Chap. 8 Théorie semi-classique de la conduction

description semi-classique à $1e^-$ $\longrightarrow$ décrit par un paquet d'ondes de Bloch Ψ centré en $\langle\vec{r}\rangle$

$\langle\vec{r}\rangle$ (noté $\vec{r}(t)$) $= \langle\hat{\vec{r}}\rangle_{\Psi}$

piquée autour de $\vec{k}$ (potentiellement $\vec{k}(t)$)

à $1e^-$

$$\begin{cases} \dfrac{d\vec{r}}{dt} = \dfrac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \\ \hbar\dfrac{d\vec{k}}{dt} = \sum \vec{F}^{ext}(\vec{r},\vec{v}) \\ n \text{ est conservé au cours du temps} \end{cases}$$

↳ pour décrire les courants, on a besoin d'une description à $N e^-$

" statistique, hors-équilibre.

I Description statistique semi-classique

- États semi-classiques caractérisés par $(\vec{r},\vec{k},n)$

Le nombre d'états à $\vec{k}$ à $d^3\vec{k}$ près est $2.\dfrac{V\, d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}$ (en considérant $\vec{k}$ est quantifié par les C.L. périodiques sur une boite de taille L)

On généralise, le nombre d'états à $(\vec{r},\vec{k})$ à $(d^3\vec{r},d^3\vec{k})$ $= \dfrac{d^3\vec{r}\, d^3\vec{k}}{4\pi^3}$

- $\vec{k}$ et $\vec{k}+\vec{K}$ sont équivalents pour les états de Bloch

↳ on restreint $\vec{k}$ dans la 1ère ZB dynamique est telle que $\begin{cases} \dfrac{d\vec{r}}{dt} = \dfrac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n[\vec{k}] \\ \hbar\dfrac{d\vec{k}}{dt} = \sum \vec{F}^{ext}(\vec{r},\vec{v}) \\ n \text{ constant} \end{cases}$

* distribution $\underline{g_n}(\vec{r},\vec{k},t)$ / $\underline{g_n}(\vec{r},\vec{k},t)\dfrac{d^3\vec{r}\,d^3\vec{k}}{4\pi^3} = \Big|$ nombre d'e⁻ ayant $(\vec{r},\vec{k})$ à $d^3\vec{r}$ et $d^3\vec{k}$ près à l'instant t

avec $\underline{0 \leq g_n \leq 1}$

* À l'équilibre : dans l'ensemble grand-canonique à T et μ fixés (homogènes)

$$\underline{g_n(\vec{r},\vec{k},t) = f^{F.D}\left[\mathcal{E}_n(\vec{k}), T, \mu\right]} \quad \text{où} \quad f^{FD} = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)}+1}$$

* On peut définir la densité locale d'e⁻ de la bande n

$$\rho_n(\vec{r},t) = \int_{ZB} \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3} g_n(\vec{r},\vec{k},t)$$

Rem: Si $\underline{g_n = 1}$ → le nombre d'e⁻ dans cette bande n $= \int d\vec{r}\,\rho_n(\vec{r},t) = V \dfrac{\overbrace{\int_{ZB} d^3\vec{k}}^{\text{cellule primitive}}}{4\pi^3} = \dfrac{V \cdot \frac{(2\pi)^3}{v_m}}{4\pi^3} = \dfrac{2(N_m v_m)}{v_m} = \underline{2N_m}$

densité de courant $\rightarrow \vec{j}_n(\vec{r},t) = (-e)\int_{ZB} \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3}\, g_n(\vec{r},\vec{k},t)\, \vec{v}_{n,\vec{k}}$

" d'énergie $\longrightarrow \vec{j}_\mathcal{E}(\vec{r},t) = \int \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3}\, g_n(\vec{r},\vec{k},t)\, \vec{v}_{n,\vec{k}}\, \mathcal{E}_n(\vec{k})$ ...

