

Chapitre 1

La théorie de Drude des métaux

Les métaux possèdent un certain nombre de propriétés que l'on ne retrouve pas dans les autres solides :

- ils sont d'excellents conducteurs de l'électricité et de la chaleur
- ils peuvent être déformés sans se rompre
- ils possèdent des surfaces réfléchissantes

Environ $2/3$ des éléments sont métalliques, bien que la plupart des solides que l'on rencontre (ils sont formés de plusieurs éléments) soient non métalliques. L'étude des métaux est cependant un bon point de départ pour comprendre aussi les propriétés d'autres solides. Par exemple pour quelle raison le Cu est un bon conducteur et le NaCl ne l'est pas.

Dans ce chapitre nous étudierons la théorie de Drude des métaux. Elle est importante pour diverses raisons :

- elle introduit une manière de penser (libre parcours moyen, temps de relaxation, collisions) très utile dans la physique du solide.
- motivation historique : ce fut la première théorie (1900) qui a permis d'expliquer avec succès plusieurs propriétés des métaux
- ses défauts mettent bien en évidence les limites d'une théorie classique.

1.1 Les hypothèses de la théorie de Drude

La théorie de Drude prend pour point de départ la théorie cinétique des gaz, cependant dans un gaz simple il n'y a qu'un seul type de particules.

Dans un métal il faut introduire deux types de particules : les électrons qui sont chargés négativement et des particules plus lourdes, de charge positive, qui compensent la charge des électrons.

1.1.1 Modèle d'un métal et densité du "gaz électronique"

Pour préciser prenons l'exemple d'un métal alcalin, par exemple le Na. Dans le Na atomique les électrons $1s, 2s$ et $2p$ (dits **électrons de coeur**) sont très fortement liés au noyau, par contre l'électron $3s$ (dit de **valence**) est plus faiblement lié. Dans le Na métallique, l'électron $3s$ devient un électron de conduction, tandis que les électrons de coeur restent liés au noyau et forment un ion Na^+ . La distribution spatiale des électrons de coeur dans le métal et dans un ion Na^+ isolé est essentiellement la même. On peut donc se représenter le Na métallique comme étant formé d'un ensemble d'ions Na^+ se déplaçant peu autour d'une position d'équilibre et d'électrons de conduction libres, de se déplacer dans le volume du métal.

Dans le cas des métaux alcalins (groupe I A du tableau périodique) il y a un électron de conduction par atome. Il en est de même pour les éléments de la colonne I B (Cu, Ag, Au) si l'on admet que les électrons d restent liés à l'atome. Pour les éléments du groupe II A, qui possèdent deux électrons de valence dans l'atome, chaque atome fournit deux électrons de conduction, etc. Le nombre d'électrons par cm^3 , noté n , est donné par

$$n = N_A \cdot \frac{Z \cdot \rho}{M} \quad (1.1)$$

où $N_A \cong 6.022 \cdot 10^{23}$ est le nombre d'atomes par mole, M la masse molaire, ρ la densité et Z le nombre d'électrons de conduction par atome. Les valeurs de Z et n pour plusieurs métaux sont données dans la table 1.1. Cette table contient aussi les valeurs de r_s c'est le rayon d'une sphère contenant un électron de conduction,

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{n} \quad \implies \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \quad (1.2)$$

Element	Z	n ($10^{22}/\text{cm}^3$)	r_s (Å)	r_s/a_0
Li (78 K)	1	4.70	1.72	3.25
Na (5 K)	1	2.65	2.08	3.93
K (5 K)	1	1.40	2.57	4.86
Rb (5 K)	1	1.15	2.75	5.20
Cs (5 K)	1	0.91	2.98	5.62
Cu	1	8.47	1.41	2.67
Ag	1	5.86	1.60	3.02
Au	1	5.90	1.59	3.01
Be	2	24.7	0.99	1.87
Mg	2	8.61	1.41	2.66
Ca	2	4.61	1.73	3.27
Sr	2	3.55	1.89	3.57
Ba	2	3.15	1.96	3.71
Nb	1	5.56	1.63	3.07
Fe	2	17.0	1.12	2.12
Mn (α)	2	16.5	1.13	2.14
Zn	2	13.2	1.22	2.30
Cd	2	9.27	1.37	2.59
Hg (78 K)	2	8.65	1.40	2.65
Al	3	18.1	1.10	2.07
Ga	3	15.4	1.16	2.19
In	3	11.5	1.27	2.41
Tl	3	10.5	1.31	2.48
Sn	4	14.8	1.17	2.22
Pb	4	13.2	1.22	2.30
Bi	5	14.1	1.19	2.25
Sb	5	16.5	1.13	2.14

At room temperature (about 300 K) and atmospheric pressure, unless otherwise noted. The radius r_s of the free electron sphere is defined in Eq. (1.2). We have arbitrarily selected one value of Z for those elements that display more than one chemical valence. The Drude model gives no theoretical basis for the choice. Values of n are based on data from R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Interscience, New York, 1963.

TABLE 1.1 – Densité des électrons libres de plusieurs métaux (Ashcroft & Mermin)

Les valeurs de r_s/a_0 ($a_0 = \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi m_e e^2} = 0.529177 \text{ \AA}$, rayon de Bohr) sont comprises entre 2 et 6. Pour un gaz idéal de molécules à température et pression ambiantes r_s est environ dix fois plus grand. La densité du gaz électronique est ainsi environ 1'000 fois plus grande que celle d'un gaz.

1.1.2 Les hypothèses de la théorie

Dans la théorie de Drude on fait l'hypothèse que :

- les porteurs de charge sont les électrons qui constituent un gaz auquel on peut appliquer la **théorie cinétique**
- les porteurs de charge positive, beaucoup plus lourds, peuvent être considérés comme **immobiles**.

On sait maintenant que seuls les électrons de valence des atomes participent à la conduction et que les charges positives correspondent aux ions (noyau + électrons de coeur).

On peut préciser les hypothèses de base de la théorie cinétique de Drude, en notant que :

- Entre les collisions l'interaction d'un électron avec les autres électrons et avec les ions est nulle. Ainsi, en l'absence de champ extérieur, les électrons ont un mouvement rectiligne uniforme et isotrope. En présence d'un champ extérieur, le mouvement des électrons entre les collisions est déterminé par les équations de Newton.

Il faut remarquer que le fait de négliger les interactions électron-électron entre les collisions (approximation des **électrons indépendants**) est bonne dans de nombreux cas. Par contre, le fait de négliger l'interaction électron-ion (**approximation des électrons libres**) devra être abandonnée si l'on veut expliquer les comportements différents d'un métal et d'un semiconducteur par exemple.

- Les collisions sont des événements **instantanés**, qui modifient brusquement la vitesse des électrons. Cela revient à dire que l'on néglige totalement les forces à longue portée et ne tient compte que des forces à courte portée.

Drude attribuait les collisions à la rencontre des électrons avec les porteurs de charge positive. Nous verrons que cette image naïve est fausse, cependant les résultats ne dépendent pas de la connaissance détaillée du mécanisme de collision, si l'on admet les deux hypothèses supplémentaires suivantes :

- La probabilité qu'un électron subisse une collision durant l'intervalle de temps compris entre t_0 et $t_0 + dt$ est égale à dt/τ . Elle est indépendante

de t_0 , de la position et de la vitesse de l'électron. On peut montrer que le temps moyen entre les collisions successives d'un électron est égal à τ . On note τ **temps de collision**, **temps de vol moyen** ou parfois **temps de relaxation**

- le gaz électronique atteint son équilibre thermique par les collisions instantanées avec les ions. On admet que, après chaque collision, la vitesse d'un électron est d'orientation quelconque (distribution isotrope des vitesses juste après la collision) et que sa vitesse est reliée à la température locale (de la région de l'espace où la collision a eu lieu).

1.2 Conductibilité électrique d.c. d'un métal

1.2.1 La conductibilité

Sous forme locale la loi d'Ohm s'écrit

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad \text{ou} \quad \mathbf{E} = \rho \mathbf{j} \quad (1.3)$$

où $\mathbf{j}$ est la densité de courant, σ la conductibilité électrique et ρ la résistivité électrique. Nous avons vu que $\mathbf{j}$ est relié au mouvement des électrons par

$$\mathbf{j} = -ne\langle \mathbf{v} \rangle \quad (1.4)$$

où $\langle \mathbf{v} \rangle$ est la vitesse moyenne des électrons, prise sur tous les électrons dans un voisinage du point de l'espace considéré.

Lorsque le champ électrique $\mathbf{E}$ est nul, la distribution des vitesses électroniques est isotrope, ainsi $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$. En présence de $\mathbf{E}$ la vitesse moyenne est non nulle, en effet les électrons sont accélérés dans une direction opposée au champ $\mathbf{E}$ par la force

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E}.$$

Pour estimer σ , considérons un électron au temps t_0 et notons t le temps écoulé depuis sa dernière collision. Sa vitesse en t_0 est donnée par

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 - \frac{eEt}{m}$$

où $\mathbf{v}_0$ est la vitesse de l'électron juste après la collision. On en déduit

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \langle \mathbf{v}_0 \rangle - \frac{e\mathbf{E}\langle t \rangle}{m}$$

où $\langle t \rangle$ représente le temps moyen entre les collisions successives d'un même électron.

Les hypothèses faites au § 1.1.2 impliquent que $\langle \mathbf{v}_0 \rangle = \mathbf{0}$ et $\langle t \rangle = \tau$. On en déduit $\mathbf{j}$ et par identification

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.5)$$

qui établit la relation entre le temps de vol et la conductibilité.

La relation (1.5) permet de déterminer le temps de vol τ , connaissant la résistivité expérimentale $\rho = 1/\sigma$.

$$\tau = \frac{m}{\rho ne^2}$$

La résistivité est donnée dans la table 1.2 pour plusieurs métaux à différentes températures.

On constate qu'à température ambiante les résistivités sont comprises entre 10^{-6} et $10^{-4} \Omega\text{cm}$. Leur dépendance en fonction de la température est approximativement linéaire à température ambiante, elle décroît beaucoup plus rapidement lorsque la température diminue.

On peut en déduire le **temps de relaxation** τ par la relation (1.5), qui peut s'écrire

$$\tau = \left(\frac{0.22}{\rho} \right) \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^3 \times 10^{-14} \text{s} \quad (1.6)$$

où ρ est donné en $10^{-6} \Omega\text{cm}$. En remplaçant on obtient des valeurs de τ qui sont typiquement comprises entre 10^{-15} et 10^{-14} s à température ambiante (voir A–M, table 1.3).

Element	77 K	273 K	373 K	$\frac{(\rho/T)_{373\text{ K}}}{(\rho/T)_{273\text{ K}}}$
Li	1.04	8.55	12.4	1.06
Na	0.8	4.2	Melted	
K	1.38	6.1	Melted	
Rb	2.2	11.0	Melted	
cs	4.5	18.8	Melted	
Cu	0.2	1.56	2.24	1.05
Ag	0.3	1.51	2.13	1.03
Au	0.5	2.04	2.84	1.02
Be		2.8	5.3	1.39
Mg	0.62	3.9	5.6	1.05
Ca		3.43	5.0	1.07
Sr	7	23		
Ba	17	60		
Nb	3.0	15.2	19.2	0.92
Fe	0.66	8.9	14.7	1.21
Zn	1.1	5.5	7.8	1.04
Cd	1.6	6.8		
Hg	5.8	Melted	Melted	
Al	0.3	2.45	3.55	1.06
Ga	2.75	13.6	Melted	
In	1.8	8.0	12.1	1.11
Tl	3.7	15	22.8	1.11
Sn	2.1	10.6	15.8	1.09
Pb	4.7	19.0	27.0	1.04
Bi	35	107	156	1.07
Sb	8	39	59	1.11

Resistivities in microhm centimeters are given at 77 K (the boiling point of liquid nitrogen at atmospheric pressure), 273 K, and 373 K. The last column gives the ratio of ρ/T at 373 K and 273 K to display the approximate linear temperature dependence of the resistivity near room temperature. Source : G.W.C. Kaye and T.H. Laby, Table of Physical and Chemical Constants, Longmans Green, London, 1966.

TABLE 1.2 – Résistivité électrique de plusieurs métaux (Ashcroft & Mermin).

Le libre parcours moyen des électrons est alors donné par

$$\ell = v_0 \tau \quad (1.7)$$

A l'époque de Drude, il était naturel d'estimer la vitesse v_0 en utilisant l'équipartition de l'énergie, soit

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (1.8)$$

ce qui donne des vitesses de l'ordre de grandeurs de 10^7 cm/s à température ambiante. Cependant cette estimation classique est fausse, il faut tenir compte de la nature quantique des électrons et du principe d'exclusion de Pauli (voir Chap. 2). On trouve alors que $v_0 \approx 10^8$ cm/s et qu'elle ne dépend pas de la température. Pour le cuivre, on obtient par exemple avec $v_0 = 1.57 \cdot 10^8$ cm/s.

$T = 373 \text{ K}$	$\tau = 1.9 \cdot 10^{-14} \text{ s}$	$\ell = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 300 \text{ \AA}$
$T = 77 \text{ K}$	$\tau = 21 \cdot 10^{-14} \text{ s}$	$\ell = 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 3300 \text{ \AA}$

A plus basse température, pour des monocristaux de Cu très purs, on peut obtenir des libres parcours moyens de l'ordre du cm.

Les valeurs de ℓ indiquent que l'image de Drude dans laquelle les électrons entrent en collision avec les ions du réseau est fausse. En réalité dans un cristal parfait, sans aucune impureté, dans lequel la position de chaque ion se déduit par translation d'une cellule unité, la résistivité serait nulle et le libre parcours moyen infini. Ce sont les vibrations thermiques du réseau (interaction électron-phonon) et la présence d'impuretés qui sont responsables de la résistivité des métaux (voir la figure 1.1 et Kittel, chap. VI).

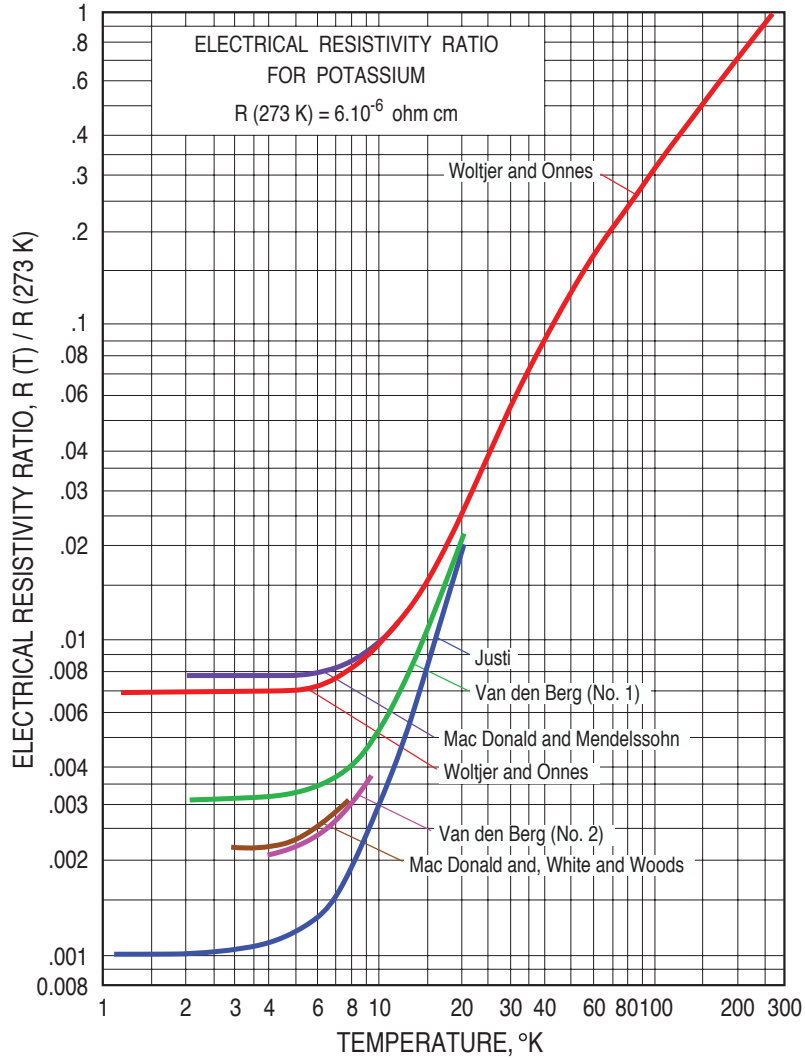


FIGURE 1.1 – Résistivité électrique ρ du K en fonction de T pour les échantillons de différentes puretés

Bien que la description des collisions et le calcul de τ soient difficiles, il est possible d'obtenir dans le cadre du modèle de Drude des prédictions qui sont indépendantes de la valeur de τ , et qui peuvent être comparées avec succès avec l'expérience. C'est le cas du calcul de la conductibilité électrique en présence d'un champ magnétique statique homogène et en présence d'un champ électrique uniforme dépendant du temps.

1.2.2 Equation du mouvement du gaz électronique

Les deux résultats mentionnés ci-dessus peuvent être déduits de l'équation du mouvement de la quantité de mouvement moyenne par électron, que nous notons $\langle \mathbf{p}(t) \rangle$. Pour cela calculons la valeur moyenne de $\mathbf{p}(t + dt)$ pour un gaz d'électrons qui évolue sous l'influence d'une force par électron $\mathbf{F}(t)$, correspondant à une force de type magnétique ou électrique. La variation de la quantité de mouvement moyenne entre le temps t et $t + dt$ est la somme de deux termes, elle s'écrit,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}(t + dt) \rangle = & \left(1 - \frac{dt}{\tau} \right) [\langle \mathbf{p}(t) \rangle + \mathbf{F}(t) dt + O(dt^2)] \\ & + \frac{dt}{\tau} [\langle \mathbf{p}_0 \rangle + \mathbf{F}(t) dt + O(dt^2)] \end{aligned} \quad (1.9)$$

Le 1^{er} terme correspond aux électrons qui n'ont pas subi de collision entre les temps t et $t + dt$. $(1 - \frac{dt}{\tau})$ représente la fraction des électrons sans collision, $\mathbf{F}(t)dt$ est l'accroissement d'impulsion sous l'effet de la force $\mathbf{F}(t)$. Le 2^{ème} terme correspond à la fraction dt/τ des électrons qui ont subi une collision. Selon les hypothèses faites au § 1.1.2, la valeur moyenne $\langle \mathbf{p}_0 \rangle$ de la quantité de mouvement juste après la collision est nulle, le seul terme qui subsiste est proportionnel à dt^2 , ce qui permet de le négliger par rapport aux termes en dt . Il reste donc, en développant (1.9),

$$\langle \mathbf{p}(t + dt) \rangle - \langle \mathbf{p}(t) \rangle = dt \left[-\frac{\langle \mathbf{p}(t) \rangle}{\tau} + \mathbf{F}(t) \right]$$

soit,

$$\frac{d\langle \mathbf{p}(t) \rangle}{dt} = -\frac{\langle \mathbf{p}(t) \rangle}{\tau} + \mathbf{F}(t) \quad (1.10)$$

qui est l'équation de mouvement cherchée.

Ainsi l'effet des collisions est d'introduire un terme de frottement dans l'équation de mouvement. Notons que (1.10) permet de retrouver immédiatement la relation (1.5), en effet en régime stationnaire, avec $\mathbf{F}(t) = -e\mathbf{E}$ il vient

$$\langle \mathbf{p} \rangle = -\tau e \mathbf{E},$$

soit

$$\mathbf{j} = -ne\langle \mathbf{v} \rangle = -ne \frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{m} = \frac{ne^2\tau}{m} \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E}$$

1.3 L'effet Hall et la magnétorésistance

L'expérience de Hall (1879) est décrite dans la Fig. 1.2. Un champ électrique E_x est appliqué à une plaquette conductrice, ce qui crée une densité de courant j_x . D'autre part un champ d'induction magnétique homogène $\mathbf{B}$, orienté selon la direction z , est aussi appliqué à la plaquette.

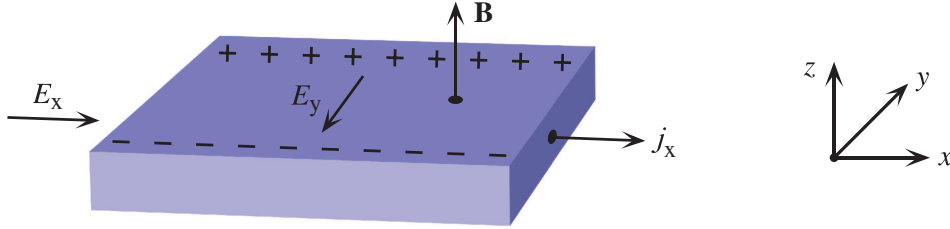


FIGURE 1.2 – Expérience de Hall

La force de Lorentz $-e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ dévie les électrons dans la direction opposée à l'axe y positif, les électrons s'accumulent dans un premier temps sur la surface latérale de la plaquette, ce qui crée un champ électrique E_y qui s'oppose à leur mouvement selon y . A l'équilibre le champ transverse E_y crée une force qui compense exactement l'effet du champ $\mathbf{B}$, de telle sorte que seule la composante j_x du courant est non nulle.

On définit deux grandeurs. L'une est la **magnétorésistance** (transverse¹) $\rho_t(B)$ définie par

$$\rho_t(B) = \frac{E_x}{j_x} \quad (1.11)$$

En l'absence de champ magnétique $\rho_t = 1/\sigma_0$ où σ_0 est la conductivité statique donnée par (1.5). Les mesures préliminaires de Hall indiquèrent que ρ_t ne dépend pas de l'intensité de B , des mesures plus précises montrent cependant que ρ_t dépend de B , bien que le modèle de Drude affirme que $\rho_t = 1/\sigma_0$ quel que soit B (voir plus loin).

1. transverse car le champ $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ est transverse au courant $\mathbf{j} = (j_x, 0, 0)$; il y a une magnétorésistance longitudinale où $\mathbf{j} \parallel \mathbf{B}$.

L'autre grandeur intéressante est une mesure de l'amplitude du champ E_y transverse au courant j_x , on définit le **coefficient de Hall** par

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B_z} \quad (1.12)$$

On s'attend en effet à ce que E_y soit proportionnel à la densité de courant et à B_z lorsqu'on est à l'équilibre. Il est intéressant de remarquer que le signe de R_H dépend de l'identité des porteurs de charge. Pour des porteurs de charge négative on a la situation décrite dans la Fig. 1.2, E_y est négatif et R_H est aussi négatif. Pour des porteurs de charge positive la force de Lorentz ne change pas de direction (q et v_x changent de signe), le champ transverse E_y est ainsi de direction opposée à celui qu'il aurait pour des charges négatives, R_H est donc positif. Ainsi la mesure de R_H permet de déterminer le signe de la charge portée par les porteurs de charge. Il est remarquable de constater expérimentalement que dans certains cas R_H est positif, ce qui suggère que les porteurs de charge sont de signe positif. Seule une théorie quantique du solide permet d'expliquer cette anomalie, tout en restant fidèle au principe que les porteurs de charges mobiles sont les électrons.

Pour calculer le coefficient de Hall et la magnétorésistance il faut déterminer les densités de courant j_x et j_y en présence de $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. Pour cela utilisons l'équation (1.10) qui s'écrit dans ce cas

$$\frac{d\langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = -e \left[\mathbf{E} + \frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{m} \times \mathbf{B} \right] - \frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{\tau} \quad (1.13)$$

Dans l'état stationnaire, (1.13) devient,

$$\begin{cases} 0 = -eE_x - \omega_c \langle p_y \rangle - \frac{\langle p_x \rangle}{\tau} \\ 0 = -eE_y + \omega_c \langle p_x \rangle - \frac{\langle p_y \rangle}{\tau} \end{cases} \quad (1.14)$$

où nous avons introduit la “**fréquence**” **cyclotronique**

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad (1.15)$$

En multipliant par $ne\tau/m$ et en introduisant la densité de courant par la relation (1.4), on obtient

$$\begin{cases} \sigma_0 E_x = \omega_c \tau j_y + j_x \\ \sigma_0 E_y = -\omega_c \tau j_x + j_y \end{cases} \quad (1.16)$$

où σ_0 est la conductivité statique sans champ magnétique.

En posant $j_y = 0$, soit en imposant qu'il n'y a pas de courant transverse, on en tire

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (1.17)$$

$$\rho_t = 1/\sigma_0 \quad (1.18)$$

Le résultat (1.17) est remarquable, car il indique que le coefficient de Hall ne dépend que de la densité électronique n , il permet donc en principe de déterminer le nombre d'électrons de conduction par atome. Cependant, contrairement aux prédictions de ce modèle, R_H dépend du champ magnétique, de la température et de la pureté des échantillons. Seule une théorie plus élaborée permet de comprendre ce comportement, elle prédit qu'à basse température, pour des champs magnétiques élevés, pour des échantillons de bonne qualité, on retrouve le résultat (1.17). L'accord est en particulier bon pour les métaux n'ayant qu'un électron de valence (voir A–M, Table 1.4).

La valeur de ρ_t donnée par (1.18) est indépendante de B , comme mentionné plus haut.

La "fréquence" cyclotronique ω_c définie en (1.15) est la fréquence angulaire de révolution d'un électron libre en présence d'un champ magnétique $\mathbf{B}$. Son équation de mouvement classique s'écrit en effet,

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

Elle correspond à un mouvement circulaire, dans le plan perpendiculaire à $\mathbf{B}$, de fréquence angulaire $\omega = \omega_c$. La fréquence f_c correspondante est donnée par

$$f_c = \frac{eB}{2\pi m}; \quad \frac{f_c}{B} = 2.80 \cdot 10^{10} \text{ 1/sT} \quad (1.19)$$

La grandeur sans dimension $\omega_c \tau$ mesure l'angle de révolution que parcourt un électron entre deux collisions. L'effet du champ magnétique sur le mouvement des électrons est d'autant plus important que $\omega_c \tau$ est grand.

1.4 Propagation d'ondes E.M. dans un métal

Avant de considérer, dans le cadre du modèle de Drude, la propagation d'ondes E.M. dans un métal, nous calculons la réponse d'un métal à un champ électrique dépendant du temps et ne dépendant pas de $\mathbf{x}$.

1.4.1 Conductibilité électrique dépendante du temps

De façon générale un champ électrique périodique $\mathbf{E}(t)$, que nous supposons homogène, peut être décomposé en série de Fourier. Nous ne considérons ici que une composante de fréquence ω , en posant

$$\mathbf{E}(t) = \text{Re} \left[\tilde{\mathbf{E}}(\omega) \exp(-i\omega t) \right] = \mathbf{E}(\omega) \cos(\alpha - \omega t) \quad (1.20)$$

où $\tilde{\mathbf{E}}(\omega) = \mathbf{E}(\omega) \exp(i\alpha)$. Dans ce cas l'équation de mouvement (1.10) s'écrit,

$$\frac{d\langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = -\frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{\tau} - e\mathbf{E} \quad (1.21)$$

Nous cherchons une solution stationnaire de la forme

$$\langle \mathbf{p}(t) \rangle = \text{Re} [\langle \tilde{\mathbf{p}}(\omega) \rangle \exp(-i\omega t)]$$

En remplaçant dans (1.21),

$$-i\omega \langle \tilde{\mathbf{p}}(\omega) \rangle = -\frac{\langle \tilde{\mathbf{p}}(\omega) \rangle}{\tau} - e\tilde{\mathbf{E}}(\omega)$$

soit

$$\langle \tilde{\mathbf{p}}(\omega) \rangle = \frac{-e\tilde{\mathbf{E}}(\omega)}{\frac{1}{\tau} - i\omega} \quad (1.22)$$

En tenant compte de $\tilde{\mathbf{j}} = -ne\langle \tilde{\mathbf{p}} \rangle/m$ avec

$$\mathbf{j}(t) = \text{Re} [\tilde{\mathbf{j}}(\omega) \exp(-i\omega t)]$$

on en déduit

$$\tilde{\mathbf{j}}(\omega) = \frac{ne^2}{m} \left(\frac{1}{\tau} - i\omega \right)^{-1} \tilde{\mathbf{E}}(\omega)$$

La conductivité $\tilde{\sigma}(\omega)$ est définie par

$$\tilde{\mathbf{j}}(\omega) = \tilde{\sigma}(\omega) \tilde{\mathbf{E}}(\omega) \quad (1.23)$$

d'où l'on en déduit par identification

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) \quad (1.24)$$

où σ_0 est la conductivité *d.c.* donnée en (1.5) et,

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \sigma_2(\omega) = \omega\tau \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}$$

L'existence d'une conductivité complexe à fréquence non-nulle exprime le fait que la densité de courant et le champ électrique ne sont plus en phase, en effet

$$\mathbf{j}(t) = \text{Re} \left[\tilde{\mathbf{j}}(\omega) \exp(-i\omega t) \right] = \text{Re} \left[\tilde{\sigma}(\omega) \tilde{\mathbf{E}}(\omega) \exp(-i\omega t) \right]$$

s'écrit

$$\mathbf{j}(t) = [\sigma_1 \cos(\alpha - \omega t) - \sigma_2 \sin(\alpha - \omega t)] \mathbf{E}(\omega)$$

où le 1^{er} terme est en phase avec $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega) \cos(\alpha - \omega t)$.

Il est utile de remarquer que la composante σ_2 ne contribue pas à la dissipation d'énergie. Le terme Joule s'écrit en effet,

$$\mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{j}(t) = E^2(\omega) [\sigma_1 \cos^2(\alpha - \omega t) + \sigma_2 \cos(\alpha - \omega t) \sin(\alpha - \omega t)]$$

dont la moyenne temporelle est donnée par

$$\frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{j}(t) dt = \frac{1}{2} E^2(\omega) \sigma_1$$

Pour appliquer le résultat (1.24) à la propagation d'une onde E.M. dans un métal, il faut faire deux remarques.

- dans une onde E.M. $\mathbf{E}$ est accompagné d'un champ $\mathbf{B}$, il faudrait donc ajouter dans (1.21) au terme $-e\mathbf{E}$ un terme $-e\langle \mathbf{v} \rangle \times \mathbf{B}$. En tenant compte de $E/B = c$ dans une onde E.M., le rapport de ces 2 termes est $\langle \mathbf{v} \rangle / c$ où $\langle \mathbf{v} \rangle$ est très faible. On peut donc négliger l'effet de $\mathbf{B}$.

- pour calculer la réponse du métal au champ électrique, nous avons fait l'hypothèse que $\mathbf{E}$ est un champ homogène, qui ne dépend pas de $\mathbf{x}$. Cependant la densité de courant au point $\mathbf{x}$ est déterminée par l'effet du champ électrique sur les électrons entre le point $\mathbf{x}$ et leur dernière collision, distante en moyenne du libre parcours moyen ℓ donné par (1.7). On peut en conclure que, si la longueur d'onde λ de l'onde E.M. est supérieure à ℓ , on peut faire l'hypothèse que le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$ est homogène autour du point $\mathbf{x}$ et utiliser l'équation de mouvement (1.21). On a donc si $\lambda > \ell$,

$$\tilde{\mathbf{j}}(\mathbf{x}, \omega) = \tilde{\sigma}(\omega) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{x}, \omega) \quad (1.25)$$

avec

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) &= \text{Re} \left[\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{x}, \omega) \exp(-i\omega t) \right] \\ \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) &= \text{Re} \left[\tilde{\mathbf{j}}(\mathbf{x}, \omega) \exp(-i\omega t) \right] \end{aligned} \quad (1.26)$$

où $\tilde{\sigma}(\omega)$ est donné par (1.24). La condition $\lambda > \ell$ est satisfaite à température ambiante pour la lumière visible, dont la longueur d'onde est de l'ordre de $5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$.

1.4.2 La constante diélectrique généralisée $\varepsilon(\omega)$

La constante diélectrique généralisée $\varepsilon(\omega)$ sera introduite à partir de l'équation de propagation d'une onde E.M. dans le métal, rappelons tout d'abord quelques résultats du cours de physique générale.

Les équations de Maxwell s'écrivent

$$\begin{aligned} \text{div } \mathbf{B} &= 0 & \text{div } \mathbf{D} &= \rho \\ \text{rot } \mathbf{E} + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} &= 0 & \text{rot } \mathbf{H} &= \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D} \end{aligned} \quad (1.27)$$

où

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

Dans le cas d'un métal $\mathbf{j}$ est relié au champ $\mathbf{E}$ par la conductibilité $\sigma(\omega)$, qui rend compte de la réponse des électrons de conduction. On peut tenir

compte de la réponse des électrons de coeur en introduisant une constante diélectrique ε_∞ telle que

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = (1 + \chi) \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E} \quad (1.28)$$

où l'on fait l'hypothèse que ε_∞ est une constante quel que soit ω . Cela revient à dire que les électrons de coeur répondent instantanément au champ électrique.

En faisant d'autre part l'hypothèse que $\rho = 0$ et que l'on peut négliger l'aimantation $\mathbf{M}$, soit $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$, on obtient :

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0 & \operatorname{div} \mathbf{D} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} & \operatorname{rot} \mathbf{B} &= \mu_0 \sigma \mathbf{E} + \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \end{aligned}$$

soit

$$\operatorname{rot}(\operatorname{rot} \mathbf{E}) = \underbrace{\operatorname{grad}(\operatorname{div} \mathbf{E})}_{=0} - \nabla^2 \mathbf{E} = -\mu_0 \sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (1.29)$$

On résout l'équation (1.29) avec l'Ansatz $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \operatorname{Re} [\mathbf{E}(\mathbf{x}, \omega) \exp(-i\omega t)]$ et on obtient :

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{x}, \omega) = -\mu_0 \varepsilon_0 \omega^2 \left[\varepsilon_\infty + \frac{i\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0} \right] \mathbf{E}(\mathbf{x}, \omega) \quad (1.30)$$

Dans le cas d'une onde se propageant dans le vide, on obtiendrait,

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{x}, \omega) = -\mu_0 \varepsilon_0 \omega^2 \mathbf{E}(\mathbf{x}, \omega)$$

On définit alors la **constante diélectrique généralisée** $\varepsilon(\omega)$ par

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + i \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad (1.31)$$

Il faut bien remarquer que $\varepsilon(\omega)$ tient compte de la réponse au champ électrique des électrons liés (de coeur) **et** des électrons de conduction. On obtiendrait le même résultat en omettant le terme en $\mathbf{j}$ dans l'équation (1.27) et en introduisant une constante diélectrique généralisée telle que

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -i\omega \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \mathbf{E}$$

où $\varepsilon(\omega)$ est donné par (1.31). En remplaçant, on a en effet

$$\mathbf{rot} \mathbf{H} = \underbrace{\sigma(\omega) \mathbf{E}}_{\substack{\text{électrons} \\ \text{de conduction}}} - \underbrace{i\omega\varepsilon_0\varepsilon_\infty \mathbf{E}}_{\substack{\text{électrons} \\ \text{de coeur}}}$$

En remplaçant $\sigma(\omega)$ par son expression (1.24) on obtient,

$$\varepsilon(\omega) = \left[\varepsilon_\infty - \frac{\sigma_2(\omega)}{\varepsilon_0\omega} \right] + i \frac{\sigma_1(\omega)}{\varepsilon_0\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$

où la partie imaginaire ε_2 de la constante diélectrique est reliée à la dissipation d'énergie. En remplaçant $\sigma_1(\omega)$ et $\sigma_2(\omega)$ par leurs expressions, on montre que,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} + i \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1.32)$$

où ω_p est **la fréquence plasma** donnée par,

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \quad (1.33)$$

Dans la limite où $\omega \rightarrow \infty$, (1.32) donne $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty$, ce qui traduit le fait que les électrons de conduction ne peuvent plus répondre aux variations rapides du champ électrique, seule la contribution des électrons de coeur subsiste.

Dans le cas où $\omega\tau \gg 1$ et $\varepsilon_\infty = 1$, (1.32) donne,

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.34)$$

La fréquence ν_p associée à ω_p peut se calculer aisément en notant que n est relié à r_s par la relation (1.2), on obtient

$$\nu_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = 11.4 \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{-3/2} \times 10^{15} \text{ Hz} \quad (1.35)$$

Ainsi la fréquence plasma ν_p est comprise entre 1 et $4 \cdot 10^{15}$ Hz.

La longueur d'onde associée λ_p ,

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = 0.26 \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \times 10^3 \text{ Å} \quad (1.36)$$

La condition $\omega\tau \gg 1$ de validité de la relation (1.34) peut s'écrire

$$\omega\tau = \frac{\omega}{\omega_p} \omega_p \tau \gg 1 \text{ où} \quad (1.37)$$

$$\omega_p \tau = 1.6 \cdot 10^2 \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{\rho_\mu} \right) \quad (1.38)$$

Les valeurs de r_s/a_0 sont comprises entre 2 et 6 (voir Table 1.1) et celles de $\rho_\mu \sim 1$ (ρ_μ est la résistivité en $\mu\Omega \text{ cm}$, voir Table 1.2), on en déduit que pour la plupart des métaux $\omega_p \tau \approx 100$ et même ≈ 400 pour les métaux simples (Na, K, ...) et les métaux nobles (Cu, Ag, Au) pour lesquels le modèle s'applique le mieux. Ainsi la condition (1.37) est satisfaite pour les fréquences ω telles que $\omega \ll \omega_p$, elle est satisfaite en particulier pour la lumière visible.

1.4.3 Propagation d'onde E.M. dans un conducteur

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ dans le cas où $\omega\tau \gg 1$ et $\varepsilon_\infty = 1$ est donnée dans la Fig. 1.3.

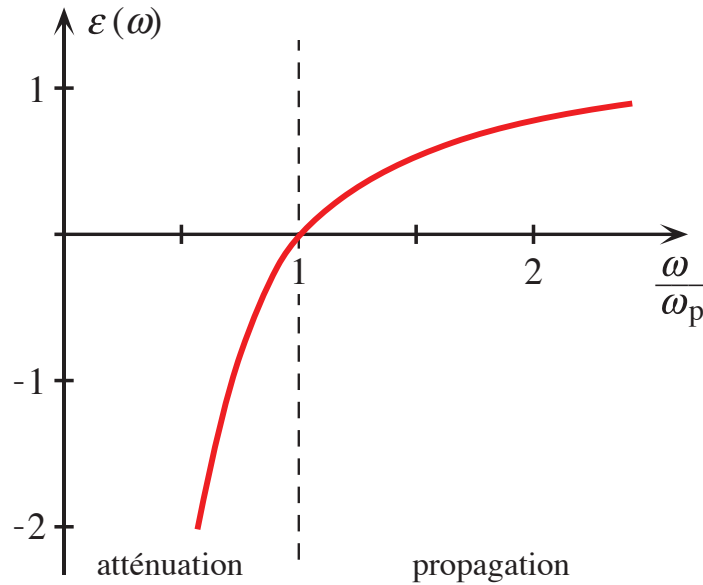


FIGURE 1.3 – Constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ dans le cas où $\omega\tau \gg 1$

Pour $\omega < \omega_p$ la valeur $\varepsilon(\omega)$ est négative. On peut analyser la signification de valeurs $\varepsilon(\omega)$ négatives en revenant à l'équation d'onde (1.30), soit

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{x}, \omega) = - \underbrace{\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega)}_{k^2} \mathbf{E}(\mathbf{x}, \omega) \quad (1.39)$$

Dans le cas où $\varepsilon(\omega) > 0$, soit $\omega > \omega_p$, en posant $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega)$, cette équation a pour solution

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, \omega) = \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})$$

soit

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t]$$

Il s'agit d'une onde qui se propage dans le métal. La relation $\omega = \omega(k)$, dite **relation de dispersion**, se déduit de

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \quad \longrightarrow \quad \omega = \sqrt{\omega_p^2 + k^2 c^2} \quad (1.40)$$

Pour des valeurs $\varepsilon(\omega) < 0$, soit $\omega < \omega_p$, la valeur de k est imaginaire

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{x}, \omega) = - \underbrace{\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega)}_{k^2 < 0} \mathbf{E}(\mathbf{x}, \omega)$$

les solutions sont du type

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \exp(-|k_x| x - |k_y| y - |k_z| z) \exp(-i\omega t)$$

Il s'agit d'une onde atténuée, il n'y a pas de propagation d'onde E.M. dans le métal. L'onde E.M. incidente est réfléchiée.



