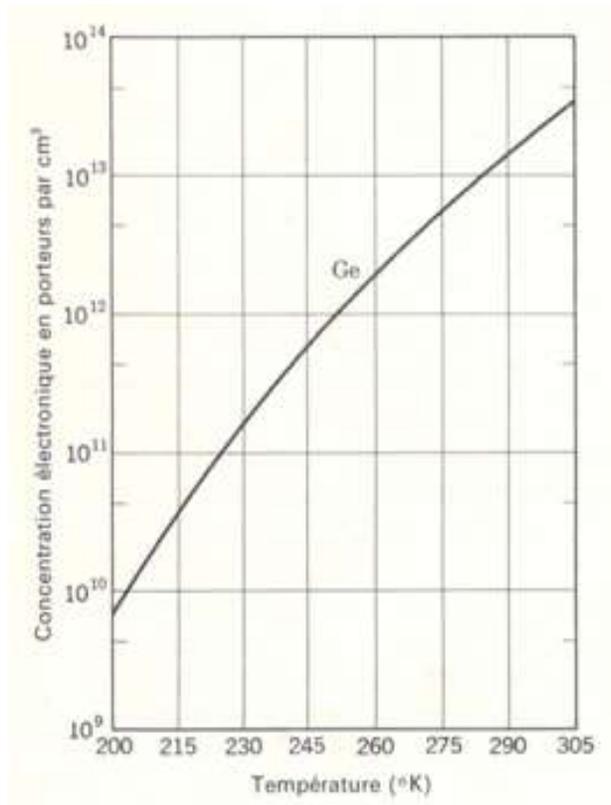
On distingue trois zones de variation de  $\sigma$  en fonction de la température

**Zone III:** haute température

**Zone II:** moyenne température

**Zone I:** basse température

La concentration électronique dans la bande de conduction augmente avec la température



On parle ici de concentration électronique en porteurs intrinsèques

Matériau pur – pas d'ajout d'impuretés