

Chapitre III: Structure et propriétés électroniques des solides

I) Approximation des électrons libres.

1) fonction d'onde d'électrons libres:

→ Supposons que le solide se présente sous la forme d'un cube de côté L . Les fonctions d'ondes électroniques d'énergie E sont les solutions de l'équation de Schrödinger.

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V_0 \psi = E \psi} \quad (1)$$

on pose: $\boxed{E - V_0 = E_K = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}}$ (E libre) $\rightarrow \boxed{V_0 = 0}$ (2)

d'où: $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \psi(x, y, z) = -K^2 \psi(x, y, z)$ (3)

→ Les solutions sont de la forme:

$$\boxed{\psi_K(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}} \quad (4)$$

$$K^2 = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2$$

$$\psi_K = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$$

$$\boxed{E_K = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}}$$

$$\boxed{K = \frac{2\pi}{\lambda}} \quad / \quad \boxed{p = \hbar K}$$

quantité de mouvement.

2) Densité d'états et énergie de Fermi:

→ conditions périodiques (B.V.L.);

$$\psi_K(x, y, z) = \begin{cases} \psi_K(x+L, y, z) \\ \psi_K(x, y+L, z) \\ \psi_K(x, y, z+L) \end{cases} \rightarrow e^{iK_i L} = 1$$

$$K_i = \frac{2\pi}{L} n_i \quad / \quad i = x, y, z$$

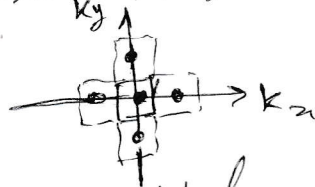
$$k_n L = 2 n \pi \rightarrow k_n = \frac{2\pi}{L} n_n \quad ; \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \quad , \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$$

$$n_n, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$$

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_n^2 + k_y^2 + k_z^2) \rightarrow \boxed{k_n^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}}$$

Équation d'une sphère
d'origine (0,0,0) et de
rayon $\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

→ Ainsi dans l'espace (k_n, k_y, k_z) les
seules valeurs possibles de k se trouvent sur un réseau cubique
de point de côté $\frac{2\pi}{L}$. →

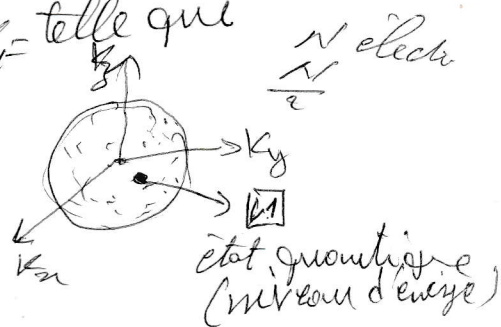


Le nombre de valeurs de k inclus dans un volume d^3k est
 $g(k) dk = \frac{d^3k}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}$

→ Les niveaux occupés peuvent être représentés par des points
intérieurs à une sphère de l'espace k . L'énergie à la surface de la
sphère est l'énergie de Fermi: les ~~valeurs~~ vecteurs d'onde
à la surface de Fermi ont l'amplitude de k_F telle que

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

$$\frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{N}{2}$$



$$\frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{8\pi^3} V = \frac{N}{2} \rightarrow \frac{V k_F^3}{3\pi^2} = N$$

$$\text{d'où } \boxed{k_F^3 = 3\pi^2 \frac{N}{V}} \rightarrow n = \frac{N}{V}$$

$$\text{Alors: } k_F^3 = 3\pi^2 n \text{ et } \boxed{k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}}$$

k_F est ne dépend que de la concentration des particules. ($n = \frac{N}{V}$)

$$\text{d'où } \boxed{E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}}$$



→ La densité d'état dans l'espace de $\vec{k}$ est $g(k)$
 on a le nombre d'états quantiques ^{comprises} entre k et $k+dk$ est
 $g(k)dk = \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \rightarrow$ le volume occupé par 1 état

d'où $g(k)dk = \frac{V}{2\pi^2} \cdot k^2 dk$ / $V=L^3$

et le nombre d'états énergétiques comprises entre E et $E+dE$ est
 $D(E)dE = 2 g(k)dk$ et on a: $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$
 spin $\swarrow$ alors: $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$ et $dE = \frac{\hbar^2}{m} k dk$

$$\frac{m}{\hbar^2} \cdot \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} dE = k^2 dk$$

Alors: $D(E)dE = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}} dE$

$$D(E)dE = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

et $D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$ est la Densité d'états en énergie

sous forme $D(E) = A E^{\frac{1}{2}}$ / $A = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$

$$2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = N \text{ d'où}$$

$$\frac{N k_F^3}{3\pi^2} = N \text{ d'où } k_F^3 = 3\pi^2 \frac{N}{V} \quad / \quad n = \frac{N}{V}$$

Alors: $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$

d'où: $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$

$$g(k) dk = \frac{2\pi k}{L} = \frac{2\pi}{L} dk \quad (1D)$$

$$k = \frac{2\pi}{L} \epsilon$$

$$D(\epsilon) d\epsilon = 2g(k) dk = \frac{2\pi a m}{\pi} \left(\frac{2\pi}{L} \right) \frac{1}{2} d\epsilon = \frac{m}{\pi} \left(\frac{2\pi}{L} \right) \frac{1}{2} d\epsilon$$

$$D(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi a m}{\pi L} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right) \frac{1}{2} d\epsilon$$

$$D(\epsilon) \propto \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}$$

$$2k dk = \frac{2m}{\hbar^2} d\epsilon$$

$$g(k) dk = \frac{k dk}{\left(\frac{2\pi}{L} \right)^2}$$

$$f = \frac{g}{\ell}$$

$$D(\epsilon) d\epsilon = \frac{(2\pi a)^2}{4\pi^2} \cdot \frac{2m}{\hbar^2} d\epsilon$$

$$D(\epsilon) = \frac{v^2 a^2}{\pi^2} \cdot \frac{m}{\hbar^2} = 0$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{f(\epsilon)}{\epsilon} = f'(0)$$

1) distribution de Fermi-Dirac et effet de la température :

→ La fonction de distribution de Fermi Dirac donne la probabilité qu'un état d'énergie ϵ soit occupé, dans le cas d'un gaz électronique idéal en équilibre

thermique :

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} + 1}$$

μ est le potentiel chimique.

μ est une fonction de la température, $\mu = \mu(T)$

à $T = 0 K$: $\mu(\epsilon) = \mu_0 = \epsilon_F$

car :

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \text{si } \epsilon < \epsilon_F \\ 0 & \text{si } \epsilon > \epsilon_F \end{cases}$$