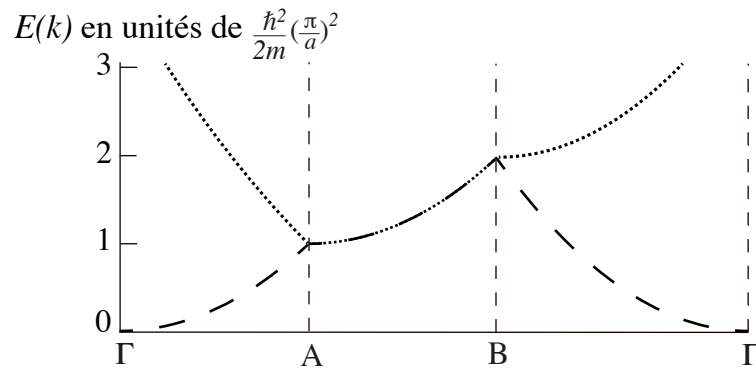


But de cette série : interpréter les structures de bandes

1. Conducteurs et isolants - Surface de Fermi

Considérer un réseau carré plan composé de N mailles de côté a . Le système possède un atome par maille primitive. Chaque atome possède **deux** électrons de valence.

- Dessiner la première zone de Brillouin (PZB) relative à ce réseau, avec :
 Γ : centre de la zone ; point A : $(\frac{\pi}{a}, 0)$; point B : $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$. Quelle est l'aire de la PZB ?
- Combien de valeurs \mathbf{k} y a-t-il dans la première zone de Brillouin ? Combien d'électrons pourrait-elle contenir par bande ?
- Considérer des électrons libres : évaluer k_F et dessiner la surface de Fermi. Quelle est le volume (puisque on est à 2D, c'est une aire) de la "sphère" de Fermi ?



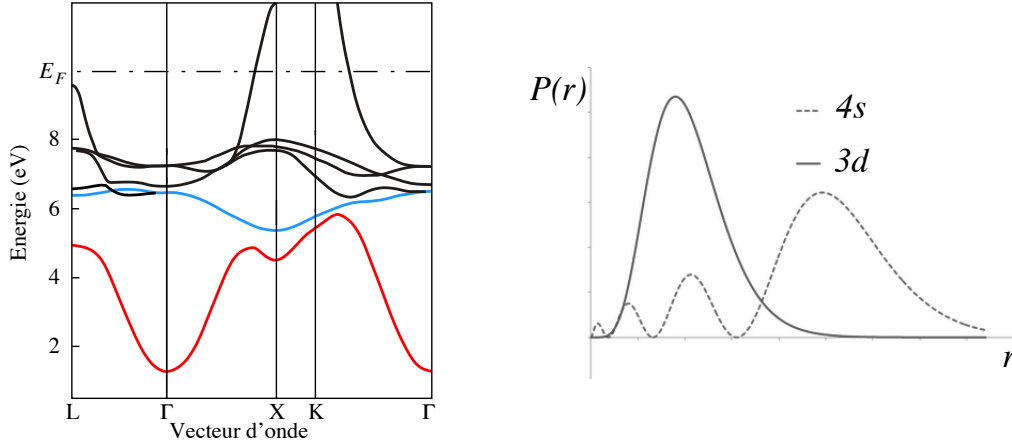
- La figure montre l'allure de $E(\mathbf{k})$ toujours pour des électrons libres, dans les directions ΓA , AB et $B\Gamma$. Nous considérons seulement les deux premières bandes d'énergie. Calculer l'énergie (niveau) de Fermi et la reporter sur le schéma des bandes.
- Considérer maintenant la présence d'un potentiel U tel que la dégénérescence des niveaux est levée au points A et B, ainsi que le long de AB.

Esquisser qualitativement l'évolution des bandes $E(\mathbf{k})$ et de la surface de Fermi pour un potentiel avec une amplitude de plus en plus grande. Pour comprendre ce qui se passe, on va considérer un potentiel très fort, qu'on ne devrait pas traiter comme perturbation. Cela dit, ici nous voulons seulement comprendre ce qui se passe pour la surface et le niveau de Fermi. Quel est le comportement du niveau de Fermi E_F ? Dans quelles conditions a-t-on un système isolant ? Que peut-on dire de la surface de Fermi dans le cas de l'isolant ?

2. Structure de bande et densité d'états

Le cuivre (Cu) a la configuration électronique atomique suivante : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Lors de la formation du solide, les états électroniques plus étendus dans l'espace s'hybrident pour former des bandes. Pour le Cu, on a la formation des bandes à partir des orbitales $3d$ et des orbitales $4s$. La structure de bande du Cu est montrée ci-dessous.

La figure à droite montre la densité radiale de probabilité de présence d'un électron dans les orbitales $3d$ et $4s$ pour un atome de cuivre isolé : $P(r) \propto r^2 |\psi_{rad}(r)|^2$, où ψ_{rad} est la partie radiale de la fonction d'onde correspondante.



- Considérer les bandes indiquées en rouge et en bleu. A l'aide des informations sur l'extension radiale des orbitales $3d$ et $4s$, déduire quelle bande dérive des orbitales $4s$ et quelle bande des orbitales $3d$ (une des 5 orbitales d). Qualitativement, que peut-on dire des intégrales de transfert correspondantes ?
- Esquisser qualitativement la densité d'états $g(E)$ correspondante à la structure de bande.