II | Propriétés globales

1° | Bandes pleines / vides

- bande vide $\rightarrow g_n = 0 \Rightarrow \vec{j} = \vec{j}_\mathcal{E} \dots = \vec{0}$

- bande pleine $\rightarrow g_n(\vec{r},\vec{k}) = 1 \quad \forall(\vec{r},\vec{k})$ pour un n donné

Rem: si $g_n(\vec{r},\vec{k}) = 1$ à $t=0$ alors elle l'est au cours du temps $\forall t$

$\rightsquigarrow$ quantique : | pas de nouveau e^- du fait du principe de Pauli
| aucun e^- peut partir de la bande car $n = c^{te}$ pour tous les e^-

⊛ Une bande pleine ($g_n \equiv 1$) ne contribue pas au courant $\rightarrow \underline{\vec{j}_n = \vec{0}}$

<u>Dem</u>: L'intégrale sur une cellule primitive du RR d'une f^n périodique en $\vec{k}$ sur le RR donne <u>0</u>

Soit $h(\vec{k})$ telle que $h(\vec{k}+\vec{K}) = h(\vec{k}) \Rightarrow \int_{ZB} \vec{\nabla} h\, d^3\vec{k} = \vec{0}$

En effet, si $h(\vec{k})$ est périodique $\rightarrow h(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}\in RD} e^{i\vec{R}.\vec{k}}\, h_{\vec{R}} \Rightarrow \vec{\nabla}_{\vec{k}} h = \sum_{\vec{R}} i\vec{R}\, h_{\vec{R}}\, e^{i\vec{R}.\vec{k}}$

$$\Rightarrow \int_{ZB} d^3\vec{k}\, \vec{\nabla}_{\vec{k}} h = \sum_{\vec{R}} i\vec{R}\, h_{\vec{R}} \underbrace{\int_{ZB} d^3\vec{k}\, e^{i\vec{k}.\vec{R}}}_{= v_{ZB}\,\delta(\vec{R})} = \sum_{\vec{R}} i\vec{R}\, \delta(\vec{R})\, h_{\vec{R}}\, v_{ZB} = \vec{0}$$

↳ ici si $g_n = 1 \rightarrow \vec{j}_n = \frac{(-e)}{4\pi^3} \int_{ZB} d^3\vec{k} \cdot 1 \cdot \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \underbrace{\mathcal{E}_n(\vec{k})} = \vec{0}$ comme $\int_{ZB} d^3\vec{k}\, \vec{\nabla}_{\vec{k}}$ d'une f^n périodique.

$E_n(\vec{k})$ est une fonction périodique sur le RR

↳ 1 bande pleine ne contribue pas ⇝ on verra que la conduction est assurée par les bandes partiellement pleines.

⊛ Même conséquence : $\vec{j}_\mathcal{E} = \vec{0}$ pour une bande pleine

$$\vec{j}_\mathcal{E} = \int \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3} \underbrace{\underbrace{\vec{v}_n}_{\frac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})} E_n(\vec{k})}_{\frac{1}{2}\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})^2} = \int d^3\vec{k}\, \vec{\nabla}_{\vec{k}} f^n \text{ périodique} = \vec{0}$$

② Bandes ~~partiellement~~ pleines et trous.

⊛ à $T=0$ → les états sont soit pleins, soit vides : $g_n = \begin{cases} 0 & \text{pour les états vides au dessus de Fermi} \\ 1 & \text{pour les états pleins.} \end{cases}$

$$\boxed{\vec{j}_n = (-e) \int_{\text{pleins}} \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3} \vec{v}_{n,\vec{k}}}$$

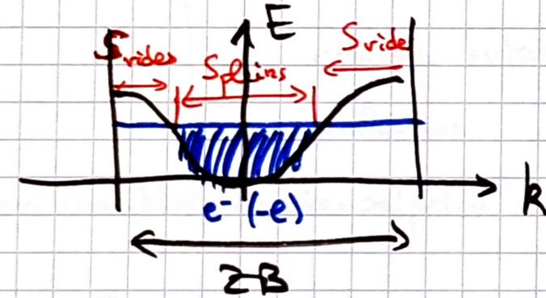
On sait que $\int_{ZB} \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3} \vec{v}_{n,\vec{k}} = \vec{0} \Rightarrow \int_{\text{pleins}} d^3\vec{k}\, \vec{v} + \int_{\text{vides}} d^3\vec{k}\, \vec{v} = \vec{0}$

$$\Rightarrow \boxed{\vec{j}_n = (+e) \int_{\text{vides}} \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3} \vec{v}_{n,\vec{k}}}$$