Le résultat du modèle de Drude est en bon accord avec l'expérience, qui montre que les métaux sont réfléchissants dans le visible et qu'ils deviennent transparents dans l'ultraviolet. Dans le cas des métaux alcalins il y a un bon accord quantitatif entre les valeurs expérimentales et mesurées (voir table 1.3).

	λ théorique ($10^3 \text{ \AA}$)	λ observé ($10^3 \text{ \AA}$)
Li	1.5	2.0
Na	2.0	2.1
K	2.8	3.1
Rb	3.1	3.6
Cs	3.5	4.4

TABLE 1.3 – Longueurs d'onde au-dessous desquelles le métal devient transparent

1.4.4 Oscillations longitudinales de plasma

Dans le cas où $\varepsilon(\omega) = 0$, soit selon (1.31) lorsque la condition

$$\varepsilon_\infty + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0} = 0 \quad (1.41)$$

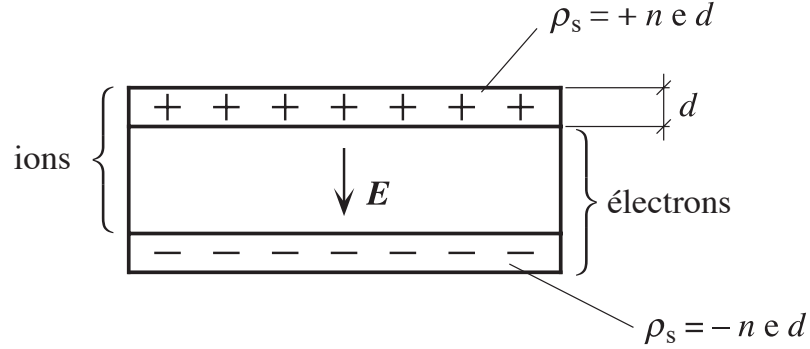
est satisfaite, il peut s'établir des oscillations longitudinales de la densité électronique du métal. Dans le cas du gaz électronique de Drude, la relation (1.41) est satisfaite lorsque $\omega = \omega_p$. La nature de cette oscillation, on parle **d'oscillation plasma**, ou de **plasmon**, peut être comprise dans le cadre d'un modèle très simple. Imaginons que le gaz électronique se déplace comme un tout d'une distance d par rapport aux charges positives, supposées fixes.

Le déplacement des électrons crée une densité de charge superficielle $\rho_s = ned$, à laquelle on peut associer un champ électrique $\mathbf{E}$

$$E = \frac{\rho_s}{\varepsilon_0} = \frac{ned}{\varepsilon_0}$$

Le gaz électronique obéit ainsi à l'équation de mouvement,

$$Nm\ddot{d} = -eNE = -\frac{ne^2}{\varepsilon_0}Nd$$



où N est le nombre d'électrons concernés par le mouvement. La solution de cette équation est de type oscillatoire avec une fréquence $\omega = \omega_p$.

Les plasmons peuvent être excités par exemple en faisant passer des électrons de quelques volts à travers un film métallique mince et en mesurant les pertes d'énergie de l'électron incident. En effet, la charge de l'électron incident est couplée avec les variations de champ électrique liées à la présence des plasmons, de telle sorte que les pertes d'énergie électronique seront un multiple de l'énergie $\hbar\omega_p$ associée aux oscillations du plasma. Les valeurs $\hbar\omega_p$ sont typiquement de l'ordre de 10 eV, l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est bon pour les métaux simples et des semiconducteurs tels que Si, Ge. Pour plus de détails voir par ex. Kittel, chap. 10.

1.5 Conductibilité thermique des métaux

Le succès le plus spectaculaire de la théorie de Drude a été son explication de **la loi de Wiedemann et Franz (1853)**. C'est une loi empirique, que l'on peut traduire ainsi

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \text{cte} \cong 2.3 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2 \quad (1.42)$$

où κ est la conductibilité thermique.

Nous donnons dans la Table 1.4 les valeurs expérimentales obtenues pour différents métaux. La grandeur $\kappa/\sigma T$ est connue sous le nom de **nombre de Lorenz**.

Element	273 K		373 K	
	κ (Wcm/K)	$\kappa/\sigma T$ (W Ω /K ²)	κ (Wcm/K)	$\kappa/\sigma T$ (W Ω /K ²)
Li	0.71	$2.2\infty 10^{-8}$	0.73	$2.43\infty 10^{-8}$
Na	1.38	2.12		
K	1.0	2.23		
Rb	0.6	2.42		
Cu	3.85	2.20	3.82	2.29
Ag	4.18	2.31	4.14	2.38
Au	3.1	2.32	3.1	2.36
Be	2.3	2.36	1.7	2.42
Mg	1.5	2.14	1.5	2.25
Nb	0.52	2.90	0.54	2.78
Fe	0.80	2.61	0.73	2.88
Zn	1.13	2.28	1.1	2.30
Cd	1.0	2.49	1.0	
Al	2.38	2.14	2.30	2.19
In	0.88	2.58	0.80	2.60
Tl	0.5	2.75	0.45	2.75
Sn	0.64	2.48	0.60	2.54
Pb	0.38	2.64	0.35	2.53
Bi	0.09	3.53	0.08	3.35
Sb	0.18	2.57	0.17	2.69

Source : G.W.C. Kaye and T.H. Laby, Table of Physical and Chemical Constants, Longmans Green, London, 1966.

TABLE 1.4 – Valeurs expérimentales de la conductibilité thermique et nombres de Lorenz

1.5.1 Calcul de la conductibilité thermique

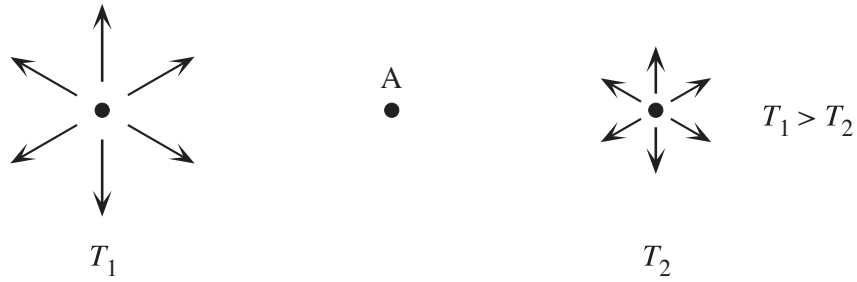
Pour expliquer cette loi, le modèle de Drude fait l'hypothèse que la conductibilité thermique d'un métal est essentiellement due aux électrons de conduction. On néglige ainsi la conductibilité thermique due aux ions, qui est effectivement plus faible que celle due aux électrons de conduction.

Nous définissons la **conductibilité thermique** κ par la relation

$$\mathbf{j}_q = -\kappa \text{ grad } T \quad (1.43)$$

où $\mathbf{j}_q$ est l'énergie thermique transférée par unité de temps et de surface. On admet implicitement que l'on est en régime stationnaire et que la loi de Fourier (1.43) est vérifiée par l'expérience.

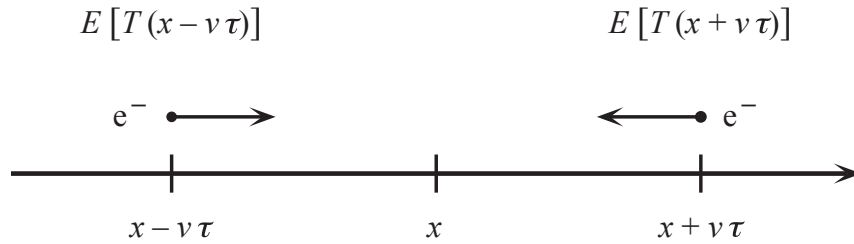
Dans le modèle de Drude le transfert d'énergie thermique entre deux endroits de température différente peut s'expliquer en remarquant que, après chaque collision, un électron a une vitesse qui dépend de la température locale à l'endroit de la collision (dernière hypothèse du § 1.1.2).



Ainsi au point A les électrons venant d'une région de température T_1 ($T_1 > T_2$) auront une énergie cinétique supérieure à celle des électrons venant de la région où la température est T_2 , ce qui correspond à un flux thermique, via les électrons, de T_1 à T_2 .

On peut estimer ce flux thermique, dans un modèle à une dimension, en supposant que les électrons se déplacent parallèlement à l'axe des x et que, en un point x , la moitié des électrons vient des régions de température élevée et la moitié des régions de basse température.

Notons $E[T(x)]$ l'énergie "thermique" par électron d'un électron qui a subi sa dernière collision en x où la température vaut $T(x)$.



Les électrons arrivant en x depuis les températures élevées auront en moyenne une dernière collision en $x - v\tau$, ils transporteront une énergie thermique $E[T(x - v\tau)]$. La contribution à $\mathbf{j}_q$ des électrons venant de la région de température élevée vaut donc

$$\frac{n}{2}vE [T(x - v\tau)]$$

De même pour les électrons arrivant des températures basses, ainsi :

$$j_q = \frac{1}{2}nv \{E [T(x - v\tau)] - E [T(x + v\tau)]\} \quad (1.44)$$

En développant autour du point x on obtient

$$j_q = nv^2\tau \frac{dE}{dT} \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (1.45)$$

Il faut remarquer qu'en écrivant (1.44) nous avons négligé le fait que la vitesse moyenne des électrons venant des régions de haute température pourrait être plus élevée que celle venant des régions de basse température. Si c'était le cas apparaîtrait une densité de courant électrique non nulle dans le conducteur. Ceci est contraire au fait que l'on mesure la conductibilité thermique sur un circuit ouvert. En réalité, sous l'effet du gradient de température, apparaît une tension entre les extrémités du conducteur où des charges s'accumulent, ce qui crée un champ électrique dont l'effet compense exactement l'effet thermique sur la vitesse des électrons. C'est l'origine de **l'effet thermoélectrique**, le champ $\mathbf{E}$ créé est proportionnel au gradient de T et l'on définit le **pouvoir thermoélectrique** $\mathbf{Q}$ par la relation

$$\mathbf{E} = Q \mathbf{grad} T, \text{ où } Q < 0 \quad (1.46)$$

Pour passer de la relation (1.45) au cas tridimensionnel, il suffit de remplacer v par la composante v_x de $\mathbf{v}$ et faire une moyenne sur les trois directions x, y, z . Cela revient à remplacer v^2 dans (1.45) par $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle$. D'autre part,

$$n \frac{dE}{dT} = \frac{N}{V} \frac{dE}{dT} = \frac{1}{V} \frac{d(NE)}{dT} = c_v$$

où c_v est la chaleur spécifique par unité de volume. Finalement (1.45) donne

$$\mathbf{j}_q = -\frac{1}{3}\langle v^2 \rangle \tau c_v \mathbf{grad} T \quad (1.47)$$

On en déduit la valeur de κ , soit

$$\kappa = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle \tau c_v \quad (1.48)$$

1.5.2 La loi de Wiedemann et Franz

Connaissant κ , on peut calculer le rapport κ/σ qui apparaît dans la loi de Wiedemann et Franz

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{1}{3} \frac{mc_v \langle v^2 \rangle}{ne^2} \quad (1.49)$$

où nous avons utilisé les relations (1.5) et (1.48), ce rapport ne dépend pas de τ qui est difficile à évaluer.

A l'époque de Drude, où la théorie quantique du gaz électronique n'était pas connue, c_v et $\langle v^2 \rangle$ ont été estimés sur la base de la théorie cinétique des gaz, soit

$$c_v = \frac{3}{2}nk_B \text{ et } \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_BT \quad (1.50)$$

On en tire

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (1.51)$$

soit

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1.11 \times 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$$

D'autre part, Drude avait fait une erreur d'un facteur deux dans l'estimation de σ , ce qui le conduisit à trouver un nombre de Lorentz égal à $2.22 \times 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$, en excellent accord avec l'expérience.

Ce résultat numériquement correct est cependant le résultat de deux erreurs d'un facteur env. 100 qui se compensent ! D'une part la chaleur spécifique du gaz électronique est environ 100 fois plus petite que celle prédite par la théorie cinétique des gaz, d'autre part la vitesse v des électrons qui participent à la conduction thermique est environ 10 fois plus grande que la vitesse calculée en (1.50).

Nous examinerons la théorie qui décrit correctement les propriétés thermiques du gaz électronique dans le chapitre suivant, et retrouverons la loi de Wiedemann et Franz correctement établie.

1.5.3 L'effet thermoélectrique

Nous avons indiqué plus haut (§ 1.5.1) que, en présence d'un gradient de température, il apparaît un champ électrique $\mathbf{E}$ qui donne aux électrons une vitesse $\langle \mathbf{v}_E \rangle$ qui compense exactement la vitesse moyenne $\langle \mathbf{v}_Q \rangle$ des électrons sous l'effet du gradient thermique

$$\langle \mathbf{v}_Q \rangle + \langle \mathbf{v}_E \rangle = 0 \quad (1.52)$$

A une dimension la vitesse $\langle \mathbf{v}_Q \rangle$ est donnée par

$$\langle \mathbf{v}_Q \rangle = \frac{1}{2} [v(x - v\tau) - v(x + v\tau)]$$

Soit

$$v_Q = -\tau v \frac{dv}{dx} = -\frac{1}{2} \tau \frac{d}{dx} (v^2) = -\frac{1}{2} \tau \frac{dv^2}{dT} \frac{dT}{dx}$$

Comme pour le calcul de $\mathbf{j}_q$ cette expression peut être généralisée à 3 dimensions en remplaçant v^2 par v_x^2 et en notant que $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$. Il vient

$$\langle \mathbf{v}_Q \rangle = -\frac{1}{6} \tau \frac{d}{dT} \langle v^2 \rangle \mathbf{grad} T \quad (1.53)$$

La vitesse moyenne $\langle \mathbf{v}_E \rangle$ est donnée par la relation (1.4),

$$\langle \mathbf{v}_E \rangle = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m} \quad (1.54)$$

On en déduit par (1.52) et la définition de Q en (1.46)

$$Q = -\frac{1}{3e} \frac{d}{dT} \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = -\frac{c_v}{3ne} \quad (1.55)$$

En remplaçant c_v par sa valeur classique $\frac{3}{2}nk_B$, on obtient

$$Q = -\frac{k_B}{2e} = -0.43 \cdot 10^{-4} \text{V/K} \quad (1.56)$$

Ce résultat est environ 100 fois trop grand par rapport à l'expérience. Cette fois l'erreur dans la détermination de c_v ne se compense pas !

Chapitre 2

Le gaz d'électrons libres de Fermi

Nous avons vu au chapitre 1 que plusieurs faits expérimentaux ne sont pas en accord avec le modèle de Drude, dans lequel les électrons libres sont considérés comme un gaz régi par les lois de la théorie cinétique des gaz. En particulier le modèle de Drude prédit une chaleur spécifique du gaz électronique environ cent fois plus grande que la valeur observée expérimentalement. Une part importante des défauts de la théorie peut être corrigée si l'on tient compte de la nature quantique du gaz électronique. En particulier en reconnaissant que les électrons sont des fermions, qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Ceci impose de remplacer la distribution de Maxwell-Boltzmann, utilisée en théorie cinétique des gaz et dans le modèle de Drude, par la **distribution de Fermi-Dirac**.

Nous étudierons au § 1 l'effet du principe d'exclusion sur les propriétés du gaz électronique à température nulle et dans les § suivants, l'effet sur les propriétés thermiques et électroniques, du remplacement de la distribution de Maxwell-Boltzmann par celle de Fermi-Dirac.

2.1 Le gaz d'électrons libres à 3 dimensions. Etat fondamental ($T = 0$)

Dans le modèle du gaz d'électrons libres on fait l'hypothèse que les électrons se déplacent dans un potentiel effectif constant, qui résulte de l'interaction moyenne de l'électron considéré avec tous les autres électrons et tous les ions.

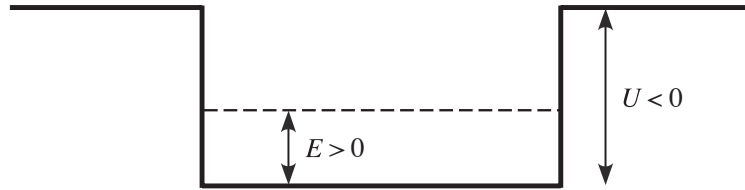


FIGURE 2.1 – U est le potentiel dans lequel les électrons se déplacent et E leur énergie cinétique mesurée à partir du fond du puits de potentiel

Il s'agit de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système à N électrons confinés dans un volume V . Dans l'approximation des électrons indépendants on peut trouver l'état fondamental en déterminant les niveaux d'énergie d'un seul électron dans le volume V , puis en remplissant les niveaux d'énergie en accord avec le principe d'exclusion. Nous rappelons que le principe d'exclusion de Pauli affirme qu'il peut exister au plus un électron dans le même état quantique.

2.1.1 Etat quantique et niveaux d'énergie d'un électron. Conditions de bord périodiques

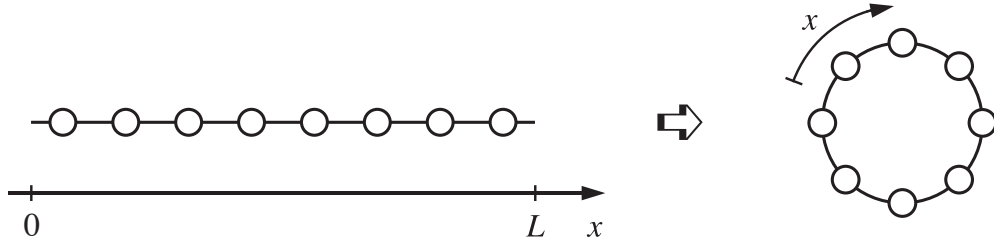
Il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire à un électron,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

où l'énergie cinétique est mesurée depuis le fond du puits de potentiel. On tient compte du confinement de l'électron dans le volume V par les conditions aux limites, qui dépendent de la barrière de potentiel U et de la forme géométrique de la surface délimitant le volume V . Pour un volume V assez grand, les propriétés du métal massif ne dépendent pas du choix particulier de la surface. On choisit en général un cube de côté $L = V^{1/3}$.

Il faut ensuite choisir des conditions aux limites sur les faces de ce cube tenant compte de ce que l'électron reste confiné dans le cube. Ces conditions ne devraient pas affecter les propriétés du métal massif. Un choix possible, correspondant à $|U| = \infty$, serait d'imposer que $\psi(\mathbf{r})$ s'annule sur les faces du cube. On obtiendrait des ondes stationnaires, peu compatibles avec la description des propriétés de transport des électrons. Il est plus commode, mais non indispensable, d'utiliser des **conditions de bord périodiques**, c'est-à-dire d'admettre qu'un électron qui atteint la surface sort du cube mais y revient immédiatement par l'autre face.

A une dimension cela revient à écrire que $\psi(x) = \psi(x + L)$.



A trois dimensions, bien que cela soit impossible à réaliser topologiquement, on écrit,

$$\begin{aligned}\psi(x, y, z + L) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x + L, y, z) &= \psi(x, y, z)\end{aligned}\tag{2.2}$$

Les conditions (2.2) sont dites **conditions de bord périodiques** ou de **Born-von Karman**.

Il s'agit donc de résoudre (2.1) avec les conditions de bord (2.2). Une solution de (2.1) est du type

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}),\tag{2.3}$$

avec la valeur propre correspondante,

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},\tag{2.4}$$

où k est un vecteur qui ne dépend pas de $\mathbf{r}$. Le facteur $1/\sqrt{V}$ assure que $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est normé à un sur le volume V . On peut vérifier que (2.3) est un état propre de l'opérateur quantité de mouvement $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$,

$$-i\hbar\nabla\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.5)$$

Ainsi un état propre du type (2.3) a une quantité de mouvement bien définie

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad (2.6)$$

et une vitesse bien définie

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m}. \quad (2.7)$$

On peut aussi écrire l'énergie sous la forme bien connue de l'énergie cinétique,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = m \frac{v^2}{2}. \quad (2.8)$$

Remarquons de plus que la fonction d'onde dépendante du temps associée à $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ s'écrit

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t),$$

où nous avons remplacé E par $\hbar\omega$. Un électron libre est ainsi représenté par une onde plane, progressive ou rétrograde (suivant le sens de $\mathbf{k}$). La densité de probabilité $\psi^*\psi$ est constante dans tout l'espace, ce qui est en accord avec le modèle d'un gaz d'électrons uniforme.

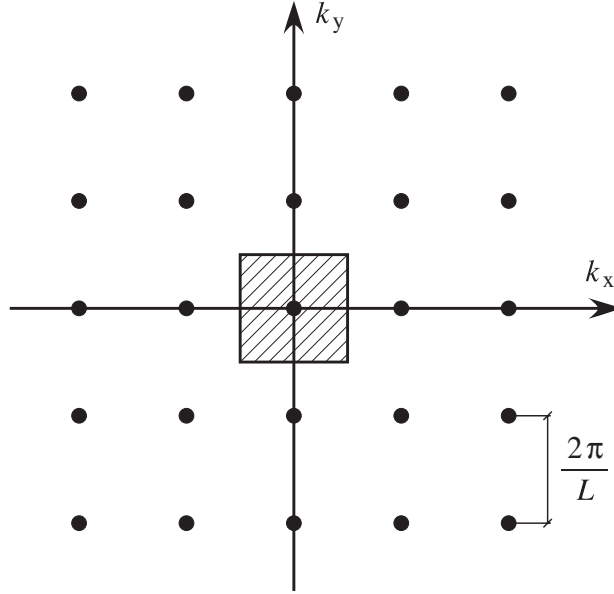
Les conditions de bord périodiques (2.2) imposent que,

$$\exp(ik_x L) = \exp(ik_y L) = \exp(ik_z L) = 1, \quad (2.9)$$

soit

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x; k_y = \frac{2\pi}{L}n_y; k_z = \frac{2\pi}{L}n_z; n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}_0 \quad (2.10)$$

Ainsi dans l'espace (k_x, k_y, k_z) les seules valeurs possibles de $\mathbf{k}$ se trouvent sur un réseau cubique de points de côté $\frac{2\pi}{L}$. Ce réseau est représenté à deux dimensions dans la Fig. 2.2.

FIGURE 2.2 – Points dans un espace à 2 dimensions tels que $k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, k_y = \frac{2\pi}{L}n_y$.

Le nombre de valeurs de $\mathbf{k}$ incluses dans un volume Ω , de l'espace réciproque, que l'on suppose grand par rapport aux dimensions d'une cellule de volume $(2\pi/L)^3$, est donné par

$$\frac{\Omega}{(2\pi/L)^3} = \frac{\Omega V}{8\pi^3}. \quad (2.11)$$

En d'autres termes la densité de valeurs de $\mathbf{k}$ permises dans l'espace réciproque est donnée par $V/8\pi^3$. Dans le cas où V est grand, le réseau de points dans l'espace réciproque est serré et l'on peut remplacer la somme sur les valeurs $\mathbf{k}$ du réseau par une intégrale

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) &\cong V \int \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} F(\mathbf{k}), & \text{soit} \\ \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) &= \int \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} F(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.12)$$

2.1.2 Vecteurs d'onde de Fermi

Pour construire l'état à N électrons, il faut placer les électrons dans les états $\psi_{\mathbf{k}}$ que nous venons de construire, par **ordre croissant d'énergie** en respectant le principe d'exclusion. Il faut pour cela tenir compte du spin de l'électron, qui peut prendre les valeurs $\hbar/2$ ou $-\hbar/2$. Ainsi à chaque vecteur d'onde $\mathbf{k}$ on peut associer au plus 2 électrons.

En construisant l'état à N électrons, on place d'abord 2 électrons dans le niveau $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, puis on ajoute les électrons par couches concentriques dans l'espace des $\mathbf{k}$, car $E(\mathbf{k})$ est proportionnel à k^2 . Lorsque les N électrons sont placés, le volume de l'espace $\mathbf{k}$ occupé correspond pratiquement à une sphère. Le rayon de cette sphère est noté k_F (F pour Fermi) et son volume Ω est $4\pi k_F^3/3$. Le nombre de valeurs de $\mathbf{k}$ permises dans la sphère est tel que,

$$\left(\frac{4\pi k_F^3}{3}\right) \left(\frac{V}{8\pi^3}\right) = \frac{N}{2},$$

où nous avons utilisé la relation (2.11) et tenu compte du fait que l'on a 2 électrons pour chaque valeur de $\mathbf{k}$. On en tire

$$\frac{N}{V} = n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (2.13)$$

Toutes les valeurs $\mathbf{k}$ du type (2.10) telles que $k \leq k_F$ sont occupées, celles telles que $k > k_F$ sont vides.

$\mathbf{k}_F$ est noté **vecteur d'onde de Fermi**. La sphère contenant les états électroniques occupés est dite **sphère de Fermi**. La surface de la sphère qui sépare les états occupés des états non occupés est dite **surface de Fermi**. Le moment $\mathbf{p}_F = \hbar\mathbf{k}_F$ est noté **quantité de mouvement de Fermi**, la vitesse associée $\mathbf{v}_F = \mathbf{p}_F/m$ est dite **vitesse de Fermi** et l'énergie correspondante $E_F = \hbar^2 k_F^2/2m$ est dite **énergie de Fermi**.

Toutes ces grandeurs peuvent être évaluées en fonction de n (voir 2.13), qui lui-même dépend de r_s/a_0 (voir 1.2). On en déduit,

$$k_F = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = \frac{3.63}{r_s/a_0} \text{Å}^{-1}, \quad (2.14)$$

ainsi la longueur d'onde $\lambda_F = 2\pi/k_F$ associée est de l'ordre de l'angström.

La vitesse de Fermi v_F est :

$$v_F = \frac{\hbar}{m} k_F = \frac{4.20}{r_s/a_0} 10^8 \text{ cm/s}. \quad (2.15)$$

Ce résultat peut paraître surprenant, car nous décrivons des électrons à température nulle. Ainsi, à cause du principe d'exclusion, la vitesse des électrons à la surface de Fermi ($\approx 10^8$ cm/s) est environ 10 fois plus élevée que celle d'un gaz classique à $T = 300$ K.

L'énergie de Fermi s'écrit

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{50.1}{(r_s/a_0)^2} \text{ eV}. \quad (2.16)$$

Les énergies de Fermi sont ainsi comprises entre 1.5 et 15 eV.

La table 2.1 donne les valeurs de E_F , k_F et v_F pour plusieurs métaux. On a aussi donné la **température de Fermi** T_F définie par $k_B T_F = E_F$

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{58.2}{(r_s/a_0)^2} \times 10^4 \text{ K}. \quad (2.17)$$

Element	r_s/a_0	E_F	T_F	k_F	v_f
Li	3.25	4.74eV	$5.51 \times 10^4 \text{K}$	$1.12 \times 10^8 \text{cm}^{-1}$	$1.29 \times 10^8 \text{cm/sec}$
Na	3.93	3.24	3.77	0.92	1.07
K	4.86	2.12	2.46	0.75	0.86
Rb	5.20	1.85	2.15	0.70	0.81
Cs	5.62	1.59	1.84	0.65	0.75
Cu	2.67	7.00	8.16	1.36	1.57
Ag	3.02	5.49	6.36	1.20	1.39
Au	3.01	5.53	6.42	1.21	1.40
Be	1.87	14.3	16.6	1.94	2.25
Mg	2.66	7.08	8.23	1.36	1.58
Ca	3.27	4.69	5.44	1.11	1.28
Sr	3.57	3.93	4.57	1.02	1.18
Ba	3.71	3.64	4.23	0.98	1.13
Nb	3.07	5.32	6.18	1.18	1.37
Fe	2.12	11.1	13.0	1.71	1.98
Mn	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96
Zn	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Cd	2.59	7.47	8.68	1.40	1.62
Hg	2.65	7.13	8.29	1.37	1.58
Al	2.07	11.7	13.6	1.75	2.03
Ga	2.19	10.4	12.1	1.66	1.92
In	2.41	8.63	10.0	1.51	1.74
Tl	2.48	8.15	9.46	1.46	1.69
Sn	2.22	10.2	11.8	1.64	1.90
Pb	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Bi	2.25	9.90	11.5	1.61	1.87
Sb	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96

The table entries are calculated from the values of r_s/a_0 given in Table 1.1 using $m = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

TABLE 2.1 – Energies, températures, vecteurs d'onde, et vitesses de Fermi de plusieurs métaux, calculés à partir de la densité d'électrons de conduction dans le modèle d'électrons libres.

2.1.3 Densité d'états, énergie totale

L'énergie totale du gaz électronique à **température nulle** s'écrit dans le modèle des particules indépendantes,

$$E = \sum_{\mathbf{k},s} E_{\mathbf{k},s} \quad (2.18)$$

où les $E_{\mathbf{k},s}$ sont les énergies à une particule et la somme est prise sur toutes les valeurs de $\mathbf{k}$ occupées et sur les deux orientations du spin ($m_s = \pm 1/2$).

Dans le cas particulier du gaz d'électrons libres $E_{\mathbf{k},s} = E(\mathbf{k})$ où $E(\mathbf{k})$ est donné par (2.4), on a donc

$$E = 2 \sum_{\mathbf{k}, k \leq k_f} E(\mathbf{k}), \quad (2.19)$$

où le facteur 2 tient compte des deux orientations du spin. De façon plus générale, nous rencontrerons des expressions du type

$$\sum_{\mathbf{k},s} F(\mathbf{k}) = 2 \sum_{\mathbf{k}} F[E(\mathbf{k})], \quad (2.20)$$

que l'on peut écrire en tenant compte de (2.12),

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} F(\mathbf{k}) = \int \frac{d^3k}{4\pi^3} F[E(\mathbf{k})]. \quad (2.21)$$

En tenant compte du fait que l'énergie ne dépend que du module de k , il vient

$$\int \frac{d^3k}{4\pi^3} F[E(\mathbf{k})] = \int_0^{k_{\max}} \frac{k^2 dk}{\pi^2} F[E(k)] = \int_0^{E_{\max}} dE g(E) F(E), \quad (2.22)$$

où

$$g(E) = \frac{k^2}{\pi^2} \frac{dk}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E^{1/2}. \quad (2.23)$$

L'intégrale (2.22) est une évaluation de (2.21), ainsi $g(E)dE$ représente le nombre de niveaux d'énergie à un électron, par unité de volume, compris

entre les énergies E et $E + dE$, $g(\mathbf{E})$ est la **densité d'états par unité de volume**. On introduit aussi la **densité d'états $D(\mathbf{E})$** dans un volume V contenant N particules, par

$$D(E) = V \cdot g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E^{1/2}. \quad (2.24)$$

La densité d'état $D(E)$ en fonction de E est représentée dans la Fig. 2.3.

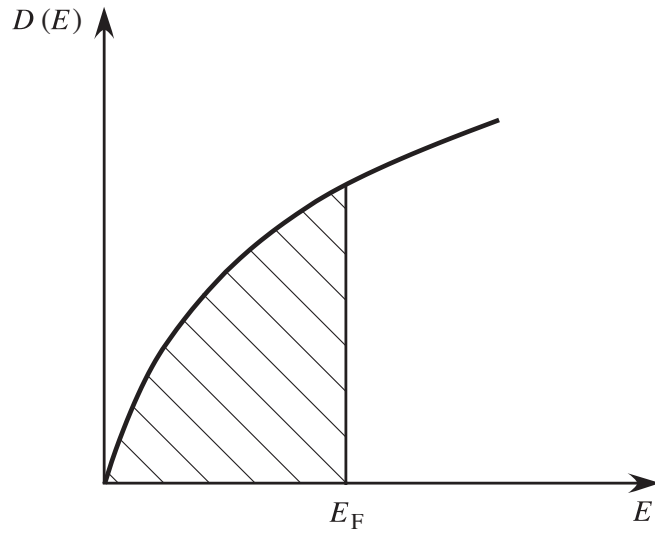


FIGURE 2.3 – Densité des états électroniques à une particule pour un gaz tridimensionnel. La partie hachurée correspond aux états occupés à $T = 0$.

Le nombre de niveaux électroniques d'énergie inférieure à E_F s'obtient à partir de (2.22) en remplaçant $F(E)$ par un,

$$N = N(E_F) = \int_0^{E_F} dE \cdot D(E) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}. \quad (2.25)$$

On en déduit que

$$D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F}, \text{ ou } g(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}. \quad (2.26)$$

On constate que la densité d'états au niveau de Fermi correspond approximativement au nombre total d'électrons divisé par l'énergie de Fermi.

L'énergie totale par unité de volume du gaz électronique se calcule aussi à partir de (2.22)

$$\frac{E}{V} = \int_0^{E_F} E g(E) dE \quad (2.27)$$

soit

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{5/2} = \frac{3}{5} n E_F. \quad (2.28)$$

L'énergie par particule est ainsi donnée par

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} E_F = \frac{3}{5} k_B T_F. \quad (2.29)$$

Il est essentiel de remarquer que l'énergie par électron d'un gaz classique parfait est égale à $3/2 k_B T$, elle s'annule en $T = 0$ et atteint une valeur correspondant à celle donnée par (2.29) pour des températures $T = 2/5 T_F \cong 10^4 \text{K}$.

La pression exercée par le gaz électronique se calcule en utilisant la relation thermodynamique

$$p = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_N,$$

où E , donné par (2.29), est proportionnel à $V^{-2/3}$. On obtient

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}. \quad (2.30)$$

De même on calcule la compressibilité κ , par

$$\frac{1}{\kappa} = -V \frac{\partial p}{\partial V}, \quad (2.31)$$

en tenant compte de $E \sim V^{-2/3}$ et $p \sim V^{-5/3}$, soit

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{5}{3} p = \frac{10}{9} \frac{E}{V} = \frac{2}{3} n E_F. \quad (2.32)$$

Les valeurs de $1/\kappa$ calculées sont du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées, ce qui indique que la contribution électronique à $1/\kappa$ est non négligeable (voir A-M, chap. 2).

2.2 La distribution de Fermi-Dirac. Calcul des valeurs moyennes

2.2.1 La distribution de Fermi-Dirac

A l'époque de Drude il était naturel de faire l'hypothèse que la distribution des vitesses et des énergies du gaz électronique sont semblables à celles d'un gaz classique. Ainsi, à température T , la distribution des vitesses suit la distribution de Maxwell-Boltzmann et prédit une contribution $3/2kT$ par électron à la chaleur spécifique, non observée expérimentalement (voir chap. 1). Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, ce défaut n'a pu être corrigé qu'après la découverte de la nature quantique du gaz électronique, et en particulier du principe d'exclusion de Pauli. Ceci a une profonde influence sur le comportement du gaz classique à $T = 0$, ainsi que nous l'avons vu au § 1, et sur le comportement en fonction de T . Le comportement du gaz électronique quantique à $T \neq 0$ est un problème standard de mécanique statistique, la réponse est donnée par la **distribution de Fermi-Dirac** (voir annexe B).

La distribution de Fermi-Dirac donne la probabilité qu'un niveau électronique d'énergie E soit occupé dans le cas d'un gaz électronique quantique, sans interaction entre particules, et en équilibre thermique. Elle est donnée par

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1}, \quad (2.33)$$

μ est le potentiel chimique du gaz électronique, c'est une fonction de la température. μ est déterminé de telle sorte que le nombre de particules reste constant.

Vérifions tout d'abord que la fonction de distribution (2.33) est cohérente avec les propriétés de l'état fondamental décrites au § 1. A température nulle, seuls les niveaux tels $E_{\mathbf{k},s} \leq E_F$ que sont occupés, soit

$$\begin{aligned} f(E_{\mathbf{k},s}) &= 1 \text{ si } E_{\mathbf{k},s} = E(\mathbf{k}) < E_F \\ f(E_{\mathbf{k},s}) &= 0 \text{ si } E(\mathbf{k}) > E_F. \end{aligned}$$

Lorsque $T \rightarrow 0$ la distribution (2.33) est telle que

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0^+} f(E_{\mathbf{k},s}) &= 1 \text{ si } E < \mu \\ &= 0 \text{ si } E > \mu. \end{aligned}$$

Il est donc nécessaire que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = E_F. \quad (2.34)$$

Dans les métaux, pour des températures inférieures à quelques centaines de K, le potentiel chimique reste égal à E_F avec une bonne précision (voir § 2.2.3). Nous donnons dans la Fig. 2.4 la distribution de Fermi-Dirac à diverses températures. Il faut remarquer que $f(E) = 1/2$ lorsque $E = \mu$. Dans la Fig. 2.4 la variation de $\mu(T)$ est celle d'un gaz d'électrons libres en trois dimensions.

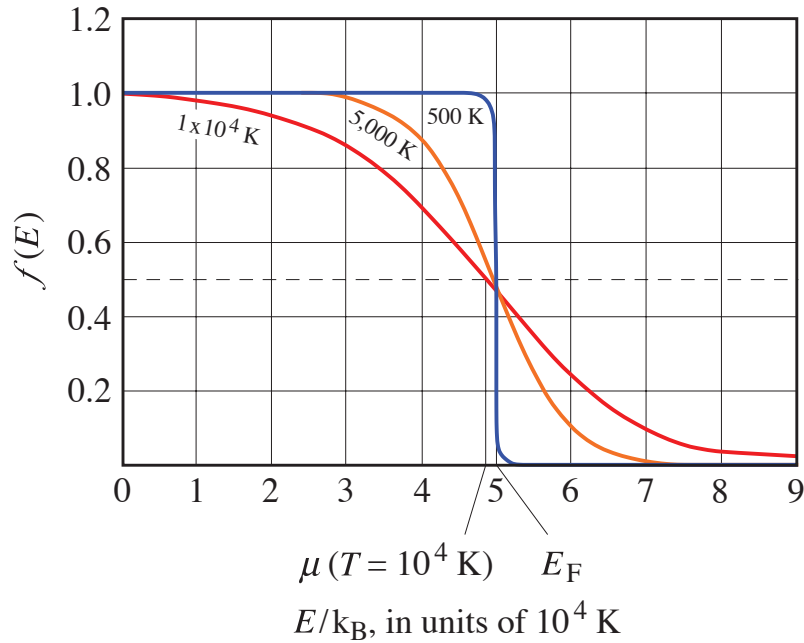


FIGURE 2.4 – Distribution de Fermi-Dirac où la variation $\mu(T)$ est celle du cas 3D.

La largeur de la zone de transition entre la valeur 1 et 0 de $f(E)$ est de l'ordre de grandeur de quelques $k_B T$. C'est une remarque que nous ex-

pluiterons dans l'évaluation des intégrales qui font intervenir la fonction de Fermi-Dirac.

2.2.2 Calcul des valeurs moyennes

Pour déterminer la chaleur spécifique du gaz électronique il faut connaître l'énergie totale du système en fonction de T , soit

$$U = \sum_{\mathbf{k},s} E_{\mathbf{k},s} f(E_{\mathbf{k},s}). \quad (2.35)$$

Cette somme est du type (2.21), avec (2.22) on peut l'écrire,

$$\frac{U}{V} = u = \int_0^{\infty} g(E) f(E) E dE, \quad (2.36)$$

où l'intégrale peut être étendue jusqu'à l'infini, car $f(E)$ tient compte du fait que le nombre de niveaux électroniques occupés varie rapidement autour de $E = \mu$. De même le potentiel chimique $\mu = \mu(T)$ peut être déterminé en écrivant que la densité électronique reste constante (on néglige la dilatation),

$$n = \int_0^{\infty} g(E) f(E) dE. \quad (2.37)$$

Ces intégrales sont du type,

$$\int_0^{\infty} h(E) f(E) dE, \quad (2.38)$$

elles peuvent être évaluées en notant que $f(E)$ varie rapidement autour de $E = \mu$, lorsque $T \ll T_F$. Pour le montrer, intégrons (2.38) par parties,

$$\int_0^{\infty} h(E) f(E) dE = H(E) f(E) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} H(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE, \quad (2.39)$$

où

$$H(E) = \int_0^E h(E') dE'.$$

La Figure 2.5 montre l'allure de $f(E)$ et de $\frac{\partial f}{\partial E}$.