3. Notion de masse effective

On considère un système à deux dimensions (réseau carré) ayant une bande électronique de la forme suivante :

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - 2|\gamma| [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]$$

a est le paramètre de la maille primitive et E_0 est l'énergie de l'état atomique considéré. C'est la forme typique d'une bande calculée par la méthode des liaisons fortes pour une orbitale de type s , avec intégrale de transfert γ non-nulle seulement pour les plus proches voisins.

- Représenter l'énergie $E(\mathbf{k})$ le long du chemin $\Gamma\text{AB}\Gamma$ où $\Gamma = (0, 0)$, $A = (\frac{\pi}{a}, 0)$ et $B = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$. Quelles sont les énergies du bas de la bande et du haut de la bande ? Quelle est la largeur de la bande ?
- La forme des courbes d'énergie constante au voisinage de certains points dans la 1ère zone de Brillouin peut être approximée par :
au voisinage de $(0, 0)$: $E(k_x, k_y) = E_0 - 4|\gamma| + |\gamma| [(k_x a)^2 + (k_y a)^2]$;
au voisinage de $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$: $E(k_x, k_y) = E_0 + 4|\gamma| - |\gamma| [(\pi - k_x a)^2 + (\pi - k_y a)^2]$.

Montrer que l'énergie est constante sur la droite reliant les points $(0, \frac{\pi}{a})$ et $(\frac{\pi}{a}, 0)$ et déterminer cette énergie.

Par interpolation et, à l'aide de la symétrie du système, faire une représentation des courbes d'énergie constante dans le plan k_x, k_y dans la première zone de Brillouin.

- (c) Représenter la surface de Fermi dans le plan k_x, k_y dans le cas où le système possède un électron par atome.
- (d) La masse effective peut être exprimée par un tenseur \mathbf{m} tel que

$$[\mathbf{m}^{-1}(\mathbf{k})]_{ij} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad \text{avec } i, j = x, y, z$$

Trouver l'expression du tenseur de masse effective \mathbf{m} dans le cas de la bande $E(\mathbf{k})$.
 Calculer la valeur de ses coefficients aux points $(0, 0)$, $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$, $(\frac{\pi}{a}, 0)$ et $(0, \frac{\pi}{a})$.
 Discuter les limites de validité d'utilisation de la notion de masse effective.

4. Questions - Chapitres 4 à 6

- (a) Montrer que l'énergie de Fermi pour un gaz d'électrons 3D à $T = 0$ est proportionnelle à $n^{2/3}$, avec n la densité électronique. Considérer le gaz confiné dans une boîte 3D et les conditions aux bords périodiques.
- (b) Enoncer la loi de Wiedemann-Franz. En partant de la conductivité thermique κ^{el} et de la chaleur spécifique c_v^{el} , déduire l'expression explicite de cette loi.
- (c) Donner une formulation du théorème de Bloch. Quelles conditions aux bords pour les fonctions d'onde électroniques doivent être utilisées ?
- (d) Expliquer brièvement le modèle des électrons faiblement couplés au réseau et le modèle des liaisons fortes. Pour quels métaux le modèle des électrons faiblement couplés au réseau est une bonne description ? Pour quels métaux l'approximation des liaisons fortes est une bonne description ? Justifier.
- (e) Expliquer la différence entre l'intégrale de champ cristallin β et l'intégrale de transfert $\gamma(\mathbf{R})$.
- (f) Écrire les deux équations du mouvement des électrons dans le modèle semi-classique et indiquer brièvement dans quelles conditions elles sont valables.
- (g) Démontrer qu'une bande pleine ne participe pas à la conduction électrique. Vous pouvez baser votre démonstration soit sur une description graphique soit sur un raisonnement impliquant la densité de courant électrique.

1. Conducteurs et isolants - Surface de Fermi

(a,b,c,d)

La figure i) à la page suivante montre le cas des électrons libres (approximation du réseau vide), comme dans la donnée. La relation de dispersion $E(\mathbf{k})$ le long de ΓA , AB et $B\Gamma$ est représentée. Noter que la bande le long de AB est deux fois dégénérée. A droite, première zone de Brillouin (PZB) et surface de Fermi. Coordonnées des points : $\Gamma = (0, 0)$, $A = (\pi/a, 0)$, $B = (\pi/a, \pi/a)$.

L'aire de la PZB : $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$

Il y a N valeurs \mathbf{k} admises dans chaque zone de Brillouin : $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \frac{Na^2}{(2\pi)^2} = N$

Si l'on considère le spin, dans la PZB on peut mettre $2N$ électrons par bande.

k_F pour les électrons libres (avec deux électrons de valence par atome) :

$$2N = 2 \pi k_F^2 \frac{Na^2}{(2\pi)^2} \Rightarrow k_F = \frac{\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

Le volume (aire) de la "sphère" de Fermi : $\pi k_F^2 = \pi \frac{1}{\pi} \frac{(2\pi)^2}{a^2} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$

Comme il y a deux électrons de valence par atome, l'aire de la "sphère" de Fermi a la même valeur que l'aire de la PZB.

Pour E_F on trouve :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \frac{4}{\pi} = \frac{4}{\pi} E_{\mathbf{k}=(\frac{\pi}{a}, 0)}^0$$

Note : la première et la deuxième bande peuvent être trouvées avec la relation $\frac{\hbar^2(\mathbf{k}-\mathbf{G})^2}{2m}$ pour deux vecteurs \mathbf{G} différents comme on a vu à la série 9 pour le cas 1D.