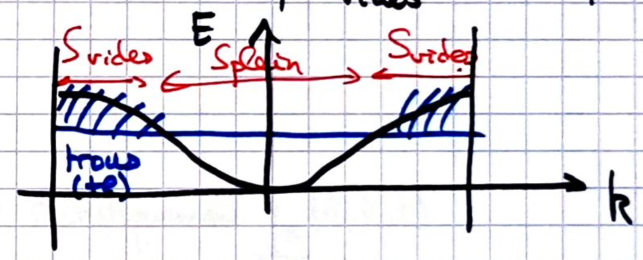
Le courant produit par un ensemble d'e^- où charge $(-e)$ $\left\{ \begin{array}{ll} S_{\text{pleins}} & \text{états occupés} \\ S_{\text{vides}} & \text{états vides} \end{array} \right\}$

est équivalent

au courant produit par une particule dite trou de charge $(+e)$ où $\left| \begin{array}{ll} S_{\text{plein}} & \text{sont vides (de trous)} \\ S_{\text{vides}} & \text{sont pleins (de trous)} \end{array} \right.$



$\equiv$



Rem : les trous sont des particules, équivalent à un manque d'e^- ds bande complètement pleine

Rem : pour une bande donnée → on parle soit que d'e^-
soit que de trous

on peut parler d'e^- pour un bande et de trous dans une autre bande.

- trous → particules fictives → charge $(+e)$

$$\left| \begin{array}{l} \vec{k}_{(h)} = -\vec{k}_{(e^-)} \\ E^{(h)}_{n,\vec{k}} = -E^{(e^-)}_{n,\vec{k}} \end{array} \right. \qquad \left| \begin{array}{l} m^*_{(h)} = -m^*_{(e^-)} \quad \text{masse effective} \\ \vec{v}_{(h)} = \vec{v}_{(e^-)} \end{array} \right.$$

Dem : 1 bande pleine $\vec{k}^{tot} = \vec{0} = \sum_{\text{états}} \vec{k}$

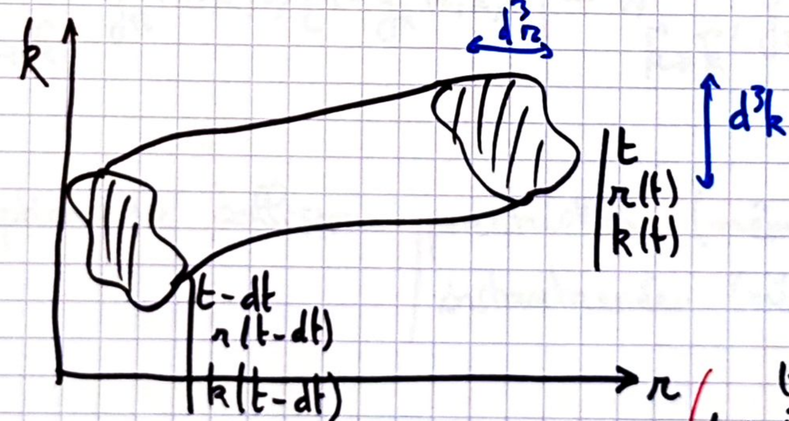
Si on retire 1 e^- sur l'état à $\vec{k}_e$ $\rightarrow \left(\vec{k}^{tot}\right)' = \sum_{\text{états occupés}} \vec{k} = \underbrace{\sum_{\text{états}} \vec{k}}_{=\vec{0}} - \vec{k}_e = -\vec{k}_e$

III Équation de Boltzmann

Courants e^-
- $\rightarrow$ interaction e^-/ion $\left(\mathcal{E}_n(\vec{k})\right)$
- $\rightarrow$ champ externes $\vec{E}^{ext}, \vec{B}^{ext}$
- $\rightarrow$ collisions...

↳ on considère la description semi-classique, décrite statistiquement $\underline{g_n}(\vec{r},\vec{k},t)$

• Évolution Lagrangienne



Les trajectoires s.c. sont déterministes,
les e^- à $\vec{r}(t)$ et $\vec{k}(t)$ à l'instant t
étaient en $\vec{r}(t-dt)$ et $\vec{k}(t-dt)$ en t-dt
↓
(i) leur nombre est constant (Lagrangien)
(ii) Th de Liouville, le volume de l'espace des phases est conservé
$d^3\vec{r}(t)\, d^3\vec{k}(t) = d^3\vec{r}(t-dt)\, d^3\vec{k}(t-dt)$

$$\boxed{g_n(\vec{r},\vec{k},t) = g_n\left(\vec{r} - \vec{v}_{n,\vec{k}}\,dt,\ \vec{k} - \frac{\vec{F}^{ext}}{\hbar}\,dt,\ t-dt\right)}$$

conservation du nbr (densité) de particules.