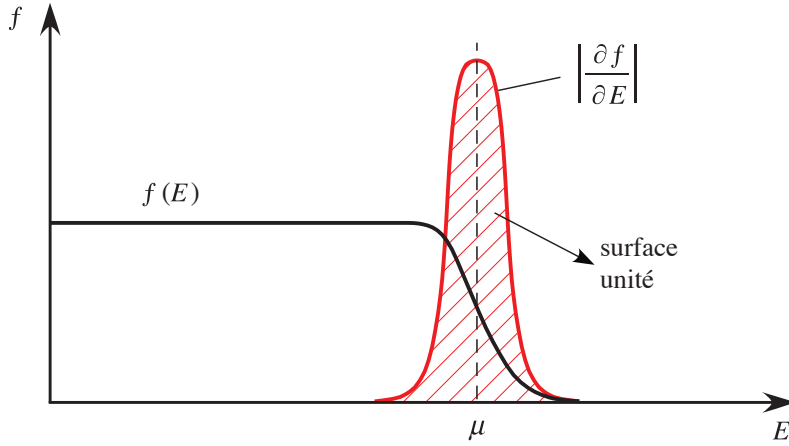


FIGURE 2.5 – $f(E)$ et $-\frac{\partial f}{\partial E}$ pour $T \ll T_F$.

On remarque que $\frac{\partial f}{\partial E}$ est nul presque partout sauf au voisinage de $E = \mu$. En tenant compte du fait que $f(E)$ s'annule à l'infini et en remarquant que $H(E) = 0$ en $E = 0$, (2.39) donne,

$$\int_0^\infty h(E) f(E) dE \cong - \int_0^\infty H(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE, \quad (2.40)$$

où l'on a tenu compte du fait que $\frac{\partial f}{\partial E}$ est pratiquement nul pour $E \leq 0$. Notons d'autre part que $\frac{\partial f}{\partial E}$ est une fonction symétrique par rapport à $E = \mu$, en effet

$$\frac{\partial f}{\partial E} = -\frac{1}{k_B T} \frac{\exp[(E - \mu)/k_B T]}{\{1 + \exp[(E - \mu)/k_B T]\}^2}. \quad (2.41)$$

En posant $x = (E - \mu)/k_B T$, on peut récrire

$$\frac{\partial f}{\partial E}(x) = -\frac{1}{k_B T} \frac{\exp(x)}{[1 + \exp(x)]^2} = \frac{\partial f}{\partial E}(-x). \quad (2.42)$$

Si $H(E)$ ne varie pas trop rapidement au voisinage de $E = \mu$, on peut développer en série $H(E)$ et ne garder que les premiers termes du développement.

$$H(E) = H(\mu) + (E - \mu) \left. \frac{\partial H}{\partial E} \right|_{\mu} + \frac{1}{2} (E - \mu)^2 \left. \frac{\partial^2 H}{\partial E^2} \right|_{\mu} + \dots \quad (2.43)$$

En remplaçant (2.43) dans (2.40), on remarque que les termes impaires en $(E - \mu)$ du développement s'annulent car $\frac{\partial f}{\partial E}$ est symétrique, il reste donc

$$\int_0^{\infty} h(E) f(E) dE \cong -H(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial E} dE - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 H}{\partial E^2} \right|_{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} (E - \mu)^2 \frac{\partial f}{\partial E} dE + \dots \quad (2.44)$$

le facteur de $H(\mu)$ est égal à -1 et l'intégrale apparaissant dans le second terme est égale à

$$\int_{-\infty}^{\infty} (E - \mu)^2 \frac{\partial f}{\partial E} dE = - (k_B T)^2 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\exp(x)}{[1 + \exp(x)]^2} dx}_{\pi^2/3}.$$

Finalement,

$$\int_0^{\infty} h(E) f(E) dE = H(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial^2 H}{\partial E^2} \right|_{E=\mu} + \dots$$

et en remplaçant $H(E)$ par sa valeur en fonction de $h(E)$,

$$\boxed{\int_0^{\infty} h(E) f(E) dE = \int_0^{\mu} h(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial h}{\partial E} \right|_{E=\mu} + \dots} \quad (2.45)$$

2.2.3 Variation du potentiel chimique en fonction de la température

La variation de μ en fonction de T s'obtient en remarquant que la densité électronique n est constante lorsque la température varie (pour autant qu'on néglige les phénomènes de dilatation). Ecrivons donc (2.37)

$$n = \text{cte} = \int_0^{\infty} f(E) g(E) dE, \quad (2.46)$$

où la densité d'états par unité de volume $g(E)$ est donnée par (2.23). L'expression (2.46) est du type (2.38) où $h(E) = g(E)$, on peut donc écrire en utilisant l'approximation (2.45),

$$n = \int_0^{\mu} g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g}{\partial E} \right|_{E=\mu} + O(T^4), \quad (2.47)$$

où n est donné à $T = 0$ par

$$n = \int_0^{E_F} g(E) dE. \quad (2.48)$$

On peut donc récrire (2.47),

$$\int_{\mu}^{E_F} g(E) dE = \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g}{\partial E} \right|_{E=\mu} + O(T^4). \quad (2.49)$$

(2.49) implique que μ diffère de sa valeur en $T = 0$ par des termes en T^2 . Ainsi à l'ordre T^2 on peut écrire,

$$(E_F - \mu) g(E_F) = \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g}{\partial E} \right|_{E=E_F},$$

soit

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g / \partial E}{g(E)} \right|_{E=E_F}. \quad (2.50)$$

Cette expression est générale et peut s'appliquer à des cas où la densité d'états est quelconque. Dans le cas du gaz d'électrons libres en trois dimensions $g(E)$ est donné par (2.23) et en remplaçant,

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]. \quad (2.51)$$

En notant que $k_B T / E_F = T / T_F$, où $T_F \approx 5 \times 10^4$ K, on obtient que la variation de μ par rapport à E_F est de l'ordre de 0.01 % à température ambiante. On pourra donc dans la plupart des cas négliger la variation de μ en fonction de la température.

Notons que le fait que μ diffère de E_F par des termes faibles en T^2 permet de récrire l'expression (2.45) de façon simplifiée, mais correcte à l'ordre T^2 , soit

$$\int_0^\infty h(E) f(E) dE = \int_0^{E_F} h(E) dE + (\mu - E_F) h(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial h}{\partial E} \right|_{E=E_F}. \quad (2.52)$$

2.3 La chaleur spécifique électronique

2.3.1 Calcul de la chaleur spécifique

La chaleur spécifique électronique par unité de volume c_v est définie par

$$c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_n, \quad (2.53)$$

où $u = u(T)$ est la densité d'énergie du gaz électronique. $u(T)$ est donné par (2.36) soit,

$$u(T) = u = \int_0^\infty dE g(E) E f(E). \quad (2.54)$$

Cette expression peut être réécrite en tenant compte de (2.52) avec $h(E) = E g(E)$,

$$\begin{aligned} u = & \int_0^{E_F} g(E) E dE + E_F \left[(\mu - E_F) g(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g}{\partial E} \right|_{E_F} \right] + \\ & + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(E_F). \end{aligned}$$

L'expression entre crochets s'annule en vertu de (2.50), il reste donc

$$u(T) = u(T=0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(E_F). \quad (2.55)$$

On en déduit c_v par dérivation

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(E_F). \quad (2.56)$$

Dans le cas du gaz d'électrons libres en 3D, cette expression devient avec $g(E_F) = \frac{3n}{2E_F}$ donné en (2.26)

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) k_B n. \quad (2.57)$$

On remarque, en comparant ce résultat avec la chaleur spécifique $(3/2)nk_B$ du gaz classique, que l'effet de la statistique de Fermi-Dirac est de diminuer la chaleur spécifique par un facteur égal à $(\pi^2/3)(k_B T/E_F)$. Ce facteur est proportionnel à la température, à température ambiante il est de l'ordre de 10^{-2} . Ceci explique que l'on ne détecte pas de contribution importante de la chaleur spécifique électronique à température ambiante.

2.3.2 Une explication simple

Ce résultat peut être retrouvé simplement aux facteurs numériques près.

La Fig. (2.6) représente le produit $f(E)g(E)$, qui correspond au nombre de niveaux électroniques occupés à température T par unité de volume. A $T=0$, tous les niveaux tels que $E \leq E_F$ sont occupés. A $T \neq 0$ une partie des électrons d'énergie $E < E_F$ (partie hachurée) sont excités à des énergies $E > E_F$. Le nombre d'électrons ainsi excités est de l'ordre de grandeur de la largeur de la zone hachurée multipliée par $g(E_F)$. Cette largeur correspond à la zone de transition de la distribution de Fermi-Dirac, soit $k_B T$. L'énergie d'excitation est elle-même de l'ordre de grandeur de $k_B T$. Le gain en énergie par unité de volume est donc de

$$[k_B T g(E_F)] \cdot k_B T = (k_B T)^2 g(E_F).$$

C'est à un facteur $\pi^2/6$ près le résultat trouvé en (2.55).

On peut ainsi comprendre le résultat (2.57) en remarquant que seule une fraction des électrons proches du niveau de Fermi E_F peuvent être excités, cette fraction correspondant à $(k_B T/E_F)$. On a donc avec ces idées simples

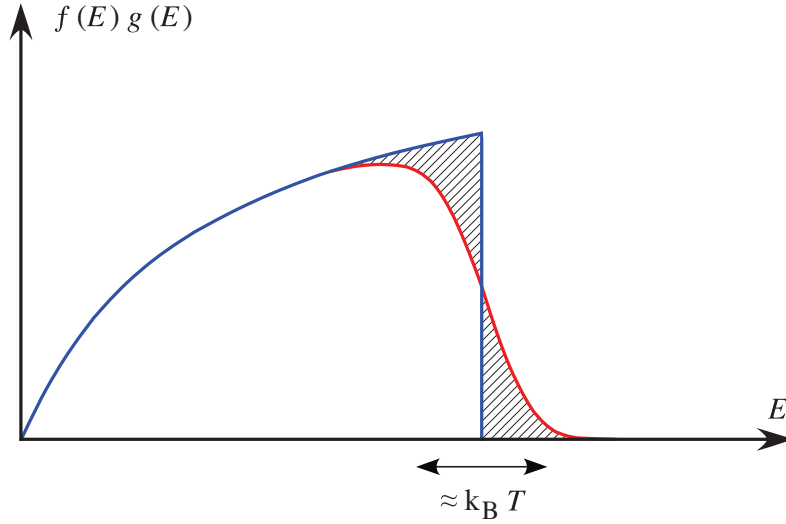


FIGURE 2.6 – Produit de la densité des niveaux électroniques par la fonction de Fermi à $T = 0$ (trait bleu) et à $T \neq 0$ (trait rouge). La partie hachurée correspond aux électrons qui ont été excités d'énergies $E < E_F$ à des énergies $E > E_F$.

$$c_v \approx (c_v)_{\text{classique}} \cdot \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) \approx \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) n k_B,$$

qui est en bon accord qualitatif avec (2.57).

2.3.3 Comparaison avec l'expérience

La prédiction d'une chaleur spécifique linéaire en T est une conséquence importante de la statistique de Fermi-Dirac, elle permet de comparer modèle et expérience. Cependant à température ambiante la chaleur spécifique est dominée par les contributions liées au mouvement des ions du métal (voir Chap. 3 et 4). Elle varie en T^3 à basse température et devient ainsi plus faible que la contribution électronique pour des températures de l'ordre de 1 K. A basse température,

$$c_v = \gamma T + AT^3. \quad (2.58)$$

Il est commode de représenter c_v/T en fonction de T^2 , car les points expérimentaux devraient s'aligner sur une droite. A titre d'exemple nous donnons

dans la Fig. 2.7 les résultats obtenus pour l'or.

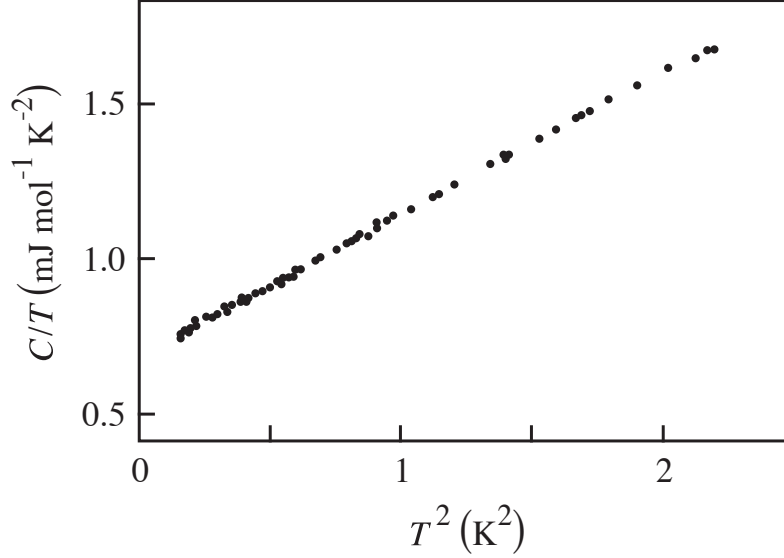


FIGURE 2.7 – Chaleur spécifique de Au reportée dans un diagramme C/T en fonction de T^2 .

En général les chaleurs spécifiques sont données en joule par mole et par degré. Exprimée dans ces unités la partie de la chaleur spécifique C due aux électrons est donnée par,

$$C = \frac{\pi^2}{3} Z R \frac{k_B T}{n} g(E_F).$$

Où Z est le nombre d'électrons de valence par atome et $R = k_B N_A = 8,314 \text{ J/mole}$. On en tire γ pour le gaz d'électrons libres :

$$\gamma = 7.06 \cdot 10^{-2} Z \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^2 \text{ mJ/mole K}^2. \quad (2.59)$$

Les valeurs de γ observées et calculées sur la base de la relation (2.59) sont données dans la Table 2.2. On constate que les métaux alcalins et les métaux nobles suivent assez bien le modèle du gaz d'électrons libres, il y a cependant des écarts important pour d'autres métaux.

Element	Free electron γ in $10^{-1} \frac{\text{mJ}}{\text{mole K}^2}$	Measured γ	Ratio ^a
Li	0.429	1.002	2.3
Na	0.620	0.835	1.3
K	0.954	1.121	1.2
Rb	1.097	1.384	1.3
Cs	1.264	1.837	1.5
Cu	0.286	0.381	1.3
Ag	0.357	0.381	1.1
Au	0.357	0.381	1.1
Be	0.286	0.119	0.42
Mg	0.572	0.763	1.3
Ca	0.859	1.551	1.8
Sr	1.026	2.076	2.0
Ba	1.121	1.551	1.4
Nb	0.381	4.773	12
Fe	0.357	2.863	8.0
Mn	0.357	9.546	27
Zn	0.429	0.334	0.78
Cd	0.548	0.405	0.74
Hg	0.572	1.193	2.1
Al	0.525	0.715	1.4
Ga	0.572	0.357	0.62
In	0.692	1.026	1.5
Tl	0.739	0.835	1.1
Sn	0.715	1.050	1.3
Pb	0.859	1.670	1.9
Bi	1.026	0.047	0.047
Sb	0.930	0.358	0.38

^aSince the theoretical value of γ is proportional to the density of levels at the Fermi level, which in turn is proportional to the electronic mass m , one sometimes defines a specific heat effective mass m^* so that m^*/m is the ratio of the measured γ to the free electron γ . Beware of identifying this specific heat effective mass with any of the many other effective masses used in solid-state theory. (See, for example, the index entries under "effective mass").

TABLE 2.2 – Valeurs de γ mesurées et calculées dans le modèle du gaz électronique quantique libre.

La dernière colonne correspond au rapport $\gamma_{\text{mes.}}/\gamma_{\text{calc.}}$. Il est interprété comme le rapport d'une masse effective thermique et de la masse électronique, en effet

$$\gamma \approx g(E_F) \approx m^{3/2} E_F^{1/2} \approx m^{3/2} \cdot m^{-1/2} \approx m.$$

L'explication de cette masse effective est la suivante. L'électron dans un métal n'est pas entièrement libre, il est couplé aux ions du réseau, aux autres électrons de conduction et aux vibrations du réseau d'ions. Cette dernière contribution peut être importante (couplage électron-phonon), elle tend à augmenter la masse effective car lorsque l'électron se déplace la légère distorsion que l'électron introduit dans le réseau d'ions se déplace avec lui.

2.4 La susceptibilité paramagnétique de Pauli

Les électrons possèdent un moment cinétique intrinsèque de spin tel que sa projection selon un axe soit égal à $\pm 1/2$

$$S_z |m_s\rangle = \hbar m_s |m_s\rangle, \quad \text{où} \quad m_s = \pm 1/2.$$

Au moment cinétique l'expérience montre qu'il faut associer un **moment magnétique** de spin, que nous noterons $\mathbf{m}$:

$$\mathbf{m} = -\frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S}, \quad (2.60)$$

où μ_B est le **magnéton de Bohr**,

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 5.79 \cdot 10^{-5} \text{ eV/Tesla}. \quad (2.61)$$

En présence d'un champ d'induction magnétique $\mathbf{B}$, le moment $\mathbf{m}$ interagit avec $\mathbf{B}$, l'hamiltonien d'interaction est donné par

$$\mathcal{H}_m = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = \frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}.$$

Pour un champ $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, $\mathcal{H}_m$ s'écrit

$$\mathcal{H}_m = \frac{2\mu_B}{\hbar} B S_z. \quad (2.62)$$

Dans le modèle des électrons indépendants, l'hamiltonien à un électron est donné par,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cin} + \mathcal{H}_m,$$

ses états propres sont du type $|\mathbf{k}\rangle|m_s\rangle$, où $|\mathbf{k}\rangle$ correspond à l'onde plane $\psi_k(\mathbf{r}, t)$ **si l'on néglige l'effet du champ $\mathbf{B}$ sur le mouvement des électrons.** On a donc

$$\mathcal{H}|\mathbf{k}\rangle|m_s\rangle = (E_{cin} + 2\mu_B B m_s)|\mathbf{k}\rangle|m_s\rangle,$$

où $E_{cin} = \hbar^2 k^2 / 2m$. Les énergies des niveaux électroniques, respectivement de spin “up” et “down” sont donnés par,

$$E_{\pm} = E_{cin} \pm \mu_B B. \quad (2.63)$$

L'énergie $\mu_B B$ est faible par rapport au terme d'énergie cinétique. Pour un champ B de 1 Tesla, $\mu_B B \cong 6 \cdot 10^{-5}$ eV (voir 2.61).

En présence d'un champ magnétique on s'attend à ce qu'une aimantation $\mathbf{M}$ apparaisse dans le gaz électronique, car les états de spin “down” (de moment magnétique parallèle à $\mathbf{B}$) ont une énergie plus basse que ceux de spin “up”.

Pour un champ B parallèle à l'axe z seule la composante M_z sera non nulle, elle est donnée par

$$M_z = -\mu_B (n_+ - n_-), \quad (2.64)$$

où $n_{\pm}$ sont respectivement les densités électroniques des électrons de spin “up” et “down”. Le facteur moins un vient du signe entre $\mathbf{m}$ et $\mathbf{S}$ (voir 2.60).

Les densités d'états électroniques par unité de volume $g_{\pm}(E)$ pour les spins “up” et “down” sont représentées dans la Fig. 2.8.

Elles correspondent aux densités d'états en l'absence de champ déplacées de $\mp \mu_B B$, car la densité d'état dépend de $E_{cin} = E_{\pm} \mp \mu_B B$ selon (2.63). On a donc,

$$g_{\pm}(E) = \frac{1}{2} g(E \mp \mu_B B), \quad (2.65)$$

où le facteur $1/2$ tient compte du fait que dans $g(E)$ on a fait la somme sur les états de spin “up” et “down”. Le nombre d'électrons par unité de volume de chaque orientation de spin est donné par

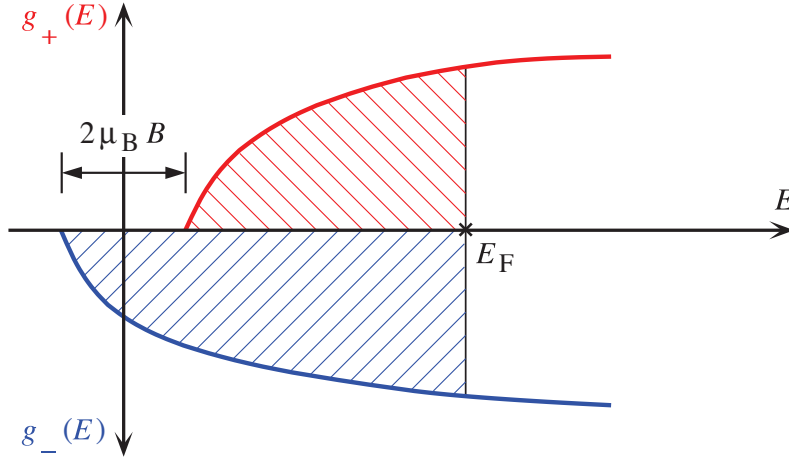


FIGURE 2.8 – Densité d'états électroniques $g_{\pm}(E)$ en présence d'un champ B . Le signe $+$ correspond à la projection du moment cinétique de spin parallèle à B . Les parties hachurées correspondent aux niveaux électroniques occupés à $T = 0$.

$$n_{\pm} = \int g_{\pm}(E) f(E) dE, \quad (2.66)$$

où $f(E)$ est la fonction de Fermi-Dirac

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

Le potentiel chimique μ doit être le même pour les états de spin “up” et “down”, il est déterminé en écrivant que

$$n_+ + n_- = n. \quad (2.67)$$

Nous avons montré plus haut que $\mu_B B$ est beaucoup plus faible que E_F , on peut donc avec une très bonne approximation écrire

$$g_{\pm}(E) = \frac{1}{2}g(E) \mp \frac{1}{2}\mu_B B g'(E), \quad (2.68)$$

ce qui donne

$$n_{\pm} = \frac{1}{2} \int g(E) f(E) dE \mp \frac{1}{2}\mu_B B \int dE g'(E) f(E), \quad (2.69)$$

soit avec (2.67)

$$n = \int g(E) f(E) dE.$$

Cette relation est la même que celle que l'on obtiendrait en l'absence de champ, ainsi le **potentiel chimique μ n'est pas modifié en présence de B .**

Sur la base de (2.64) on obtient l'aimantation M_z ,

$$M_z = \mu_B^2 B \int g'(E) f(E) dE = \mu_B^2 B \int_0^{E_F} g'(E) dE + 0(T^2) \cong \mu_B^2 B g(E_F), \quad (2.70)$$

$\uparrow$
 (2.52)

où l'on a négligé les termes d'ordre supérieur en $(k_B T/E_F)^2$ qui sont faibles.

La susceptibilité des électrons de conduction est donc paramagnétique, on la note χ_{Pauli} car Pauli fut le premier (1917) à faire le calcul décrit dans ce chapitre. On a

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{M_z}{H} \cong \mu_0 \frac{M_z}{B} = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F). \quad (2.71)$$

Dans le cas des électrons libres où $g(E_F)$ est donné par (2.26), on obtient

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{3}{2} \mu_0 n \frac{\mu_B^2}{E_F} = \frac{3}{2} \mu_0 n \frac{\mu_B^2}{k_B T_F}. \quad (2.72)$$

Il faut remarquer que, contrairement à la susceptibilité paramagnétique de Curie associée au moment magnétique que portent les ions des métaux de transition, χ_{Pauli} **est indépendante de la température**. Dans le cas de ions de spin 1/2 on obtient (voir cours de physique générale)

$$\chi_{\text{Curie}} = \frac{1}{3} \mu_0 n \frac{\mu_B^2}{k_B T}. \quad (2.73)$$

Ce résultat serait aussi celui que l'on obtiendrait pour un gaz classique d'électrons régi par la distribution de Boltzmann. Le rapport $\chi_{\text{Pauli}}/\chi_{\text{Curie}}$ est égal à $9/2 T/T_F$, soit de l'ordre de 10^{-2} à température ambiante. On peut "comprendre" le résultat (2.72) à partir de (2.73) en remarquant que, dans le

cas du gaz électronique quantique, à cause du principe d'exclusion de Pauli, la plupart des niveaux électroniques sont occupés par un spin “up” et un spin “down”. Seuls les spins électroniques dans un voisinage $k_B T$ du niveau de Fermi peuvent participer à l'établissement de l'aimantation, leur nombre relatif est de l'ordre de $k_B T / E_F = T / T_F$. On a donc,

$$\chi_{\text{Pauli}} \sim \chi_{\text{Curie}} \cdot \frac{T}{T_F} \cong \mu_0 n \frac{\mu_B^2}{k_B T_F}.$$

En dérivant χ_{Pauli} nous avons fait l'hypothèse que le mouvement des électrons n'est pas modifié par la présence de $\mathbf{B}$. Cependant les fonctions d'ondes sont modifiées (effet de $\mathbf{B}$ sur les électrons chargés en mouvement) et Landau a montré que ceci introduit une contribution diamagnétique $\chi_{\text{Landau}} = -1/3 \chi_{\text{Pauli}}$.

Avant de comparer χ avec l'expérience, et ceci même dans le cas des métaux dont les ions ne portent pas de moment magnétique, il faut encore tenir compte :

- du diamagnétisme des coeurs ioniques
- des effets de bande (dû au potentiel des ions)
- de l'interaction électron-électron

Cependant certaines techniques (voir par exemple A-M, Chap. 31) permettent de déterminer uniquement la contribution χ_{Pauli} . Nous donnons dans la Table 2.3 les valeurs déterminées par résonance magnétique nucléaire.

Metal	r_s/a_0	$10^6 \chi_{\text{Pauli}}$	$10^6 \chi_{\text{Pauli}}$ (measured) ^a
Li	3.25	0.80	2.0
Na	3.93	0.66	1.1
K	4.86	0.53	0.8
Rb	5.20	0.50	0.8
Cs	5.62	0.46	0.8

^aThe measured values are taken from the following sources : Li : R.T. Schumacher and C.P. Slichter, Phys. Rev. 101, 58 (1956) ; Na : R.T. Schumacher and W.E. Vehse, J. Phys. Chem. Solids 24, 297 (1965) ; K : S. Schulz and G. Dunifer, Phys. Rev. Lett. 18, 283 (1967) ; Rb, Cs : J.A. Kaeck, Phys. Rev. 175, 897 (1968).

TABLE 2.3 – Comparaison de χ_{Pauli} calculé dans le modèle de l'électron libre et mesuré.

On constate expérimentalement que la plupart des métaux de transition ont une susceptibilité de Pauli supérieure à celle des métaux simples. C'est une indication que la densité d'état au niveau de Fermi est plus importante pour les métaux de transition que pour les alcalins par exemple.

2.5 La théorie de Sommerfeld de la conduction dans les métaux

Dans le cas du gaz classique d'électrons la distribution des vitesses des électrons est donnée par la statistique de Boltzmann,

$$f_B(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right), \quad (2.74)$$

où $f_B(\mathbf{v})d^3v$ représente le nombre d'électrons par unité de volume ayant des vitesses comprises entre $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$.

Dans le cas du gaz quantique d'électrons il faut remplacer $f_B(\mathbf{v})$ par $f(\mathbf{v})$ dérivée de la statistique de Fermi-Dirac. Pour cela considérons un élément de volume d^3k de l'espace k . Le nombre de niveaux électroniques à un électron inclus dans ce volume est égal à,

$$\left(\frac{V}{4\pi^3} \right) d^3k, \quad (2.75)$$

où l'on a utilisé le résultat (2.11) et tenu compte des deux orientations du spin. Le nombre d'électrons dans d^3k est alors donné par

$$\frac{V}{4\pi^3} f[E(\mathbf{k})] d^3k, \quad (2.76)$$

où $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ et $f(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac (2.33). Sachant que $\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k} / m$, on en déduit $f(\mathbf{v})$

$$f(\mathbf{v}) = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3} \frac{1}{\exp \left[\left(\frac{mv^2}{2} - \mu \right) / k_B T \right] + 1}. \quad (2.77)$$

Sommerfeld a alors réexaminé le modèle de Drude en remplaçant la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann (2.74) par la distribution de Fermi-Dirac (2.77). Cependant se pose la question de la validité de l'insertion d'une distribution des vitesses quantiques dans une théorie classique.

2.5.1 Conditions de validité

On peut décrire classiquement le mouvement d'un électron s'il est possible de déterminer sa position et sa quantité de mouvement avec autant de précision que nécessaire, sans violer les relations d'incertitude. En particulier la quantité de mouvement typique d'un électron dans un métal est de l'ordre de $\hbar k_F$, ainsi l'incertitude Δp sur la quantité de mouvement d'un électron doit être faible par rapport à $\hbar k_F$.

$$\Delta p \ll \hbar k_F \approx \hbar / r_s \quad \Longrightarrow \quad \Delta x \frac{\hbar}{\Delta p} \gg \frac{1}{k_F} \approx r_s. \quad (2.78)$$

$\uparrow$
 (2.14)

r_s est de l'ordre de quelques Å (voir Table 1.1), ainsi une description classique n'est pas possible si l'on doit décrire des électrons localisés sur des distances de l'ordre des distances interatomiques. Cependant les électrons de conduction d'un métal ne sont pas attachés à un ion particulier, il n'est pas nécessaire de connaître leur position avec une précision de l'ordre de grandeur de r_s .

Il n'en reste pas moins que la validité du modèle de Drude fait l'hypothèse implicite qu'un électron peut être localisé sur des distances faibles par rapport au libre parcours moyen ℓ . Dans les métaux ℓ est de l'ordre de grandeur de 100 Å à température ambiante et plus long à plus basse température, cette hypothèse implicite n'est donc pas incompatible avec (2.78).

D'autre part nous avons vu au § 1.4, que le modèle de Drude n'est plus valable, dans le cas où l'on cherche la réponse du métal à une onde E.M., lorsque $\lambda < \ell$, Ainsi par exemple le mouvement des électrons en présence d'un rayonnement X doit être déduit dans le cadre d'un modèle quantique.

Il resterait encore à montrer que l'introduction du principe d'exclusion, qui modifie profondément la statistique d'occupation des niveaux électroniques, ne modifie pas profondément la dynamique des électrons. En d'autres termes que le comportement du système de N électrons peut être considéré comme formé du comportement de N systèmes indépendants à un électron.

Tout ceci étant admis on peut alors modifier les résultats obtenus au chap. 1 dans le cadre du modèle de Drude en modifiant les résultats qui dépendent de la distribution des vitesses. Il faut remarquer que si seul le temps de relaxation τ intervient dans une expression, le résultat du modèle de Drude reste valable si l'on garde l'hypothèse que τ ne dépend pas de la vitesse des

électrons.

2.5.2 La conductibilité électrique "revisitée"

L'expression de la conductibilité statique σ établie au chap 1, soit $\sigma = ne^2\tau/m$, n'est pas modifiée dans le cadre du modèle de Sommerfeld, cependant on peut lui donner une interprétation différente. Pour cela partons de l'équation de mouvement (1.10),

$$\frac{d\langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = -\frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{\tau} - e\mathbf{E},$$

en présence d'un champ électrique. Elle peut être réécrite en tenant compte de $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$,

$$\frac{d\langle \mathbf{k} \rangle}{dt} = -\frac{\langle \mathbf{k} \rangle}{\tau} - \frac{e}{\hbar}\mathbf{E}. \quad (2.79)$$

Lorsque $\mathbf{E} = 0$, les valeurs de $\mathbf{k}$ occupées par les électrons sont contenues dans la sphère de Fermi centrée en $\mathbf{k} = 0$ (Fig. 2.9 a).

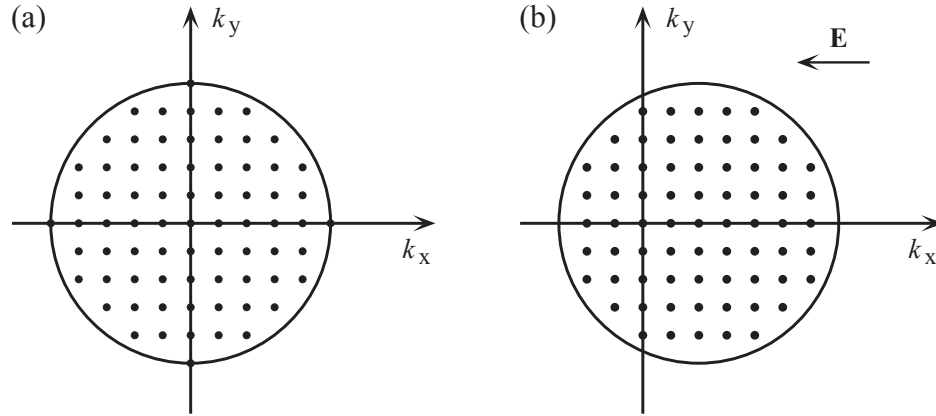


FIGURE 2.9 – Sphère de Fermi et états électroniques occupés à $T = 0$ dans les cas où le champ électrique $\mathbf{E}$ est nul (a) et non nul (b).

En présence du champ $\mathbf{E}$ et pour un temps τ de relaxation infini, chaque valeur $\mathbf{k}$ serait translatée, après l'établissement du champ en $t = 0$, d'une quantité

$$\delta \mathbf{k} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}t.$$

Cependant à cause des collisions avec les impuretés, les imperfections du réseau et les vibrations du réseau (phonon), on atteint un état stationnaire dans lequel chaque valeur $\mathbf{k}$ est translatée en moyenne d'une valeur $\delta \mathbf{k} = -e\mathbf{E}\tau/\hbar$. Ainsi on peut considérer que la sphère de Fermi est translatée dans la direction opposée à $\mathbf{E}$ d'une quantité $-e\mathbf{E}\tau/\hbar$, qui correspond à la valeur $\langle \mathbf{k} \rangle = -e\mathbf{E}\tau/\hbar$ obtenue à partir de (2.79) dans l'état stationnaire.

Vu sous cet angle, l'effet des collisions est de changer la valeur $\mathbf{k}$ des électrons proches du niveau de Fermi en des valeurs $\mathbf{k}'$ qui tendent à "ramener" la sphère de Fermi à sa position d'équilibre. Nous verrons ultérieurement que les processus qui conservent l'énergie et font intervenir un vecteur du réseau réciproque (processus Umklapp) sont les plus efficaces.

Les expressions que nous avons obtenues pour la conductivité en présence d'un champ magnétique (effet Hall) et pour une onde E.M. restent valables dans le modèle de Sommerfeld, car elles ne dépendent pas de la distribution des vitesses.

2.5.3 Le libre parcours moyen ℓ

Nous pouvons évaluer le libre parcours moyen en prenant pour valeur typique la valeur de la vitesse v_F au niveau de Fermi, $\ell = v_F\tau$. En utilisant les relations (1.6) et (2.15) on obtient,

$$\ell = \frac{(r_s/a_0)^2}{\rho} \times 92 \text{ \AA}, \quad (2.80)$$

où ρ est donné en $10^{-6} \Omega\text{cm}$. La résistivité est typiquement de 1 à $100 \mu\Omega\text{cm}$ à température ambiante, r_s/a_0 varie entre 2 et 6, ainsi ℓ est de l'ordre de grandeur de 100 Å à température ambiante. Il augmente lorsque la température diminue.

2.5.4 La conductibilité thermique κ

Nous pouvons encore estimer la conductibilité thermique avec la relation (1.48),

$$\kappa = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \tau c_v.$$

Cependant la chaleur spécifique c_v est donnée par l'expression (2.57), elle est environ 100 fois inférieure à celle calculée avec la statistique de Boltzmann. La vitesse $\langle v^2 \rangle$ est donnée par $v_F^2 = 2E_F/m$, qui est plus grande que le carré de la vitesse thermique moyenne d'un facteur 100. En introduisant ces valeurs dans κ , on obtient

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B^2}{e^2} \right) \sigma T \quad (2.81)$$

dont on déduit la loi de Wiedemann-Franz :

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B^2}{e^2} \right) = 2.44 \cdot 10^{-8} \frac{W\Omega}{K^2}. \quad (2.82)$$

Ce résultat est remarquablement proche des valeurs mesurées expérimentalement.

2.5.5 Le pouvoir thermoélectrique

La surestimation du pouvoir thermoélectrique calculé dans le modèle de Drude est résolue dans le modèle de Sommerfeld. En effet (1.55) donne

$$Q = -\frac{c_v}{3ne}.$$

En remplaçant c_v par sa valeur (2.57) on obtient

$$Q = -\frac{\pi^2}{6} \frac{k_B}{e} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) = -1.42 \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) 10^{-4} \text{V/K}, \quad (2.83)$$

qui est plus faible que l'estimation de Drude par la facteur $k_B T/E_F \approx 10^{-2}$ à température ambiante.

2.5.6 Les limites du modèle de Sommerfeld des électrons libres

Le modèle des électrons libres de Sommerfeld rend compte avec succès de plusieurs propriétés des métaux. Cependant plusieurs prédictions du modèle ne sont pas en accord avec l'expérience et des questions de principe ne sont pas résolues, en particulier pour quelles raisons certains éléments sont-ils des métaux, d'autres des semiconducteurs ou des isolants. Il faudra modifier

l'approximation des électrons libres selon deux directions : tenir compte de l'effet du potentiel statique que créent les ions (chap. 5), tenir compte de l'interaction entre les vibrations thermiques du réseau d'ion et les électrons.

Une description détaillée des difficultés associées au modèle des électrons libres est donnée dans Ashcroft-Mermin, chap. 3, nous conseillons de lire ce chapitre.

Chapitre 3

La dynamique du réseau. La notion de phonon

La possibilité qu'ont les ions d'un métal ou d'un isolant de se déplacer autour de leur position d'équilibre est un élément qui doit être pris en compte dans la description des propriétés d'un solide. De façon générale on peut dire que :

- les vibrations des ions sont essentielles dans la détermination des propriétés d'un solide qui ne sont pas dominées par la contribution des électrons (chaleur spécifique à des températures $T \geq 10$ K, dilatation thermique des solides, fusion)
- les vibrations du réseau participent au transport de l'énergie dans un solide (conductivité thermique des isolants, propagation des ondes acoustiques)
- les vibrations permettent de comprendre la variation du temps de relaxation τ des électrons introduit en relation avec les phénomènes de transport dans les métaux, en fonction de la température
- l'effet des vibrations du réseau sur l'interaction effective entre deux électrons d'un métal est à la base de la compréhension de la supraconductivité
- les vibrations du réseau jouent un rôle dans la réponse du solide en présence d'une radiation (rayons X, lumière visible, neutrons).

Nous étudierons les notions de base de la dynamique du réseau au chapitre 3 et examinerons son influence sur les propriétés thermiques (en particulier la chaleur spécifique) au chapitre 4.

Pour plus de détails le lecteur peut consulter les chapitres 22, 23 et partiellement 24 et 25 de Ashcroft-Mermin et les chapitres 4 et 5 du livre de Kittel.

3.1 Les hypothèses fondamentales

Un cristal parfait, sans vibration, peut être décrit en donnant son **réseau de Bravais**, ainsi que la description de l'arrangement des atomes (**la base**) dans une **cellule primitive**. Rappelons qu'un réseau de Bravais (voir Appendice A) est formé de tous les points décrits par les vecteurs $\mathbf{R}$ tel que

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.1)$$

où $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ sont les **vecteurs primitifs** et $n_i \in \mathbb{Z}$.

La position $\mathbf{r}_j$ d'un atome j de la base dans la cellule primitive spécifiée par $\mathbf{R}$ est donnée, sans vibrations, par

$$\mathbf{r}_j(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{d}_j \quad (3.2)$$

En présence des vibrations nous ferons l'hypothèse que la position d'équilibre moyenne d'un ion est encore donnée par (3.2). On pourra donc écrire

$$\mathbf{r}_j(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{d}_j + \mathbf{u}_j(\mathbf{R}) \quad (3.3)$$

où $\mathbf{u}_j(\mathbf{R})$ représente le déplacement de l'atome j par rapport à la position d'équilibre.

