

Conduction semi-classique dans les solides et classification des solides

1. Dynamique semi-classique comme dynamique d'un électron-paquet d'onde

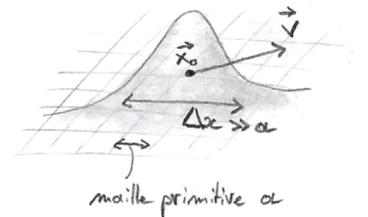
Les états d'électrons indépendants d'un cristal parfait (potentiel périodique) sont décomposables dans la base des ondes de Bloch $\psi_{n,\vec{k}}$, où $\vec{k} \in \mathcal{BZ}1$. Dans une bande n donnée, ces états ont pour vitesse moyenne

$$\vec{v}_n(\vec{k}) \stackrel{\text{def}}{=} \left\langle \frac{\vec{p}}{m_e} \right\rangle_{\psi_{n,\vec{k}}} = \frac{\partial \epsilon_n(\vec{k})}{\partial \hbar \vec{k}} \quad (1)$$

où $\epsilon_n(\vec{k})$ est la relation de dispersion de la bande. Cf. <https://www.xif.fr/public/phys/mc/bloch.pdf>. On voit que, malgré le réseau d'ions, il existe des états électroniques de vitesse non-nulle conservée éternellement ! (car états propres) → contredit l'idée de Drude où les électrons rentrent en collision avec le réseau. En effet, dans un réseau périodique, les ondes peuvent se propager de façon cohérente.

Pour retrouver l'image d'un électron, il faut contruire un *paquet d'onde* à partir de ces ondes de Bloch. On montre qu'une superposition d'ondes de Bloch peut s'écrire effectivement sous la forme

$$\Psi(\vec{x}, t) = \int d^3\vec{k} A(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} \quad \text{où} \quad \hbar \omega(\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k})$$



et est d'énergie bien définie si $A(\vec{k})$ est centrée en \vec{k}_0 de largeur Δk faible par rapport à la taille de $\mathcal{BZ}1$ ($\Delta k \ll \frac{2\pi}{a}$). Le paquet est alors de largeur typique $\Delta x \approx \frac{1}{\Delta k} \gg \frac{a}{2\pi}$: un paquet d'onde d'énergie / de vecteur d'onde bien défini s'étale sur plusieurs mailles primitives dans l'espace réel.

En outre, sa vitesse de groupe (vitesse du centre $\vec{x}_0(t)$ du paquet) est

$$\vec{v}_g = \frac{\partial \omega}{\partial \vec{k}}(\vec{k}_0) = \frac{\partial \epsilon_n(\vec{k})}{\partial \hbar \vec{k}} = \vec{v}_n(\vec{k})$$

On est alors tenté de décrire la dynamique de ce paquet de manière semi-classique, c'est-à-dire en terme d'équations du mouvement pour le paquet $\vec{x}_0(t)$, dans des champs extérieurs \vec{E}, \vec{H} traités classiquement. C'est la **dynamique semi-classique** des électrons dans un solide, qui est une théorie difficile à justifier mais puissante. En effet, bien que le traitement des électrons soit fondamentalement quantique, seule la **structure de bande** $\{\epsilon_n(\vec{k})\}$ sert à décrire le solide !

2. Résultats de la dynamique semi-classique

- L'indice de bande n est une constante du mouvement (pas de transition interbande)
- L'équation du mouvement ballistique (*entre* les collisions éventuelles) d'un paquet d'onde en $\vec{x}(t)$ de vitesse $\vec{v}(t)$, plongé dans un champ électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} , est

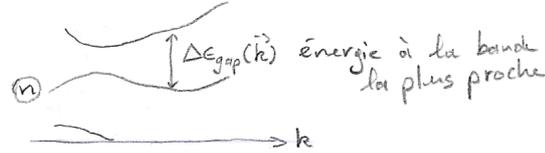
$$\begin{cases} \frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{v}(t) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_n}{\partial \vec{k}}(\vec{k}) \\ \frac{d\vec{p}_*}{dt} = \vec{F} = -e \left(\vec{E}(\vec{x}, t) + \frac{1}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H}(\vec{x}, t) \right) \end{cases} \quad (2)$$

où $\vec{p}_* = \hbar \vec{k}$ est le *moment cristallin*.

Rappel : il y a une *identité* des électrons en \vec{k} modulo $\mathcal{BZ1}$, on se limite donc à la dynamique dans la première zone de Brillouin.