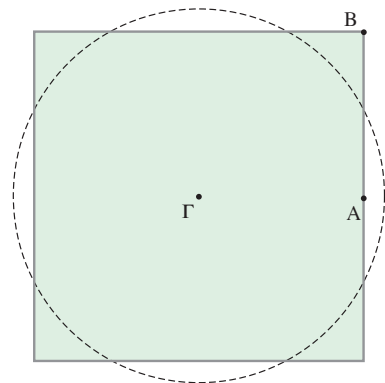
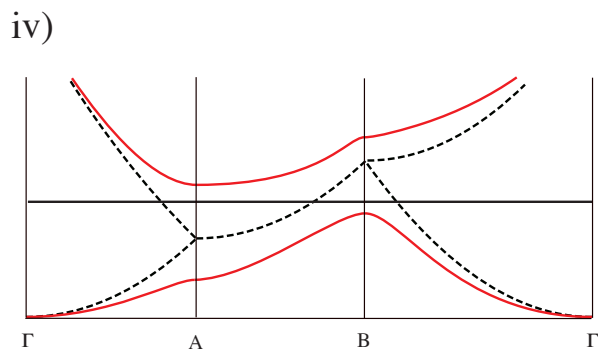
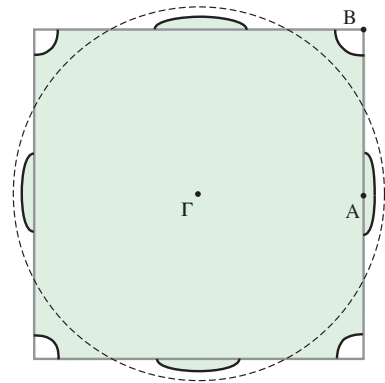
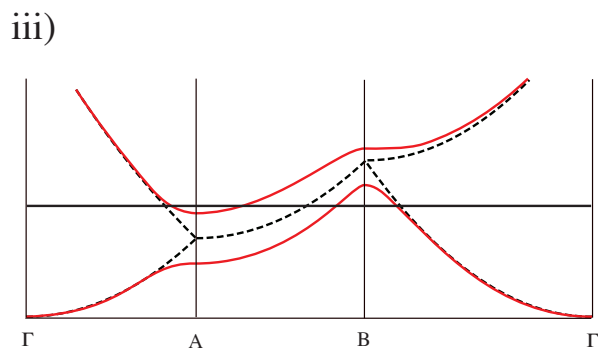
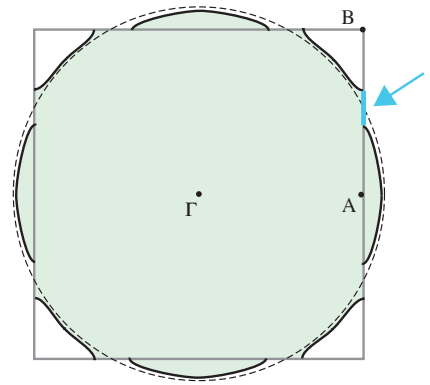
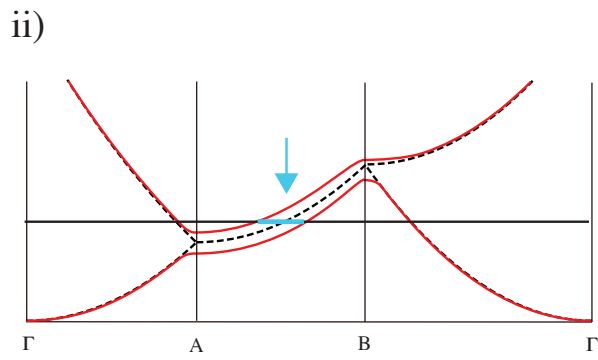
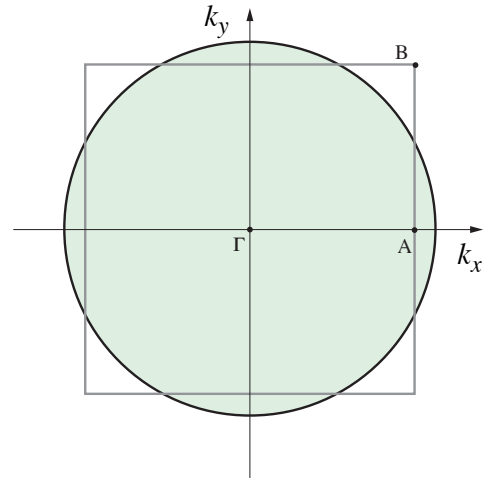
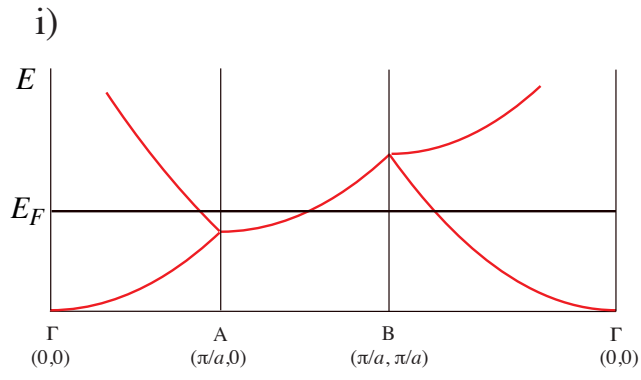
(e)

ii) Qualitativement, en présence d'un potentiel de faible amplitude, des bandes interdites apparaissent au bord de la PZB. La surface de Fermi s'écarte quelque peu du cercle (dessiné pour référence), et est perpendiculaire aux plans de Bragg. Les régions comme celle indiquée par la flèche, où la surface de Fermi n'est plus définie, correspondent au gap le long de AB (et des autres directions équivalentes). Le nombre d'états occupés, c'est-à-dire le nombre d'électrons dans le système ($2N$) est conservé.