Nous ferons d'autre part l'hypothèse que l'amplitude de déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ est faible, ceci permettra de faire l'**approximation harmonique** (voir ci-dessous). Il faut cependant remarquer qu'une telle description ne permet pas de décrire la diffusion d'un ion dans un cristal ou le comportement des solides à des températures proches de leur point de fusion.

D'autre part certaines propriétés, telles que la dilatation thermique et la conductibilité thermique (voir § 5), ne peuvent s'expliquer qu'en introduisant des termes anharmoniques.

Pour être concret prenons le cas d'un cristal avec une **base monoatomique**, dans lequel on peut décrire l'énergie potentielle d'interaction entre les ions comme une somme **d'interactions de paires**. Notons $\phi(\mathbf{x})$ le potentiel d'interaction entre 2 ions séparés par le vecteur $\mathbf{x}$, ce qui implique que

le potentiel ne dépend que de la position relative des ions. En tenant compte des vibrations,

$$\mathbf{x} = \mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')$$

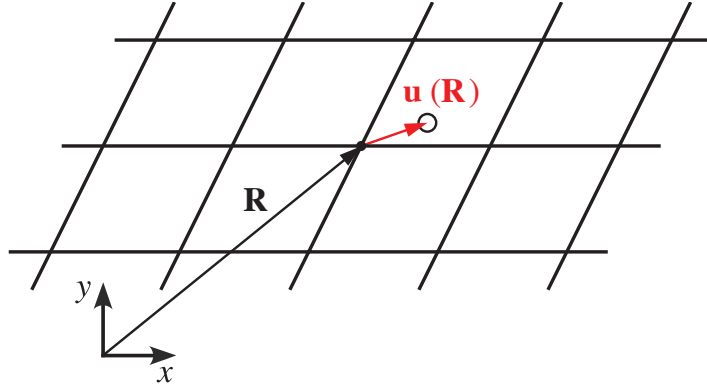


FIGURE 3.1 – Réseau de Bravais et vecteur déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ pour une base monoatomique.

L'énergie potentielle totale s'écrit,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} \phi[\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')] \quad (3.4)$$

Dans l'hypothèse où les déplacements $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ sont faibles, on peut développer $\phi(\mathbf{x})$ autour de $(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, on obtient avec $\alpha, \beta = x, y, z$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} \left\{ \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \sum_{\alpha} [u_{\alpha}(\mathbf{R}) - u_{\alpha}(\mathbf{R}')] \left. \frac{\partial \phi}{\partial x_{\alpha}} \right|_{\mathbf{R} - \mathbf{R}'} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} [u_{\alpha}(\mathbf{R}) - u_{\alpha}(\mathbf{R}')] [u_{\beta}(\mathbf{R}) - u_{\beta}(\mathbf{R}')] \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right|_{\mathbf{R} - \mathbf{R}'} + \dots \right\} \quad (3.5)$$

Le 1^{er} terme de (3.5) correspond au potentiel sans tenir compte des vibrations (réseau statique),

$$U_{stat.} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \phi(\mathbf{R}) \quad (3.6)$$

Le terme linéaire de (3.5) s'annule car le coefficient de $u_\alpha(\mathbf{R})$ correspond au signe près à la somme des forces qui s'exercent sur le ion $\mathbf{R}$ à l'équilibre, il est donné par

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}'} \left. \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{x}_\alpha} \right|_{\mathbf{R} - \mathbf{R}'} = \frac{\partial U_{stat.}}{\partial R_\alpha} = 0 \quad (3.7)$$

L'approximation harmonique revient à négliger dans le développement (3.5) tous les termes d'ordre supérieur à deux, on a donc

$$U = U_{stat.} + U_{harm.} \quad (3.8)$$

avec

$$U_{harm.} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ \mathbf{R} \neq \mathbf{R}'}} \sum_{\alpha, \beta} [u_\alpha(\mathbf{R}) - u_\alpha(\mathbf{R}')] \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [u_\beta(\mathbf{R}) - u_\beta(\mathbf{R}')] \quad (3.9)$$

où

$$\phi_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}$$

Le potentiel harmonique peut s'écrire

$$U_{harm.} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\alpha, \beta} u_\alpha(\mathbf{R}) D_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\beta(\mathbf{R}') \quad (3.10)$$

On peut vérifier que (3.9) s'exprime sous la forme générale (3.10) si

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (3.11)$$

Dans le cas général, et en particulier dans le cas des métaux, le potentiel ne peut pas être représenté comme une somme d'interaction de paires, et il faut partir de la forme générale (3.10).

Dans le cas des cristaux covalents et dans le cas des métaux il faut explicitement tenir compte de l'effet des électrons de valence sur le potentiel d'interaction entre les ions.

Pour déterminer leur effet on fait **l'approximation adiabatique**. Elle repose sur le fait que les vitesses électroniques sont de l'ordre de la vitesse de Fermi ($v_F \sim 10^8$ cm/sec) et que la vitesse thermique (quadratique moyenne) des ions est plus faible

$$v_{ion} = \sqrt{\frac{3k_B T}{M}} \cong 10^5 \text{ cm/sec}$$

On peut alors admettre que les électrons suivent instantanément le mouvement des ions. Ceci est équivalent à dire que les électrons se trouvent toujours dans l'état fondamental correspondant à la configuration ionique considérée.

3.2 Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique à une dimension

Nous verrons au chapitre 4 que, pour expliquer la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température, il est essentiel de décrire quantitativement les vibrations du réseau. Cependant, les résultats obtenus dans le cadre d'une description classique, en particulier la décomposition en modes normaux des vibrations, pourra être transposée sans difficulté au cas quantique. C'est la raison pour laquelle nous nous attachons, dans ce § et les 2 § suivants, à **décrire classiquement** les vibrations du réseau.

Nous choisissons d'autre part, pour illustrer les idées de base, le cas simple d'une **chaîne linéaire d'atomes, tous identiques**, équidistants à l'équilibre. Ce cas correspond aussi à la description des variations (longitudinales ou transverses) associées à une onde élastique se propageant selon l'une des directions principales [100], [110] ou [111] d'un cristal cubique, car dans ces cas des plans entiers d'atomes se déplacent en phase.

3.2.1 Energie potentielle de la chaîne linéaire

Soit donc un ensemble d'ions, de masse M , séparés à l'équilibre par une distance a , de telle sorte que le vecteur $\mathbf{R}$ du réseau de Bravais est donné par $R = na$.

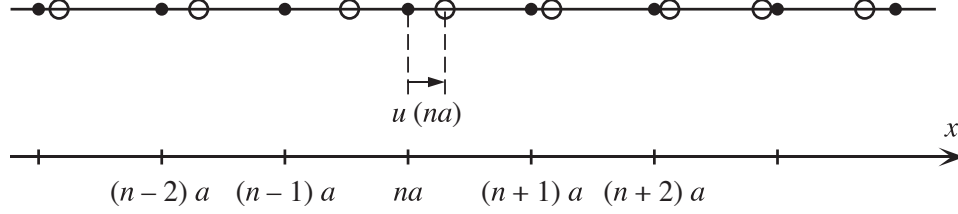


FIGURE 3.2 – Chaîne linéaire, • correspond à la position des ions à l'équilibre, o à leur position en tenant compte des vibrations.

Dans ce cas le potentiel de paire donné par (3.9) s'écrit, en notant $u(na) = u_n$

$$U_{\text{harm.}} = \frac{1}{4} \sum_{n,n'} (u_n - u_{n'})^2 \phi_{xx}(na - n'a) \quad (3.12)$$

En introduisant la notation

$$C_{n,n'} = \phi_{xx}(na - n'a)$$

on peut réécrire (3.12)

$$U_{\text{harm.}} = \frac{1}{4} \sum_{n,n'} C_{n,n'} (u_n - u_{n'})^2 \quad (3.13)$$

A cause de la symétrie d'inversion du réseau de Bravais, notons que

$$C_{n,n'} = \phi_{xx}(na - n'a) = \phi_{xx}(n'a - na) = C_{n',n}$$

Dans le cas particulier où l'on ne tient compte que des **interactions entre plus proches voisins**, les seuls coefficients non nuls sont tels que $n - n' = \pm 1$, et l'on note

$$C_{n,n+1} = C_{n,n-1} = C \quad (3.14)$$

Lorsque le nombre d'atomes N de la chaîne est fini, il faut encore préciser quelles sont les conditions aux limites. Lorsque N est grand et que l'on ne s'intéresse pas à ce qui se passe aux extrémités de la chaîne, on peut choisir les conditions aux limites les plus simples du point de vue mathématique.

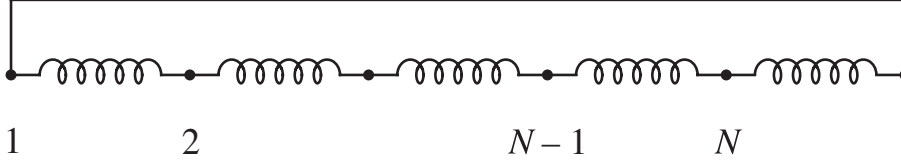


FIGURE 3.3 – Les conditions aux bords de Born-von Karman représentées par une barre. On peut également s’imaginer une fermeture circulaire de la chaîne.

Comme dans le cas des conditions de bord pour les électrons, nous choisissons les **conditions aux limites périodiques de Born-von Karman**. Cela revient à admettre que les atomes $n = 1$ et $n = N$ de la chaîne sont reliés par un ressort de constante C via une barre rigide de masse nulle.

Dans ce cas on interprète u_{N+1} comme

$$u_{N+1} = u_1 \quad (3.15)$$

Avec les relations (3.14) et (3.15), l’énergie potentielle s’écrit dans ce cas

$$U_{\text{harm.}} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N C (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (3.16)$$

Dans le cas général, le potentiel harmonique de la chaîne linéaire est donné par (3.10), il s’écrit

$$U_{\text{harm.}} = \frac{1}{2} \sum_{n,n'} u_n D_{n,n'} u_{n'} ; \quad n, n' = 1, 2, \dots, N \quad (3.17)$$

ou sous forme matricielle (voir appendice C) en introduisant les vecteurs $\underset{\sim}{u}$ et $\underset{\sim}{u}^t$ (transposé de $\underset{\sim}{u}$)

$$\underset{\sim}{u} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ u_N \end{bmatrix} \quad \underset{\sim}{u} \in \mathbb{R}^N \quad (3.18)$$

$$U(u) = \frac{1}{2} u^t D u \quad (3.19)$$

Dans le cas de l'interaction limitée aux plus proches voisins, la matrice D prend une forme simple donnée dans l'appendice C (relation C.7).

3.2.2 Les modes propres de la chaîne linéaire

Pour déterminer l'évolution en fonction du temps des déplacements $u_n(t)$ de chaque atome, il faut résoudre les équations du mouvement de la chaîne. Soit dans l'approximation aux proches voisins,

$$\mathcal{H}(p, u) = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} + \frac{C}{2} \sum_{n=1}^N (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (3.20)$$

Les équations de Hamilton s'écrivent

$$\begin{cases} \dot{u}_n = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_n} = \frac{p_n}{m} \\ \dot{p}_n = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial u_n} = -C[(u_n - u_{n-1}) - (u_{n+1} - u_n)] \\ \quad = -C(-u_{n-1} + 2u_n - u_{n+1}) \end{cases} \quad (3.21)$$

L'équation du mouvement de la chaîne est donnée par (3.22) où $n = 1, \dots, N$.

$$\ddot{u}_n = -\frac{C}{m} (-u_{n-1} + 2u_n - u_{n+1}) \quad (3.22)$$

Ce sont les équations que l'on obtiendrait en admettant que chaque ion est relié à ses voisins par un ressort de constante C .

Dans le cas général à une dimension où $\mathcal{H}(p, u)$ est donné par

$$\mathcal{H}(p, u) = \frac{1}{2m} p^t \cdot p + \frac{1}{2} u^t D u \quad (3.23)$$

les équations de Hamilton conduisent à l'équation du mouvement (voir C.15)

$$m\ddot{u} = -Du \quad (3.24)$$

Il s'agit, pour résoudre le problème dynamique, de rechercher les solutions non triviales de (3.22) ou (3.24). Le problème se ramène à la résolution d'un

système de N équations différentielles linéaires à coefficients constants. Ces équations ne sont pas indépendantes. Physiquement elles correspondent à un ensemble d'oscillateurs harmoniques couplés les uns aux autres. Pour simplifier formellement le problème nous cherchons une transformation qui modifie les N équations couplées (3.24) en N équations à variables séparées du type oscillateur harmonique.

Nous montrons dans l'appendice C qu'une telle transformation est possible et que le déplacement $u_n(t)$ d'un atome s'écrit (voir C.29)

$$u_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu=0}^{N-1} a_\nu \exp[i(k_\nu n a - \omega_\nu t)] + c.c. \quad (3.25)$$

où

$$k_\nu = \frac{2\pi\nu}{aN} ; \quad \nu = 0, 1, \dots, N-1. \quad (3.26)$$

Si l'on exclut le mode $\nu = 0$, qui correspond à un déplacement global de l'ensemble de la chaîne, chacun des termes de $u_n(t)$ est un **mode propre de vibration de la chaîne** : le déplacement $u_n(t)$ d'un atome autour de sa position d'équilibre peut être décomposé en la somme de $(N-1)$ modes propres collectifs s'étendant à l'ensemble du cristal.

La décomposition en modes propres et la forme de la dépendance spatiale des $u_n(t)$ sont une conséquence directe de la symétrie de translation de la chaîne linéaire. C'est un point essentiel clairement mis en évidence dans l'appendice C. Nous montrons aussi dans cet appendice que la **fréquence propre** ω_ν est donnée par

$$\omega_\nu = \sqrt{\frac{d_\nu}{m}} \quad (3.27)$$

où d_ν est une valeur propre de la matrice D (voir C.17). Ceci permet, dans le cas d'interactions entre plus proches voisins, de calculer élégamment ω_ν (voir app. C, § 3).

Dans ce qui suit nous suivons une démarche plus simple : en admettant la décomposition (3.25) de $u_n(t)$, nous déterminons ω_ν en remplaçant les modes propres $u_n(t)$ dans l'équation de mouvement (3.22). Il vient, pour un mode propre ν ,

$$\omega_\nu^2 = 2\frac{C}{m} (1 - \cos k_\nu a) = \frac{4C}{m} \sin^2 \frac{k_\nu a}{2}$$

soit

$$\omega_\nu = \pm 2\sqrt{\frac{C}{m}} \sin \frac{k_\nu a}{2}$$

On remarque que, si on ajoute ou soustrait $2\pi/a$ aux k_ν donnés en (3.26), le déplacement $u_n(t)$ n'est pas modifié. Nous choisisons dans ce qui suit les N valeurs de k_ν comprises entre $-\pi/a$ et π/a , qui correspondent pour une chaîne linéaire aux valeurs de $\mathbf{k}$ comprises dans la 1^{ère} zone de Brillouin. D'autre part, la solution pour $\omega_\nu(k_\nu)$ avec le signe $+$ est équivalente à la solution avec le signe $-$ et la valeur k_ν opposée. On admet donc que k_ν peut prendre les valeurs positives et négatives comprises entre $-\pi/a$ et π/a et que ω_ν est toujours positif, sans diminuer le nombre de solution.

En résumé, il y a N valeurs k_ν inéquivalentes, chacune avec une fréquence unique donnée par

$$\omega_\nu = 2\sqrt{\frac{C}{m}} \left| \sin \frac{k_\nu a}{2} \right|$$

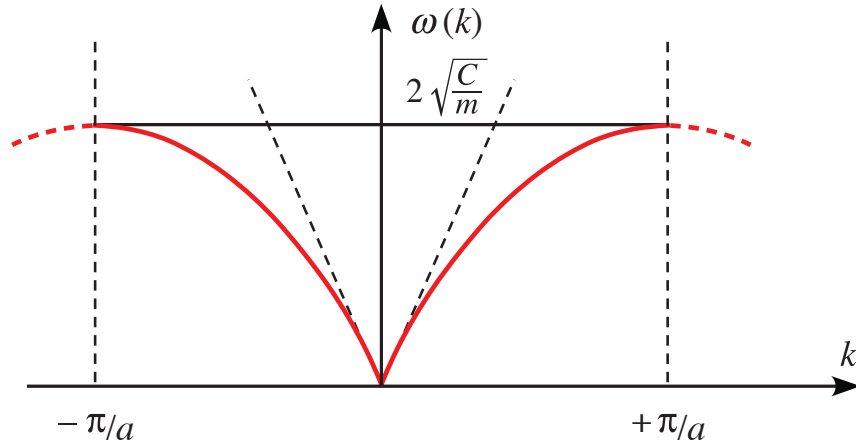


FIGURE 3.4 – Courbe de dispersion pour une chaîne linéaire en tenant compte uniquement d'interactions entre les plus proches voisins. La ligne en trait interrompus correspondrait à un milieu continu ($a \rightarrow 0$).

Notons que, dans un schéma de zone étendu (voir chap. 6), on aurait des valeurs de k hors de la 1^{ère} zone de Brillouin. Elles se ramènent à des valeurs dans la 1^{ère} zone de Brillouin en leur soustrayant un nombre entier

de $2\pi/a$, sans modification de la fréquence car $\omega(k) = \omega(k \pm n2\pi/a)$. De façon générale on peut toujours se ramener à la 1^{ère} zone de Brillouin en translatant le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ d'un vecteur $\mathbf{G}$ du réseau réciproque, sans modifier la fréquence.

Pour compléter la description de la décomposition en modes propres, notons (voir appendice C, § 4) que l'hamiltonien (3.23) se décompose en une somme d'hamiltoniens type oscillateur harmonique de fréquence ω_ν .

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu} H_{\nu}(p_{\nu}, u_{\nu}) = \sum_{\nu} \left(\frac{p_{\nu}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_{\nu}^2 u_{\nu}^2 \right) \quad (3.28)$$

Cette décomposition forme la base du passage d'une description de type classique à une description de type quantique.

3.2.3 Discussion des solutions

La relation $\omega = \omega(k)$ porte le nom de **courbe de dispersion**. Lorsque k est faible par rapport à π/a (soit lorsque $\lambda \gg 2a$), ω est linéaire en k

$$\omega = a \sqrt{\frac{C}{m}} |k| \quad (3.29)$$

C'est le comportement que nous avons rencontré pour une onde élastique se propageant dans un milieu continu. La vitesse de phase et la vitesse de groupe sont égales. L'une des caractéristiques des ondes se propageant dans un milieu discret est que la relation linéaire entre ω et k disparaît lorsque λ s'approche de $2a$. La courbe de dispersion devient de plus en plus plate et la vitesse de groupe $v_g = d\omega/dk$ diminue lorsque k augmente. A la limite de la 1^{ère} zone de Brillouin elle s'annule, l'onde ne se propage plus. Dans ce cas $u_n(t)$ devient,

$$u_n(t) = u \exp(-i\omega t) \underbrace{\exp(in\pi)}_{(-1)^n} + c.c. \quad (3.30)$$

qui correspond à une onde stationnaire. Des atomes successifs vibrent dans des directions opposées.

FIGURE 3.5 – Vibration u_n des atomes dans le cas où $k = \pm\pi/a$.

Dans le cas où l'on tient compte des interactions au-delà des proches voisins, le comportement général de $\omega(k)$ ne change pas : $\omega(k)$ varie linéairement pour de faibles valeurs de k par rapport à π/a , $\partial\omega/\partial k$ s'annule en $k = \pm\pi/a$.

3.3 Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique à 3 dimensions

Nous considérons maintenant un potentiel harmonique général, à 3 dimensions, du type (3.10) soit

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\alpha, \beta} u_{\alpha}(\mathbf{R}) D_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\beta}(\mathbf{R}') ; \quad \alpha, \beta = x, y, z$$

que l'on peut écrire sous forme matricielle (matrice 3×3),

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) D(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') \quad (3.31)$$

On montre (voir par ex. A_M, chap. 22) que les matrices $D(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ obéissent à des propriétés de symétrie, soit :

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\beta\alpha}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \quad (3.32)$$

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \quad (3.33)$$

$$\sum_{\mathbf{R}} D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = 0 \quad (3.34)$$

3.3.1 Recherche des modes normaux

Il s'agit donc de résoudre $3N$ équations du mouvement (une équation pour chacune des 3 composantes des déplacements par rapport à la position d'équilibre $u_\alpha(\mathbf{R})$ de l'ion $\mathbf{R}$ des N ions formant le réseau)

$$m\ddot{u}_\alpha(\mathbf{R}) = -\frac{\partial U_{harm}}{\partial u_\alpha(\mathbf{R})} = -\sum_{\mathbf{R}',\beta} \mathbf{D}_{\alpha\beta}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\beta(\mathbf{R}') \quad (3.35)$$

Comme dans le cas à une dimension, nous choisissons des conditions aux bords périodiques de Born-von Karman, soit

$$u(\mathbf{R} + N_i \mathbf{a}_i) = u(\mathbf{R}) \quad (3.36)$$

pour chacun des **vecteurs primitifs** $\mathbf{a}_i$ du réseau de Bravais, où N_i est le nombre d'atomes dans la direction $\mathbf{a}_i$, le nombre total N étant égal à $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$.

Comme dans le cas à une dimension nous écrivons que les déplacements $u_\alpha(\mathbf{R})$ peuvent être décomposés en une somme de modes normaux

$$u_\alpha(\mathbf{R}) \sim \sum_{\nu} a_\nu(0) \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}_\nu) \exp[i\mathbf{k}_\nu \cdot \mathbf{R} - i\omega(\mathbf{k}_\nu)t] + c.c. \quad (3.37)$$

où ε est un vecteur, qu'il faut déterminer, et qui indique la direction dans laquelle les ions se déplacent.

La condition (3.36) implique que

$$\exp(i\mathbf{k}_\nu \cdot N_i \mathbf{a}_i) = 1 ; \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.38)$$

soit que $\mathbf{k}_\nu$ est de la forme (voir appendice A, § 5)

$$\mathbf{k}_\nu = \sum_{i=1}^3 \frac{\nu_i}{N_i} \mathbf{b}_i ; \quad \nu_i = 0, 1, \dots, N_i - 1 \quad (3.39)$$

Comme dans le cas à 1 dimension, il y a $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ valeurs $\mathbf{k}_\nu$ distinctes et l'on choisit de représenter les courbes de dispersion $\omega(\mathbf{k}_\nu)$ dans la 1^{ère} zone de Brillouin.

En substituant un terme de (3.37) dans les équations du mouvement (3.35) on trouve une équation aux valeurs propres

$$m\omega^2(\mathbf{k}) \varepsilon_\alpha(\mathbf{k}) = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \varepsilon_\beta(\mathbf{k}) \quad (3.40)$$

ou, sous forme matricielle,

$$m\omega^2(\mathbf{k}) \underset{\sim}{\varepsilon}(\mathbf{k}) = \underset{\sim}{\mathbf{D}}(\mathbf{k}) \underset{\sim}{\varepsilon}(\mathbf{k}) \quad (3.41)$$

où la **matrice dynamique** $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ est définie par

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \quad (3.42)$$

En utilisant les relations de symétrie (3.33) et (3.34) on montre que

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = -2 \sum_{\mathbf{R}} D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) \sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\right) \quad (3.43)$$

ce qui démontre que $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ est une matrice réelle et paire en $\mathbf{k}$. Ceci implique (voir cours de math.) que l'équation (3.41) possède 3 vecteurs propres $\varepsilon_s(\mathbf{k})$ ($s = 1, 2, 3$) orthogonaux que l'on peut normaliser,

$$\varepsilon_s(\mathbf{k}) \cdot \varepsilon_{s'}(\mathbf{k}) = \delta_{s,s'}$$

A chaque vecteur propre $\varepsilon_s(\mathbf{k}_\nu)$ correspond une fréquence propre $\omega_s(\mathbf{k}_\nu)$. On a donc finalement,

$$u_\alpha(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{3N}} \sum_{\nu} \sum_{s=1}^3 a_{\nu,s} \varepsilon_{\alpha,s}(\mathbf{k}_\nu) \exp[i\mathbf{k}_\nu \cdot \mathbf{R} - i\omega_s(\mathbf{k}_\nu)t] + c.c. \quad (3.44)$$

On en conclut que dans un réseau de Bravais monoatomique il existe $3N$ modes propres donnés par (3.44). En effet, il existe, pour chacune des N valeurs $\mathbf{k}_\nu$ dans une cellule primitive, 3 directions ε_s de polarisation.

3.3.2 Discussion des solutions, résultats expérimentaux

Nous avons montré dans le cas à une dimension que, pour de faibles valeurs de $\mathbf{k}$, la fréquence $\omega(\mathbf{k})$ varie linéairement avec k . Ce comportement subsiste à 3 dimensions, il est relié au fait que pour k faible la matrice $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ donnée en (3.43) est proportionnelle à $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})^2$.

Dans le cas à 3 dimensions il est important d'examiner non seulement le comportement des fréquences $\omega_s(\mathbf{k})$ mais aussi l'orientation du vecteur polarisation $\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})$. Dans un milieu isotrope on peut toujours choisir les directions de polarisation, pour une valeur $\mathbf{k}$ donnée, de telle sorte qu'une direction (mode longitudinal) soit parallèle à $\mathbf{k}$, et deux directions (modes transverses) soient perpendiculaires à $\mathbf{k}$. Dans un cristal anisotrope la situation peut être plus complexe, cependant la situation se simplifie si $\mathbf{k}$ est orienté selon l'un des axes de symétrie du cristal. Si par exemple $\mathbf{k}$ est situé selon un axe de symétrie de rotation d'ordre 3, 4 ou 6, la situation est équivalente à celle du milieu isotrope.

Nous donnons dans la Fig. 3.6 les courbes de dispersion déterminées pour l'aluminium et pour des valeurs de $\mathbf{k}$ orientées selon les axes $[111]$ et $[200]$. On remarque que, comme dans le cas à une dimension, la vitesse de groupe est nulle aux bords de la 1^{ère} zone de Brillouin. On remarque aussi que les 2 modes transversaux sont dégénérés.

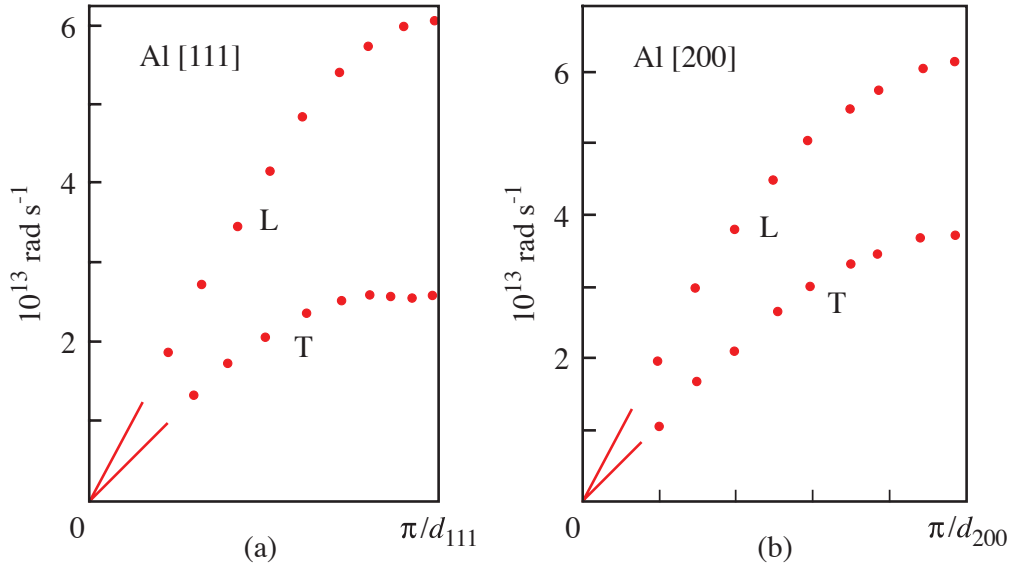


FIGURE 3.6 – Courbes de dispersion de Al pour des valeurs $\mathbf{k}$ selon $[111]$ (a) et $[200]$ (b). Remarquer que les 2 modes transversaux sont dégénérés.

3.4 Modes normaux d'un réseau à une dimension avec une base

Les relations de dispersion sont qualitativement différentes dans les cristaux qui possèdent deux ou plusieurs atomes dans une cellule primitive. C'est par exemple le cas de cristaux ioniques tels que NaCl, dont la base est formée de deux atomes différents, ou de cristaux tels que le diamant ou le germanium dont la base est formée de deux atomes identiques (voir appendice A). Pour introduire cette nouvelle situation, nous prenons le cas d'un réseau de Bravais à une dimension, formé d'atomes identiques, mais ayant deux atomes par cellule primitive.

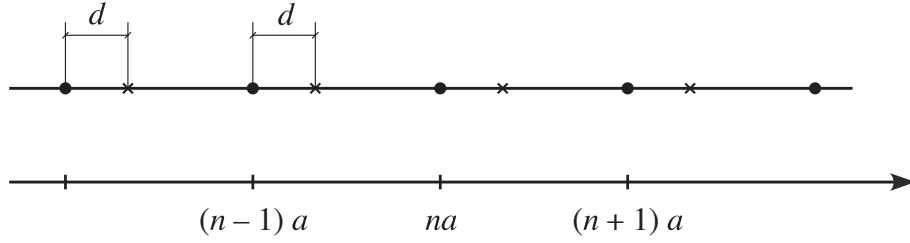


FIGURE 3.7 – Chaîne linéaire à l'équilibre formée de 2 atomes par cellule primitive. Le paramètre du réseau de Bravais est a , d est la distance entre les 2 atomes de la base. Nous supposons $d \leq a/2$.

Pour simplifier les notations, nous supposons que chaque atome n'interagit qu'avec ses plus proches voisins et nous notons K et G les constantes de force correspondant respectivement aux interactions entre les 2 atomes d'une même cellule (séparés par la distance d) et de 2 cellules voisines (séparés par $a - d$)



Comme dans le cas d'une base monoatomique, on choisit des conditions aux bords périodiques, correspondant à une chaîne fermée sur elle-même.

L'énergie potentielle harmonique s'écrit dans ce cas

$$U_{\text{harm.}} = \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_n)^2 + \frac{G}{2} \sum_{n=1}^N (u_n - v_{n-1})^2 \quad (3.45)$$

où nous avons noté respectivement u_n et v_n les déplacements des ions qui oscillent autour du site na et $(na + d)$, en accord avec l'hypothèse $d \leq a/2, K \geq G$. Dans le cas où les deux atomes sont égaux, les équations du mouvement s'écrivent,

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_n &= -\frac{\partial U_{harm}}{\partial u_n} = -K(u_n - v_n) - G(u_n - v_{n-1}) \\ m\ddot{v}_n &= -\frac{\partial U_{harm}}{\partial v_n} = K(u_n - v_n) + G(u_{n+1} - v_n) \end{aligned} \quad (3.46)$$

Nous cherchons à nouveau des solutions du type

$$\begin{aligned} u_n &= \sum_{\nu=0}^{N-1} a_\nu \exp(ik_\nu na - i\omega_\nu t) + c.c. \\ v_n &= \sum_{\nu=0}^{N-1} b_\nu \exp(ik_\nu na - i\omega_\nu t) + c.c. \end{aligned} \quad (3.47)$$

où a_ν et b_ν sont des constantes qui déterminent les amplitudes relatives de déplacement des 2 atomes de la base.

Les conditions de bord périodiques imposent que $\exp(ik_\nu Na) = 1$, soit que

$$k_\nu = \frac{2\pi}{a} \frac{\nu}{N} \quad \nu = 0, 1, \dots, N-1 \quad (3.48)$$

Comme dans le cas d'une base monoatomique, on choisit les valeurs de k_ν situées dans la 1^{ère} zone de Brillouin.

En remplaçant les expressions (3.47) dans les équations du mouvement (3.46), on obtient le système d'équations linéaires

$$[m\omega_\nu^2 - (K + G)] a_\nu + [K + G \exp(-ik_\nu a)] b_\nu = 0 \quad (3.49)$$

$$[K + G \exp(ik_\nu a)] a_\nu + [m\omega_\nu^2 - (K + G)] b_\nu = 0$$

Les solutions non triviales correspondent aux fréquences propres $\omega_\nu(k)$ qui annulent le déterminant,

$$\omega_\nu^2 = \frac{K + G}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{(K + G)^2 - 4KG \sin^2 \frac{k_\nu a}{2}} \quad (3.50)$$

avec

$$\frac{a_\nu}{b_\nu} = \mp \frac{K + G \exp(ik_\nu a)}{|K + G \exp(ik_\nu a)|} \quad (3.51)$$

Ainsi pour chacune des N valeurs de k_ν il y a 2 solutions, ce qui correspond à $2N$ modes normaux de vibration, en accord avec ce problème où l'on a 2 ions dans chacune des N cellules primitives.

Les 2 solutions $\omega_\nu(k)$ de (3.50) sont les 2 **branches de la relation de dispersion**, elles sont représentées dans la Fig. 3.8,

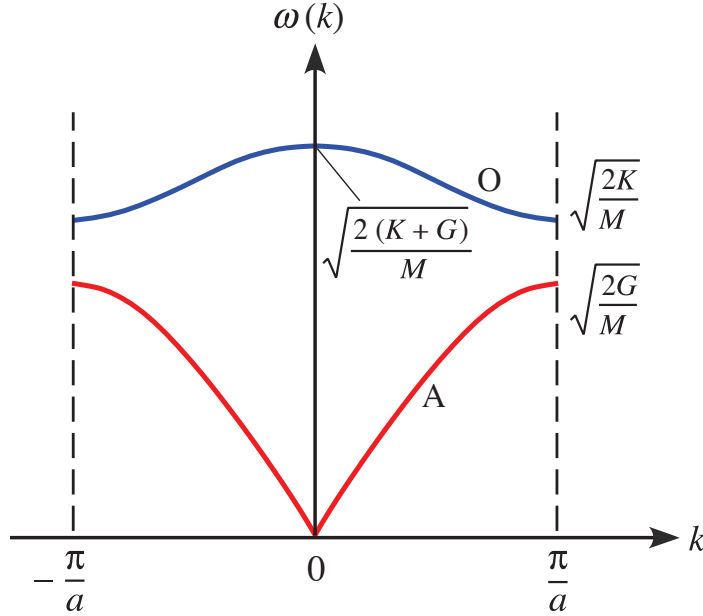


FIGURE 3.8 – Relation de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique. La branche inférieure est dite acoustique, la branche supérieure optique.

La branche inférieure, dite **acoustique**, a la même structure que celle obtenue dans le cas d'une base monoatomique. La relation entre ω et k est linéaire pour des faibles valeurs de k , sa vitesse de groupe s'annule en bord de zone. La branche supérieure est dite **optique** car les modes optiques dans les cristaux ioniques peuvent interagir avec les ondes électromagnétiques, ce qui détermine le comportement optique de ces cristaux.

Pour comprendre le comportement différent des modes optique et acoustique, étudions séparément les cas où $k \sim 0$ et $k \sim \pi/a$.

Cas où $k \ll \pi/a$

Dans ce cas les solutions (3.50) sont données par

$$\omega_+ \cong \sqrt{\frac{2(K+G)}{m}} - O(ka)^2 \quad (3.52)$$

$$\omega_- \cong \sqrt{\frac{KG}{2m(K+G)}} (ka)$$

La solution ω_- correspond au mode acoustique, elle est telle que $a_\nu = +b_\nu$, ce qui signifie que les 2 ions d'une même cellule sont en phase. La solution ω_+ , qui correspond au mode optique, est telle que $a_\nu = -b_\nu$. Ainsi pour le mode optique les deux ions d'une même cellule vibrent en opposition de phase, ce mouvement est schématisé ci-dessous.



FIGURE 3.9 – Mode optique de grande longueur d'onde dans une chaîne linéaire de base diatomique.

Cas où $k = \pi/a$

Dans ce cas les fréquences ω sont données par

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2K}{m}} \quad \omega_- = \sqrt{\frac{2G}{m}} \quad (3.53)$$

correspondant respectivement à $a_\nu = -b_\nu$ et $a_\nu = +b_\nu$. Dans le cas où $k = \pi/a$ les mouvements dans 2 cellules voisines sont en opposition de phase [$\exp(ik_\nu a) = (-1)^n$], et les mouvements des atomes correspondants sont décrits dans la Fig. 3.10.

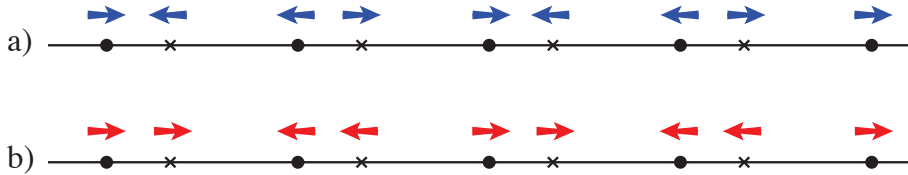


FIGURE 3.10 – Mode optique (a) et acoustique (b) avec $k = \pi/a$ pour une chaîne linéaire de base diatomique.

Dans chaque cas, seul une distance (d ou $a - d$) est modifiée, ce qui explique que les fréquences dépendent uniquement de K ou G .

Pour résumer on peut dire que : dans le cas **acoustique** les ions d'une cellule primitive se déplacent essentiellement en phase, la dynamique est dominée par l'interaction entre les cellules ; dans le cas **optique** les ions d'une même cellule vibrent l'un par rapport à l'autre, la fréquence de vibration est élargie en une bande de fréquence par l'interaction entre les cellules. Il est aussi intéressant de remarquer qu'il existe une bande de fréquence, pour laquelle il n'y a aucun mode vibratoire, située entre les branches acoustique et optique.

Dans le cas à 3 **dimensions**, pour une cellule primitive avec une base de p atomes, il apparaît $3 N$ modes acoustiques et $(3 p - 3) N$ modes optiques de vibration. Le comportement qualitatif est le même que celui calculé dans le cas à une dimension. A titre d'exemple nous donnons dans la Fig. 3.11 la relation de dispersion déterminée dans le cas d'un cristal de germanium.

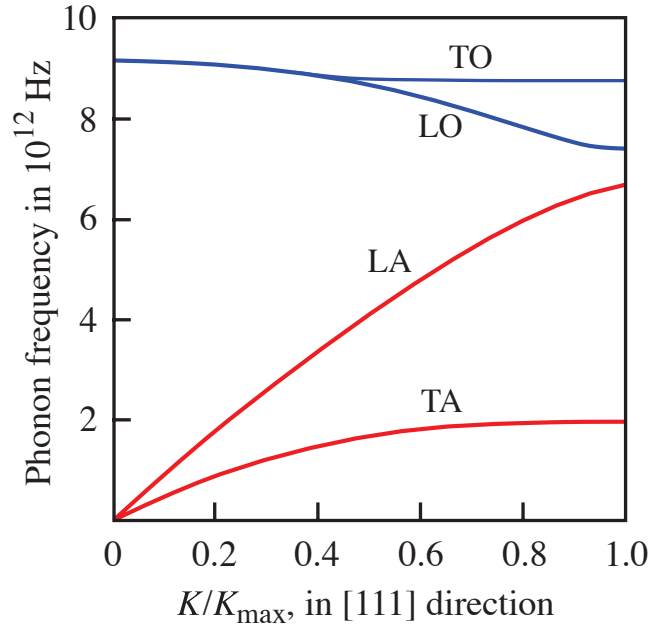


FIGURE 3.11 – Relation de dispersion dans la direction $[111]$ d'un cristal de germanium à 80 K. Les 2 branches acoustiques transversales (TA) sont dégénérées, de même que les 2 branches optiques transversales (TO).