Les hypothèses / limites de validité sont :

- $e E a \ll \Delta\epsilon_{\text{gap}}(\vec{k}_0)^2 / \epsilon_F$ (rarement violé en conduction car le champ E est toujours faible; sinon il peut y avoir transition de bande, et c'est la *rupture électrique*; la dynamique semi-classique n'est pas valable dans la limite des électrons libres car $\Delta\epsilon_{\text{gap}}$ est nul)



- $\hbar\omega_{\text{cyclo},H} \ll \Delta\epsilon_{\text{gap}}(\vec{k}_0)^2 / \epsilon_F$ (plus facilement violé, c'est la rupture magnétique)
- $\hbar\omega_{\text{EM}} \ll \Delta\epsilon_{\text{gap}}$ (pas de transition interbande photonique)
- $\lambda_{\text{EM}} \gg a$ (description par un paquet d'onde possible)
- interactions spin-champ négligeables

La justification complète de la théorie est difficile, mais on peut donner un argument simple pour le terme d'interaction avec un champ électrique statique $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$: par conservation de l'énergie,

$$\begin{aligned} \text{cste} &= \epsilon(\vec{k}(t)) - e\Phi(\vec{x}(t)) \\ \implies 0 &= \frac{d}{dt}(\cdot) = \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \frac{\partial\epsilon}{\partial\vec{k}} - \frac{d\vec{x}}{dt} \cdot e \frac{\partial\Phi}{\partial\vec{x}} \\ &= \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \hbar\vec{v}(\vec{k}) - \vec{v} \cdot (-e\vec{E}) = \vec{v} \cdot \left(\frac{d}{dt}(\hbar\vec{k}) + e\vec{E} \right) \end{aligned}$$

donc

$$\boxed{\frac{d}{dt}(\hbar\vec{k}) = -e\vec{E}} \quad (3)$$

Le résultat est soutenu par le théorème suivant : un état de Bloch de vecteur d'onde \vec{k}_0 devient après un temps t une combinaison linéaire d'états de Bloch de vecteur d'onde $\vec{k}(t) = \vec{k}_0 - \frac{1}{\hbar} e \vec{E} t$, sous évolution $i\hbar\partial_t\Psi = \left(\frac{p^2}{2m} + \mathbf{V}_{\text{cristal}} + e\Phi_{\text{CEC}}(\vec{x}) \right) \Psi$, où $\Phi_{\text{CEC}} = \vec{E} \cdot \vec{x}$ est le potentiel d'un champ électrique constant.

3. Tenseur de masse effective

On peut préférer une équation du mouvement sur la vitesse \vec{v} plutôt que sur le moment cristallin $\hbar\vec{k}$. Puisque l'accélération s'écrit

$$a_i = \frac{dv_i}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\hbar k_i}(\vec{k}) \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k_i} \frac{d\epsilon(\vec{k})}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k_i} \left(\frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \frac{\partial\epsilon}{\partial\vec{k}} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial}{\partial k_i} \left(F_j \frac{\partial\epsilon}{\partial k_j} \right) = F_j \frac{\partial^2\epsilon}{\partial k_i \partial k_j}$$

donc

$$\boxed{m_{ij}^* a_i = F_j \quad \text{avec} \quad m_{ij}^*(\vec{k}) = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2\epsilon}{\partial k_i \partial k_j} \right)^{-1}} \quad (4)$$

où $m^*(\vec{k})$ est le **tenseur de masse effective**, qui n'est en général pas un scalaire, encore moins $= m_e$. C'est la hessienne de la relation de dispersion, il est réel symétrique et donc toujours diagonalisable. Dans les directions propres, le comportement de l'électron-paquet d'onde est celui d'une masse newtonienne de masse m^* , qui dépend toutefois de la direction !

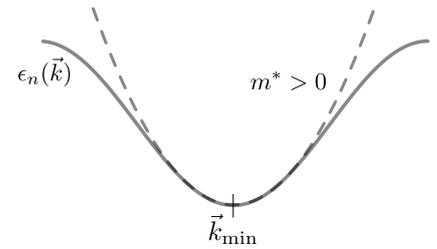
- En **minimum de bande** (supposé symétrique pour simplifier, donc m^* scalaire) :

$$\vec{v}(\vec{k}_{\min}) = \vec{0} \quad \text{et} \quad \boxed{m^*(\vec{k}_{\min}) > 0}$$

donc

$$\vec{v}(\vec{k}_{\min} + \vec{k}) \simeq + \frac{\hbar \vec{k}}{m^*} \quad \text{et} \quad \vec{a} \simeq + \frac{\hbar}{m^*} \frac{d\vec{k}}{dt} = + \frac{\vec{F}}{m^*}$$

Autrement dit, l'accélération est dans le même sens que la force, comme une bonne vieille particule newtonienne.