iii) Lorsque l'effet du potentiel augmente, la largeur du gap augmente, la surface de Fermi s'écarte de plus en plus du cercle.

iv) Enfin, pour un hypothétique potentiel suffisamment fort, le gap devient tel que la bande de valence et la bande de conduction n'ont plus de recouvrement. Le système est isolant (ou semiconducteur). Le niveau de Fermi et la surface de Fermi ne sont plus définis, mais on peut dire que le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction, et que la première bande (et donc la première zone de Brillouin) est entièrement remplie.

Ces résultats qualitatifs peuvent se généraliser pour les systèmes tridimensionnels et expliquent le fait que, par exemple, Mg, Be, Pb ont un caractère métallique alors que Si, Ge, Se, Te sont des semiconducteurs. Dans ces derniers cas, les fortes attractions des électrons par le réseau (liaisons covalentes) font que les bandes interdites sont larges ou très larges et le recouvrement des bandes de valence et conduction ne se produit pas.



2. Structure de bande et densité d'états

- (a) L'expression type pour une bande dans le modèle de liaisons fortes est (voir Chapitre 5.5) : $E(\mathbf{k}) = E_0 + \text{un terme proportionnel à } \gamma \text{ multiplié par une fonction de } \mathbf{k}$ (typiquement une combinaison de cos), avec E_0 l'énergie de l'orbitale atomique et γ l'intégrale de transfert. Donc la largeur de la bande, c'est-à-dire la gamme d'énergie sur laquelle s'étend la bande, est proportionnelle à $|\gamma|$.

La bande bleue s'étend sur une gamme d'énergie beaucoup plus faible que la rouge, donc l'intégrale de transfert pour les orbitales qui donnent lieu à la bande bleue est beaucoup plus petite que celle des orbitales qui donnent lieu à la bande rouge.

Une bande qui conserve le caractère de l'orbitale atomique sera assez plate, parce que son énergie reste proche de E_0 : c'est une bande qui présente peu ou pas de dispersion, c'est-à-dire peu ou pas de dépendance de l'énergie en fonction du vecteur d'onde. Donc ici c'est la bande bleue (et les autres bandes plates) qui conserve plus le caractère de l'orbitale atomique d'origine. La bande rouge a plutôt un caractère d'électron libre, avec une relation plus proche d'une dépendance parabolique.

En première approximation, l'intégrale de transfert est proportionnelle au recouvrement des orbitales. Donc plus le recouvrement entre orbitales est grand, plus l'intégrale de transfert sera grande.

L'extension radiale de l'orbitale $4s$ est supérieure à celle des orbitales $3d$, comme visible dans la figure de la densité radiale de probabilité.

On en déduit que les bandes entre 5 eV et 8 eV ont un caractère d . En effet, les bandes "plates" correspondent aux 5 orbitales d (orbitale $d : l = 2, m_l = 2, 1, 0 - 1, -2$, avec des combinaisons linéaires on obtient les 5 orbitales $d_{xy}, d_{yz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$). Les autres bandes ont un caractère s .

Notes

La situation réelle est encore plus complexe... Il faut se rappeler qu'on est en train de considérer plusieurs orbitales par atome, et qu'en réalité on peut avoir aussi du transfert (hybridation) entre orbitales de nature différente, c'est-à-dire entre orbitales s et orbitales d . Sans cela, la bande s serait comme indiqué à la Figure 1 à la page suivante, avec les lignes en vert pointillé qui relient la partie à basse énergie avec la partie à haute énergie. En effet, à cause de l'hybridation, un gap d'énergie s'ouvre et la partie "plate" de la bande à basse énergie (indiquée en bleu dans la Figure 1) a une nature plutôt d et le bas de la bande juste en dessus (indiquée en rouge) a une nature plutôt s . Voir aussi Figure 5.23 dans les notes de cours.

Un autre aspect : dans le solide, les orbitales $4p$, qui sont vides dans le Cu atomique, sont aussi impliquées dans la formation des états électroniques. La bande s du cuivre est en réalité une bande sp , de nature plutôt s pour la partie à basse énergie (1-4 eV) et de nature plutôt p dans la partie à haute énergie (8 eV et plus).

- (b) La densité d'états $g(E)$ représente l'ensemble des états d'énergie E par interval d'énergie et unité de volume, indépendamment de leur vecteur d'onde. Qualitativement, $g(E)$ est plus haute aux énergies où il y a beaucoup de bandes, et là où les bandes sont plates. Quantitativement, il faudrait tenir compte du détail de la structure dans toute la ZB. Voir Figure 1 à la page suivante.

La Figure 2 à la page suivante montre le résultat d'autres calculs pour la structure de bande, et la densité d'états correspondante, y-compris les densité d'états partielles.