3.5 Quantification des ondes élastiques

Dans un modèle classique la chaleur spécifique d'un solide est une constante, l'expérience montre cependant qu'elle décroît à basse température. Ce comportement ne peut être compris que si l'on introduit la quantification des vibrations se propageant dans un solide. Ce problème est très proche de celui de la quantification des niveaux d'énergie et des amplitudes de vibration d'un oscillateur harmonique. Nous rappelons quelques notions sur l'oscillateur harmonique dans le § ci-dessous, puis nous indiquerons que l'on peut aussi du point de vue quantique décomposer les vibrations d'un solide en une somme de modes propres, chaque mode étant régi par une équation de type oscillateur harmonique.

3.5.1 Rappel sur l'oscillateur harmonique

L'exemple le plus simple d'un oscillateur est celui d'une particule de masse m se déplaçant dans un potentiel

$$V(x) = \frac{1}{2}Cx^2$$

Mais l'oscillateur harmonique intervient également dans l'étude du champ électromagnétique, qui est formellement équivalent à un ensemble d'oscillateurs indépendants. La quantification du champ est obtenue en quantifiant les oscillateurs associés aux divers modes propres de la cavité.

En mécanique classique l'énergie de la particule est donnée par

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

où $\omega = \sqrt{C/m}$ est la fréquence propre d'oscillation. E est une constante du mouvement, qui peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0, et en principe l'infini.

En **mécanique quantique** les grandeurs classiques x et p sont remplacées par les observables x et p , qui vérifient la relation de commutation

$$[x, p] = i\hbar$$

L'opérateur hamiltonien $\mathcal{H}$ du système s'écrit

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (3.54)$$

et les fonctions propres de l'équation d'onde stationnaire sont solution de

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (3.55)$$

L'équation aux valeurs propres (3.55) se résout de façon élégante en introduisant les opérateurs de création et d'annihilation (voir Cohen-Tannoudji, chap V). Le calcul montre que les valeurs propres sont de la forme

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (3.56)$$

où $n = 0, 1, 2, \dots$. En mécanique quantique les états d'énergie de l'oscillateur harmonique sont quantifiés et ne peuvent pas prendre n'importe quelle valeur. Remarquons d'autre part que l'énergie la plus basse possible n'est pas nulle, la fonction d'onde associée ayant une certaine extension spatiale. Cette différence entre les résultats classique et quantique a son origine dans les relations d'incertitude, qui interdisent de minimiser simultanément l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. L'état fondamental correspond à un compromis dans lequel la somme de ces deux énergies est minimum. On dit que l'énergie $1/2 \hbar\omega$ est **l'énergie de point zéro** de l'oscillateur harmonique.

3.5.2 Quantification des ondes élastiques. La notion de phonons

Pour déterminer les niveaux d'énergie d'un cristal harmonique (avec une base monoatomique) formé de N ions, il faut déterminer les valeurs propres de l'hamiltonien quantique correspondant à l'hamiltonien classique

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{\mathbf{R}} p^2(\mathbf{R}) + U_{\text{harm.}} \quad (3.57)$$

où $U_{\text{harm.}}$ est donné par (3.10). Nous avons montré dans l'appendice C (voir § C.4), pour le cas d'une chaîne linéaire, que l'hamiltonien (3.19) (qui est l'équivalent à une dimension de 3.57), peut être exprimé comme une somme de N hamiltoniens découplés de type oscillateur harmonique. Chaque hamiltonien est associé à un mode propre de vibration du cristal. Le passage d'une

description classique à la description quantique est fait dans l'appendice D. Nous montrons pour la chaîne linéaire que l'hamiltonien $\mathcal{H}$ a pour état propre un état $|\Omega\rangle$ caractérisé par l'ensemble des nombres quantiques n_ν où n_ν est un entier positif ou nul

$$\mathcal{H} |n_1, \dots, n_\nu, \dots, n_{N-1}\rangle = E |n_1, \dots, n_\nu, \dots, n_{N-1}\rangle \quad (3.58)$$

où

$$E = \sum_{\nu=1}^{N-1} \hbar \omega_\nu \left(n_\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (3.59)$$

Ce résultat se généralise à 3 dimensions et on peut écrire (3.57) sous la forme de 3 N hamiltoniens correspondant à des oscillateurs harmoniques découplés, les fréquences de ces oscillateurs correspondent aux 3 N modes normaux classiques décrits au paragraphe 3.3. La contribution à l'énergie totale d'un mode normal particulier, de fréquence angulaire $\omega_s(\mathbf{k}_\nu)$, ne peut prendre que l'ensemble discret de valeurs

$$\left(n_{\mathbf{k}_\nu, s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{k}_\nu)$$

où $n_{\mathbf{k}_\nu, s}$, noté **nombre d'occupation** du mode normal ν, s , prend les valeurs $0, 1, 2, \dots$. L'énergie totale est la somme des énergies des modes normaux

$$E = \sum_{\mathbf{k}_\nu, s} \left(n_{\mathbf{k}_\nu, s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{k}_\nu) \quad (3.60)$$

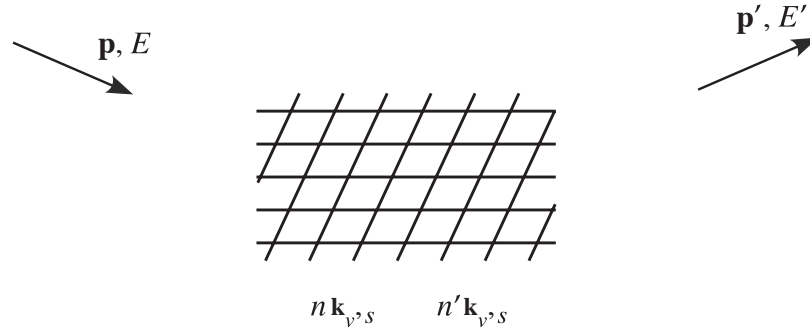
Nous avons décrit le résultat (3.60) en terme de nombre d'occupation des modes normaux de vecteur d'onde $\mathbf{k}_\nu$ et d'indices s , où s caractérise la polarisation et la branche (acoustique ou optique) du mode normal considéré. En général le langage des modes normaux est remplacé par une description de type corpusculaire, équivalente à la terminologie utilisée dans la description quantique du champ électromagnétique. Dans cette théorie les énergies des modes normaux de la radiation E.M. dans une cavité sont données par $(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$ où ω est la fréquence angulaire du mode. Dans ce cas on ne parle pas du nombre d'occupation n du mode de fréquence ω , mais du nombre n de **photons** de fréquence ω . De la même manière, au lieu de parler du nombre d'occupation $n_{\mathbf{k}_\nu, s}$ du mode normal de fréquence $\omega_s(\mathbf{k}_\nu)$, on dit qu'il y a $n_{\mathbf{k}_\nu, s}$ **phonons** de type s , de vecteur d'onde $\mathbf{k}_\nu$, présents dans le crystal.

Cette terminologie est particulièrement utile lorsqu'on examine les processus d'échange d'énergie entre modes normaux ou entre une onde E.M. et une vibration du réseau.

Cependant, il faut bien réaliser qu'un phonon n'est pas une particule, on parle de quasiparticule, car il n'y a pas d'observable de position. La quasiparticule est délocalisée sur l'ensemble du cristal.

3.6 Règles de sélection pour l'interaction entre une particule (ou rayonnement) et les phonons

Le but de ce paragraphe est de montrer que lors de l'interaction d'une particule (par exemple un neutron) avec un cristal, il existe des règles de sélection lors du processus d'échange d'énergie et de quantité de mouvement entre la particule et les phonons du cristal. Pour cela nous considérons un état initial caractérisé par une particule d'énergie E et de quantité de mouvement $\mathbf{p}$ et un nombre $n_{\mathbf{k}_\nu, s}$ de phonons dans le mode $\mathbf{k}_\nu, s$. L'état final, après interaction, est caractérisé par $\mathbf{p}', E'$ et $n'_{\mathbf{k}_\nu, s}$.



3.6.1 Quantité de mouvement d'un phonon

Il faut toutefois bien réaliser que les **phonons d'un réseau ne portent pas de quantité de mouvement**. On peut démontrer sans difficulté ce résultat à une dimension, on a en effet

$$p = m \frac{d}{dt} \sum_{n=1}^N u_n(t) \quad (3.61)$$

où $u_n(t)$ est donné par (3.25), soit (en ne considérant qu'un mode ν)

$$u_n(t) \sim a_\nu \exp[i(k_\nu n a - i\omega_\nu t)] + c.c.$$

et

$$k_\nu = \frac{2\pi}{a} \frac{\nu}{N}$$

En remplaçant (3.25) dans (3.61), il vient

$$p \cong -i\omega_\nu M \exp(-i\omega_\nu t) \sum_{n=1}^N \exp(ik_\nu n a) + c.c.$$

La somme est une série géométrique qui s'annule pour toutes les valeurs k_ν compatibles avec les conditions aux bords de la chaîne linéaire. On a ainsi démontré, dans le cas classique, que la quantité de mouvement associée au mode normal $\mathbf{k}_\nu$, donc au phonon $\mathbf{k}_\nu$, s'annule. Dans le cas où $\mathbf{k}_\nu = 0$, les amplitudes sont les mêmes pour tous les ions du cristal, la quantité de mouvement résultante est non nulle. $\mathbf{k}_\nu = 0$ correspond à une translation globale du cristal, ce n'est pas un mode propre vibrationnel. Toutefois, c'est le déplacement en bloc du cristal qui assure la conservation de la quantité de mouvement lors d'une interaction entre une particule (ou un rayonnement) et le cristal.

Ce calcul à une dimension se généralise immédiatement à 3 dimensions, de même que lorsque les vibrations du réseau sont décrites quantiquement.

3.6.2 Règles de sélection

Lors de l'interaction entre une particule incidente dans le cristal et les phonons, tout se passe comme si une pseudo quantité de mouvement, $\hbar\mathbf{k}$, que l'on notera "crystal momentum", était conservée à un vecteur $\hbar\mathbf{G}$ du réseau réciproque près. Pour démontrer ce résultat, il faut tenir compte de la symétrie de translation du réseau. Prenons par exemple l'interaction entre un neutron et les ions du réseau. L'hamiltonien d'interaction s'écrit,

$$\mathcal{H}_{n-i} = \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R})) \quad (3.62)$$

où $\mathbf{r}$ représente la position du neutron. A cause de la symétrie de translation du réseau, cet hamiltonien ne change pas lorsque

$$\mathbf{r} \longrightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_0 \quad \text{et} \quad \mathbf{u}(\mathbf{R}) \longrightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \quad (3.63)$$

où $\mathbf{R}_0$ est un vecteur du réseau de Bravais. En effet, on a

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{n-i} &\longrightarrow \sum_R w[\mathbf{r} + \mathbf{R}_0 - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)] = \\ &\sum_R w[\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) - \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)] = \mathcal{H}_{n-i} \end{aligned}$$

C'est cette invariance qui est à l'origine des règles de sélection. Nous montrons à l'appendice D, § 4, que, dans le cas d'une chaîne linéaire, on a,

$$p + \sum_{\nu} \hbar k_{\nu} n_{\nu} = p' + \sum_{\nu} \hbar k_{\nu} n'_{\nu} \bmod \frac{2\pi\hbar}{a}$$

Ce résultat se généralise à 3 dimensions,

$$\mathbf{p} + \sum_{\nu,s} \hbar \mathbf{k}_{\nu} n_{\mathbf{k}_{\nu},s} = \mathbf{p}' + \sum_{\nu,s} \hbar \mathbf{k}_{\nu} n'_{\mathbf{k}_{\nu},s} + \hbar \mathbf{G} \quad (3.64)$$

où $\hbar \mathbf{G}$ est un vecteur du réseau réciproque. Il faut noter que cette règle de sélection est plus faible que celle que l'on obtiendrait si le cristal possédait la symétrie de translation complète de l'espace vide. Elle est vraie à un vecteur du réseau réciproque près, car la symétrie de translation du cristal est uniquement celle du réseau de Bravais.

Pour décrire l'interaction, il faut encore ajouter la conservation de l'énergie, soit

$$E + \sum_{\mathbf{k}_{\nu},s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}_{\nu}) n_{\mathbf{k}_{\nu},s} = E' + \sum_{\mathbf{k}_{\nu},s} \hbar \omega(\mathbf{k}_{\nu}) n'_{\mathbf{k}_{\nu},s} \quad (3.65)$$

3.7 Diffraction des neutrons par un cristal

Les relations de dispersion $\omega(\mathbf{k})$ sont en général déterminées par la diffusion inélastique de neutrons avec l'émission ou l'absorption de phonons. Un neutron "voit" le cristal essentiellement par interaction avec les noyaux

des atomes, il peut traverser le cristal sans interaction ou en excitant un faible nombre de modes vibratoires du cristal. D'autre part les énergies et longueurs d'onde associées au neutron ont le bon ordre de grandeur pour sonder le cristal. On obtient que, pour n entier,

$$\begin{aligned} k = 10^n \text{ cm}^{-1} &\longrightarrow \lambda = 6.28 \cdot 10^{8-n} \text{ \AA} \\ E = 2.07 \cdot 10^{2n-19} \text{ eV} &\longrightarrow T = \frac{E}{k} = 2.4 \cdot 10^{2n-15} \text{ K} \end{aligned}$$

Ainsi les neutrons ayant une valeur $k \cong 10^8 \text{ cm}^{-1}$, correspondant au bord de zone, ont une longueur d'onde $\lambda \cong 6.28 \text{ \AA}$ qui est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. La température associée correspond à $T \cong 24 \text{ K}$, on parle de neutrons thermiques.

Considérons tout d'abord le cas d'une **diffusion élastique**, soit sans modification de l'état vibratoire du cristal (zero phonon scattering). Dans ce cas (3.64) et (3.65) deviennent en notant $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{q}$ et $\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{q}'$

$$q = q' \quad \text{et} \quad \mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{G} \quad (3.66)$$

Ce sont précisément les conditions de diffraction de von Laue, établies dans le cas des rayons X. Ainsi la diffusion élastique de neutrons donne les mêmes informations que la diffraction des rayons X. D'autre part, comme le neutron porte un moment magnétique, qui peut interagir avec le moment magnétique d'un atome, la diffraction de neutrons donne en plus des informations sur la structure magnétique des cristaux.

Ce sont les neutrons qui émettent ou absorbent un phonon qui donnent des informations sur les courbes de dispersion. On parle de **diffusion à un phonon** (one-phonon scattering). Prenons pour être spécifique le cas où le neutron absorbe un phonon, les équations (3.64) et (3.65) donnent,

$$\begin{aligned} E' &= E + \hbar \omega_s(\mathbf{k}) & \text{avec} \quad n'_{\mathbf{k},s} - n_{\mathbf{k},s} &= -1 \\ \mathbf{p}' &= \mathbf{p} + \hbar \mathbf{k} + \hbar \mathbf{G} \end{aligned} \quad (3.67)$$

En tirant $\mathbf{p}' - \mathbf{p}$ de la seconde relation et en remarquant que $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega_s(\mathbf{k} + \mathbf{G})$, il vient à partir de la 1^{ère} relation

$$\frac{p'^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} + \hbar \omega_s \left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar} \right) \quad (3.68)$$

Lors de la mesure, l'énergie et la quantité de mouvement du neutron incident sont connues. On détermine, pour une direction de détection donnée, qui fixe la direction de $\mathbf{p}'$, l'énergie du neutron diffusé, ce qui permet de calculer ω_s et $\mathbf{p}'$. Toutes les grandeurs intervenant dans (3.68) sont ainsi connues, et l'on observe un pic de diffusion en fonction de l'énergie des neutrons diffusés lorsque la relation (3.68) est satisfaite. Un tel spectre expérimental est donné dans la Fig. 3.12.

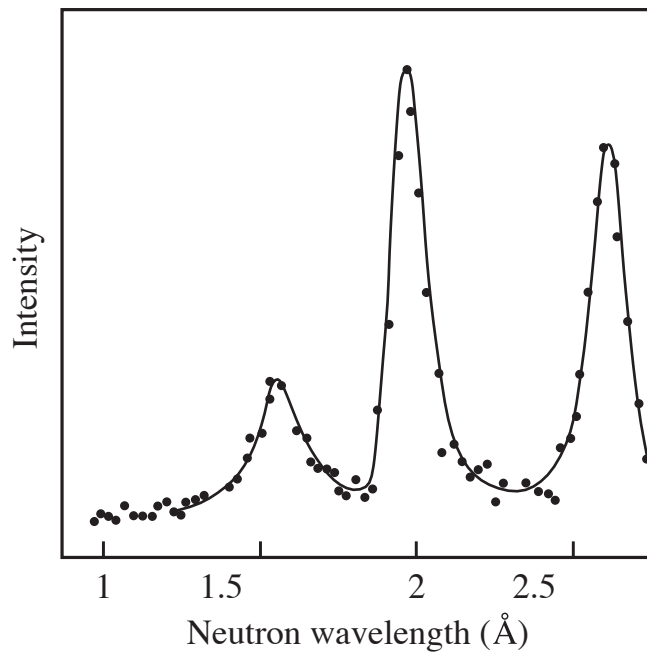


FIGURE 3.12 – Diffusion de neutrons sur un cristal de cuivre : le nombre de neutrons émergeant dans une direction donnée, pour une énergie incidente donnée, est reporté en fonction de la longueur d'onde des neutrons diffusés. La largeur des pics est une mesure du temps de vie des phonons.

Chapitre 4

Propriétés thermiques en relation avec les phonons.

Nous avons examiné aux chapitres 1 et 2 la conductibilité thermique et la chaleur spécifique du gaz électronique dans les approximations de Drude et de Sommerfeld du gaz d'électrons libres. Dans ce chapitre nous discuterons la chaleur spécifique due aux vibrations du réseau et plus brièvement la dilatation et la conductibilité thermique, qui sont dues à des effets anharmoniques.

4.1 Chaleur spécifique d'un cristal classique. La loi de Dulong et Petit

Du point de vue expérimental c'est la chaleur spécifique à pression constante qui est déterminée dans le cas des solides. Cependant elle diffère peu de la chaleur spécifique à volume constant, qui est la grandeur que nous calculerons, car elle est plus fondamentale. Nous définissons donc la **chaleur spécifique par unité de volume, à volume constant**, par

$$c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_V \quad (4.1)$$

où u est la densité d'énergie associée aux vibrations du réseau. c_v est en général appelée **chaleur spécifique du réseau**, pour la distinguer de la chaleur spécifique électronique.

Si on traite le cristal du point de vue classique, la densité d'énergie u est donnée par

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int d\Gamma \exp(-\beta H) \cdot H}{\int d\Gamma \exp(-\beta H)} \quad (4.2)$$

où $\beta = 1/k_B T$

$d\Gamma$ représente un élément de volume de l'espace de phase du cristal, soit

$$d\Gamma = \prod_{\mathbf{R}} du_x(\mathbf{R}) du_y(\mathbf{R}) du_z(\mathbf{R}) dp_x(\mathbf{R}) dp_y(\mathbf{R}) dp_z(\mathbf{R})$$

ou

$$d\Gamma = \prod_{R,\alpha} du_\alpha(\mathbf{R}) dp_\alpha(\mathbf{R}) \quad (4.3)$$

H est l'hamiltonien classique du système, donné par

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{p^2(\mathbf{R})}{2m} + U_{stat} + U_{harm.} \quad (4.4)$$

où $U_{harm.}$ a été introduit au chap. 3 (relation 3.8).

La relation (4.2) est un résultat standard de physique statistique, que nous admettrons connu ici. (Voir cours de physique théorique de 3^{ème} année). L'expression (4.2) peut aussi être écrite sous une forme utile pour les calculs

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int d\Gamma \exp(-\beta H) \quad (4.5)$$

Dans l'approximation harmonique la dépendance de l'intégrale en fonction de β peut être sortie de l'intégrale en posant

$$\begin{aligned} u_\alpha(\mathbf{R}) &= \beta^{-1/2} \tilde{u}_\alpha(\mathbf{R}) \\ p_\alpha(\mathbf{R}) &= \beta^{-1/2} \tilde{p}_\alpha(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (4.6)$$

En remplaçant dans la fonction de partition, on obtient

$$\int d\Gamma \exp(-\beta H) = \exp(-\beta U_{stat}) \cdot \beta^{-3N} \left\{ \right\} \quad (4.7)$$

avec

$$\left\{ \right\} = \left\{ \int \prod_{\mathbf{R},\alpha} d\tilde{u}_\alpha(\mathbf{R}) d\tilde{p}_\alpha(\mathbf{R}) \exp \left[- \sum_{\mathbf{R}} \frac{\tilde{p}^2(\mathbf{R})}{2m} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \tilde{u}_\alpha(\mathbf{R}) D_{\alpha\beta} \tilde{u}_\beta(\mathbf{R}') \right] \right\}$$

L'expression entre accolades ne dépend plus de la température et ne contribue pas à u donné par (4.5), lorsqu'on effectue la dérivée par rapport à β . Il reste après le calcul

$$u = \frac{U_{stat}}{V} + \frac{3N}{V} k_B T$$

soit

$$u = u_{stat} + 3nk_B T \quad (4.8)$$

On retrouve donc le résultat connu par le principe d'équipartition, c'est-à-dire qu'à chaque mode normal on associe une énergie thermique moyenne égale à $k_B T$. La chaleur spécifique c_v se déduit de (4.8) par dérivation. On obtient

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B \quad (4.9)$$

car le terme U_{stat} ne dépend pas de T . Ce résultat est connu sous le nom de **loi de Dulong et Petit**, elle affirme que la contribution à la chaleur spécifique par ion est égale à $3 k_B$. Dans un solide monoatomique, dans lequel il y a $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ ions par mole, on a

$$c_v^{molaire} = 25 \text{ J/mole K}$$

Nous donnons dans la Fig. 4.1 la chaleur spécifique mesurée en fonction de la température pour 3 métaux, ainsi que la valeur classique de Dulong et Petit.

On remarque que d'une part la chaleur spécifique expérimentale tend vers zéro lorsque T s'approche de zéro et que d'autre part elle n'est pas vraiment constante à haute température. Ce second point est relié à la présence de termes anharmoniques dans le potentiel U , qui deviennent d'autant plus importants que la température augmente. La diminution lorsque $T \rightarrow 0$ ne s'explique que dans un modèle quantique des vibrations du réseau.

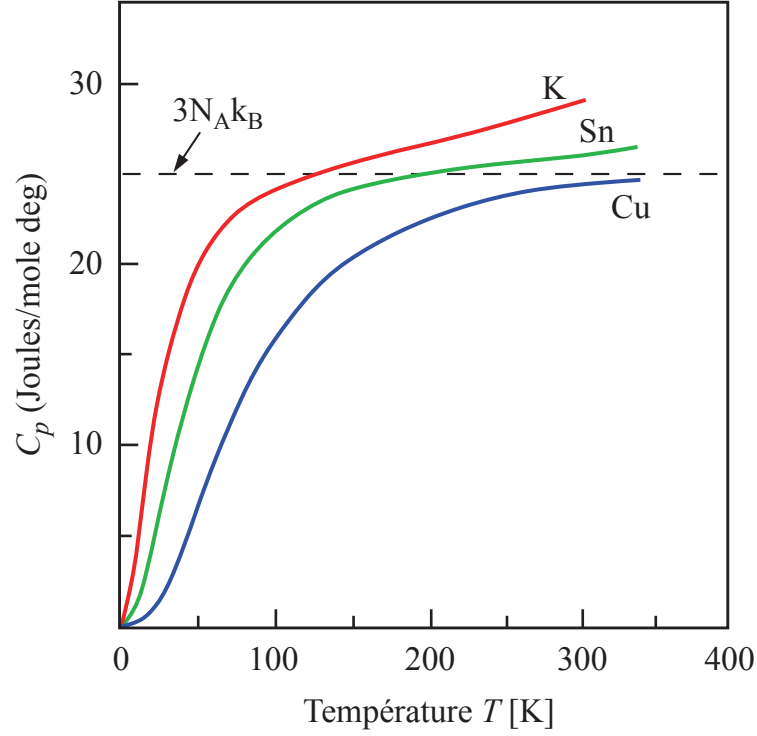


FIGURE 4.1 – Chaleur spécifique molaire de K, Sn, Cu en fonction de la température. La valeur classique de Dulong et Petit est indiquée par un trait interrompu.

4.2 La chaleur spécifique du réseau

4.2.1 Expression générale

Dans le cas du cristal quantique, l'énergie totale associée aux vibrations est donnée par (3.59)

$$E = \sum_{\mathbf{k}_\nu, s} \left(n_{\mathbf{k}_\nu, s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{k}_\nu) \quad (4.10)$$

où les $n_{\mathbf{k}_\nu, s}$ peuvent prendre toutes les valeurs entières comprises entre 0 et l'infini. Un état i , d'énergie E_i , du système est déterminé lorsque pour chaque valeur $\mathbf{k}_\nu$ satisfaisant les conditions de bord et chaque polarisation s , on connaît $n_{\mathbf{k}_\nu, s}$. La transposition dans le cas quantique de la relation (4.2) est alors donnée par

$$u = \frac{1}{V} \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (4.11)$$

où la somme est prise sur tous les états i possibles du système total. Cette relation indique que l'énergie de chaque état est prise en compte avec une probabilité (statistique de Boltzmann) égale à

$$\frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}$$

où le dénominateur est la fonction de partition Z .

Il est commode d'introduire la grandeur auxiliaire

$$f = \frac{1}{V} \ln Z = \frac{1}{V} \ln \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (4.12)$$

d'où il est possible de tirer u par

$$u = -\frac{\partial f}{\partial \beta} \quad (4.13)$$

Pour évaluer f il faut noter que les modes $\mathbf{k}_\nu, s$ sont indépendants (c'était la base choisie pour découpler les oscillateurs) et par conséquent la fonction de partition du système entier est le produit des fonctions de partition des modes

$$Z = \prod_{\mathbf{k}_\nu, s} Z_{\mathbf{k}_\nu, s}$$

où

$$\begin{aligned} Z_{\mathbf{k}_\nu, s} &= \sum_{n_{\mathbf{k}_\nu, s}=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k}_\nu) \left(\frac{1}{2} + n\right)\right) \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k}_\nu)\right) (1 + e^{-\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k}_\nu)} + e^{-2\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k}_\nu)} + \dots) \end{aligned}$$

avec $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$ on trouve

$$Z_{\mathbf{k}_\nu, s} = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k}_\nu)\right)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k}_\nu))}$$

donc

$$Z = \prod_{\mathbf{k}_\nu, s} \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k}_\nu)\right)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k}_\nu))}$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{V} \ln \prod_{\mathbf{k}, s} \frac{\exp[-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})/2]}{1 - \exp[-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})]} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, s} \ln \frac{\exp[-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})/2]}{1 - \exp[-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})]} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, s} \left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k}) - \ln(1 - \exp[-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})]) \right) \end{aligned}$$

On en déduit u par la relation (4.13), soit

$$u = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left[\langle n_{\mathbf{k}, s} \rangle + \frac{1}{2} \right] \quad (4.14)$$

où

$$\langle n_{\mathbf{k}, s} \rangle = \frac{1}{\exp[\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})] - 1} \quad (4.15)$$

La relation (4.14) indique que $\langle n_{\mathbf{k}, s} \rangle$ représente le nombre d'occupation moyen des phonons dans le mode normal $\mathbf{k}, s$ pour un système en équilibre à la température T . $\langle n \rangle$ est ce que l'on appelle la **fonction de distribution de Planck**, en l'honneur de celui qui a quantifié pour la 1^{ère} fois l'énergie de rayonnement du corps noir. Elle est aussi connue sous le nom de **distribution de Bose-Einstein**. Elle joue pour les bosons le même rôle que la distribution de Fermi-Dirac joue pour les fermions. La fonction de distribution de Planck est donnée dans la Fig. 4.2

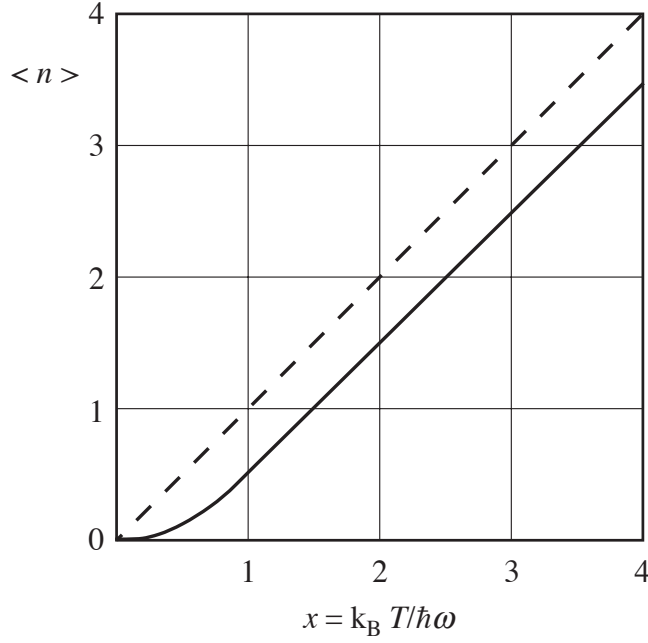


FIGURE 4.2 – Fonction de distribution de Planck. A haute température l'occupation d'un état varie approximativement linéairement en fonction de T . La fonction $\langle n \rangle + 1/2$, non dessinée, approche la limite classique (trait interrompu) à haute température.

On remarque sur la Fig. 4.2 que, contrairement à la limite classique qui varie linéairement avec T , $\langle n \rangle$ a une pente nulle en $T = 0$. Ce comportement est étroitement relié à l'existence de niveaux d'énergie discrets et explique la décroissance vers zéro de c_v lorsque la température diminue.

Dans le cas quantique, l'expression (4.8) doit être remplacée par

$$u = u_{stat} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} \langle n_{\mathbf{k},s} \rangle \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \quad (4.16)$$

où le second terme vient de l'énergie de point zéro et le troisième terme est le seul qui dépend de la température. Il s'annule lorsque $T \rightarrow 0$.

On en déduit la chaleur spécifique,

$$c_v = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{\exp[\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})] - 1} \quad (4.17)$$

qui dépend de la connaissance des fréquences des modes normaux.

La formule (4.16) peut être réécrite en remplaçant la somme sur $\mathbf{k}$ par une intégrale. Ceci est possible car la densité de points $\mathbf{k}$ dans l'espace réciproque est grande pour un cristal massif. Rappelons que les valeurs de $\mathbf{k}$ satisfaisant les conditions aux limites sont données par (3.39), soit

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3$$

La densité de points est uniformément répartie dans une cellule primitive du réseau réciproque, elle est donnée par $V/(2\pi)^3$ comme dans le cas électronique (voir Appendice A, relations A.8-A.9). On a donc

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} Q[\omega_s(\mathbf{k})] \longrightarrow \sum_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} Q[\omega_s(\mathbf{k})] \quad (4.18)$$

où l'intégrale est prise dans une cellule primitive du réseau réciproque. On choisit en général la 1^{ère} zone de Brillouin. Ceci permet d'écrire,

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{\exp[\hbar\omega_s(\mathbf{k})/k_B T] - 1} \quad (4.19)$$

4.2.2 Comportement à haute température

Lorsque $k_B T / \hbar\omega_s(\mathbf{k})$ est grand, le mode normal $s, \mathbf{k}$ se trouve dans un état fortement excité, ce qui correspond à un nombre d'occupation moyen $\langle n_{\mathbf{k},s} \rangle$ élevé. Pour $x = \hbar\omega_s(\mathbf{k}) / k_B T \ll 1$ on trouve :

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x} \frac{1}{1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2 + \dots} \cong \frac{1}{x} (1 - \frac{1}{2}x + \dots) = \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \dots$$

par conséquent :

$$\frac{1}{2} + \langle n \rangle \cong \frac{1}{x} = \frac{k_B T}{\hbar\omega_s(\mathbf{k})} \quad (4.20)$$

Si T est suffisamment grande pour que $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) / k_B T \ll 1, \forall s, \mathbf{k}$ on obtient,

$$u \cong \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \frac{k_B T}{\hbar\omega_s(\mathbf{k})} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} k_B T = \frac{1}{V} 3N k_B T,$$

où N correspond au nombre d'atomes (pour une base monoatomique : N vecteurs $\mathbf{k}_\nu$ et 3 polarisations s ; pour une base diatomique : $N/2$ cellules élémentaires, donc $N/2$ vecteurs $\mathbf{k}_\nu$, 6 polarisations s ; etc). On retrouve donc le résultat (4.9) de Dulong et Petit, ce qui n'est pas surprenant car à haute température la quantification des niveaux d'énergie peut être négligée.

4.2.3 Comportement à basse température

À basse température les modes tels que $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) \gg k_B T$ donnent une contribution négligeable car leur nombre d'occupation moyen est négligeable.

$$\langle n_{\mathbf{k},s} \rangle \cong \exp \left[-\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{k_B T} \right] \ll 1$$

↑
pour $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) \gg k_B T$

C'est en particulier le cas des modes optiques dont la contribution peut être négligée à basse température. Par contre la condition $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) \gg k_B T$ n'est pas satisfaite pour les modes acoustiques de grande longueur d'onde, car $\omega_s(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ lorsque $k \rightarrow 0$. Ces modes de grande longueur d'onde peuvent donner une contribution appréciable à basse température. Ces remarques permettent de simplifier l'évaluation de c_v à partir de la relation (4.19) en admettant que :

- même si le cristal possède une base polyatomique, on peut négliger l'effet des modes optiques
- on peut remplacer, pour les modes acoustiques, la relation de dispersion $\omega = \omega_s(\mathbf{k})$ par sa limite pour k faible, soit $\omega \cong c_s(\hat{\mathbf{k}})k$
- on peut remplacer l'intégration de (4.19) dans la 1^{ère} zone de Brillouin, par une intégration sur tout l'espace des k . En effet l'intégrant de (4.19) tend vers zéro si $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) \cong \hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k \gg k_B T$.

Ainsi, à basse température, on peut remplacer (4.19) par

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\text{tout l'espace réciproque}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k}{\exp[\beta \hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k] - 1} \quad (4.21)$$

En posant $d^3k = k^2 dk d\Omega$, où $d\Omega$ est un élément d'angle solide, l'expression (4.21) s'écrit

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\Omega \hbar c_s(\hat{\mathbf{k}}) \int \frac{k^3 dk}{\exp[\beta \hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k] - 1}$$

En posant $x_s(\mathbf{k}) = \beta \hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k$, on obtient

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \frac{1}{3} (\mathbf{k}_B T)^4 \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{[\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})]^3} \cdot \frac{3}{2\pi^2} \int \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (4.22)$$

En tenant compte de

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

et en posant

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{[c_s(\hat{\mathbf{k}})]^3} \quad (4.23)$$

il vient,

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\pi^2}{10} \frac{(\mathbf{k}_B T)^4}{(\hbar c)^3} = \frac{2\pi^2}{5} \mathbf{k}_B \left(\frac{\mathbf{k}_B T}{\hbar c} \right)^3 \quad (4.24)$$

Cette variation en T^3 est bien vérifiée pour des températures telles que $\mathbf{k}_B T / \hbar$ correspond à des fréquences qui restent dans la partie linéaire de la courbe de dispersion. Typiquement on observe un comportement en T^3 pour des températures $\lesssim 10$ K. Il faut remarquer que les constantes $c_s(\hat{\mathbf{k}})$ peuvent être déterminées en mesurant la célérité des ondes acoustiques dans un cristal. L'expérience montre que si l'on tient compte de ces valeurs, la relation (4.24) est une très bonne approximation.

A titre d'exemple d'un comportement en T^3 , nous donnons dans la Fig. 4.3 la chaleur spécifique de l'argon solide. Voir aussi la Fig. 2.7 où, au terme en T^3 , se superpose un terme linéaire en T , qui est dû à la chaleur spécifique des électrons de conduction.

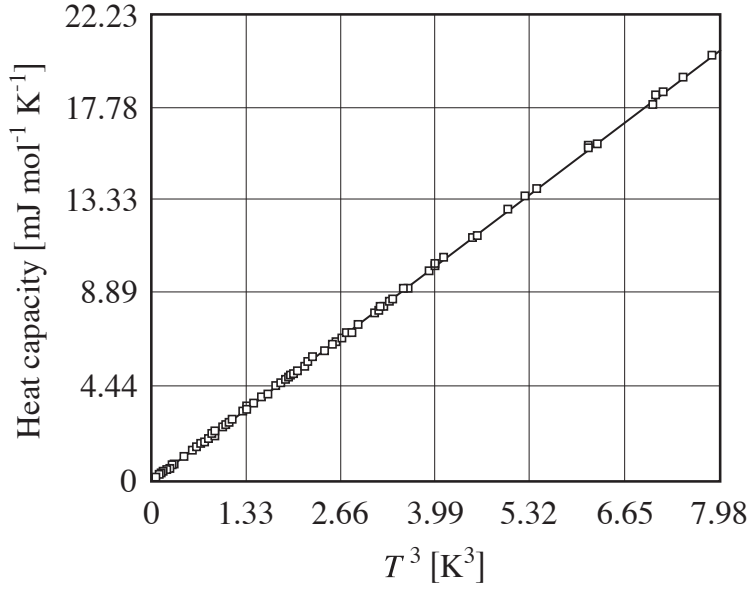


FIGURE 4.3 – Chaleur spécifique à basse température de l'argon solide, reportée en fonction de T^3 .

4.3 Les modèles de Debye et Einstein

Entre les domaines des hautes et basses températures, il est possible de déterminer l'allure générale de $c_v(T)$ en faisant des hypothèses sur les relations de dispersion $\omega_s(\mathbf{k})$ apparaissant dans (4.19).

4.3.1 Le modèle de Debye

Dans le modèle de Debye :

- on remplace toutes les branches du spectre de vibration (y compris les branches optiques s'il y en a) par 3 branches ayant la même relation de dispersion

$$\omega = ck \quad (4.25)$$

- on remplace l'intégrale de (4.19) sur la 1^{ère} zone de Brillouin par une intégrale sur une sphère de rayon k_D , choisi de telle sorte que la sphère contienne N vecteurs d'onde, où N est le nombre de ions. On a donc,

$$\left(\frac{4}{3}\pi k_D^3\right) \frac{V}{(2\pi)^3} = N \quad \longrightarrow \quad n = \frac{k_D^3}{6\pi^2} \quad (4.26)$$

La Fig. 4.4 résume les approximations faites dans le cas d'un cristal formé d'une base diatomique et représenté dans un espace à deux dimensions.

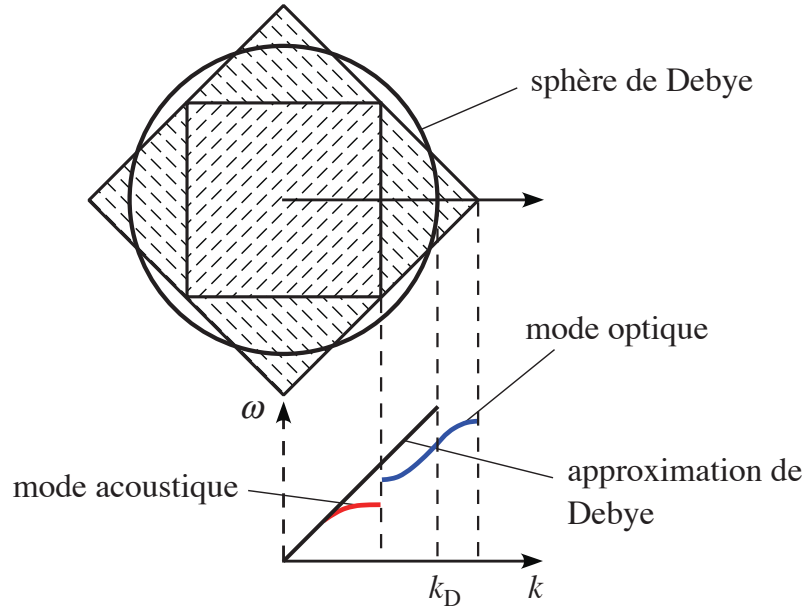


FIGURE 4.4 – Schéma montrant les approximations du modèle de Debye pour un cristal avec une base diatomique, représenté dans un espace à deux dimensions.