⊗ En plus des interactions avec les ions sur un réseau parfait
" des interactions avec $\vec{E}^{ext}$ et $\vec{B}^{ext}$ | on doit considérer les collisions des e^-

collisions → décrire les interactions | avec les impuretés dans le réseau
| avec les autres e^-
| avec les défauts
| avec des lacunes.

⇝ ajoute des effets stochastiques, non déterministes.

L'équation maîtresse décrirait des taux de transition $W_{\vec{k} \to \vec{k}'}$ entre ≠ états $\vec{k}$ à $\vec{r}$ fixés (collisions ponctuelles)

$$\frac{d\underset{\uparrow\,(\vec{r},\vec{k},t)}{g_n}^{coll}}{dt} = \int \frac{d\vec{k}'}{4\pi^3} \left\{ W_{\vec{k}' \to \vec{k}}\, g_n(\vec{r},\vec{k}',t)\left[1-g_n(\vec{r},\vec{k},t)\right] - W_{\vec{k} \to \vec{k}'}\, g_n(\vec{r},\vec{k},t)\left[1-g_n(\vec{r},\vec{k}',t)\right] \right\}$$

dans une description de collisions | ponctuelles (même $\vec{r}$)
| instantanées (même t)

↳ conservation de la matière :

$$g_n(\vec{r},\vec{k},t) = g_n\left(\vec{r}-\vec{v}_{n,\vec{k}}\,dt,\ \vec{k}-\frac{\vec{F}^{ext}}{\hbar}dt,\ t-dt\right) + dg_n^{coll}$$

$$= g_n(\vec{r},\vec{k},t) - \vec{v}_{n,\vec{k}}\,dt\cdot\vec{\nabla}_{\vec{r}}\,g_n - \frac{\vec{F}^{ext}}{\hbar}dt\,\vec{\nabla}_{\vec{k}}\,g_n - \frac{\partial g_n}{\partial t}dt + dg_n^{coll.}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial g_n}{\partial t} + \vec{v}_{n,\vec{k}}\,\vec{\nabla}_{\vec{r}}\,g_n + \frac{\vec{F}^{ext}}{\hbar}\,\vec{\nabla}_{\vec{k}}\,g_n = \frac{dg_n^{coll}}{dt}}$$ ⊛ équation de Boltzmann.

IV | Approximation du temps de relaxation

1° | Collision

$\frac{dg_n^{coll}}{dt}$ décrit les collisions, qui amènent le système vers l'équilibre

(i) $g_n = f^{FD}(\varepsilon_n(\vec{k}))$ à l'équilibre.

(ii) $g_n \longrightarrow f^{FD}$ quand on part d'une situation hors équilibre qu'on laisse relaxer.

↳ approximation du temps de relaxation

$$\left.\frac{dg_n^{coll}}{dt}\right|_{(\vec{r},\vec{k},t)} = -\frac{\left\{g_n^{(\vec{r},\vec{k},t)} - f^{FD}\left[\varepsilon_n(\vec{k}),\ T(\vec{r}),\ \mu(\vec{r})\right]\right\}}{\tau_\varepsilon}$$

→ temps de relaxation $\tau = \tau\left[\varepsilon_n(\vec{k}), \vec{k} \ldots\right]$

Une hypothèse implicite de cette approximation est l'équilibre thermo. local où on peut définir $\mu(\vec{r})$ inhomogène sur des variations spatiales grandes / micro.

(idem pour $T(\vec{r})$)

τ peut être $\sim 10^{-14}$ s

② Méthode des caractéristiques.

⊕ équation de Boltzmann : $\underbrace{\frac{\partial g_n}{\partial t} + \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}}\, g_n + \frac{d\vec{k}}{dt}\, \vec{\nabla}_{\vec{k}}\, g_n}_{\text{def}^{n} \;\equiv\; \frac{dg_n}{dt}} = - \frac{\left\{ g_n(\vec{r},\vec{k},t) - f^{FD}\left[\varepsilon_n(\vec{k}), T(\vec{r}), \mu(\vec{r})\right] \right\}}{\tau_\varepsilon}$

$\equiv \frac{dg_n}{dt}$ où $g_n(t) = g_n\left[\vec{r}(t), \vec{k}(t), t\right]$ → dérivée totale en suivant la dynamique s.c.