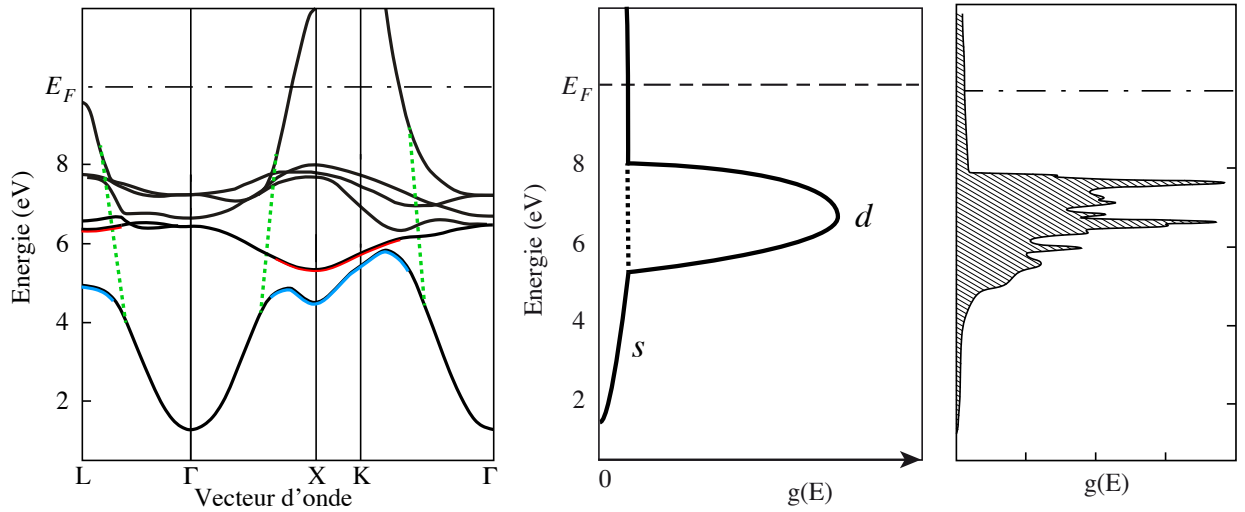


FIGURE 1 – Gauche : structure de bande, voir texte pour les couleurs. Centre : representation très qualitative de $g(E)$. Droite : $g(E)$ plus réaliste.

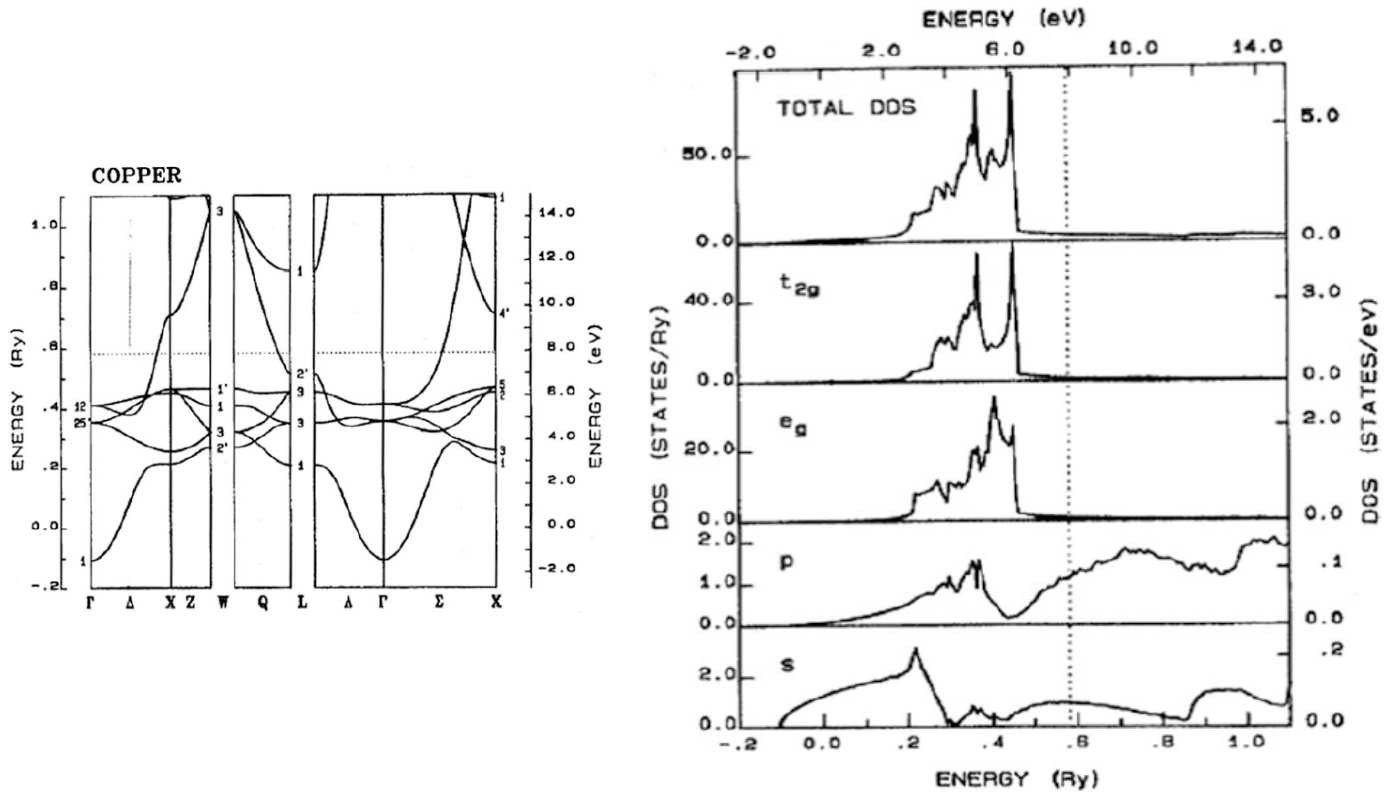


FIGURE 2 – A gauche : structure de bande du Cu ; à droite : de haut en bas, densité d'états $g(E)$, appelée ici DOS = density of states, totale et partielles (bandes $d_{xy} + d_{yz} + d_{yz}$, $d_{x^2-y^2} + d_{z^2}$, p , s). Les échelles d'énergie sont différentes de celles utilisées dans la Figure 1. Remarquer aussi la différence d'échelle pour les DOS partielles. Adaptée de D.A. Papaconstantopoulos, Handbook of the Band Structure of Elemental Solids, 2nd Ed., Springer 2015.