La partie centrale hachurée dans un sens correspond à la 1^{ère} zone de Brillouin et la partie autour hachurée dans l'autre sens correspond à la seconde zone de Brillouin. Les courbes de dispersion pour les modes acoustique et optique sont représentées dans un schéma de zone étendu. Il faut remarquer que le volume de la sphère de Debye, contenant N valeurs $\mathbf{k}$, correspond au double du volume de la 1^{ère} zone de Brillouin, contenant $N/2$ valeurs $\mathbf{k}$ car il y a $N/2$ cellules élémentaires dans le cristal (2 atomes par cellule). Ceci permet de tenir compte des 3 $N/2$ modes correspondant aux 3 branches optiques, et ainsi d'obtenir un comportement correct à haute température.

A l'aide de ces hypothèses, la relation (4.19) s'écrit,

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{k^3 dk}{\exp[\beta\hbar ck] - 1} \quad (4.27)$$

Nous définissons une fréquence de Debye ω_D et une température de Debye θ_D par les relations

$$\omega_D = ck_D \quad k_B\theta_D = \hbar\omega_D = \hbar ck_D \quad (4.28)$$

k_D est une mesure de l'inverse de la distance entre particules, ω_D mesure le maximum des fréquences phononiques. θ_D est une température caractéristique telle que, si $T > \theta_D$ tous les modes de vibrations du cristal commencent à être excités. Par contre pour $T < \theta_D$ seule une partie des modes de vibrations est excitée, les autres modes correspondant à des nombres moyens d'occupation $\langle n \rangle$ faibles.

En faisant le changement de variable $x = \beta\hbar ck$, la relation (4.27) donne

$$c_v = 9nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4.29)$$

Ainsi dans le modèle de Debye, la chaleur spécifique dépend d'un seul paramètre caractéristique du cristal, la température de Debye.

A **basse température**, soit pour $T/\theta_D \ll 1$, on peut étendre l'intégrale jusqu'à l'infini, elle est égale à $4\pi^4/15$, et l'on obtient en remplaçant,

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (4.30)$$

On retrouve donc le comportement en T^3 , que nous avons obtenu dans le cas général. Ce résultat peut être compris dans un modèle simple en remarquant que pour $T \ll \theta_D$, seule une partie des modes de l'espace $\mathbf{k}$ sont excités. Le nombre relatif de modes excités par rapport au nombre total est donné par $(k_T/k_D)^3$, où k_T est un vecteur d'onde "thermique" défini par $k_B T = \hbar ck_T$ et k_D est donné par (4.28). On a donc

$$\left(\frac{k_T}{k_D} \right)^3 = \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

Chaque mode excité a une énergie $k_B T$, la densité d'énergie associée est donc donnée par

$$u \approx 3nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

où le facteur 3 tient compte des 3 directions de polarisation associées à chaque vecteur d'onde. Par différentiation on obtient

$$c_v \approx 12nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

qui est proche du résultat (4.30).

A **haute température**, soit pour $T/\theta_D \gg 1$, on peut remplacer e^x par $(1 + x)$ et l'on retrouve le résultat (4.9) de Dulong et Petit.

L'évolution de c_v en fonction de T/θ_D est donnée dans la Fig. 4.5, ainsi que dans la Table 4.1.

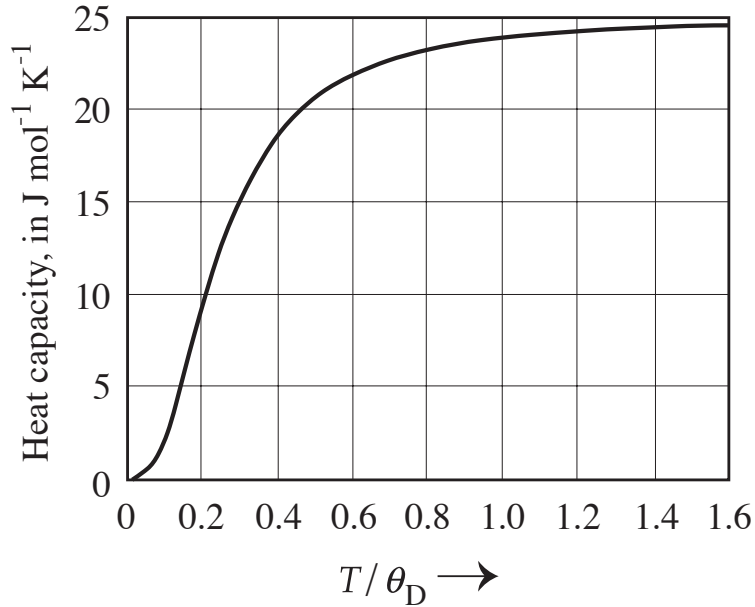


FIGURE 4.5 – Chaleur spécifique c_v [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] d'un solide dans l'approximation de Debye. L'échelle horizontale est la température normalisée par rapport à la température de Debye.

T/θ_D	$c_v/3nk_B$	T/θ_D	$c_v/3nk_B$	T/θ_D	$c_v/3nk_B$
0.00	0	0.35	0.687	0.70	0.905
0.05	0.00974	0.40	0.746	0.75	0.917
0.10	0.0758	0.45	0.791	0.80	0.926
0.15	0.213	0.50	0.825	0.85	0.934
0.20	0.369	0.55	0.852	0.90	0.941
0.25	0.503	0.60	0.874	0.95	0.947
0.30	0.608	0.65	0.891	1.00	0.952

TABLE 4.1 – Dépendance de la chaleur spécifique en fonction de la température dans le modèle de Debye.

Les valeurs de θ_D peuvent être obtenues, soit en fittant la relation obtenue à basse température (4.30) avec les résultats expérimentaux, soit en choisissant θ_D de telle sorte que les valeurs expérimentales et théoriques soient en accord pour c_v égal à la moitié du résultat classique, soit $c_v = 3/2nk_B$. Nous donnons les valeurs obtenues pour la plupart des éléments du tableau périodique dans la Table 4.2.

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
344	1440											0.27	2230				75
0.85	2.00											Al	Si	P	S	Cl	Ar
158	400	Low temperature limit of θ , in kelvin										428	645				92
1.41	1.56	Thermal conductivity at 300 K, in $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$										2.37	1.48				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
91	230	360.	420	380	630	410	470	445	450	343	327	320	374	282	90		72
1.02		0.16	0.22	0.31	0.94	0.08	0.80	1.00	0.91	4.01	1.16	0.41	0.60	0.50	0.02		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn _w	Sb	Te	I	Xe
56	147	280	291	275	450		600	480	274	225	209	108	200	211	153		64
0.58		0.17	0.23	0.54	1.38	0.51	1.17	1.50	0.72	4.29	0.97	0.82	0.67	0.24	0.02		
Cs	Ba	La _{β}	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
38	110	142	252	240	400	430	500	420	240	165	71.9	78.5	105	119			
0.36		0.14	0.23	0.58	1.74	0.48	0.88	1.47	0.72	3.17		0.46	0.35	0.08			
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			0.11	0.12	0.16		0.13		200		210				120	210	
									0.11	0.11	0.11	0.16	0.14	0.17	0.35	0.16	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
			163		207												
			0.54		0.28	0.06	0.07										

TABLE 4.2 – Température de Debye et conductibilité thermique.

4.3.2 Le modèle d'Einstein

Dans un cristal avec une base polyatomique, il peut être avantageux d'approximer les branches acoustiques dans le modèle de Debye et les branches optiques dans le **modèle d'Einstein**. Ce modèle fait l'hypothèse que la relation de dispersion $\omega_s(\mathbf{k})$ est constante

$$\omega_s(\mathbf{k}) = \omega_E = \text{cte}$$

Pour une base diatomique, chaque branche optique donnera une contribution à la densité d'énergie thermique égale à

$$\frac{N}{V} \langle n_E \rangle \hbar\omega_E = n \frac{\hbar\omega_E}{\exp[\hbar\omega_E/k_B T] - 1} \quad (4.31)$$

où N est le nombre de valeurs $\mathbf{k}$ dans la 1^{ère} zone de Brillouin et n la densité de valeurs $\mathbf{k}$ par unité de volume. On en déduit la chaleur spécifique associée aux branches optiques pour un cristal comportant une base diatomique

$$c_v = 3nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp[\hbar\omega_E/k_B T]}{\{\exp[\hbar\omega_E/k_B T] - 1\}^2} \quad (4.32)$$

Cette expression redonne la loi de Dulong et Petit à haute température, $T \gg \theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$, soit chaque branche donne une contribution nk_B . A des températures $T \ll \theta_E$, c_v décroît exponentiellement, ce qui traduit la difficulté d'excitation des modes de fréquence ω_E . Nous comparons dans la Fig. 4.6 la chaleur spécifique dans les approximations de Debye et Einstein.

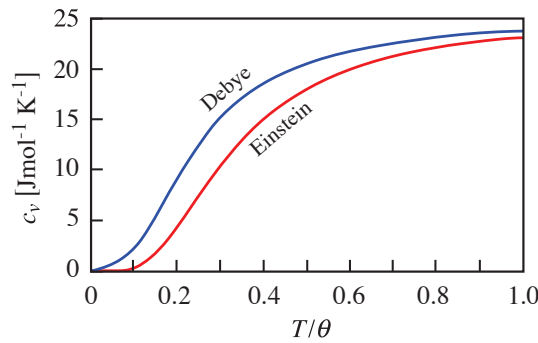


FIGURE 4.6 – Comparaison des approximations de Debye et Einstein. θ est soit la température θ_D de Debye, soit la température θ_E d'Einstein.

4.4 La densité de modes normaux

4.4.1 Définition et expression générale

Dans le calcul des propriétés associées aux vibrations du cristal, on rencontre souvent des expressions du type

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, s} Q[\omega_s(\mathbf{k})] \quad (4.33)$$

où la somme est prise sur les N valeurs $\mathbf{k}$ comprises dans la 1^{ère} zone de Brillouin et les s branches obtenues pour $\mathbf{k}$ donné. Une telle expression peut aussi s'écrire, en introduisant la densité $V/(2\pi)^3$ de vecteurs $\mathbf{k}$,

$$\sum_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} Q[\omega_s(\mathbf{k})] \quad (4.34)$$

Par analogie avec la définition de la densité d'états électroniques, introduite au chap. 2, on introduit une **densité de modes normaux** par unité de volume $g(\omega)$, telle que $g(\omega)d\omega$ représente le nombre total de modes dont la fréquence est comprise entre ω et $\omega + d\omega$, divisée par le volume du cristal. Les expressions ci-dessus s'écrivent alors,

$$\int g(\omega) d\omega Q(\omega) \quad (4.35)$$

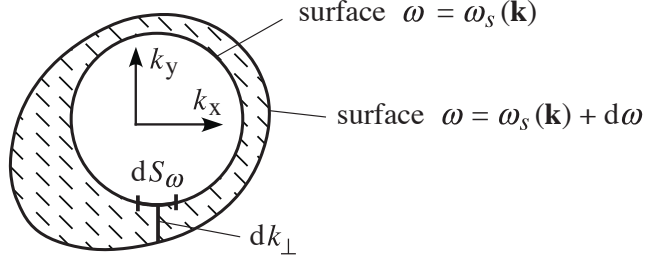
En comparant (4.34) et (4.35) on en déduit

$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta[\omega - \omega_s(\mathbf{k})] \quad (4.36)$$

Une autre façon d'estimer $g(\omega)$ est de remarquer que

$$g(\omega) d\omega = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_s \int d^3k$$

où l'intégrale est prise pour une branche donnée sur un volume de l'espace $\mathbf{k}$ délimité par les surfaces $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega$ et $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega + d\omega$.



Si l'on note dS_ω un élément de surface de $\omega = \omega_s(\mathbf{k})$ et $dk_\perp$ la distance perpendiculaire à cette surface, on a

$$\int d^3k = \int_{\text{couche}} dS_\omega dk_\perp$$

L'élément de volume infinitésimal est donné par

$$dS_\omega dk_\perp = dS_\omega \frac{d\omega}{|\mathbf{grad} \omega_s(\mathbf{k})|}$$

où $|\mathbf{grad} \omega_s(\mathbf{k})|$ est la vitesse de groupe v_g de la vibration. On a donc

$$g(\omega) d\omega = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\substack{\text{surface} \\ \omega_s(\mathbf{k})=\omega}} dS_\omega \frac{d\omega}{|\mathbf{grad} \omega_s(\mathbf{k})|} \quad (4.37)$$

d'où l'on tire

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\substack{\text{surface} \\ \omega_s(\mathbf{k})=\omega}} \frac{dS_\omega}{|\mathbf{grad} \omega_s(\mathbf{k})|}$$

où l'intégrale est prise sur une surface $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega = \text{cte}$ dans l'espace des $\mathbf{k}$.

$\omega_s(\mathbf{k})$ est une fonction périodique, ceci implique que la vitesse de groupe s'annule pour certaines valeurs de $\mathbf{k}$, ce qui crée des **singularités**, dites de **van Hove**, dans la densité de modes normaux.

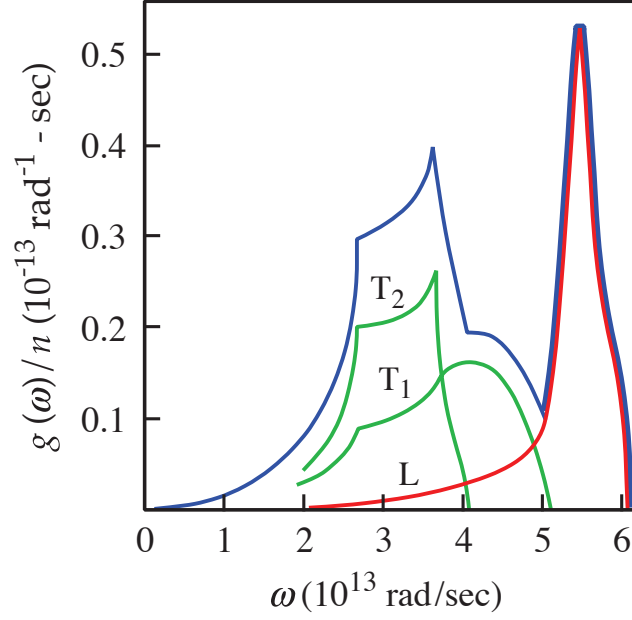


FIGURE 4.7 – Densité de modes normaux dans Al déduite des mesures de diffusion de neutrons. La courbe bleue correspond à la densité totale, les 3 autres aux branches acoustiques longitudinales (rouge) et transversales (vert).

4.4.2 Densité de modes dans le modèle de Debye

Dans ce cas la relation de dispersion est donnée par

$$\omega_s(k) = ck \quad \text{pour} \quad k \leq k_D,$$

pour les 3 branches acoustiques. La relation (4.36) s'écrit

$$g(\omega) = 3 \int_{k < k_D} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(\omega - ck) = \frac{3}{2\pi^2} \int_0^{k_D} k^2 dk \delta(\omega - ck)$$

et l'on obtient,

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega > \omega_D \end{cases} \quad (4.38)$$

On retrouve le même résultat à partir de (4.37) en notant que $|\mathbf{grad} \omega(\mathbf{k})| = c$, et que les surfaces $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega$ sont des sphères de rayon $k = \omega/c$ dans l'espace des $\mathbf{k}$.

$$g(\omega) = 3 \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^2}{c} = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}$$

Nous représentons dans la Fig. 4.8 la densité de modes dans le cuivre et l'approximation de Debye pour ce métal. On remarquera que l'aire sous les surfaces délimitées par les traits continus et interrompus est la même, c'est une condition nécessaire pour que les chaleurs spécifiques à haute température tendent vers la même valeur.

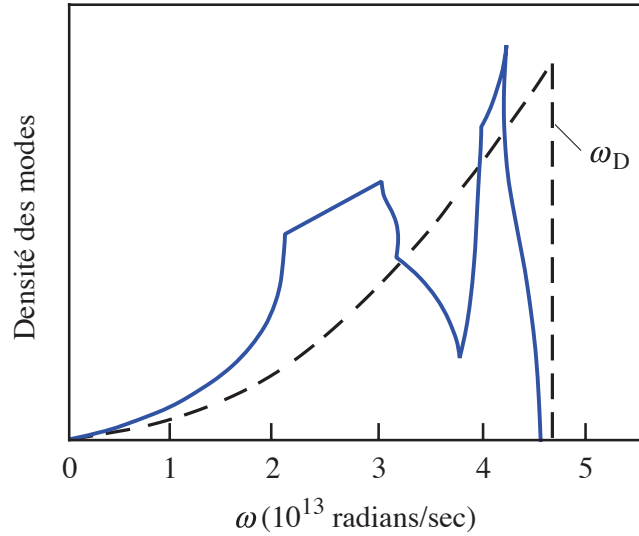


FIGURE 4.8 – Densité de modes dans le cuivre. La courbe en trait interrompu est l'approximation de Debye (4.38).

4.5 Effets anharmoniques et dilatation thermique

4.5.1 Remarques générales

La théorie des vibrations du réseau discutée jusqu'ici n'a inclus que les termes quadratiques des déplacements interatomiques dans l'énergie potentielle U d'interaction. Cette théorie harmonique ne permet pas d'expliquer un certain nombre de faits expérimentaux que nous avons rencontrés, en particulier :

- la croissance de la chaleur spécifique à haute température (voir Fig. 4.1), qui est en désaccord avec la loi de Dulong et Petit ;
- la largeur des pics observés dans l'expérience de diffusion inélastique de neutrons (voir Fig. 3.12). Cet élargissement des pics est lié au fait que les états propres de l'hamiltonien harmonique ne sont pas des états propres stationnaires du vrai hamiltonien, qui contient des termes anharmoniques. La largeur des pics est une mesure de l'amplitude des termes anharmoniques, qui limitent le temps de vie des phonons.

D'autres phénomènes ne s'expliquent pas sans introduire les corrections anharmoniques, les plus importants sont la dilatation thermique des solides (voir 4.5.2) et l'existence d'une conductibilité thermique non infinie, même dans un cristal "parfait" à température non nulle (voir 4.6).

L'introduction de termes anharmoniques dans l'énergie potentielle est simple en principe, par analogie avec l'expression (3.12) qui donne la partie harmonique de U , on écrit :

$$U = U_{\text{équil.}} + U_{\text{harm.}} + U_{\text{anh.}}$$

avec

$$U_{\text{anh.}}^{(3)} = \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}''} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} u_{\alpha}(\mathbf{R}) u_{\beta}(\mathbf{R}') u_{\gamma}(\mathbf{R}'') D_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'') \quad (4.39)$$

où l'indice supérieur (3) de (4.39) indique que l'on a donné l'expression pour le terme d'ordre 3, les termes d'ordre supérieur s'écrivent par analogie.

Il faut remarquer que si l'on n'inclut que les termes d'ordre 3 l'hamiltonien est instable, car il est toujours possible de rendre l'énergie potentielle négative

et très grande en choisissant les u_α . C'est l'une des raisons pour lesquelles on inclut souvent les corrections d'ordre 4 dans l'énergie potentielle.

4.5.2 Dilatation thermique

Le **coefficient α de dilatation thermique** est défini par

$$\alpha = \frac{1}{\ell} \left. \frac{\partial \ell}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{3V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (4.40)$$

où ℓ est la longueur d'un barreau. Le passage de la 1^{ère} à la 2^{ème} définition de α dans (4.40) implique que l'on étudie un solide isotrope, où les coefficients de dilatation linéaire ne dépendent pas de la direction cristalline choisie.

Avant de faire le calcul de α , illustrons concrètement l'effet des termes anharmoniques en considérant un oscillateur dont l'énergie potentielle $U(x)$ dépend de la séparation x entre les deux atomes

$$U(x) = U_{\text{équil.}} + cx^2 - gx^3 - fx^4 \quad (4.41)$$

où c , g et f sont positifs. Le terme en x^3 représente l'asymétrie du potentiel répulsif $U(x)$ entre les 2 atomes et le terme f correspond au "softening" des vibrations de grande amplitude.

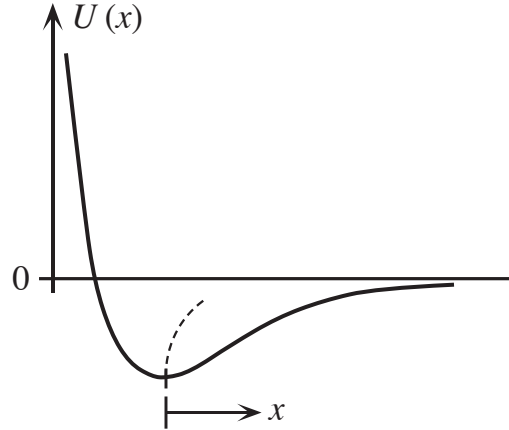


FIGURE 4.9 – Potentiel de paire anharmonique. $x = 0$ correspond à la position d'équilibre à température nulle. La ligne en trait interrompu correspond à la position moyenne à $T \neq 0$.

Le déplacement moyen par rapport à $x = 0$ peut être calculé à température non nulle en utilisant la statistique de Boltzmann. Dans le cas classique on trouve,

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T \quad (4.42)$$

Ainsi, à température non nulle, la présence du terme anharmonique du 3^{ème} ordre implique que la séparation moyenne entre les atomes a augmente. La pente de la variation de $\langle x \rangle$ avec la température correspond au coefficient de dilatation thermique α . Dans ce modèle classique $\langle x \rangle$ varie linéairement avec T , dans un modèle quantique de l'oscillateur harmonique le comportement serait différent.

Les valeurs typiques du coefficient de dilatation sont de l'ordre de 10^{-5}K^{-1} . Pour déterminer α , on introduit la compressibilité B dans l'équation (4.40) :

$$\alpha = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (4.43)$$

avec

$$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (4.44)$$

Le lien entre ces quantités macroscopiques (volume, pression) et les modes de vibration du solide est établi par les équations de la physique statistique, dans le cadre de l'ensemble canonique.

Les effets anharmoniques sont pris en compte en considérant que la pulsation ω dépend du volume du cristal. Cette dépendence de ω avec le volume du cristal n'apparaît pas dans le cadre de l'approximation harmonique, comme on a pu le voir dans les relations de dispersion établies.

La fonction de partition Z pour un mode propre de vibration $(\mathbf{k}, s)$ est donnée par :

$$Z = \sum_i \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T} \right) = \sum_n \exp \left[-\hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) / k_B T \right] \quad (4.45)$$

soit en sommant une série géométrique

$$Z = \frac{\exp(-\hbar \omega / 2 k_B T)}{1 - \exp(-\hbar \omega / k_B T)} \quad (4.46)$$

L'énergie moyenne E associée vaut par définition :

$$E_{\mathbf{k},s} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\beta \frac{\hbar\omega}{2} - \ln(1 - \exp[-\beta\hbar\omega]) \right] \quad (4.47)$$

$$E_{\mathbf{k},s} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega \exp[-\beta\hbar\omega]}{1 - \exp[-\beta\hbar\omega]} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp[\beta\hbar\omega] - 1} \quad (4.48)$$

On retrouve de nouveau la fonction d'occupation des modes propres de Bose-Einstein (on note $\beta = \frac{1}{k_B T}$).

L'énergie libre $F_{\mathbf{k},s}$ pour le mode de vibration $(\mathbf{k}, s)$ s'écrit :

$$F_{\mathbf{k},s} = -\frac{\ln z}{\beta} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{\beta} \ln(1 - \exp[-\beta\hbar\omega]) \quad (4.49)$$

On peut maintenant calculer la pression et ainsi établir l'équation d'état du système, aussi appelée équation de Mie-Grüneisen :

$$p_{\mathbf{k},s} = - \left(\frac{\partial F_{\mathbf{k},s}}{\partial V} \right)_T \quad (4.50)$$

La seule quantité qui dépend du volume dans l'expression de l'énergie libre est la pulsation ω , d'après l'hypothèse quasiharmonique. On a :

$$p_{\mathbf{k},s} = - \left[\frac{\partial \omega}{\partial V} \frac{\hbar}{2} + \frac{1}{\beta} \frac{\frac{\partial \omega}{\partial V} \beta \hbar e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right] \quad (4.51)$$

L'écriture peut se simplifier suivant :

$$p_{\mathbf{k},s} = -\frac{\partial \omega}{\partial V} \left[\frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right] = -\frac{\partial \omega}{\partial V} \frac{E}{\omega} \quad (4.52)$$

On transforme la dérivée partielle $\frac{\partial \omega}{\partial V}$ en $\frac{\omega}{V} \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V}$ pour faire apparaître le coefficient de Grüneisen γ :

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V} \quad (4.53)$$

La dépendance de ω avec le volume étant faible, ce coefficient varie très peu suivant le mode considéré. Par conséquent, nous pouvons poser $\gamma(\omega) = \gamma = \text{constante}$. Jusqu'à maintenant, nous avons considéré un seul mode de vibration $(\mathbf{k}, s)$ pour ω . Pour décrire le solide, il faut sommer sur tous les modes

de vibration :

$$p = \gamma \sum_{\mathbf{k},s} \frac{E_{\mathbf{k},s}}{V} \quad (4.54)$$

On arrive finalement au coefficient de dilatation :

$$\alpha = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\gamma}{3B} \sum_{\mathbf{k},s} \frac{1}{V} \frac{\partial E_{\mathbf{k},s}}{\partial T} \quad (4.55)$$

On reconnaît la définition de la chaleur spécifique c_v par unité de volume $c_v = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\mathbf{k},s} E_{\mathbf{k},s}$:

$$\alpha(T) = \frac{\gamma c_v(T)}{3B} \quad (4.56)$$

On arrive ainsi à la conclusion que, si $T \gg \theta_D$, le coefficient de dilatation thermique α est constant. Par contre, pour $T \ll \theta_D$, α varie en T^3 et tend vers zéro lorsque T diminue.

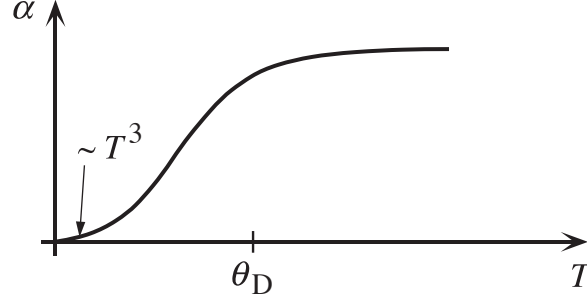


FIGURE 4.10 – Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température.

Nous donnons dans la Table 4.3 les coefficients α et γ pour quelques composés alcalins.

La proportionnalité entre α et la chaleur spécifique n'est cependant pas valable pour toutes les structures cristallines. On a implicitement admis dans le calcul ci-dessus que la structure est cubique. Dans certains cas le coefficient de dilatation thermique peut aussi devenir négatif, c'est le cas par exemple du Si autour de 100 K.

T(K)		LiF	NaCl	NaI	KCl	KBr	KI	RbI	CsBr
0	α	0	0	0	0	0	0	0	0
	γ	1.70	0.90	1.04	0.32	0.29	0.28	-0.18	2.0
20	α	0.063	0.62	5.1	0.74	2.23	4.5	6.0	10.0
	γ	1.60	0.96	1.22	0.53	0.74	0.79	0.85	- - -
65	α	3.6	15.8	27.3	17.5	22.5	26.0	28.0	35.2
	γ	1.59	1.39	1.64	1.30	1.42	1.35	1.35	- - -
283	α	32.9	39.5	45.1	36.9	38.5	40.0	39.2	47.1
	γ	1.58	1.57	1.71	1.45	1.49	1.47	- - -	2.0

TABLE 4.3 – Coefficients de dilatation thermique α et constantes de Grüneisen γ en fonction de la température pour plusieurs sels alcalins. Les α sont en 10^{-6}K^{-1} .

Notons d'autre part que la relation (4.56) indique, en première approximation, que les matériaux "mous" (dont le coefficient B est faible) ont en général des coefficients de dilatation thermique élevés.

Dans le **cas des métaux**, dans lesquels les électrons de conduction apportent une contribution à l'énergie libre et à la pression interne du métal (voir relation 2.30), on montre que dans un cas isotrope on peut écrire (voir par ex. Ashcroft-Mermin)

$$\alpha = \frac{1}{3B} \left(\gamma c_v^{\text{phonon}} + \frac{2}{3} c_v^{\text{él.}} \right) \quad (4.57)$$

Dans ce cas la contribution dominante à basse température est proportionnelle à T . Les coefficients α à température ambiante sont donnés dans la Table 4.4 pour plusieurs métaux. Il faut ajouter que certains alliages (invar) sont spécialement conçus pour que, à température ambiante, leurs coefficients de dilatation thermique soient très faibles.

Metal	α	Metal	α
Li	45	Ca	22.5
Na	71	Ba	18
K	83	Nb	7.1
Rb	66	Fe	11.7
Cs	97	Zn	61()
Cu	17.0		14($\perp$)
Ag	18.9	Al	23.6
Au	13.9	In	-7.5()
Be	9.4()		50($\perp$)
	11.7($\perp$)	Pb	28.8
Mg	25.7()	Ir	6.5
	24.3($\perp$)		

TABLE 4.4 – Coefficients de dilatation thermique de plusieurs métaux à température ambiante ; les unités sont en 10^{-6} K^{-1} .

4.6 Effets anharmoniques et conductibilité thermique du réseau

4.6.1 Discussion générale

Aux chapitres 1.5 et 2.5 nous avons calculé la conductibilité thermique κ des métaux (voir 1.43 pour la définition de κ) due aux électrons de conduction, en négligeant la conductibilité thermique associée aux ions. Ceci est justifié pour la plupart des métaux, cependant certains cristaux diélectriques (par ex. Al_2O_3 très pur) peuvent avoir des conductibilités thermiques aussi élevées que celles des métaux ($200 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 30 K). Il n'est pas surprenant que les diélectriques puissent transférer une énergie thermique, car de l'énergie thermique est stockée dans les modes normaux de vibration du réseau (voir § 2). En superposant des modes normaux de vecteurs $\mathbf{k}$ proches, il est possible de créer des paquets d'onde, correspondant à une amplitude de vibration localisée dans l'espace. Ces "paquets de mode normaux" peuvent se propager dans le cristal et ainsi transférer de l'énergie thermique.

Dans le langage des phonons, cela revient à considérer des "phonons localisés" dans une région de dimension faible par rapport aux dimensions macroscopiques et grande par rapport aux distances interatomiques. En fait ces

”**phonons localisés**” correspondent à la superposition de modes normaux de vecteurs $\mathbf{k}$ contenus dans un intervalle $\Delta\mathbf{k}$. Chaque mode normal correspondant à un nombre d’occupation de phonons bien défini. La perturbation du milieu associée à ces phonons est localisée dans un intervalle

$$\Delta x \sim \frac{\hbar}{\Delta p} \sim \frac{\hbar}{\hbar \Delta k} \sim \frac{1}{\Delta k}$$

Dans un **cristal parfaitement harmonique** les modes normaux (phonons) sont des états stationnaires de l’hamiltonien du cristal. Ainsi, si une distribution de phonons ayant une vitesse de groupe moyenne non nulle se crée, cette distribution ne sera pas modifiée au cours du temps, lors de sa propagation dans le cristal. Le courant thermique ainsi établi se propagera sans se dégrader pour toujours. C’est une situation analogue à celle d’un paquet d’onde se propageant dans un milieu sans perte (par ex. onde sur une corde). Une telle situation correspond à une **conductibilité thermique infinie**. En effet, l’énergie thermique $\mathbf{j}_q$ transférée par unité de temps et de surface est non nulle, même pour un gradient de température nul.

La conductibilité thermique du réseau n’est pas infinie pour des raisons liées aux imperfections du cristal :

- impuretés, défauts, présence d’isotopes qui brisent la symétrie de translation
- surface de l’échantillon dont l’effet devient non négligeable lorsque le libre parcours moyen des phonons (voir plus bas) est de l’ordre de grandeur des dimensions de l’échantillon.

Cependant, même dans un cristal parfait, de dimension infinie, les états stationnaires de l’hamiltonien harmonique ne sont pas états stationnaires de l’hamiltonien réel du cristal **qui contient des termes anharmoniques**. Ainsi une superposition de phonons correspondant à un nombre d’occupation bien défini pour chaque mode normal se modifiera au cours du temps. C’est le phénomène intrinsèque qui conduit à une conductibilité thermique finie.

Dans le langage de la théorie des perturbations, les termes anharmoniques de l’hamiltonien correspondent à l’hamiltonien de perturbation. Il induit des transitions entre les états stationnaires (modes normaux) de l’hamiltonien non perturbé qui ne contient que des termes harmoniques. Une façon différente de décrire le même phénomène est de parler de collisions entre phonons. Ainsi le terme anharmonique d’ordre 3 correspond à des transitions qui font intervenir 3 phonons. On peut schématiser les processus comme ci-dessous.

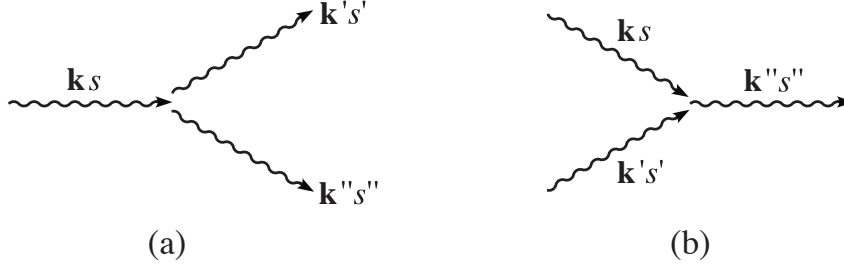


FIGURE 4.11 – Processus produits par le terme anharmonique d'ordre 3.

Les processus (a) et (b) correspondent aux situations où, lors de la collision, les nombres d'occupation varient ainsi :

$$\begin{array}{rclcl}
 n_{\mathbf{k},s} & \rightarrow & n'_{\mathbf{k},s} & = & n_{\mathbf{k},s} - 1 & n_{\mathbf{k},s} & -1 \\
 n_{\mathbf{k}',s'} & \rightarrow & n'_{\mathbf{k}',s'} & = & n_{\mathbf{k}',s'} + 1 & n_{\mathbf{k}',s'} & -1 \\
 n_{\mathbf{k}'',s''} & \rightarrow & n'_{\mathbf{k}'',s''} & = & n_{\mathbf{k}'',s''} + 1 & n_{\mathbf{k}'',s''} & +1
 \end{array}
 \quad \begin{array}{c} (a) \\ (b) \end{array}$$

La conservation de l'énergie et du moment impliquent (voir chap. 3.5)

$$\begin{aligned}
 \sum n_{\mathbf{k},s} \omega_s(\mathbf{k}) &= \sum n'_{\mathbf{k},s} \omega_s(\mathbf{k}) \\
 \sum n_{\mathbf{k},s} \mathbf{k} &= \sum n'_{\mathbf{k},s} \mathbf{k} + \mathbf{G}
 \end{aligned}
 \tag{4.58}$$

où $\mathbf{G}$ est un vecteur du réseau réciproque.

4.6.2 Théorie cinétique

L'effet des imperfections du cristal et des termes anharmoniques peut être inclus dans un modèle simple en admettant que les "phonons localisés" se comportent comme des particules qui subissent des collisions caractérisées par un temps de relaxation phononique τ . Pour simplifier on pourra aussi admettre l'approximation de Debye $\omega = ck$ pour la relation de dispersion. Elle implique que la vitesse de propagation des phonons est constante, égale à c . Le problème est alors semblable à celui que nous avons traité au chap. 2.5, où nous avons calculé la conductibilité thermique des électrons de conduction. Il

faut admettre, comme pour les électrons, que lors d'une collision les phonons localisés se mettent en équilibre thermique local au site $\mathbf{x}$ de la collision et sont diffusés avec une densité d'énergie vibrationnelle $u = u[T(\mathbf{x})]$. Le calcul est alors exactement le même que pour les électrons et l'on obtient

$$\mathbf{j}_q = -\kappa \mathbf{grad} T \quad \text{où} \quad \kappa = \frac{1}{3} c^2 \tau c_v \quad (4.59)$$

c_v est la chaleur spécifique par unité de volume des phonons donnée par (4.19).

κ dépend de la température à travers la chaleur spécifique $c_v = c_v(T)$. L'étude de la dépendance $\tau = \tau(T)$ est subtile, nous ne donnerons ici que des considérations qualitatives. Il faut bien distinguer le comportement à haute température ($T \gg \theta_D$) et le comportement basse température ($T \ll \theta_D$).

4.6.3 Le temps de relaxation phononique τ en fonction de T

A **haute température** le nombre de phonons présents dans le cristal est élevé, le nombre d'occupation des phonons donné par (4.15) se réduit à,

$$\langle n_s(\mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{\exp[\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})] - 1} \cong \frac{k_B T}{\hbar \omega_s(\mathbf{k})} \quad (4.60)$$

On peut s'attendre qualitativement à ce que le nombre de collisions soit proportionnel au nombre de phonons, soit à ce que,

$$\tau \sim \frac{1}{T} \quad (4.61)$$

A basse température ($T \ll \theta_D$) seuls les phonons de fréquence $\omega \ll \omega_D$ seront présents en grand nombre. Cela implique que les vecteurs d'onde associés sont tels que $k \ll k_D$. Lors des collisions, dues essentiellement aux termes anharmoniques d'ordre 3 ou 4, seul un faible nombre de phonons est impliqué. Cela a pour conséquence que les phonons résultant des collisions seront aussi tels que $\omega \ll \omega_D$ et $k \ll k_D$. Lors d'une collision, les relations (4.58) doivent être satisfaites, en particulier la relation de conservation des moments ne peut être réalisée que si $\mathbf{G} = 0$, soit

$$\sum n_{\mathbf{k},s} \mathbf{k} = \sum n'_{\mathbf{k},s} \mathbf{k} \quad (4.62)$$

En effet $\mathbf{G} \neq 0$ impliquerait que au moins l'un des phonons possède un vecteur d'onde $k \cong k$ (limite zone Brillouin) $\cong k_D$. Un processus du type (4.62) est dit **processus normal**.

Ainsi à basse température seuls les processus de collision qui conservent de façon stricte la quantité de mouvement seront fréquents.

À plus haute température, des processus dans lesquels la quantité de mouvement est conservée à un vecteur du réseau réciproque près, seront nombreux. On aura donc aussi

$$\sum n_{\mathbf{k},s} \mathbf{k} = \sum n'_{\mathbf{k},s} \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad \mathbf{G} \neq 0 \quad (4.63)$$

Les processus du type (4.63) sont dit **processus Umklapp**. Le cristal considéré comme un corps rigide, absorbe une partie du transfert de quantité de mouvement.

La distinction entre processus normaux et Umklapp est particulièrement claire lorsqu'on choisit pour cellule primitive du réseau réciproque la 1^{ère} zone de Brillouin. La Fig. 4.12 schématise la situation dans le cas d'une collision à 3 phonons et d'un réseau carré à 2 dimensions.

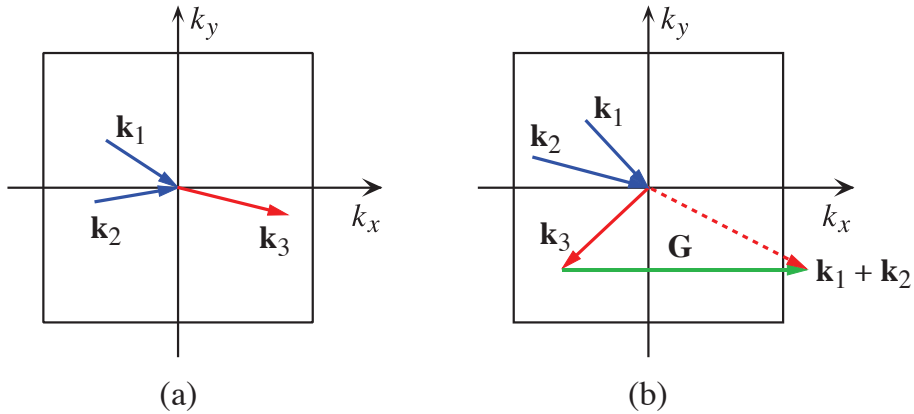


FIGURE 4.12 – Collision à 3 phonons correspondant à un processus (a) normal $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$ et (b) Umklapp $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}$ dans un réseau carré à deux dimensions. Le carré représente la 1^{ère} zone de Brillouin.