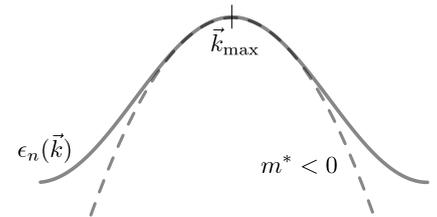


- En **maximum de bande** (toujours supposé symétrique) :

$$\vec{v}(\vec{k}_{\min}) = \vec{0} \quad \text{et} \quad \boxed{m^*(\vec{k}_{\min}) < 0} \quad (\text{masse effective négative})$$

donc

$$\vec{v}(\vec{k}_{\min} + \vec{k}) \simeq - \frac{\hbar \vec{k}}{|m^*|} \quad \text{et} \quad \vec{a} \simeq - \frac{\vec{F}}{|m^*|}$$



Ainsi, l'accélération est dans le sens **opposé** à celui de la force !

Le fait que l'accélération n'est pas simplement proportionnelle et dans le même sens que la force est la conséquence de la *force effective supplémentaire* (cachée dans la relation de dispersion) due au **potentiel cristallin** périodique. Dans le cas du maximum de bande, la force $\vec{F} = \frac{d}{dt} \hbar \vec{k}$ déplace le paquet vers des états de Bloch se propageant dans la direction opposée car *rétrofléchis* par le potentiel. Ça se comprend bien dans le modèle d'électrons presque libres : pour un paquet de \vec{k} près d'un plan de Bragg (qui se traduit en un maximum de bande), il y a réflexion de Bragg; alors que pour un paquet en $\vec{k} = 0$, l'onde ne voit pas le potentiel et l'électron se comporte normalement.

Lorsque $m^* < 0$, dans un champ électromagnétique \vec{E}, \vec{H} , on a $|m^*| \vec{a} = -\vec{F} = -(-e) (E + \frac{1}{c} \vec{v} \times H)$ donc

$$|m^*| \vec{a} = q (E + \frac{1}{c} \vec{v} \times H) \quad \text{avec} \quad q = +e \quad (5)$$

⇒ Un électron en haut de bande se comporte comme une particule (normale, de masse positive) de *charge positive* $+e$: un **trou**. On va voir que l'on peut étendre assez loin cette analogie, très utile dans l'étude des semi-conducteurs.

4. Conduction électrique dans les solides

La conduction électrique est le mouvement des porteurs de charge, les électrons, dans un champ électrique constant \vec{E} . La contribution des états électroniques en \vec{k} d'une bande donnée à la densité de courant est

$$d^3 \vec{j} = -e \vec{v}(\vec{k}) \eta_{\text{occ}}(\vec{k}) d^3 k \quad \text{donc} \quad \boxed{\vec{j} = -e \int_{\text{BZ1}} \vec{v}(\vec{k}) \eta_{\text{occ}}(\vec{E}, \vec{k}) d^3 k} \quad (6)$$

où $\eta_{\text{occ}}(\mu, T, \vec{E}, \vec{k})$ est la *densité d'états électroniques occupés* en \vec{k} en présence du champ \vec{E} .

4.1. À l'équilibre : $E = 0$

Sans champ extérieur, la densité d'états occupés est simplement la distribution de Fermi-Dirac f^{FD} que multiplie la densité d'états $g(\vec{k})$. En 3D :

$$\eta_{\text{occ}}^{\text{eq}}(\mu, T, \vec{k}) d^3 k = f^{\text{FD}}(\epsilon(\vec{k}), \mu, T) \frac{d^3 k}{4\pi^3}$$