3. Notion de masse effective

- (a) Il faut évaluer l'énergie le long du chemin $\Gamma AB\Gamma$ dans la première zone de Brillouin. En
 $\Gamma : E(0,0) = E_0 - 4|\gamma|$
 En A : $E(\pi/a, 0) = E_0$
 En B : $E(\pi/a, \pi/a) = E_0 + 4|\gamma|$

Le long de chaque tronçon du chemin :

$$\Gamma A : k_x \text{ va de } 0 \text{ à } \frac{\pi}{a}, k_y = 0 \implies E(\mathbf{k}) = E_0 - 2|\gamma|(\cos(k_x a) + 1)$$

$$AB : k_x = \frac{\pi}{a}, k_y \text{ va de } 0 \text{ à } \frac{\pi}{a} \implies E(\mathbf{k}) = E_0 - 2|\gamma|(-1 + \cos(k_y a))$$

$$B\Gamma : k_x \text{ va de } \frac{\pi}{a} \text{ à } 0, k_y \text{ va de } \frac{\pi}{a} \text{ à } 0 \implies E(\mathbf{k}) = E_0 - 2|\gamma|(\cos(k_x a) + \cos(k_y a))$$

La largeur de bande est donc de $8|\gamma|$.

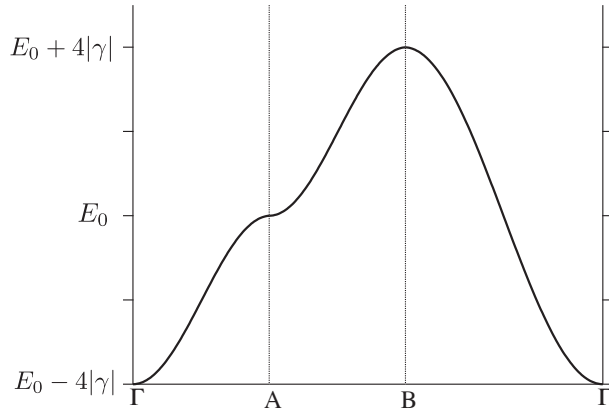


FIGURE 3 – Représentation de l'énergie d'un électron le long du chemin $\Gamma AB\Gamma$.

- (b) Développement limité (démonstration des expressions données dans l'énoncé).

Au voisinage de $k_x = 0$ et $k_y = 0$, on développe la relation de dispersion comme :

$$\begin{aligned} E(k_x, k_y) &= E_0 - 2|\gamma| \left[\left(1 - \frac{(k_x a)^2}{2} \right) + \left(1 - \frac{(k_y a)^2}{2} \right) \right] \\ &= E_0 - 4|\gamma| + |\gamma| [(k_x a)^2 + (k_y a)^2] \end{aligned}$$

Au voisinage de $k_x = \frac{\pi}{a}$ et $k_y = \frac{\pi}{a}$, on définit $k'_x = \pi/a - k_x$ et $k'_y = \pi/a - k_y$ et on développe la relation de dispersion comme :

$$\begin{aligned} E(k'_x, k'_y) &= E_0 - 2|\gamma| \left[\left(-1 + \frac{(k'_x a)^2}{2} \right) + \left(-1 + \frac{(k'_y a)^2}{2} \right) \right] \\ &= E_0 + 4|\gamma| - |\gamma| [(k'_x a)^2 + (k'_y a)^2] \end{aligned}$$

$$E(k_x, k_y) = E_0 + 4|\gamma| - |\gamma| [(\pi - k_x a)^2 + (\pi - k_y a)^2]$$

Donc au voisinage des points $(0,0)$ et $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$, les courbes d'énergie constante sont des cercles.

La droite reliant les points $(0, \frac{\pi}{a})$ et $(\frac{\pi}{a}, 0)$ est donnée par l'équation $k_y = \frac{\pi}{a} - k_x$. On trouve

$$E\left(k_x, \frac{\pi}{a} - k_x\right) = E_0 - 2|\gamma|(\cos(k_x a) + \cos(\pi - k_x a)) = E_0$$

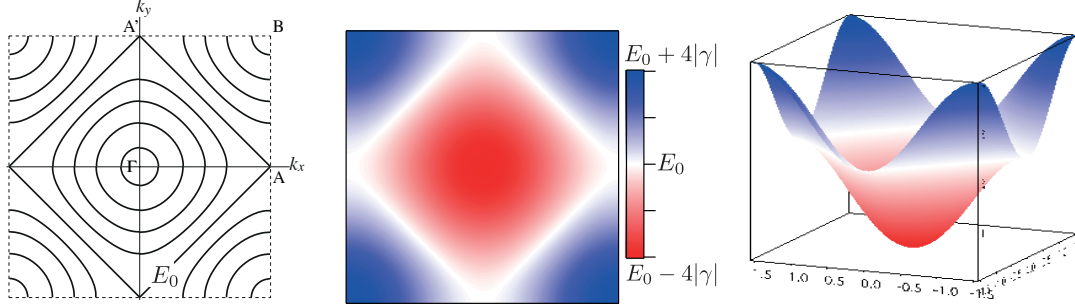


FIGURE 4 – A gauche : schéma de la première zone de Brillouin. Des courbes d'énergie constante sont représentées, avec les valeurs données en unités de E_0 . Avec un électron par atome, la surface de Fermi est la courbe $E = E_0$. A droite : représentation avec une échelle de couleurs et représentation 3D