À basse température, ainsi que nous l'avons mentionné, les processus Umklapp sont peu probables. Pour qu'un tel processus se produise il faut qu'au moins l'un des phonons intervenant dans une collision ait une énergie

de l'ordre de $k_B\theta_D$. Lorsque $T \ll \theta_D$, le nombre d'occupation moyen de ces phonons est de l'ordre de

$$n_s(\mathbf{k}) \cong \frac{1}{\exp\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 1} \cong \exp\left(-\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (4.64)$$

Pour comprendre l'évolution de la conductibilité thermique à basse température, il est essentiel de remarquer que lors d'un processus normal la quantité de mouvement totale d'une distribution de phonons n'est pas modifiée. Cela apparaît clairement dans la Fig. 4.12. Ainsi les collisions de type normal ne contribuent pas à la relaxation de l'énergie thermique transférée. Seul le faible nombre des phonons participant à des processus de type Umklapp contribuent à la relaxation, ainsi que la Fig. 4.12 b) l'indique. En effet le phonon $\mathbf{k}_3$ résultant de la collision des phonons $\mathbf{k}_1$ et $\mathbf{k}_2$ a un vecteur d'onde de sens opposé à $\mathbf{k}_1$ et $\mathbf{k}_2$. Le nombre de collisions de type Umklapp est proportionnel à $n_s(\mathbf{k})$ donné par (4.64), on en déduit que le temps de relaxation τ ($\tau = \tau_{Umklapp}$) est tel que

$$\tau \sim \exp\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (4.65)$$

où T_0 est une température de l'ordre de grandeur de θ_D .

A **très basse température** le temps de relaxation donné par (4.65) est très élevé (le libre parcours moyen $\lambda = c\tau$ peut devenir de l'ordre de grandeur du mm), il atteint des valeurs plus élevées que le temps de relaxation dû aux imperfections du cristal ou même aux effets de surface ($\lambda >$ dimensions du cristal). Dans ce domaine de température τ atteint alors une valeur de saturation.

Nous représentons dans la Fig. 4.13 la variation du libre parcours moyen $\lambda = c\tau$ des "phonons localisés" en fonction de la température, on remarque clairement les 3 domaines décrits ci-dessus.

La Table 4.5 donne l'évolution en fonction de la température du libre parcours moyen et de κ pour 3 diélectriques.

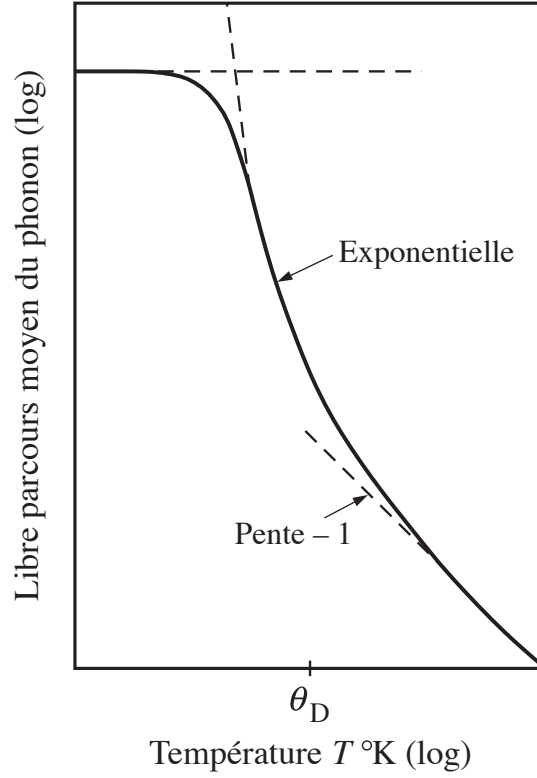


FIGURE 4.13 – Variation avec la température du libre parcours moyen des phonons.

	κ [W cm ⁻¹ K ⁻¹]			λ [cm]		
T(K)	273	77	20	273	77	20
Si	1.5	15	42	$4.3 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-2}$
SiO ₂	0.14	0.66	7.6	$9.7 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$
NaCl	0.064	0.27	0.45	$6.0 \cdot 10^{-7}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$

TABLE 4.5 – Libre parcours moyen et conductibilité thermique de Si, SiO₂, NaCl.

4.6.4 Conductibilité thermique en fonction de T

L'évolution de κ en fonction de T est donnée dans le modèle cinétique (voir 4.59) par le produit $\tau(T) \cdot c_v(T)$. A très basse température l'évolution de κ est déterminée par le comportement en T^3 de c_v et à haute température

par le comportement en $1/T$ de τ car c_v est approximativement constant. κ passe donc par un maximum dont la position et l'amplitude dépendent des imperfections et des dimensions du cristal. Nous donnons dans la Fig. 4.14 l'évolution de κ en fonction de T et dans la Fig. 4.15 la conductivité thermique mesurée pour un cristal de LiF (a) isotopiquement pur en fonction des dimensions et (b) de dimensions fixes mais de composition isotopique variable.

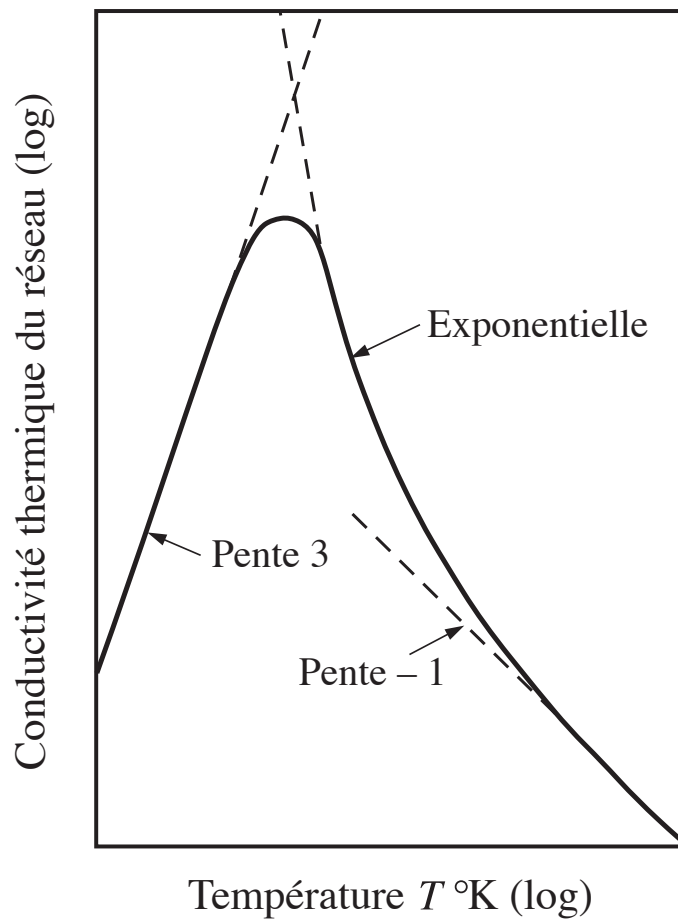


FIGURE 4.14 – Variation avec la température de la conductibilité thermique du réseau.

La conductibilité thermique à 300 K pour la plupart des éléments est donnée dans la Table 4.2. Il faut noter que dans le cas des métaux la contribution

des électrons à κ est importante.

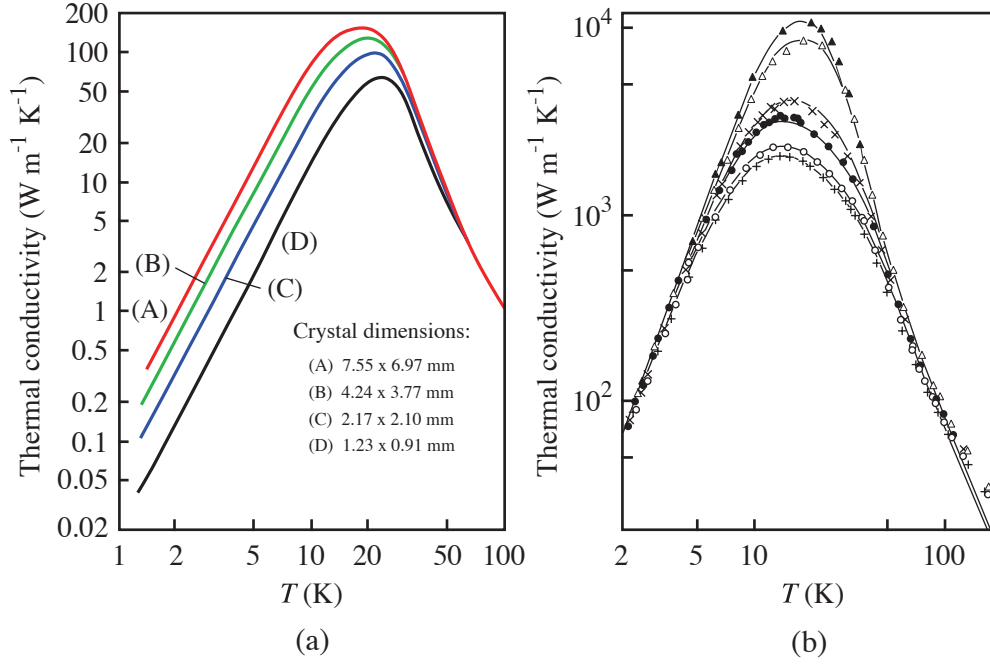


FIGURE 4.15 – Conductibilité thermique d'un cristal de LiF. (a) Cristal isotopiquement pur de dimension variable. (b) Effet de la composition isotopique de Li⁶ : ▲ 0.02 %, △ 0.01 %, × 4.6 %, ● 9.4 %, □ 25.4 %, + 50.1 %.

Chapitre 5

Les électrons dans un potentiel périodique. Structure de bande

Le modèle des électrons libres décrit aux chapitres 1 et 2 est une première approche qui permet de comprendre certaines propriétés des métaux, telles que leur chaleur spécifique, leur conductibilité thermique et électrique, leur susceptibilité magnétique, etc. Ce modèle ne permet cependant pas de résoudre des questions importantes : la distinction qu'il faut faire entre métaux, semimétaux, semiconducteurs et isolants ; l'existence de valeurs positives du coefficient de Hall, etc. Pour expliquer ces phénomènes, il est nécessaire d'étudier une théorie considérant que les électrons ne sont pas libres mais qu'ils se déplacent dans un potentiel $U(\mathbf{r})$ qui possède la périodicité du réseau

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (5.1)$$

Dans ce chapitre nous étudierons l'effet de la corrugation du potentiel sur les niveaux d'énergie électronique et ultérieurement sur les propriétés de transport des électrons. Nous montrerons que les électrons dans les cristaux se trouvent dans des **bandes d'énergie** séparées par des domaines (bande d'énergie interdite) dans lesquelles il n'existe pas de solutions de type ondulatoire de l'équation de Schrödinger.

Nous ferons l'hypothèse dans ce chapitre que la périodicité est parfaite, il est clair que c'est une idéalisation. Les solides réels contiennent toujours des impuretés chimiques, des lacunes, et des dislocations. D'autre part, ainsi que nous l'avons décrit au chapitre 4, les vibrations du réseau détruisent la symétrie de translation. L'ensemble de ces imperfections limite la conductibilité électrique des métaux. Nous étudierons ces effets plus tard.

Le problème des électrons dans un solide est un problème à plusieurs électrons, car l'hamiltonien contient non seulement le potentiel à un électron

qui décrit l'interaction des électrons avec les ions, mais aussi des interactions électron-électron. Dans l'approximation des **électrons indépendants** ces interactions sont représentées par un potentiel effectif à un électron $U(\mathbf{r})$, qui satisfait la relation (5.1). Qualitativement $U(\mathbf{r})$ a la forme représentée dans la Fig. 5.1

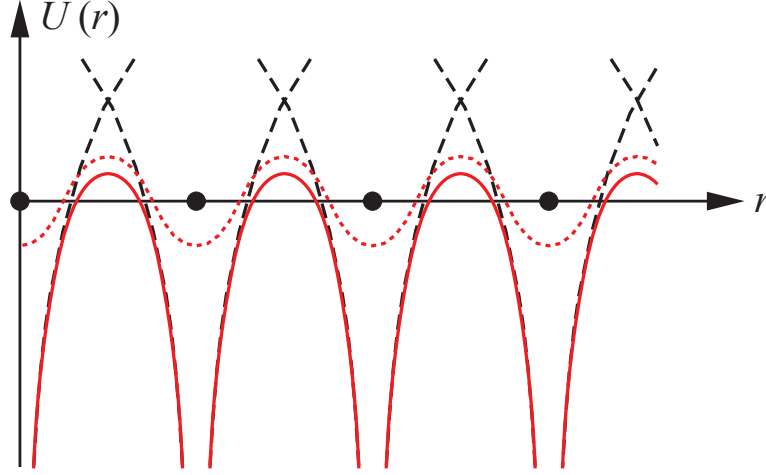


FIGURE 5.1 – Potentiel périodique $U(\mathbf{r})$ représenté le long d'une ligne passant par le centre des ions (trait continu) et le long d'une ligne à mi-chemin entre 2 plans atomiques (courbe pointillée). La courbe en traits interrompus correspond au potentiel atomique. Les cercles pleins correspondent à la position d'équilibre des ions.

Nous allons donc étudier dans ce chapitre les "solutions stationnaires" de l'équation de Schrödinger à un électron, à savoir les solutions de l'équation

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (5.2)$$

ayant un sens du point de vue de l'interprétation physique. Pour être plus précis le problème posé est celui de la détermination des valeurs et des vecteurs propres de l'hamiltonien

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U$$

défini comme opérateur agissant dans l'espace de Hilbert $L^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{r})$ des fonctions de module au carré intégrable. Or, dans le cas général des potentiels périodiques d'intérêt physique, le spectre d'un tel opérateur H est formé de parties continues disjointes (notre futur spectre de bandes). En d'autres termes, il n'existe pas de vecteurs propres pour l'opérateur H . En termes plus physiques, il n'existe pas d'états stationnaires pour un électron en présence d'un potentiel périodique. Comme pour un électron libre tout "paquet d'onde" finit toujours par s'étaler indéfiniment. L'étude des propriétés spectrales d'un opérateur présentant un spectre continu nécessite des méthodes

plus élaborées que celle procédant de la simple détermination des valeurs et vecteurs propres suffisantes lorsque le spectre est totalement discret. On peut néanmoins échapper aux difficultés venant d'être mentionnées grâce à un artifice. Il consiste à supposer que l'électron est enfermé dans une boîte de forme et de dimension compatibles avec le réseau. Les arêtes sont déterminées par 3 vecteurs $N_j \mathbf{a}_j$, $j = 1, 2$ et 3 où $\mathbf{a}_j$ est un vecteur primitif du réseau de Bravais et N_j un entier positif fixe et arbitrairement grand. Ensuite on impose aux fonctions d'onde d'être périodiques aux limites de la boîte. A savoir les conditions de Born-von-Karman

$$\psi(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = \psi(\mathbf{r}), \forall j = 1, 2, 3 \quad (5.3)$$

Dans ces conditions, le spectre de l'hamiltonien H devient totalement discret.

Autrement dit toutes les solutions $\psi(\mathbf{r})$ de l'équation (5.2) de module au carré intégrable dans la boîte décrivent un état stationnaire de l'électron. Ensuite, de manière imagée, faisant tendre la boîte vers l'espace tout entier $N_j \rightarrow \infty, \forall j$, les valeurs propres E vont s'accumuler dans certaines régions de l'axe réel pour former, à la limite $N_j \rightarrow \infty$, un continu. Ce sont ces régions qui constituent le spectre continu de l'opérateur H et qui conduisent à la notion de bandes d'énergies permises.

5.1 Le théorème de Bloch

Pour se livrer à une première approche des propriétés des électrons en présence de potentiels périodiques il est donc opportun d'imposer dès le départ des conditions de Born-von-Karman quitte à effectuer par la suite un passage à la limite au niveau des grandeurs physiques obtenues en fin de développement. Nous noterons $\mathbf{R}$ un vecteur du réseau de Bravais

$$\mathbf{R} = \sum_{j=1}^3 n_j \mathbf{a}_j \quad (5.4)$$

où n_j entier.

L'espace vectoriel formé des fonctions d'onde ψ satisfaisant la condition (5.3), muni d'un produit scalaire, est un espace de Hilbert.

5.1.1 Le théorème de Bloch

Pour tenir compte de l'invariance par translation d'un vecteur $\mathbf{R}$ de $U(\mathbf{r})$, introduisons l'opérateur translation $T_{\mathbf{R}}$ défini par

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (5.5)$$

$\forall \mathbf{R}, \forall \psi \in \text{espace de Hilbert.}$

Le résultat de deux translations ne dépend pas de l'ordre dans lequel elles sont appliquées, de plus

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}')$$

on a donc,

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}} = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} \quad \forall \mathbf{R}, \mathbf{R}' \quad (5.6)$$

On peut donc écrire

$$T_{\mathbf{R}} = \prod_{j=1}^3 (T_{\mathbf{a}_j})^{n_j} \quad \forall n_j \in \mathbb{Z} \quad (5.7)$$

L'opérateur de translation $T_{\mathbf{R}}$ commute d'autre part avec l'hamiltonien H de (5.2), en effet $\forall \psi \in$ espace de Hilbert,

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}}H\psi(\mathbf{r}) &= \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r} + \mathbf{R})\right)\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = HT_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

soit

$$[H, T_{\mathbf{R}}] = 0 \quad \forall \mathbf{R} \quad (5.8)$$

Les relations (5.6) et (5.8) impliquent que H et $T_{\mathbf{R}}$ commutent pour tout vecteur $\mathbf{R}$ du réseau de Bravais. On peut donc, sans restreindre l'espace des solutions, imposer aux états propres de (5.2) d'être également états propres des opérateurs de translations $T_{\mathbf{R}}$. Ceci est vérifié si $\psi(\mathbf{r})$ est un état propre des générateurs $T_{\mathbf{a}_j}$ ($j = 1, 2, 3$), soit

$$T_{\mathbf{a}_j}\psi(\mathbf{r}) = \lambda_j\psi(\mathbf{r}) \quad \forall j = 1, 2, 3 \quad (5.9)$$

En tenant compte des conditions aux limites (5.3),

$$(T_{\mathbf{a}_j})^{N_j} = 1 \quad \Rightarrow \quad \lambda_j^{N_j} = 1$$

soit

$$\lambda_j = \exp(2i\pi \frac{m_j}{N_j}) \quad m_j \in \mathbb{Z}.$$

La relation (5.7) implique que

$$T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \prod_{j=1}^3 (\lambda_j)^{n_j} \psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (5.10)$$

où l'on a tenu compte de

$$\prod_{j=1}^3 (\lambda_j)^{n_j} = \exp\left(\sum_{j=1}^3 2i\pi \frac{n_j m_j}{N_j}\right)$$

et introduit le vecteur $\mathbf{k}$ de l'espace réciproque tel que

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{N_j} \mathbf{b}_j \quad (5.11)$$

les $\mathbf{b}_j$ étant les vecteurs primitifs du réseau réciproque, définis par

$$\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{b}_l = 2\pi \delta_{jl} \quad (5.12)$$

La relation (5.10) est à la base du **théorème de Bloch**, que l'on peut énoncer ainsi

Les états propres de H peuvent être choisis de telle sorte qu'à chaque ψ on peut associer un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ donné par (5.11) tel que

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}) \quad (5.13)$$

Remarque 1 Il faut remarquer que (5.13) ne définit pas $\mathbf{k}$ de façon univoque, mais à un vecteur $\mathbf{G}$ du réseau réciproque près, modulo $\mathbf{G}$, où

$$\mathbf{G} = \sum_{j=1}^3 m_j \mathbf{b}_j \quad (5.14)$$

en effet $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1$ en utilisant la relation (5.12). Ainsi tout vecteur d'onde $\mathbf{k}$ ne se trouvant pas dans la 1^{ère} zone de Brillouin peut être réduit à la 1^{ère} zone en lui ajoutant un vecteur $\mathbf{G}$ approprié,

$$\tilde{\mathbf{k}} = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (5.15)$$

où le vecteur $\tilde{\mathbf{k}}$ se trouve dans la 1^{ère} zone de Brillouin (voir Fig. 5.2)

Remarque 2 Le nombre de vecteurs $\tilde{\mathbf{k}}$ définis par la relation (5.11) contenus dans la 1^{ère} zone de Brillouin (z B) est égal au nombre N de cellules unités du réseau direct. En effet le volume par vecteur $\mathbf{k}$ est donné par :

$$\frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \wedge \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{\text{volume zB}}{N_1 N_2 N_3}$$

Remarque 3 Le vecteur $\tilde{\mathbf{k}}$ ne permet pas de définir de façon univoque l'état électronique. Nous montrerons que l'équation de Schrödinger possède, pour une valeur $\tilde{\mathbf{k}}$ donnée, une infinité de valeurs propres $E_{n\mathbf{k}}$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.16)$$

n est noté **indice de bande**, il joue le rôle d'un nombre quantique.

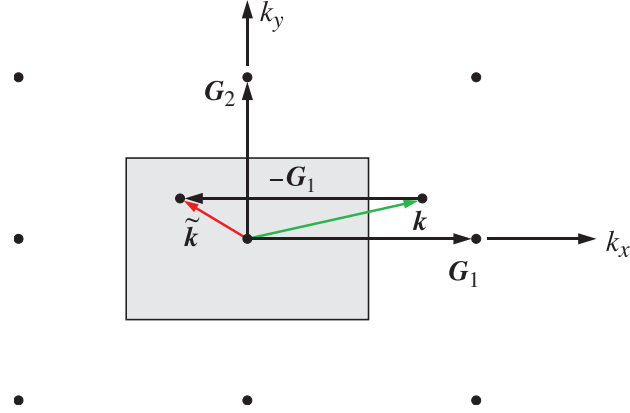


FIGURE 5.2 – Réduction d'un vecteur $\mathbf{k}$ à un vecteur $\tilde{\mathbf{k}}$ se trouvant dans la 1ère zone de Brillouin (partie hachurée). Le réseau de Bravais associé est un réseau rectangulaire à 2 dimensions.

5.1.2 Une autre formulation du théorème de Bloch

La fonction d'onde d'un électron libre

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

satisfait le théorème de Bloch. On doit s'y attendre, car on peut considérer qu'un électron libre se déplace dans un potentiel périodique partout nul. Il est utile d'introduire une fonction d'onde dont la forme rappelle celle d'une onde plane, en posant

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5.17)$$

La relation (5.17) est compatible avec le théorème de Bloch si $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ possède la périodicité du réseau, soit

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (5.18)$$

On peut s'en convaincre en remplaçant (5.17) dans (5.13). On exprime aussi le **théorème de Bloch** sous la forme suivante

Les états propres de l'hamiltonien $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r})$ à un électron peuvent s'écrire sous la forme (5.17) où $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ possède la périodicité du réseau direct.

Remarque 4 Le théorème de Bloch introduit un vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Cependant $\hbar\mathbf{k}$ ne correspond pas, pour une fonction de Bloch, à la valeur propre de l'opérateur quantité de mouvement. Ceci est relié au fait que l'hamiltonien ne possède qu'une invariance par translation limitée aux

vecteurs $\mathbf{R}$ du réseau de Bravais. On peut le vérifier directement en faisant agir $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ sur $\psi_{n\mathbf{k}}$ donné par (5.17)

$$-i\hbar\nabla\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\psi_{n\mathbf{k}} - i\hbar\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

qui n'est en général pas égal à $\psi_{n\mathbf{k}}$ multiplié par une constante. Ainsi les fonctions de Bloch ne sont pas des états propres de l'opérateur quantité de mouvement.

5.2 L'équation centrale

5.2.1 L'équation centrale

De façon générale, on peut décomposer une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ qui satisfait les conditions de Born-von-Karman (5.3) en une somme d'ondes planes

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \quad (5.19)$$

où $\mathbf{k}$ est de la forme (5.11).

Le potentiel $U(\mathbf{r})$, qui possède la périodicité du réseau, peut s'écrire en développant en série de Fourier

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) \quad (5.20)$$

où la somme est prise sur tous les vecteurs du réseau réciproque. Les coefficients de Fourier $U_{\mathbf{G}}$ sont reliés à $U(\mathbf{r})$ par

$$U_{\mathbf{G}} = \frac{1}{v} \int d^3r \exp(-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \quad (5.21)$$

où l'intégrale est prise sur une cellule primitive, de volume v , du réseau direct. Comme nous pouvons toujours choisir le potentiel à une constante additive près, nous fixons cette constante en imposant que U_o est nul. On remarque d'autre part que puisque $U(\mathbf{r})$ est réel, on a,

$$U_{\mathbf{G}}^* = U_{-\mathbf{G}} \quad (5.22)$$

D'autre part lorsque le cristal possède un centre d'inversion, soit $U(\mathbf{r}) = U(-\mathbf{r})$, (5.21) et (5.22) impliquent que $U_{\mathbf{G}}$ est réel.

En substituant (5.19) et (5.20) dans l'équation de Schrödinger (5.2), on obtient :

$$\sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}'} \exp(i(\mathbf{k}' + \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}) = E \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$$

que l'on peut écrire en redéfinissant les indices de somme ¹

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \left(\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \right) = 0$$

Comme les ondes planes forment une base orthogonale, chacun des termes de la somme est nul soit

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0 \quad (5.23)$$

L'ensemble des équations algébriques (5.23) est noté **équation centrale** à cause du rôle qu'elle joue dans la théorie électronique des solides. Il faut noter que (5.23) ne couple que les vecteurs $\mathbf{k}$ qui diffèrent d'un vecteur $\mathbf{G}$ du réseau réciproque. L'équation centrale peut être réécrite en introduisant explicitement le vecteur $\tilde{\mathbf{k}}$ appartenant à la 1^{ère} zone de Brillouin, où $\mathbf{k} = \tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}$. Il vient

$$\left[\frac{\hbar^2 (\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G})^2}{2m} - E \right] a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = 0$$

que l'on peut récrire en introduisant l'énergie de l'électron libre $E_{\mathbf{k}}^0 = \hbar^2 k^2 / 2m$ et en faisant un changement de variable

$$(E_{\mathbf{k}}^0 - E) a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = 0 \quad (5.24)$$

Il faut remarquer que :

- L'équation (5.24) n'est rien d'autre qu'une autre forme de l'équation de Schrödinger (5.2) dans l'espace réciproque, simplifiée par le fait que à cause de la périodicité du potentiel, $U_{\mathbf{G}}$ est non nul seulement lorsque $\mathbf{G}$ est un vecteur du réseau réciproque.
- Pour un vecteur $\tilde{\mathbf{k}}$ fixe de la 1^{ère} zone, (5.24) correspond à un ensemble d'équations (une équation pour chaque valeur $\mathbf{G}$, soit une infinité d'équations). Le problème a donc été séparé en N ensembles d'équations, où N correspond au nombre de valeurs $\tilde{\mathbf{k}}$ contenues dans la 1^{ère} zone de Brillouin.
- En raison de la décroissance rapide des $U_{\mathbf{G}}$, il suffit en général de ne considérer qu'un nombre restreint de vecteurs $\mathbf{G}$ du réseau réciproque.

En résolvant le système d'équations linéaires pour une valeur $\tilde{\mathbf{k}}$ donnée, on obtient une infinité de valeurs $E_{n,\tilde{\mathbf{k}}}$ de l'énergie, à chaque couple $n, \tilde{\mathbf{k}}$

1. Poser $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}$

correspond la fonction d'onde

$$\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}} = \sum_{\mathbf{G}} a_{n,\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} \exp(i(\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad n = 1 \rightarrow \infty \quad (5.25)$$

5.2.2 Périodicité dans l'espace des $\mathbf{k}$

Montrons que pour un indice de bande n donné, les fonctions d'onde et l'énergie sont invariantes par translation d'un vecteur $\mathbf{G}$ de l'espace réciproque. De (5.25)

$$\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}_1} = \sum_{\mathbf{G}} a_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}_1-\mathbf{G}} \exp(i(\tilde{\mathbf{k}} + \mathbf{G}_1 - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r})$$

qui est égal à $\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}}$ en redéfinissant l'indice de somme, soit

$$\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}} = \psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}} \quad (5.26)$$

De même, on a

$$H\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}} = E_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}}\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}} = E_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}}\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}}$$

d'où l'on en déduit,

$$E_{n,\tilde{\mathbf{k}}+\mathbf{G}} = E_{n,\tilde{\mathbf{k}}} \quad (5.27)$$

Il n'est donc pas nécessaire, en tenant compte de la périodicité de spécifier explicitement que $\mathbf{k} \in 1^{\text{ère}}$ zone de Brillouin ou non.

Dans un cas à une dimension, on obtient (voir § 5.4) la figure 5.3, qui met en évidence la périodicité de l'énergie.

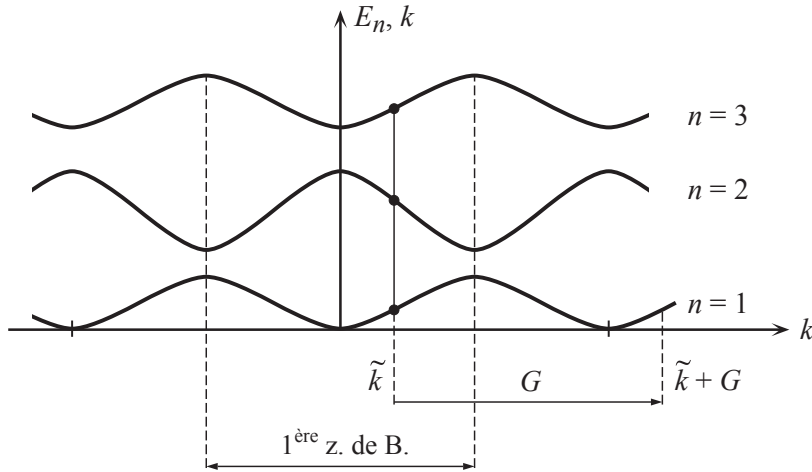


FIGURE 5.3 – Périodicité de l'énergie (période $\mathbf{G}$) dans l'espace réciproque.

La périodicité dans l'espace des $\mathbf{k}$ conduit à la description des niveaux d'énergie en terme d'une famille de fonctions continues $E_n(\mathbf{k})$ ayant la périodicité du réseau réciproque. L'information contenue dans ces fonctions constitue ce que l'on note la **structure de bande du solide**.

5.2.3 Seconde démonstration du théorème de Bloch

La fonction d'onde $\psi_{n,\mathbf{k}}$ donnée par (5.25) peut être écrite sous la forme

$$\psi_{n,\tilde{\mathbf{k}}}(\mathbf{r}) = \left[\sum_{\mathbf{G}} a_{n,\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \right] \exp(i\tilde{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r}) \quad (5.28)$$

En identifiant l'expression entre parenthèses carrées avec $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, on constate que (5.28) est de la forme (5.17). On vérifie sans peine que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, on retrouve ainsi le second énoncé du théorème de Bloch.

5.3 Les électrons libres

Le comportement des électrons libres peut être considéré comme un cas particulier des solutions de l'équation centrale (5.24) lorsque le potentiel $U(\mathbf{r})$ tend vers zéro. Dans ce cas (5.24) s'écrit,

$$\left(E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0 - E \right) a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} = 0 \quad \text{où} \quad E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0 = \frac{\hbar^2 (\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G})^2}{2m} \quad (5.29)$$

5.3.1 Cas non-dégénéré

Dans le cas où, pour une valeur $\tilde{\mathbf{k}}$ donnée, les **énergies propres** $E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0$ **sont toutes différentes**, les solutions de (5.29) sont données par,

$$\begin{aligned} E_{j,\tilde{\mathbf{k}}} &= E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j}^0 = \frac{\hbar^2 (\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_j)^2}{2m} \\ \psi_{j,\tilde{\mathbf{k}}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp[i(\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_j) \cdot \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (5.30)$$

Dans ce cas les coefficients $a_{j,\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}$ sont tous nuls, sauf celui correspondant à la valeur $\mathbf{G} = \mathbf{G}_j$

$$a_{j,\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \delta_{\mathbf{G}_j,\mathbf{G}} \quad (5.31)$$

Dans le cas à une dimension, où $G_j = \frac{2\pi}{a}j$, on a :

$$E_{j,\tilde{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\tilde{k} - \frac{2\pi}{a}j \right)^2 \quad (5.32)$$

5.3.2 Schéma de zone étendue, réduite, répétée à une dimension

L'énergie peut être représentée en fonction de $\mathbf{k}$ dans un **schéma de zone étendue**, c'est la représentation naturelle $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$. Elle correspond à la parabole en traits interrompus dans la Fig. 5.4. On peut aussi,

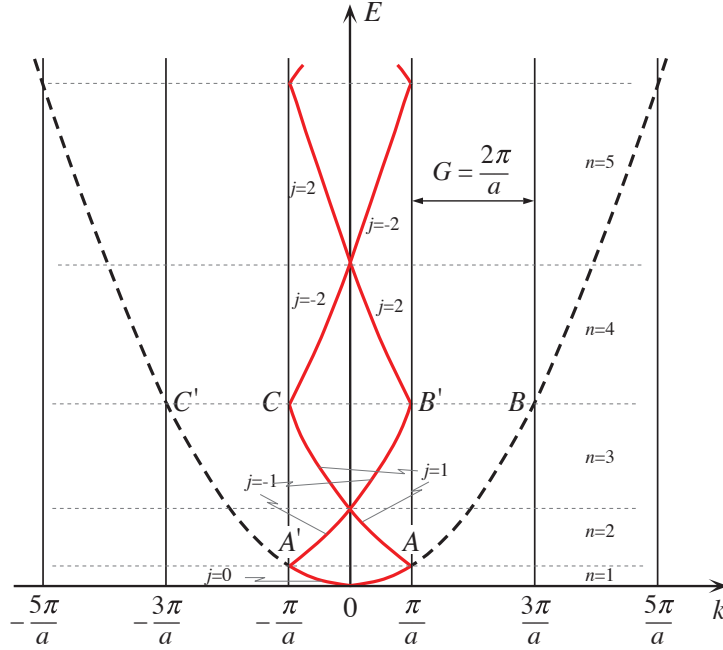


FIGURE 5.4 – Énergie des électrons libres dans un schéma de zone réduite (trait plein) et de zone étendue (trait interrompu). La correspondance entre valeurs de j (5.32) et valeurs de n (voir aussi Fig. 5.5) est indiquée ($j = 0 \rightarrow n = 1$, $j = \pm 1 \rightarrow n = 2, 3$, $j = \pm 2 \rightarrow n = 4, 5$).

en accord avec la relation (5.32), "réduire" toutes les valeurs de $\mathbf{k}$ dans la 1^{ère} zone de Brillouin. Cela revient pour $j = 1$ à translater de $\frac{2\pi}{a}$ le segment $A'C'$ en AC et pour $j = -1$ à translater de $-\frac{2\pi}{a}$ le segment AB en $A'B'$, etc... On obtient ainsi le **schéma de zone réduite** en ne considérant que les valeurs de l'énergie comprises dans la 1^{ère} zone de Brillouin, soit entre $-\frac{\pi}{a}$ et $+\frac{\pi}{a}$. Il faut remarquer que ces 2 représentations sont équivalentes.

Nous avons montré que, pour une même valeur de l'indice de bande n , les fonctions d'onde et niveaux d'énergie de 2 valeurs de $\mathbf{k}$ qui diffèrent d'un vecteur du réseau réciproque sont les mêmes. Ceci conduit à un schéma, dit **schéma de zone répétée** tel que celui représenté dans la Fig. 5.5. Il est clair que l'information est redondante, mais ce schéma a le mérite de faire apparaître clairement la notion de bande d'énergie lorsqu'on introduit le potentiel du réseau (voir Fig. 5.9).

5.3.3 Cas dégénéré

Les Figs. 5.4 ou 5.5 montrent clairement que, pour les valeurs de $\tilde{\mathbf{k}}$ situées en bord de zone (et $\tilde{\mathbf{k}} = 0$), deux énergies correspondant à des indices de bande n différents (ou des indices j différents) sont égales. Dans le cas général

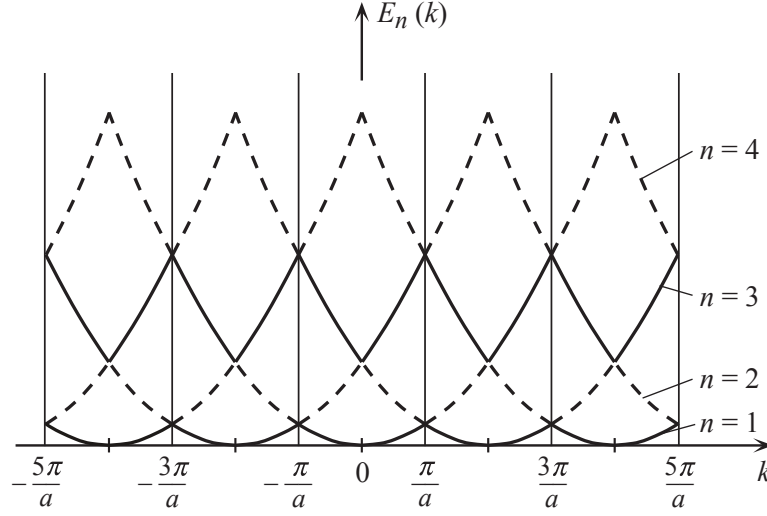


FIGURE 5.5 – Niveaux d'énergie d'un électron libre à une dimension dans un schéma de zone répétée. Pour une valeur k donnée les énergies peuvent être notées par un indice n ($n = 1, 2, \dots$). Nous avons indiqué en trait continu les fonctions périodiques $E_n(k)$ où $n = 1, 3, \dots$ et en traits interrompus les fonctions $E_n(k)$ où $n = 2, 4, \dots$

on aurait :

$$E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 = E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2}^0 = \dots = E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_m}^0 \quad (5.33)$$

Dans ce cas les états propres ne sont pas déterminés de façon unique, ils correspondent à une superposition d'ondes planes.

$$\psi_{\alpha, \tilde{\mathbf{k}}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^m a_{\alpha, \tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j} \exp(i(\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_j) \cdot \mathbf{r}) \quad \alpha = 1 \rightarrow m$$

où les coefficients $a_{\alpha, \tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j}$ sont du même ordre de grandeur.

La distinction entre les cas non dégénéré (5.3.1) et dégénéré (5.3.3) est importante lorsqu'on analyse l'effet de la perturbation associée au potentiel du réseau sur les niveaux d'énergie.

5.4 L'électron faiblement couplé au réseau

Dans ce § nous étudions la structure de bande d'un solide dans le cas où le potentiel d'interaction périodique $U(\mathbf{r})$ est faible. Cette hypothèse donne des résultats qui sont en bon accord avec l'expérience pour les métaux de type s-p, dont la structure atomique est formée d'un coeur correspondant à un atome de gaz rare et d'électrons s et p à l'extérieur de ce coeur. Ces métaux sont souvent désignés par le terme "nearly free electron metal" car le point de départ pour les décrire est le modèle du gaz d'électrons libres de Sommerfeld perturbé par un faible potentiel.

Il y a deux raisons principales qui expliquent que l'interaction forte des électrons entre eux et avec les ions résulte en un potentiel faible :

- l'interaction ion-électron est forte à faible distance. Mais les électrons ne peuvent pas pénétrer (principe de Pauli) dans le coeur des ions car cette région est déjà occupée par les électrons de coeur
- dans la région entre les coeurs ioniques, le potentiel ressenti par un électron est **écranté** par la présence des autres électrons qui tendent à annuler la charge positive du coeur.

5.4.1 Cas non dégénéré

Nous cherchons dans cette partie la perturbation apportée par le potentiel $U(\mathbf{r})$ au niveau d'énergie $E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0$ d'un électron libre, en faisant l'hypothèse que $E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0$ est tel que pour une valeur $\tilde{\mathbf{k}}$ donnée,

$$\left| E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0 \right| \gg U \quad \mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1 \quad (5.34)$$

où U représente une composante de Fourier du potentiel du réseau.