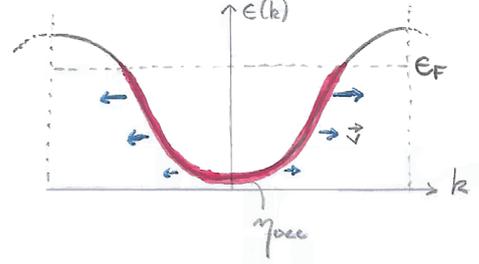
Alors

$$\vec{j}(E=0) = -e \int_{BZ1} \vec{v}(\vec{k}) f^{FD}(\epsilon(\vec{k})) \frac{d^3k}{4\pi^3}$$

$$\left. \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} \text{pair en } \vec{k} \\ \text{impair en } \vec{k} \end{array} \right\} \text{impair en } \vec{k} \Rightarrow \text{intégrale nulle} \\ \left. \begin{array}{l} \text{pair en } \vec{k} \\ \text{impair en } \vec{k} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{pair en } \vec{k} \\ \text{impair en } \vec{k} \end{array} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{pair en } \vec{k} \\ \text{impair en } \vec{k} \end{array}$$

Le courant est ainsi nul (ce n'est pas une surprise) et il n'y a pas de conduction. La raison est simple : lorsque η_{occ} est symétrique, il y a autant d'états électroniques de vitesse \vec{v} que de vitesse $-\vec{v}$.

$$\boxed{\vec{j}_{eq} = \vec{0}} \quad (7)$$



Pour que $f^{FD} \propto \frac{1}{\exp \beta (\epsilon - \epsilon_F) + 1}$ soit paire, il faut bien évidemment que $\epsilon(\vec{k})$ le soit aussi. En particulier, c'est le cas si le système est *symétrique par parité* : $[\mathbf{H}, \mathbf{\Pi}] = 0 \Rightarrow \epsilon(-\vec{k}) = \epsilon(\vec{k})$.

4.2. Avec un champ $E \neq 0$

On se doute bien qu'il peut se former un courant lorsque le champ est non-nul. C'est alors une situation hors-équilibre. De plus, il est indispensable de prendre en compte les collisions.

On montre¹ que, sous équilibre thermodynamique *local*, en champ électromagnétique \vec{E}, \vec{H} et gradients $\vec{\nabla}T, \vec{\nabla}\mu$ faibles (c'est-à-dire en *régime linéaire*), et en supposant que les électrons relaxent (rentrent en "collision" → phonons, imperfections du cristal...) vers f^{FD} en un temps caractéristique $\tau(\epsilon(\vec{k}))$, la distribution hors équilibre locale s'écrit comme une correction à la distribution de Fermi-Dirac :

$$4\pi^3 \eta_{occ}(\vec{k}_0, t) = f^{FD}(\epsilon(\vec{k}_0)) + \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{t-t'}{\tau(\epsilon(\vec{k}_0))}} \cdot \left(-\frac{\partial f^{FD}}{\partial \epsilon}(\epsilon(\vec{k}_0)) \right) \cdot \vec{v}(\vec{k}(t')) \cdot \left(-e \vec{E} - \vec{\nabla}\mu - \frac{\epsilon(\vec{k}_0) - \mu}{T} \vec{\nabla}T \right)(t')$$

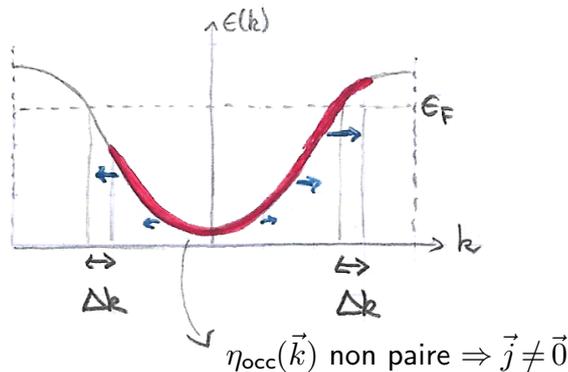
où μ et T sont stationnaires, et $\vec{k}(t')$ solution de l'équation du mouvement $\frac{d}{dt}(\hbar \vec{k}) = -e (E + \frac{1}{c} \vec{v} \times H)$ semi-classique. Pour un conducteur homogène en champ électrique constant,

$$\vec{k}(t') = -t \frac{e \vec{E}}{\hbar} \quad \text{et} \quad 4\pi^3 \eta_{occ}(\vec{k}_0) = f^{FD}(\epsilon) + \tau(\epsilon) \cdot \frac{\partial f^{FD}}{\partial \epsilon}(\epsilon) \cdot e \vec{E} \cdot \vec{v} \Big|_{\vec{k}_0} \quad (8)$$

Grossièrement, le champ électrique a pour effet de décaler les états occupés de

$$\boxed{\hbar \Delta \vec{k} = -e E \tau_{relax}(\epsilon_F)} \quad (9)$$

On comprend donc que, en général, cela génère un courant non nul.