On définit $f^{FD}(t) = f^{FD}\left[\varepsilon_n(\vec{k}(t)), T(\vec{r}(t)), \mu(\vec{r}(t))\right]$

$$\boxed{\frac{dg_n}{dt}(t) = - \left[\frac{g_n(t) - f^{FD}(t)}{\tau_\varepsilon} \right]}$$

La solution de cette équation est $\boxed{g_n(t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{dt'}{\tau_\varepsilon}\, f^{FD}(t')\, e^{-(t-t')/\tau_\varepsilon}}$ quand on suppose $0 \leq g_n \leq 1$

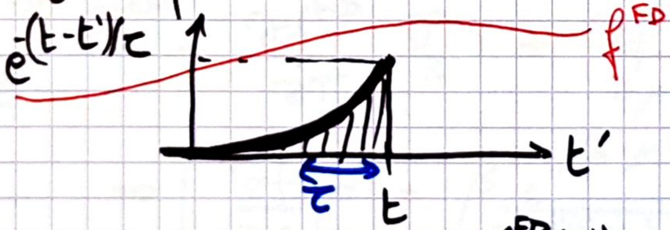
$\underline{\text{Dem}}$: $h(t) = g_n(t)\, e^{t/\tau} \Rightarrow \dfrac{dh}{dt} = \underbrace{\dfrac{dg_n}{dt}}_{-\frac{[g_n(t)-f^{FD}(t)]}{\tau}} e^{t/\tau} + \dfrac{g_n}{\tau} e^{t/\tau} = \dfrac{f^{FD}(t)}{\tau}$

$$\Rightarrow \underbrace{h(t)}_{g_n(t)e^{t/\tau}} = \underbrace{\lim_{t\to-\infty} [\underbrace{g_n(t)}_{\in[0,1]} e^{t/\tau}]}_{=0} + \int_{-\infty}^{t} dt' \frac{f^{FD}(t')}{\tau} e^{t'/\tau} = \int_{-\infty}^{t} dt' \frac{f^{FD}(t')}{\tau} e^{t'/\tau}$$

$$\Rightarrow \boxed{g_n(t) = \int_{-\infty}^{t} dt' \frac{f^{FD}(t')}{\tau} e^{-(t-t')/\tau}}$$

3° Solution au 1er ordre

⊗ Quand est petit % temps de l'évolution semi-classique $t_{s.c.}$ $[\tau \ll t_{s.c.}]$



↳ en 1ère approx. on peut dire que $f^{FD}(t')$ est $\approx c^{te}$ $= f^{FD}(t)$ dans $g_n(t) \rightsquigarrow g_n(t) = f^{FD}(t) \underbrace{\int_{-\infty}^{t} \frac{dt'}{\tau} e^{-(t-t')/\tau}}_{=1}$

$$\Rightarrow \underline{g_n(t) \approx f^{FD}(t)}$$

solution à l'équilibre.
Bien retrouvée $\tau \to 0$

⊛ On considère T et μ constants % t

$$g_n(t) = \int_{-\infty}^{t} dt' \underbrace{\frac{e^{-(t-t')/\tau}}{\tau}}_{\int} \underbrace{f^{FD}(t')}_{\partial} \underset{IPP}{=} \underbrace{\left[f^{FD}(t')\, e^{-(t-t')/\tau} \right]_{-\infty}^{t}}_{f^{FD}(t)} - \int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-(t-t')/\tau} \frac{df^{FD}}{dt'}$$