- (c) Pour représenter la surface de Fermi, il faut savoir combien d'états sont occupés dans la première zone de Brillouin (on note PZB). On se rappelle que si N est le nombre de mailles dans le cristal, alors il y a N valeurs de \mathbf{k} possibles dans la PZB et donc, en considérant le spin de l'électron, $2N$ états électroniques disponibles dans la PZB dans la bande considérée. Avec un atome par maille et un électron par atome, il y a N électrons dans le système : la PZB est à moitié remplie. Ainsi, la courbe d'énergie constante E_0 trouvée au point (a), qui définit un carré d'aire égale à la moitié de PZB, est la surface de Fermi du système.
- (d) Pour calculer le tenseur de masse effective, il faut calculer les dérivées partielles de l'énergie. On a :

$$\frac{\partial E}{\partial k_x} = E_0 a \sin(k_x a) \quad \text{et} \quad \frac{\partial E}{\partial k_y} = E_0 a \sin(k_y a)$$

Les dérivées croisées sont nulles :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} = 0$$

Et on a

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} = E_0 a^2 \cos(k_x a) \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} = E_0 a^2 \cos(k_y a)$$

On a donc :

$$\mathbf{m}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} 2|\gamma|a^2 \cos(k_x a) & 0 \\ 0 & 2|\gamma|a^2 \cos(k_y a) \end{pmatrix}$$

On calcule l'inverse de cette matrice et on obtient :

$$\mathbf{m} = \frac{\hbar^2}{2|\gamma|a^2} \begin{pmatrix} \frac{1}{\cos(k_x a)} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\cos(k_y a)} \end{pmatrix}$$

Les coefficients du tenseur masse effective dépendent des composantes k_x et k_y considérées. En $(0, 0)$, on a :

$$\mathbf{m} = \frac{\hbar^2}{2|\gamma|a^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{2|\gamma|a^2} \mathbf{I}$$

On est dans une région où la relation $E(\mathbf{k})$ est isotrope, donc on peut récrire le tenseur en termes d'une masse effective scalaire $= \frac{\hbar^2}{2|\gamma|a^2}$.

En $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$, on a :

$$\mathbf{m} = \frac{\hbar^2}{2|\gamma|a^2} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar^2}{2|\gamma|a^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

On est aussi dans une région isotrope, mais la masse effective électronique est négative. On peut décrire convenablement la bande en utilisant le concept de trou, avec masse effective égale à $-$ la masse effective trouvée :

$$\mathbf{m}_{\text{trou}} = \frac{\hbar^2}{2|\gamma|a^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{2|\gamma|a^2} \mathbf{I}$$

En $(\frac{\pi}{a}, 0)$, on a :

$$\mathbf{m} = \frac{\hbar^2}{2|\gamma|a^2} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

En $(0, \frac{\pi}{a})$, on a :

$$\mathbf{m} = \frac{\hbar^2}{2|\gamma|a^2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

En $(\frac{\pi}{a}, 0)$ (et $(0, \frac{\pi}{a})$) on est dans un point de selle, ce n'est ni un minimum ni un maximum. Par exemple au point $(\frac{\pi}{a}, 0)$, on est sur un maximum si on varie k_x , et dans un minimum si on varie k_y . Donc la notion de masse effective n'est pas applicable.

La notion de masse effective est utilisée par exemple pour décrire le mouvement des électrons et des trous dans un cristal sous l'effet d'un champ électrique et/ou magnétique.

Imaginons que l'on applique un champ magnétique au système. La trajectoire dans l'espace des k suit une courbe d'énergie constante. Si le \mathbf{k} initial est proche de $(0, 0)$ ou $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$, alors il restera proche de ces points, car les courbes d'énergie constante décrivent des cercles autour de ces points. Ici la relation de dispersion a une forme quadratique comme pour une particule libre. Ainsi, tant que les électrons et les trous restent proches respectivement du bas et du haut de la bande d'énergie, la masse effective reste constante dans toutes les directions.

Pour $E = E_0$, la courbe d'énergie constante s'étend dans toute la PZB. En passant par exemple de $(\frac{\pi}{a}, 0)$ à $(0, \frac{\pi}{a})$ le long de cette courbe, la masse effective change de signe. Dans ce cas, il n'est pas possible de décrire le mouvement des porteurs de charge à l'aide de la masse effective. En effet, ce modèle est valable seulement pour des états électroniques proches du bas ou du haut de la bande (dispersion quadratique).

4. Questions de comprehension - Chapitres 4 à 6

- (a) Dans l'hypothèse de conditions aux bords périodiques, à chaque vecteur d'onde est associé un volume $(2\pi^3)/L^3$, si $L^3 = V$ est le volume du solide. On peut d'abord trouver k_F , en tenant compte du fait que pour chaque k on peut avoir deux électrons (spin) :

$$\frac{4\pi k_F^3}{3} \frac{L^3}{(2\pi)^3} = \frac{N}{2} \quad \rightarrow \quad k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

avec $n = N/V$ la densité d'électrons libres. En sachant que $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$, on trouve que $E_F \propto n^{2/3}$.