1. Ashcroft-Mermin, chapitre 13.

Injectons la distribution (8) dans l'intégrale pour \vec{j} sur $\mathcal{BZ1}$ (6) : le premier terme $f^{\text{FD}}(\epsilon(\vec{k}_0))$ donne $\vec{j}_{\text{eq}} = \vec{0}$ (7), et seul le second terme contribue :

$$\boxed{\vec{j} = \vec{\sigma} \cdot \vec{E}} \quad (10)$$

où le *tenseur de conductivité* s'écrit

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= -e^2 \int_{\mathcal{BZ1}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \underbrace{\tau(\epsilon(\vec{k}))}_{\text{varie peu}} v_i(\vec{k}) v_j(\vec{k}) \underbrace{\frac{\partial f^{\text{FD}}}{\partial \epsilon}(\epsilon(\vec{k}))}_{\text{non nul seulement autour de } \mu} \\ &\simeq -e^2 \tau(\mu) \int_{\mathcal{BZ1}} \frac{d^3k}{4\pi^3} v_i v_j \frac{\partial f^{\text{FD}}}{\partial \epsilon} \stackrel{\text{IPP}}{=} -e^2 \tau(\mu) \int_{\mathcal{BZ1}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \underbrace{\frac{\partial v_i}{\partial \hbar k}}_{=m_{ij}^{*-1}} f^{\text{FD}} \end{aligned}$$

donc

$$\boxed{\sigma_{ij} \approx e^2 \tau(\mu) \int_{\mathcal{BZ1}} \frac{d^3k}{4\pi^3} f^{\text{FD}}(\epsilon(\vec{k})) m_{ij}^*(\vec{k})^{-1}} \approx e^2 \tau(\mu) \int_{\substack{\text{états} \\ \text{occupés}}} \frac{d^3k}{4\pi^3} m_{ij}^*(\vec{k})^{-1} \quad (11)$$

4.3. Bande pleine \rightarrow inerte

Toutefois, dans une bande complètement remplie (et pour $\mu - \epsilon_{\text{max}} \gg k_B T$), on a

$$\eta_{\text{occ}}(\vec{k}) d^3k = \frac{d^3k}{4\pi^3} \quad \text{constante}$$

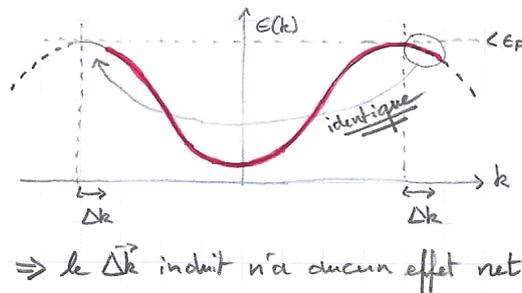
et cette distribution **n'est pas modifiée par une force externe**. En effet,

- entre les collisions, le mouvement est semi-classique \rightarrow c'est une dynamique hamiltonienne dans l'espace $\{\vec{x}, \vec{k}\}$, donc la densité $\frac{2}{h^3} d^3x d^3k$ (qui correspond à $\eta_{\text{occ}}(\vec{k})$) est *invariante* sous ce flot hamiltonien par le théorème de Liouville (conservation des volumes dans l'espace des phases).
- les collisions ne font que ramener vers l'équilibre, hors on y est déjà \rightarrow ne change rien

Ainsi, même avec un champ électrique, la distribution est constante et (6) donne simplement

$$\vec{j} = -e \int_{\mathcal{BZ1}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \underbrace{\vec{v}(\vec{k})}_{\text{impaire}} = \vec{0} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\vec{j}_{\text{bande}} = \vec{0}} \quad \forall \vec{E}, \vec{H} \quad (12)$$

(et c'est la même chose pour le courant thermique). Au niveau quantique, l'inertie des bandes remplies est la simple **conséquence de l'exclusion de Pauli** : tous les niveaux étant occupés (+ pas de transition interbande), la densité ne peut changer \Rightarrow *gel quantique*. Un tel **isolant de bande** (ou de Bloch-Wilson) est ainsi le résultat d'un subtil effet d'interférence dû à la nature *fermionique* des porteurs de charge. Et ça n'a rien d'intuitif, alors que des isolants de type Mott peuvent être compris de façon intuitive mais sont bien plus complexes à décrire théoriquement.