$$\frac{df^{FD}}{dt}(t) = \frac{d}{dt}\left\{ f\left[\varepsilon_n(\vec{k}(t)), T(\vec{r}(t)), \mu(\vec{r}(t)) \right] \right\} = \frac{\partial f^{FD}}{\partial \varepsilon} \underbrace{\frac{d\varepsilon_n(\vec{k}(t))}{dt}}_{\underbrace{\frac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_{\vec{k}}\varepsilon_n}_{\vec{v}} \; \hbar\frac{d\vec{k}}{dt}} + \frac{\partial f^{FD}}{\partial T} \cdot \underbrace{\frac{dT(\vec{r}(t))}{dt}}_{\vec{\nabla}_{\vec{r}} T \cdot \underbrace{\frac{d\vec{r}}{dt}}_{\vec{v}}} + \frac{\partial f^{FD}}{\partial \mu} \underbrace{\frac{d\mu(\vec{r}(t))}{dt}}_{\vec{\nabla}_{\vec{r}}\mu \cdot \underbrace{\frac{d\vec{r}}{dt}}_{\vec{v}}}$$

$$= \vec{v}_{n,\vec{k}} \cdot \left\{ \frac{\partial f^{FD}}{\partial \varepsilon} \vec{F}^{ext} + \frac{\partial f^{FD}}{\partial T} \vec{\nabla}_{\vec{r}} T + \frac{\partial f^{FD}}{\partial \mu} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \mu \right\}$$

$$f^{FD}(\varepsilon, T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \Rightarrow$$

$$\left.\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)_{T,\mu} = -\beta \frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{[e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1]^2}$$

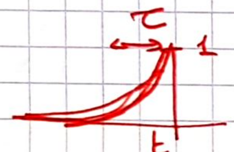
$$\frac{\partial f}{\partial \mu} = +\beta \frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{[\dots]^2} = -\frac{\partial f^{FD}}{\partial \varepsilon}$$

$$\frac{\partial f^{FD}}{\partial T} = \frac{\partial f^{FD}}{\partial \beta}\frac{d\beta}{dT} = -\frac{(\varepsilon-\mu)\, e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{[\dots]^2}\left(-\frac{1}{k_B T^2}\right) = -\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}\frac{\partial f^{FD}}{\partial \varepsilon}$$

$$\Rightarrow \frac{df^{FD}}{dt} = \vec{v}_{n,\vec{k}}\ \frac{\partial f^{FD}}{\partial \varepsilon} \cdot \left\{ \vec{F}^{ext} - \frac{(\varepsilon-\mu)}{T} \vec{\nabla}_{\vec{r}} T - \vec{\nabla}_{\vec{r}} \mu \right\}.$$

Pour le e^- soumis à $\vec{E}^{ext}$ et $\vec{B}^{ext}$ où $\vec{F}^{ext} = -e\vec{E}^{ext} - e\,\vec{v}_{n,\vec{k}} \wedge \vec{B}^{ext}$

$$\Rightarrow g_n(\vec{r},\vec{k},t) = f^{FD}[\varepsilon_n(\vec{k}), T(\vec{r}), \mu(\vec{r})] + \int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-(t-t')/\tau}\, \frac{\partial f^{FD}}{\partial \varepsilon}\Big)\, \vec{v}_{n,\vec{k}} \cdot \left\{ e\vec{E}^{ext} + \frac{(\varepsilon-\mu)}{T} \vec{\nabla}_{\vec{r}} T + \vec{\nabla}_{\vec{r}} \mu \right\}$$



piquée autour de t sur quelques temps τ

considéré en $\varepsilon_n(\vec{k}(t')), T(\vec{r}(t')), \mu(\vec{r}(t'))$

considérées en $\vec{r}(t')$

f^{ss} à évolution semi-classique.

Dans la limite où $\tau \ll t_{s.c.}$ (collisions rapides), on obtient

$$\boxed{g_n(\vec{r},\vec{k},t) = f^{FD}[\varepsilon_n(\vec{k}), T(\vec{r}), \mu(\vec{r})] + \underbrace{\tau\, \vec{v}_{n,\vec{k}} \cdot \left\{ e\vec{E}^{ext} + \vec{\nabla}_{\vec{r}}\mu + \vec{\nabla}_{\vec{r}} T \left[\frac{\varepsilon_n(\vec{k})-\mu}{T}\right] \right\} \cdot \frac{\partial f^{FD}}{\partial \varepsilon}\Big|_{(\varepsilon_n(\vec{k}),\, T(\vec{r}(t)),\, \mu(\vec{r}(t)))}}_{\text{décrit les effets hors-équilibre}} + \dots}$$

décrit les effets hors-équilibre liés tant
$\vec{E}^{ext}$
$\vec{\nabla}_{\vec{r}}\mu$
$\vec{\nabla}_{\vec{r}} T$