Alternativement :

La densité électronique n est donnée par l'intégrale sur l'énergie jusqu'au niveau de Fermi de la densité d'états (à $T = 0$) :

$$n = \int_0^{E_F} g(E) dE \propto \int_0^{E_F} E^{1/2} dE \propto E_F^{3/2}$$

où nous avons utilisé le fait que la densité d'états pour un gaz d'électrons 3D est proportionnelle à $E^{1/2}$. Donc $E_F \propto n^{2/3}$.

- (b) La loi de Wiedemann-Franz dit que le rapport entre conductivité thermique électronique κ^{el} et conductivité électrique σ est proportionnel à la température T . Autrement dit : $\kappa^{el}/(\sigma T) = \text{constante}$. La constante vaut $2.22 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$.

$$\frac{\kappa^{el}}{\sigma T} = \frac{\frac{1}{3} \langle v_F^2 \rangle \tau c_v^{el}}{\frac{e^2 \tau n}{m} T} = \frac{\frac{1}{3} \frac{2E_F}{m} \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{E_F} k_B n}{\frac{e^2 \tau n}{m} T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}$$

- (c) Une formulation du théorème de Bloch est : $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r})$.

Une autre formulation du théorème nous donne la forme que doivent avoir les fonctions d'ondes, soit : $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ où $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ possède la périodicité du réseau : $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$.

Les conditions aux limites utilisées sont des conditions périodiques (ou de Born-von-Karman) : $\psi(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = \psi(\mathbf{r})$, $\forall j = x, y, z$, avec \mathbf{a}_j un vecteur primitif du réseau et N_j le nombre de mailles primitives dans la direction j .

- (d) Le modèle des électrons faiblement couplés au réseau (électrons quasi-libres) part de l'approximation du gaz d'électrons libres et suppose une corrugation faible du potentiel. Cette faible corrugation est due au fait que : 1. les interactions sont fortes surtout à courtes distances et le principe d'exclusion de Pauli empêche les électrons de conduction de pénétrer dans le coeur et 2. les électrons de coeur écrantent le noyau positif. Ce modèle s'applique en général bien aux électrons de valence de type $s - p$, donc pour les alcalins (groupe I), alcalins terreux (groupe II), métaux nobles.

Le modèle des liaisons fortes part d'atomes neutres que l'on approche de plus en plus. Les orbitales les plus étendues spatialement vont alors se recouvrir. Dans l'approximation des liaisons fortes, on suppose que la fonction d'onde est bien décrite par les orbitales atomiques, et on pose $H = H_{at} + \Delta U$. Cette approximation s'applique particulièrement bien aux métaux de transition et aux isolants, qui ont un recouvrement d'orbitales pas trop important.

- (e) Le potentiel ΔU apparaît dans les deux intégrales.

$$\beta = \int \phi^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d^3r$$

L'intégrale de champ cristallin β décrit l'effet du potentiel généré par les autres atomes. En effet, uniquement la fonction d'onde atomique $\phi(\mathbf{r})$ (localisée sur le même site $\mathbf{R} = \mathbf{0}$) apparaît dans l'intégrale.

$$\gamma(\mathbf{R}) = \int \phi^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d^3r$$

L'intégrale de transfert $\gamma(\mathbf{R})$ décrit le passage d'un électron du site initial $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ au site \mathbf{R} , induit par la présence du potentiel ΔU .

- (f) Le modèle semi-classique décrit la dynamique de la valeur moyenne de la position et de l'impulsion d'un paquet d'ondes de Bloch, lorsqu'il n'est pas nécessaire de préciser la position de l'électron sur des dimensions de l'ordre de grandeur du paramètre du réseau. On considère comme trajectoire (en sens classique) l'évolution temporelle de la valeur moyenne de position et de la valeur moyenne d'impulsion. Des forces extérieures appliquées à l'électron s'ajoutent à la force du réseau. Entre les collisions, on utilise les équations qui décrivent l'évolution classique de \mathbf{k} :

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) \quad \hbar \dot{\mathbf{k}} = -e [\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)]$$

Ces équations sont valables à condition que les champs varient lentement par rapport aux dimensions du paquet d'ondes associé à l'électron et par conséquent par rapport au paramètre de réseau a . On suppose aussi qu'il n'y a pas de transition interbandes.

- (g) La densité de courant est donnée par :

$$\mathbf{j} = -e \int_{ZB} \frac{d^3k}{4\pi^3} \mathbf{v} = -e \frac{1}{\hbar} \int_{ZB} \frac{d^3k}{4\pi^3} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}$$

En général, les cristaux possèdent la symétrie d'inversion, et donc $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$. Par conséquent la fonction $\frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}$ est une fonction impaire. Lorsqu'on l'intègre sur la ZB, l'intégrale est nulle, ce qui donne $\mathbf{j} = 0$.

Voir la figure ci-dessous pour une démonstration graphique. Sous l'effet d'un champ électrique extérieur, même si il y a une évolution de chaque état repéré par son vecteur \mathbf{k} , les électrons évoluent dans des états qui étaient déjà occupés en l'absence du champ électrique, donc dans l'ensemble les états occupés restent les mêmes.