On retrouve ce résultat dans l'approximation du temps de relaxation (11) :

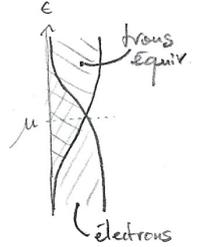
$$\sigma_{ij} = e^2 \tau(\mu) \int_{\mathcal{BZ1}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \underbrace{f^{\text{FD}}(\epsilon(\vec{k}))}_{=1} \underbrace{m_{ij}^*(\vec{k})^{-1}}_{\substack{\text{dérivée d'une fonct. périodique} \\ \text{intégrée sur toute une maille}}} = 0$$

4.4. Bandes presque pleines/vides. Trous

Puisque $\vec{0} = \vec{j}_{\text{plein}} = -e \int_{\text{BZ1}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) = -e \underbrace{\int_{\text{BZ1}} f^{\text{FD}} \vec{v}}_{=\vec{j}} - e \int_{\text{BZ1}} (1 - f^{\text{FD}}) \vec{v}$, on peut ré-écrire

$$\vec{j} = +e \int_{\text{BZ1}} \frac{d^3k}{4\pi^3} (1 - f^{\text{FD}}(\epsilon(\vec{k}))) \vec{v}(\vec{k}) \stackrel{T=0}{=} +e \int_{\substack{\text{états} \\ \text{inoccupés}}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) \stackrel{\text{rappel}}{=} +e \int_{\substack{\text{états} \\ \text{occupés}}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) \quad (13)$$

Encore une fois, *tout se passe comme si le courant était produit seulement par des particules de charge positive* $+e$ — les **trous** — occupant les niveaux d'énergie **inoccupés** par les états électroniques $(1 - f^{\text{FD}})$.



Poussons l'analogie : quelle est la dynamique des trous ? Puisqu'il y a unicité des orbites des électrons semi-classiques dans l'espace des phases (dynamique hamiltonienne), on peut le séparer en orbites occupées (si elles le sont à $t=0$) et inoccupées (si elles ne le sont pas à $t=0$). On nomme alors "orbites occupées = électrons" et "orbites inoccupées \equiv électrons".

Puisque la forme d'une orbite ne dépend évidemment pas du nom qu'on lui donne / de la nature de la particule (électron ou trou), la dynamique d'un trou est la même que celle d'un électron :

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{v}(t) = \frac{\partial \epsilon}{\partial \hbar \vec{k}}(\vec{k}) \quad \text{et} \quad \frac{d}{dt}(\hbar \vec{k}) = -e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v}(\vec{k}) \times \vec{H} \right)$$

Dans ce changement de point de vue, on est alors conduit à définir les conventions suivantes :

- Moment cristallin : on a

$$\vec{p}_*(\text{tot. bande}) = \int_{\text{occ}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \hbar \vec{k} = \underbrace{\int_{\text{BZ1}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \hbar \vec{k}}_{=\vec{p}(\text{bande remplie})=\vec{0} \text{ par imparité}} - \int_{\text{inocc}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \hbar \vec{k} =: \int_{\text{inocc}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \vec{p}_*^{\text{trou}}$$

d'où

$$\boxed{\vec{p}_*^{\text{trou}}(\vec{k}) = -\hbar \vec{k}} \quad (14)$$

- Énergie : si on veut décrire la dynamique en terme de moment cristallin, puisque

$$\vec{v}_{\text{trou}}(\vec{k}) = \vec{v}_{\text{électron}}(\vec{k}) = \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{p}_*} = \frac{\partial (-\epsilon)}{\partial (-\vec{p}_*)} = \frac{\partial (-\epsilon)}{\partial \vec{p}_*^{\text{trou}}}, \quad \text{il faut prendre} \quad \boxed{\epsilon_{\text{trou}}(\vec{k}) = -\epsilon_{\text{électron}}(\vec{k})}$$

pour avoir

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \frac{\partial \epsilon_{\text{trou}}}{\partial \vec{p}_*^{\text{trou}}} \quad \text{et} \quad \frac{d}{dt} \vec{p}_*^{\text{trou}} = +e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{H} \right)$$

- Masse : si on garde la définition $m_{ij}^* = \hbar^2 / \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j}$, la conséquence directe de $\epsilon_{\text{trou}} = -\epsilon_{\text{électron}}$ est

$$\boxed{m_{\text{trou}}^* = -m_{\text{électron}}^*} \quad (15)$$

On a finalement

$$\boxed{\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{électron}}^* \\ m_{\text{trou}}^* \end{array} \right\} \frac{d\vec{v}}{dt} = \left\{ \begin{array}{l} -e \\ +e \end{array} \right\} \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{H} \right)} \quad (16)$$

Comme pour (13), on peut ré-écrire la conductivité (11) (à $T=0$ pour simplifier) :

$$\sigma_{ij} \simeq (-e)^2 \tau \int_{\text{occupés}} \frac{d^3k}{4\pi^3} m_{ij}^*(\vec{k})^{-1} = e^2 \tau \underbrace{\int_{\text{BZ1}} \frac{d^3k}{4\pi^3} m_{ij}^*(\vec{k})^{-1}}_{=\sigma(\text{bande remplie})=0} - e^2 \tau \int_{\text{inoccupés}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \underbrace{m_{ij}^*(\vec{k})^{-1}}_{=-m_{\text{trou}}^*}$$

$$\text{d'où} \quad \boxed{\sigma_{ij} \simeq (+e)^2 \tau(\epsilon_F) \int_{\text{inoccupés}} \frac{d^3k}{4\pi^3} (m_{\text{trou}}^*)_{ij}^{-1}(\vec{k})} \quad (17)$$

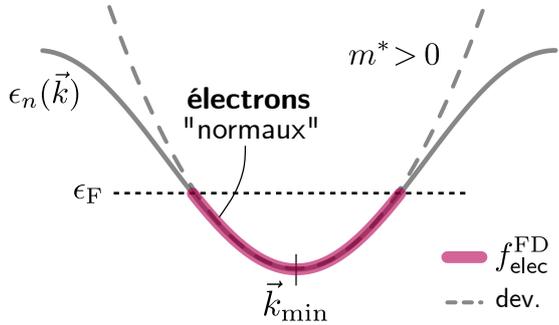
Bref, on a *deux représentations strictement équivalentes* pour décrire la dynamique électronique. Il reste à voir le fait que la représentation-électrons est utile pour décrire les bandes presque vides, et la représentation-trous est utile pour décrire les bandes presque pleines.

Syntèse

→ **Bande presque vide** : seuls les états proches du minimum de bande jouent, et on développe la relation de dispersion (on suppose un min de bande maximale symétrique, genre cristal cubique; sinon on diagonalise m^*) :

$$\epsilon(\vec{k}_{\min} + \vec{k}) \simeq \epsilon_{\min} + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_*}$$

avec $m_* = m_{\text{électron}}^*(\vec{k}_{\min}) = \hbar^2 / \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} > 0$



La conductivité (11) s'écrit

$$\sigma \stackrel{T=0}{=} e^2 \tau(\epsilon_F) \int_{\text{occ}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \underbrace{m^*(\vec{k})^{-1}}_{\simeq m_*} \simeq \frac{e^2 \tau}{m_*} \underbrace{\int_{\text{occ}} \frac{d^3k}{4\pi^3}}_{=: n_e} \implies \boxed{\sigma \simeq \frac{n_e e^2 \tau}{m_*}} > 0$$

On montre de plus que la constante de Hall est $R_H^{-1} = -e n_e c < 0$.

⇒ **“conduction due aux électrons”**

→ **Bande presque pleine** : il est alors judicieux de se placer dans la représentation-trous et on voit que seuls les états proches du maximum de bande jouent car (13)/(17)

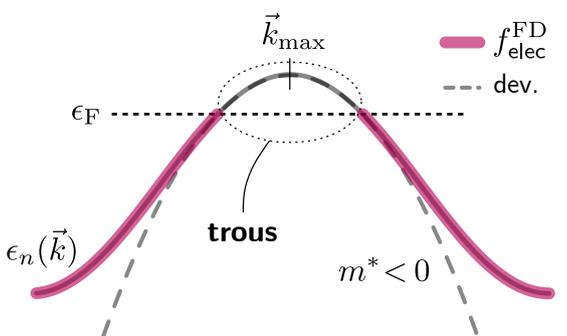
$$\vec{j} \stackrel{T=0}{=} +e \int_{\text{inocc}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) \quad \text{ou} \quad \sigma \stackrel{T=0}{=} e^2 \tau(\epsilon_F) \int_{\text{inocc}} \frac{d^3k}{4\pi^3} m_{\text{trou}}^*(\vec{k})^{-1}$$

↑
domaine resseré autour de \vec{k}_{\max}

On peut alors développer la relation de dispersion :

$$\epsilon(\vec{k}_{\max} + \vec{k}) \simeq \epsilon_{\max} - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_*}$$

avec $m_* = m_{\text{trou}}^*(\vec{k}_{\max}) = -\hbar^2 / \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} > 0$



La conductivité s'écrit alors

$$\sigma \stackrel{T=0}{=} e^2 \tau(\epsilon_F) \int_{\text{inocc}} \frac{d^3k}{4\pi^3} \underbrace{m_{\text{trou}}^*(\vec{k})^{-1}}_{\simeq m_*} \simeq \frac{e^2 \tau}{m_*} \underbrace{\int_{\text{inocc}} \frac{d^3k}{4\pi^3}}_{=: n_t} \implies \boxed{\sigma \simeq \frac{n_t e^2 \tau}{m_*}} > 0$$

On montre de plus que la constante de Hall est $R_H^{-1} = +e n_t c < 0$.

⇒ **“conduction due aux trous”**

Dans ces deux cas — bande presque pleine ou vide — et lorsque les hypothèses de la dynamique semi-classique sont vérifiées, la relation de dispersion est quadratique et on retrouve alors les propriétés du **modèle d'électrons libres**, à condition de prendre une masse effective m_* , et de remplacer les électrons par des particules de charge positive, les trous, pour une bande presque pleine.

5. Classification des solides selon leur propriétés de conduction

La conduction thermique électronique ou électrique des bandes complètement remplies étant nulle, les bandes internes sont inertes, et *seules les bandes extérieures, partiellement remplies, jouent un rôle dans la conduction*. On distingue alors deux types de solides cristallins en théorie des bandes :

- Les **isolants de bande** au sens large, dont toutes les bandes sont complètement remplies. Ils ne conduisent pas l'électricité ($\sigma = 0$) et mal la chaleur (contribution électronique à la conductivité thermique nulle, seuls les phonons contribuent). Ils sont souvent transparents (ou translucides lorsque polycristallins) aux longueurs d'onde $\hbar\omega < \Delta\epsilon_{\text{gap}}$. Typiquement des sels, des solides moléculaires organiques, de nombreux oxydes courants...
- Les **conducteurs**, qui ont une ou plusieurs bandes partiellement remplies. Ils conduisent l'électricité et la chaleur (plus ou moins bien). Ils sont souvent absorbants pour $\omega < \omega_p$ et réfléchissants pour $\omega > \omega_p$. La plupart des solides mono-atomiques covalents le sont, en particulier les *métaux*.

Cette classification regarde la structure de bande à $T = 0$ et n'est valable que dans la limite de validité de la dynamique semi-classique. Tout isolant devient conducteur si on la chatouille avec une tension suffisamment haute. De plus, les excitations thermiques peuvent totalement changer la donne, en particulier sur une bande pleine ayant une bande vide proche au dessus, lorsque $k_B T \ll \Delta\epsilon_{\text{gap}}$. On a en particulier :

- Les **semi-conducteurs**, où la température ambiante permet à un nombre suffisant d'électrons de la bande de valence passer dans la bande de conduction (paires électrons-trou thermiques) et donc d'avoir une conductivité non nulle. Les impuretés du cristal permettent aussi d'apporter des électrons ou des trous, rendant le matériau (mauvais) conducteur.
- Les isolants au sens commun, où aucun courant électrique ne peut circuler (à température ambiante et à champ électrique inférieur à la tension de claquage).

Il existe des matériaux pour lesquels *la théorie des bandes n'est plus valable*, par exemple les **matériaux fortement corrélés**, où les interactions entre électrons deviennent trop fortes pour que la théorie du liquide de Fermi s'applique, et où on ne peut plus utiliser un quasi-électron indépendant. Les excitations du système sont alors des fonctions d'ondes à N -particules, et la notion de bande n'existe plus (en tout cas pas exactement). On peut alors avoir apparition de nombreux types de phases. Un exemple typique est celui des *isolants de Mott-Hubbard*, où, malgré un demi-remplissage de la bande, les interactions coulombiennes répulsives rendent le matériau isolant en localisant les électrons sur les sites atomiques. On peut aussi mentionner les phases ordonnées magnétiquement, les cristaux de Wigner...

De plus, l'effet du désordre / des impuretés peut devenir suffisamment important pour que les paquets d'onde soient piégés : c'est le cas de la *localisation d'Anderson*, qui rend le matériau isolant au delà d'un seuil critique de désordre (quand le libre parcours moyen devient inférieur à la longueur d'onde).

Enfin, à très basse température, les *phonons* peuvent devenir important et médier un couplage entre électrons. C'est le cas dans la théorie BCS qui décrit les *supraconducteurs* (conventionnels).