Dans le cas d'un électron libre, l'énergie du niveau $\tilde{\mathbf{k}}, \mathbf{G}_1$ est donnée par

$$E = E_{j=1, \tilde{\mathbf{k}}} = E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 \quad \text{avec} \quad a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} = a_{j=1, \tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} & \text{si } \mathbf{G} = \mathbf{G}_1 \\ 0 & \text{si } \mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1 \end{cases}$$

Sous l'effet de la perturbation, la valeur de E est modifiée et les coefficients $a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} (\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1)$ seront non nuls, mais resteront faibles de l'ordre de U . Pour le montrer, partons de l'équation centrale (5.24)

pour $\mathbf{G} = \mathbf{G}_1$, (5.24) donne,

$$(E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 - E) a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1} + \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}_1} U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}_1} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}'} = 0$$

soit

$$E = E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 + \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}_1} U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}_1} \frac{a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}'}}{a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}} \quad (5.35)$$

pour $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1$, il vient

$$\underbrace{(E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0 - E)}_{\gg U} \underbrace{a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}}_{\sim U} + \underbrace{U_{\mathbf{G}_1-\mathbf{G}}}_{\sim U} \underbrace{a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}}_{\sim \frac{1}{\sqrt{V}}} + \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}_1} \underbrace{U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}}_{\sim U} \underbrace{a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}'}}_{\sim U} = 0 \quad (5.36)$$

N.B. Dans tout le développement, pour simplifier, on a omis l'indice $j = 1$.

On s'attend à ce que le 3^{ème} terme de (5.36) soit de l'ordre de U^2 , et on peut le négliger par rapport aux 2 premiers. On en tire,

$$a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} \cong -\frac{U_{\mathbf{G}_1-\mathbf{G}}}{E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0 - E} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1} + O(U^2) \quad (5.37)$$

où le facteur multiplicatif de $a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}$ est $\ll 1$, en vertu de (5.34). En remplaçant (5.37) dans (5.35), et tenant compte de $U_0 = 0$, il vient

$$E \cong E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 + \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{G}_1} \frac{|U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}_1}|^2}{E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}'}^0} \quad (5.38)$$

où l'on a remplacé E par $E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0$ au dénominateur du terme correctif, ce qui introduit des erreurs de l'ordre de U^3 .

La relation (5.38) indique que la correction à l'énergie dans le cas non dégénéré est **du second ordre** dans le potentiel du réseau, elle est faible. Ce résultat aurait pu être obtenu de façon plus rigoureuse en développant l'énergie et la fonction d'onde en fonction d'un paramètre λ faible (voir cours de mécanique quantique : théorie des perturbations d'états non dégénérés).

On obtient les corrections les plus importantes à l'énergie lorsque les énergies des états électroniques associés à 2 ou plusieurs valeurs $\mathbf{G}$ différentes sont proches, c'est une situation analogue au cas dégénéré introduit au § 5.4.3.

5.4.2 Cas "presque" dégénéré

Nous faisons l'hypothèse que la valeur $\tilde{\mathbf{k}}$ est telle qu'il existe des vecteurs $\mathbf{G}_j$ du réseau réciproque tels que,

$$\begin{aligned} \left| E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_i}^0 - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j}^0 \right| &\leq U && \text{pour} && i, j = 1, \rightarrow m \\ \left| E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}^0 - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j}^0 \right| &\gg U && \text{pour} && j = 1, \rightarrow m \end{aligned} \quad (5.39)$$

$$\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1 \rightarrow \mathbf{G}_m$$

C'est une situation qui peut se produire lorsque $\tilde{\mathbf{k}}$ est proche d'une limite de zone (ou $\tilde{\mathbf{k}} \sim \mathbf{0}$), ainsi que discuté au § 5.4. La condition stricte de dégénérescence est donnée par

$$E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 = E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2}^0 \quad \text{soit} \quad |\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_1| = |\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_2|$$

Elle est illustrée dans le cas $\mathbf{G}_1 = \mathbf{0}$, $\mathbf{G}_2 = \mathbf{G}$ sur la Fig. 5.6. On remarque que $\tilde{\mathbf{k}}$ se trouve sur le plan bissecteur perpendiculaire à un vecteur du réseau réciproque $\mathbf{G}$, soit un plan en limite de zone de Brillouin.

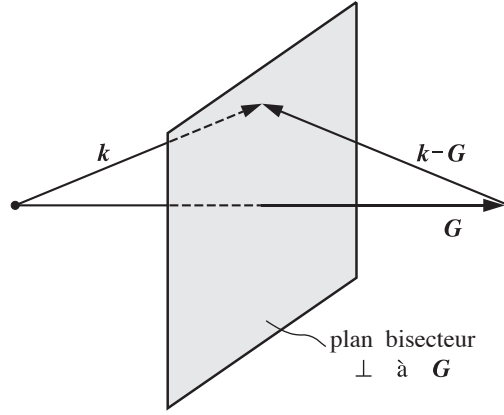


FIGURE 5.6 – Plan de Bragg.

Pour faire apparaître les termes de 1^{er} et 2^{ème} ordre en U , il faut traiter séparément dans les équations (5.24) les termes pour lesquelles $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1 \dots \mathbf{G}_m$ il vient

$$(E - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_i}^0) a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{G}_j-\mathbf{G}_i} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j} + \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1 \dots \mathbf{G}_m} U_{\mathbf{G}-\mathbf{G}_i} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}} \quad i = 1 \dots m \quad (5.40)$$

Dans le cas où U est nul, les coefficients $a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}$ où $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}_1 \dots \mathbf{G}_m$ sont nuls, on s'attend donc à ce que en présence d'une perturbation ils soient d'ordre U et que le 3^{ème} terme de (5.40) soit d'ordre U^2 . Par contre l'analyse du § 5.4.1 montre que les coefficients $a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j}$ où $j = 1 \dots m$ sont non nuls et d'ordre $1/\sqrt{V}$. Le second terme de (5.40) est ainsi d'ordre U , ce qui permet de négliger le 3^{ème} terme dans les équations (5.40). Une analyse plus détaillée dans laquelle les coefficients $a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}}$ sont explicitement calculés conduit à la même conclusion (pour plus de détails, voir A-M., chap. 9). Physiquement, cela revient à dire que lorsque $\mathbf{k}$ est proche d'une limite de zone, la réflexion d'onde est importante. Les coefficients des ondes planes réfléchies (telles que le module $|\tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}|$ soit conservé) sont du même ordre de grandeur que le coefficient de l'onde incidente, les autres coefficients étant faibles.

Avec ces approximations qui ne conservent que le terme correctif de 1^{er} ordre, l'équation (5.40) se réduit à :

$$(E - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_i}^0) a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{G}_j-\mathbf{G}_i} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_j} \quad i = 1 \dots m \quad (5.41)$$

5.4.3 Niveaux d'énergie proche d'un seul plan de Bragg. La notion de bande.

Lorsque $\mathbf{k}$ est au voisinage d'un seul plan de Bragg, seuls deux niveaux d'énergie de l'électron libre sont proches l'un de l'autre et éloignés des autres (par rapport à U). Dans ce cas la relation (5.41) se réduit à l'équation aux valeurs propres,

$$\begin{pmatrix} E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 & U_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_1} \\ U_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_1}^* & E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2}^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1} \\ a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1} \\ a_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2} \end{pmatrix} \quad (5.42)$$

avec $U_0 = 0$ et $U_{\mathbf{G}} = U_{-\mathbf{G}}^*$ dont les valeurs propres sont données par,

$$E^{\pm} = \frac{1}{2}(E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 + E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2}^0) \pm \left[\left(\frac{E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_1}^0 - E_{\tilde{\mathbf{k}}-\mathbf{G}_2}^0}{2} \right)^2 + |U_{\mathbf{G}_2-\mathbf{G}_1}|^2 \right]^{1/2} \quad (5.43)$$

Pour simplifier les notations, on introduit les vecteurs

$$\mathbf{q} = \tilde{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_1 \quad \mathbf{G} = \mathbf{G}_2 - \mathbf{G}_1 \quad (5.44)$$

Dans ce cas (5.43) s'écrit

$$E^{\pm} = \frac{1}{2}(E_{\mathbf{q}}^0 + E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0) \pm \left[\left(\frac{E_{\mathbf{q}}^0 - E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0}{2} \right)^2 + |U_{\mathbf{G}}|^2 \right]^{1/2} \quad (5.45)$$

Nous représentons dans la Fig. 5.7, dans le cas à une dimension, les énergies E^+ et E^- dans un schéma de zone réduite. Il faut noter que la relation (5.45) n'est valable que proche du bord de zone, ou de $q = 0$, pour les autres valeurs de q , il faut utiliser (5.38).

On constate que la dégénérescence, qui apparaît pour un électron libre en bord de zone, est levée en présence du potentiel du réseau. Ce résultat est général, la relation (5.45) donne dans le cas où $\mathbf{k}$ est sur un plan de Bragg, soit $E_{\mathbf{q}}^0 = E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0$

$$E^{\pm} = E_{\mathbf{q}}^0 \pm |U_{\mathbf{G}}| \quad (5.46)$$

On peut d'autre part vérifier à partir de (5.45) que lorsque $E_{\mathbf{q}}^0 = E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0$ on a

$$\nabla_{\mathbf{q}} E(\mathbf{q}) = \frac{\hbar^2}{m} \left(\mathbf{q} - \frac{\mathbf{G}}{2} \right)$$

Ainsi lorsque $\mathbf{q}$ est sur le plan de Bragg, le gradient de $E(\mathbf{q})$ est parallèle au plan, car $(\mathbf{q} - \mathbf{G}/2)$ se trouve dans le plan. Ce qui signifie que les surfaces $E = E^{\pm}(\mathbf{q})$ sont perpendiculaires au plan de Bragg. Le même résultat peut être représenté dans un schéma de zone étendue (Fig. 5.8) en translatant la branche E^+ dans la seconde zone de Brillouin.

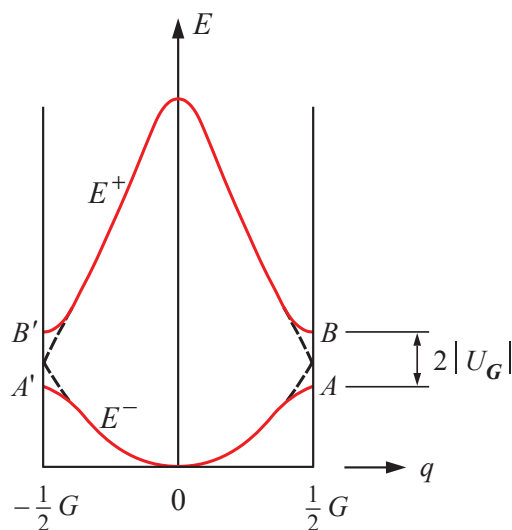


FIGURE 5.7 – Énergie des niveaux électroniques à une dimension dans le schéma de bande réduite. La courbe en traits interrompus correspond au cas de l'électron libre.

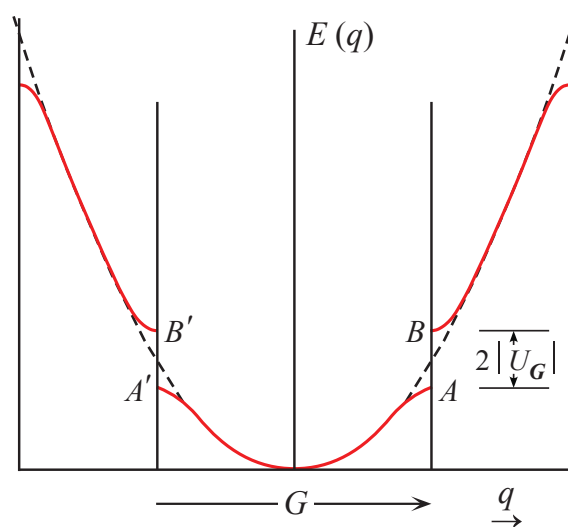


FIGURE 5.8 – Énergie des niveaux électroniques à une dimension dans un schéma de zone étendue. La courbe en traits interrompus correspond au cas de l'électron libre.

On peut aussi mettre en évidence le comportement périodique de l'énergie dans l'espace réciproque en représentant l'énergie dans un schéma de zone répétée (Fig. 5.9). En comparant avec la Fig. 5.5, dessinée pour un électron libre, on constate que les **niveaux d'énergie ont été séparés en bandes** dites permises, séparées par des **bandes d'énergie interdites**. Nous verrons ultérieurement que, sous l'action d'un champ électrique le vecteur d'onde d'un électron se modifie. Cependant lorsque $\mathbf{k}$ franchit une limite de zone,

l'électron ne passe pas d'une bande à l'autre. Il reste dans le niveau électronique appartenant à la bande d'énergie dont il est issu. Cette propriété est essentielle pour comprendre les propriétés de transport électronique en présence d'un potentiel périodique du réseau.

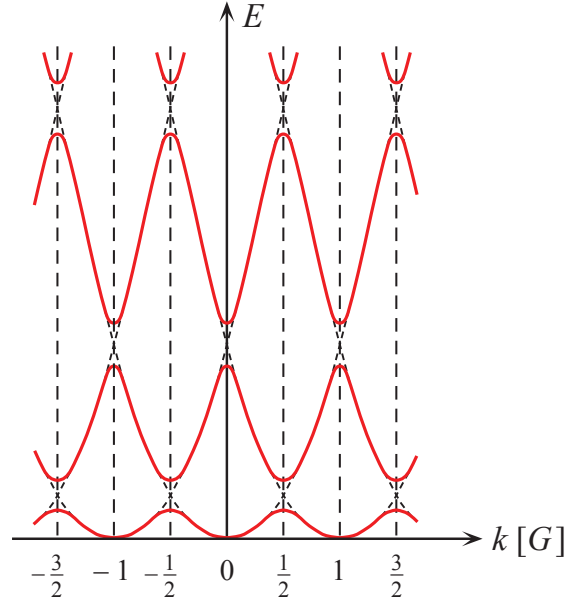


FIGURE 5.9 – Énergie des niveaux électroniques à une dimension dans un schéma de zone répétée.

5.4.4 Une explication simple

Lorsque $\mathbf{q}$ est proche d'un seul plan de Bragg, on peut déterminer la forme des fonctions d'onde $\psi^+(\mathbf{x})$ et $\psi^-(\mathbf{x})$ correspondant aux énergies E^+ et E^- , en cherchant les vecteurs propres de (5.42), soit avec les notations (5.44),

$$\begin{pmatrix} E_{\mathbf{q}}^0 & U_{\mathbf{G}} \\ U_{\mathbf{G}^*} & E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\mathbf{q}} \\ a_{\mathbf{q}-\mathbf{G}} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_{\mathbf{q}} \\ a_{\mathbf{q}-\mathbf{G}} \end{pmatrix} \quad (5.47)$$

Dans le cas où $\mathbf{q}$ est sur le plan de Bragg, on obtient

$$a_{\mathbf{q}} = \pm \text{sign}(U_{\mathbf{G}}) a_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}$$

où le signe $+$ est associé à ψ^+ et le signe $-$ à ψ^- .

Ainsi, comme $U_{\mathbf{G}} < 0$, on obtient,

$$\psi^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2V}} (\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) \mp \exp(i((\mathbf{q} - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{x}))$$

soit en remplaçant $\mathbf{q}$ par $\frac{\mathbf{G}}{2}$,

$$|\psi^+(\mathbf{x})|^2 = \frac{2}{V} \sin^2 \left(\frac{\mathbf{G}}{2} \cdot \mathbf{x} \right); \quad |\psi^-(\mathbf{x})|^2 = \frac{2}{V} \cos^2 \left(\frac{\mathbf{G}}{2} \cdot \mathbf{x} \right) \quad (5.48)$$

Le potentiel $U(\mathbf{x})$ d'une chaîne linéaire est donné dans la Fig. 5.10.

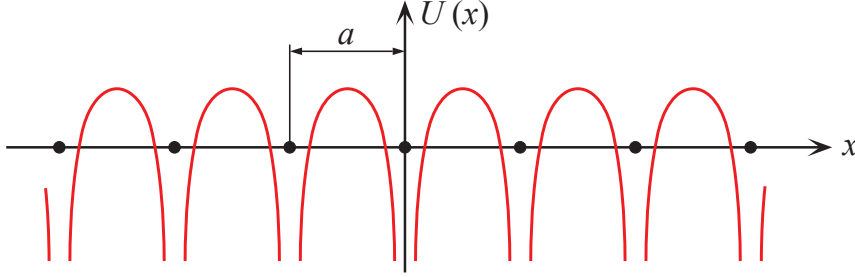


FIGURE 5.10 – Potentiel $U(x)$ dans une chaîne linéaire. Les points noirs correspondent aux sites des atomes. La composante de Fourier $U_{G=0} = 0$.

Dans le cas où $G = 2\pi/a$, la composante U_G de la décomposition en série de Fourier du potentiel est négative. La relation (5.48) nous indique dans ce cas que la densité de probabilité $|\psi^-|^2$ est grande au site des noyaux où le potentiel $U(\mathbf{x})$ est négatif. Ainsi l'énergie de ψ^- est abaissée à cause du potentiel attractif du ion. Par contre la densité de probabilité $|\psi^+|^2$ est nulle au site des atomes, l'énergie de ψ^+ est augmentée par interaction avec le potentiel positif entre les atomes.

L'apparition d'un "gap" d'énergie est donc reliée à la réflexion des fonctions d'onde électroniques (ondes planes) en bord de zone, qui crée des ondes stationnaires de densité de probabilité en $\cos^2$ ou $\sin^2$. Cette explication peut être généralisée aux cas où le vecteur $\mathbf{k}$ se trouve proche d'une région où plusieurs plans de Bragg se coupent.

5.5 L'approximation des liaisons fortes

5.5.1 Introduction

Au § 5.4 nous avons calculé les niveaux électroniques des électrons dans un métal, en le considérant comme un gaz électronique faiblement perturbé par le potentiel périodique du réseau. On peut adopter un point de vue très différent, en regardant le solide comme formé d'un ensemble d'atomes neutres en interaction les uns avec les autres.

Pour comprendre l'esprit de la méthode, imaginons un ensemble d'atomes (par ex. de Na) formant un réseau cubique centré, mais avec un paramètre du réseau a très grand. Dans ce cas on peut considérer que les atomes sont isolés, les électrons se trouvent dans des orbitales atomiques localisées autour

de chaque site atomique. Lorsqu'on fait diminuer le paramètre du réseau, on peut considérer que les atomes n'interagissent pas jusqu'à ce que l'extension spatiale des fonctions d'onde soit telle que les fonctions d'onde de 2 atomes voisins se recouvrent. Dans ce cas apparaît une interaction entre les électrons associés au niveau électronique de plus grande extension spatiale. Dans le cas du Na cette situation apparaît bien avant que l'on ait atteint le paramètre du réseau du métal.

La Fig. 5.11 décrit la situation pour les niveaux $1s, 2s, 2p$ et $3s$ du Na métallique (structure bcc, $a = 4.23 \text{ \AA}$). La distance entre les 2 atomes correspond à la distance entre plus proches voisins ($a\sqrt{3}/2 = 3.66 \text{ \AA}$). On constate que le recouvrement des fonctions d'onde $1s$ est nul et que celui des fonctions d'onde $2s$ et $2p$ est faible. On peut donc s'attendre dans le métal à ce que ces niveaux électroniques atomiques soient très peu modifiés. Cependant le recouvrement des niveaux électroniques $3s$ (électron de valence) est important, il n'y a aucune raison de s'attendre à ce que les fonctions d'onde dans le métal ressemblent aux fonctions d'onde atomiques $3s$.

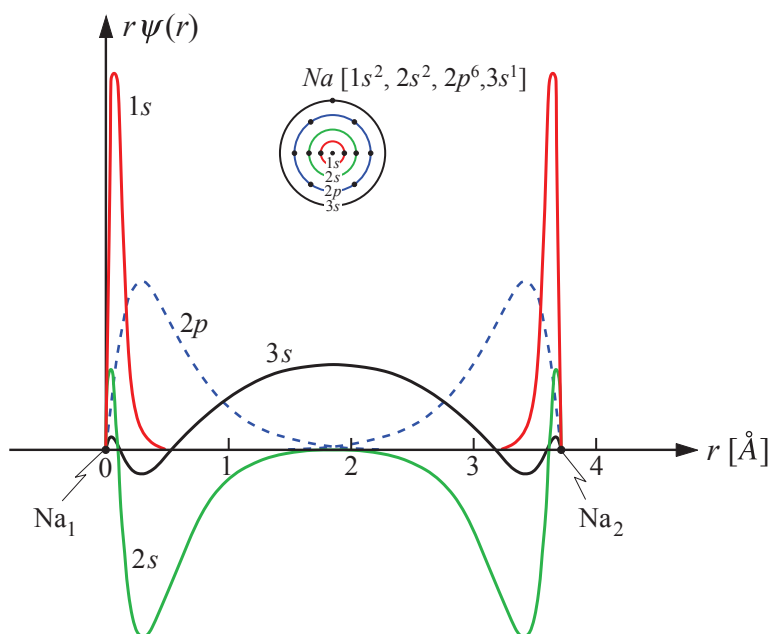


FIGURE 5.11 — Fonctions d'onde électroniques atomiques du Na, la distance entre les atomes correspond à la distance entre plus proches voisins dans le Na métallique. La courbe en traits interrompus est r fois la partie radiale de la fonction d'onde pour le niveau $2p$.

L'approximation des liaisons fortes (tight binding approximation) est bien adaptée aux cas où le recouvrement des fonctions d'onde n'est pas trop grand, de telle sorte que la description atomique soit encore un bon point de départ pour décrire les fonctions d'onde du métal. Elle s'applique particulièrement bien à la description des bandes d'énergie des métaux de

transition, dans lesquels le recouvrement des orbitales d est faible. Elle s'applique aussi bien à la description des isolants. Par contre c'est une mauvaise approximation pour les métaux alcalins, comme le Na par exemple, où une description basée sur une superposition d'onde planes est mieux adaptée.

Du point de vue didactique la méthode des liaisons fortes permet de faire le lien entre une description en terme d'orbitales atomiques localisées et les fonctions de Bloch introduites au § 5.1 et 5.2, qui décrivent un état se propageant dans le cristal.

5.5.2 L'approximation des liaisons fortes dans le cas d'une orbitale par atome

Dans l'approximation des liaisons fortes on fait l'hypothèse que l'hamiltonien à un électron de l'ensemble du cristal est approximé, proche du site atomique, par l'hamiltonien atomique H_{at} , tel que

$$H_{at}\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (5.49)$$

où $\phi(\mathbf{r})$ est une fonction d'onde atomique de l'atome supposé isolé et E l'énergie du niveau électronique considéré, E est négatif pour un électron lié. Nous faisons l'hypothèse ici qu'il n'y a qu'un seul électron de valence par atome et que l'on peut considérer que les électrons de coeur sont bien localisés et gardent leur caractère atomique dans le cristal. L'hamiltonien H_{at} pour l'atome centré en $\mathbf{R} = \mathbf{0}$, s'écrit

$$H_{at} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_{at}(\mathbf{r}) \quad (5.50)$$

L'hamiltonien à un électron H de l'ensemble des N atomes (on admet ici qu'il y a un atome par cellule primitive) est donné par

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) = H_{at} + \Delta U(\mathbf{r}) \quad (5.51)$$

où

$$\Delta U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) - U_{at}(\mathbf{r}) \quad (5.52)$$

Nous représentons $\Delta U(\mathbf{r})$ dans la Fig. 5.12, on constate que $\Delta U(\mathbf{r})$ est très faible dans le voisinage de l'atome situé en $\mathbf{R} = \mathbf{0}$, ce qui correspond au fait que H_{at} est une bonne approximation de H au voisinage d'un site atomique. La valeur moyenne négative de $U(\mathbf{r})$ tient compte du fait que les électrons d'un métal se déplacent dans un potentiel moyen attractif, associé à l'énergie de liaison du métal.

On peut construire une fonction de Bloch, à partir des orbitales atomiques, en posant

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (5.53)$$

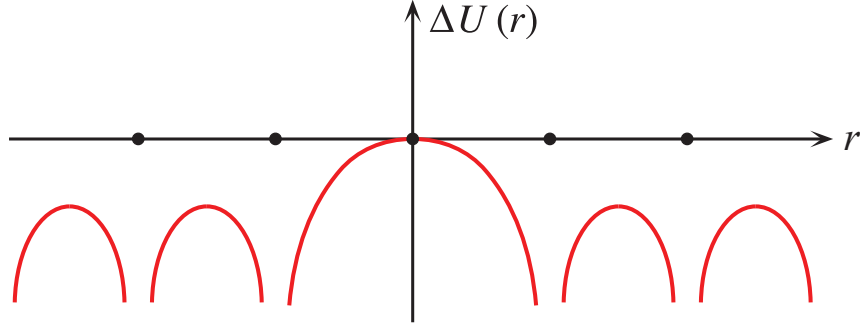


FIGURE 5.12 – Potentiel $\Delta U(r)$ dessiné le long d'une droite passant par les sites atomiques. Lorsqu'on ajoute à $\Delta U(r)$ le potentiel atomique de l'atome situé à l'origine, on retrouve le potentiel périodique $U(r)$.

où les valeurs de $\mathbf{k}$ sont compatibles avec les conditions aux limites de Born–von Karman. On peut vérifier que (5.53) satisfait le théorème de Bloch, soit que

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

La fonction d'onde (5.53) apparaît comme la superposition d'orbitales atomiques localisées, multipliées par un facteur de phase $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$. Elle est représentée dans la Fig. 5.13.

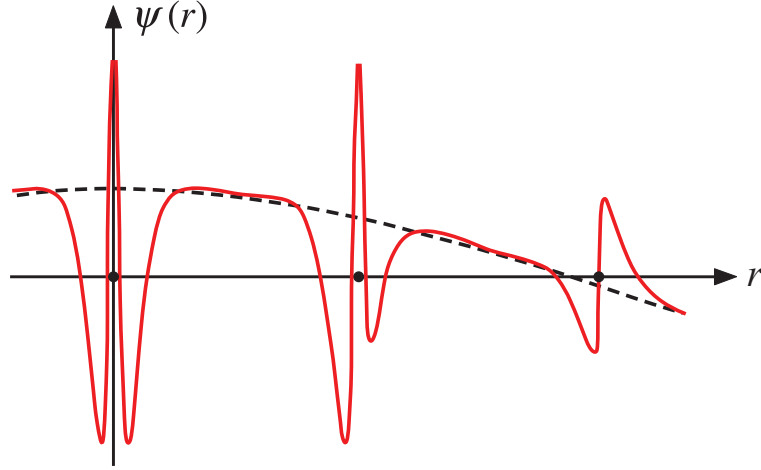


FIGURE 5.13 – Fonction d'onde électronique dans l'approximation des liaisons fortes.

Calculons la valeur moyenne de l'énergie

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) H \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r}{\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r} \quad (5.54)$$

En remplaçant $\psi_{\mathbf{k}}$ par son expression (5.53) dans le dénominateur de

$E(\mathbf{k})$ on obtient,

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d^3r = N \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \int \phi^*(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r$$

En tenant compte de la normalisation à un de l'orbitale atomique, et en définissant **l'intégrale de recouvrement** $\alpha(\mathbf{R})$ par,

$$\alpha(\mathbf{R}) = \int \phi^*(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r \quad (5.55)$$

on calcule

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d^3r = N \left[1 + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\alpha(\mathbf{R}) \right] \quad (5.56)$$

De même le numérateur de (5.54) donne en remplaçant $\psi_{\mathbf{k}}$ par son expression,

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})d^3r = N \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \int \phi^*(\mathbf{r})H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r \quad (5.57)$$

Dans le cas où $\mathbf{R} = \mathbf{0}$, l'intégrale des fonctions d'onde atomique apparaissant dans (5.57) peut s'écrire

$$\begin{aligned} \int \phi^*(\mathbf{r})H\phi(\mathbf{r})d^3r &= \int \phi^*(\mathbf{r})[H_{at} + \Delta U(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{r})d^3r \\ &= E + \beta \end{aligned} \quad (5.58)$$

où l'on a utilisé (5.49) et défini **l'intégrale de champ cristallin**

$$\beta = \int \phi^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d^3r \quad (5.59)$$

Pour $\mathbf{R} \neq \mathbf{0}$, l'intégrale apparaissant dans (5.57) s'écrit

$$\begin{aligned} \int \phi^*(\mathbf{r})H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r &= \int \phi^*(\mathbf{r})[H_{at} + \Delta U(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r \\ &= \int [H_{at}\phi(\mathbf{r})]^*\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r + \gamma(\mathbf{R}) = E\alpha(\mathbf{R}) + \gamma(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

où l'on a défini **l'intégrale de transfert** $\gamma(\mathbf{R})$ par

$$\gamma(\mathbf{R}) = \int \phi^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})d^3r \quad (5.60)$$

En remplaçant les expressions calculées dans (5.54) on obtient finalement,

$$E(\mathbf{k}) = E + \frac{\beta + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\gamma(\mathbf{R})}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\alpha(\mathbf{R})} \quad (5.61)$$

Ainsi l'énergie $E(\mathbf{k})$ est l'énergie de l'état atomique, à laquelle s'ajoute un terme correctif qui dépend de $\Delta U(\mathbf{r})$ et du recouvrement entre les orbitales.

L'intégrale de recouvrement $\alpha(\mathbf{r})$ est la plus grande pour les atomes plus proches voisins, elle dépend de l'extension des fonctions d'ondes atomiques. Elle est positive dans le cas de fonction d'onde de type s , typiquement comprise entre 0.1 et 0.4. Son introduction ne change pas qualitativement les résultats, nous la négligerons par la suite. L'intégrale de champ cristallin β est négative car en moyenne $\Delta U(\mathbf{r})$ est négatif, elle rend compte du potentiel des atomes voisins au site de l'atome considéré. Son effet est de déplacer dans le cristal la position des niveaux électroniques atomiques. C'est l'intégrale de transfert $\gamma(\mathbf{R})$ qui est essentielle dans l'approximation des liaisons fortes, car c'est elle qui décrit le passage d'un électron localisé du site $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ (décrit par $\phi(\mathbf{r})$ au site $\mathbf{R}$ (décrit par $\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$). Ainsi que nous allons le montrer la structure de bande dépend essentiellement de $\gamma(\mathbf{R})$. Dans le cas d'orbitale de type s , dont l'intégrale de recouvrement est positive, $\gamma(\mathbf{R})$ a une valeur négative. On l'approxime parfois par

$$\gamma(\mathbf{R}) \sim \alpha(\mathbf{R})E$$

qui montre bien la relation entre le recouvrement des fonctions d'onde et la valeur de $\gamma(\mathbf{R})$.

5.5.3 Application au cas d'un cristal cubique simple ayant un électron de valence de type s .

En négligeant l'intégrale de recouvrement et la valeur de β , $E(\mathbf{k})$ donné par (5.61) s'écrit,

$$E(\mathbf{k}) \cong E + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\gamma(\mathbf{R}) \quad (5.62)$$

Dans le cas d'un cristal cubique, qui a une symétrie d'inversion, soit $\Delta U(\mathbf{r}) = \Delta U(-\mathbf{r})$ on obtient $\gamma(\mathbf{R}) = \gamma(-\mathbf{R})$. De plus pour les orbitales atomiques de type s , l'intégrale de transfert ne dépend que du module de $\mathbf{R}$ (ce ne serait pas le cas pour des orbitales p par exemple). Si de plus pour un cristal de structure cubique simple on ne tient compte que des plus proches voisins, une seule intégrale de transfert γ intervient pour les six plus proches voisins

$$\mathbf{R} = (\pm a, 0, 0); \quad \mathbf{R} = (0, \pm a, 0); \quad \mathbf{R} = (0, 0, \pm a)$$

En remplaçant dans (5.62) on obtient donc,

$$E(\mathbf{k}) = E + 2\gamma[\cos(ak_x) + \cos(ak_y) + \cos(ak_z)] \quad (5.63)$$

avec

$$\gamma = \int \phi^*(x, y, z)\Delta U(x, y, z)\phi(x - a, y, z)d^3r$$

Dans ce cas la 1^{ère} zone de Brillouin est un cube de côté $2\pi/a$ centré à l'origine, l'énergie selon les 3 directions principales est reportée dans la Fig. 5.14, en tenant compte de $\gamma < 0$.

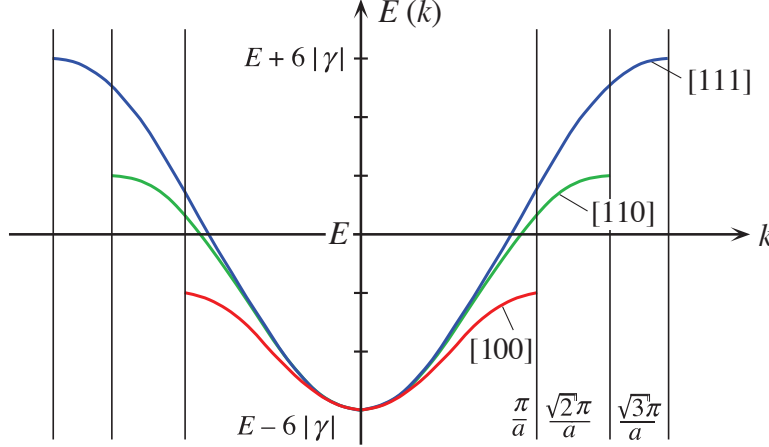


FIGURE 5.14 – Énergie $E(\mathbf{k})$ pour un cristal cubique simple de côté a reportée selon les 3 directions principales de la 1^{ère} zone de Brillouin.

On remarque sur cette figure que l'on obtient une bande d'énergie de largeur égale à $12|\gamma|$. La largeur de la bande sera très faible si les orbitales atomiques sont très localisées ou si le paramètre du réseau croît.

La méthode des liaisons fortes met le doigt sur un aspect important. Supposons que l'on ait N atomes bien séparés les uns des autres. Sur chaque atome on a des orbitales atomiques différentes $\phi_a, \phi_b, \phi_c, \text{etc} \dots$ Chaque niveau électronique, d'énergie E_a, E_b ou E_c , est dégénéré N fois (sans tenir compte du spin). Quand on rapproche les atomes, les orbitales atomiques se recouvrent, le calcul ci-dessus montre que la dégénérescence d'ordre N est levée, les niveaux électroniques sont séparés en une bande d'énergie formée des N états $\psi_{\mathbf{k}}$ (il y a N valeurs possibles de $\mathbf{k}$ dans une zone de Brillouin). Il y aura une bande d'états issue de chaque niveau atomique, et l'on parle des bandes $3s, 4p, \text{etc} \dots$ provenant des états atomiques correspondants. Cette remarque est illustrée dans la Fig. 5.15 qui indique schématiquement la séparation des niveaux électroniques en bande.

On peut ajouter deux remarques déduites de la forme de $E(\mathbf{k})$ donnée par (5.63)

- Ainsi que nous l'avons déjà dit, l'énergie $E(\mathbf{k})$ est périodique, de période $\mathbf{G}$.
- Dans la limite de faible ka , (5.63) se réduit à

$$E(\mathbf{k}) = E - 6|\gamma| + \gamma k^2 a^2 \quad (5.64)$$

est indépendant de la direction de $\mathbf{k}$, les surfaces d'énergie constante sont des sphères au voisinage de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Cette remarque est vraie pour

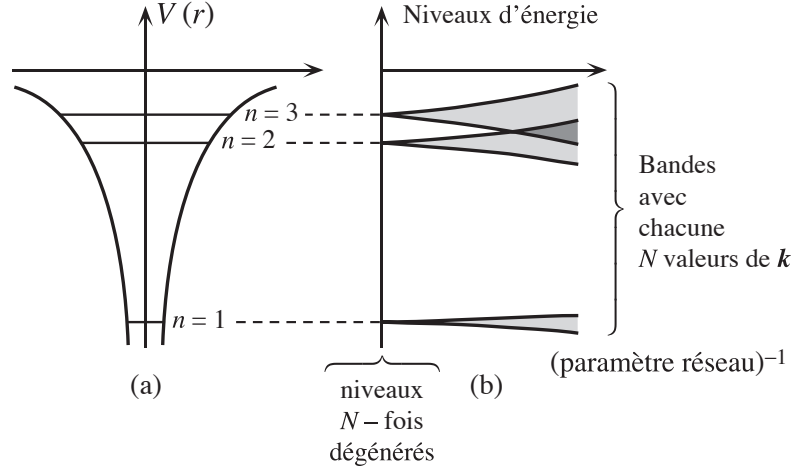


FIGURE 5.15 – a) Représentation schématisée des niveaux électroniques dans un potentiel atomique, b) les niveaux d'énergie de N atomes dans un potentiel périodique, représentés en fonction de l'inverse du paramètre du réseau.

toute bande non dégénérée dans un cristal cubique.

5.5.4 L'approximation des liaisons fortes dans le cas général

La Fig. 5.15 indique que les différentes bandes peuvent s'élargir tellement que les bandes se recouvrent, il est clair qu'il faut modifier dans ce cas le schéma simple que nous avons décrit en b). D'autre part les orbitales atomiques de type p , ou d , sont dégénérées dans l'atome, il faut donc généraliser la méthode. L'idée de base est de remplacer la fonction atomique $\phi(\mathbf{r})$ par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (**LCAO** : linear combination of atomic orbitals), soit

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_m b_m \phi_m(\mathbf{r})$$

où par exemple les $\phi_m(\mathbf{r})$ correspondent pour des métaux de transition aux 5 orbitales de type d et une orbitale de type s . La fonction de Bloch dans l'approximation liaisons fortes (tight binding) est ainsi

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, m} b_m \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \phi_m(\mathbf{r})$$

En remplaçant cette expression dans l'équation de Schrödinger à un électron du cristal, on obtient un système linéaire homogène pour les b_m , dont la résolution permet de trouver $E(\mathbf{k})$

Il existe plusieurs autres méthodes de calcul des structures de bande, qui vont au-delà de ce cours.

5.6 Surface de Fermi et schéma de zone

La **surface de Fermi** d'un métal est la surface d'énergie E_F constante dans l'espace $\mathbf{k}$, qui sépare les valeurs $\mathbf{k}$ associées aux fonctions de Bloch $\psi_{\mathbf{k}}$ remplies (contenant 2 électrons) des fonctions de Bloch non occupées, au zéro absolu. Les propriétés électriques d'un métal sont étroitement liées à la forme de la surface de Fermi, car les excitations électroniques sous l'effet de perturbations ou de la température, sont souvent liées aux changements d'occupation des états de Bloch proches de la surface de Fermi. Dans ce qui suit nous indiquerons, dans le cas des électrons libres et des électrons faiblement liés, quelle est la forme qualitative de la surface de Fermi dans un schéma de zone réduit et un schéma de zone étendu.

5.6.1 La surface de Fermi des électrons libres

Dans l'approximation des électrons libres la surface de Fermi est une sphère de rayon k_F (voir 3.13) donné par,

$$k_F = (3\pi^2 N Z / V)^{1/3} \quad (5.65)$$

où ici N est le nombre d'atomes et Z le nombre d'électrons de valence par atome.

Nous illustrons l'effet de l'ensemble des plans de Bragg coupés par la surface de Fermi dans le cas d'un réseau carré bidimensionnel (voir Fig. 5.16).

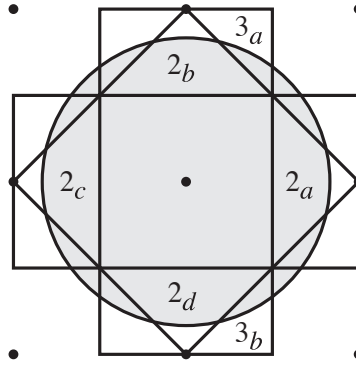


FIGURE 5.16 – Zones de Brillouin d'un réseau carré bidimensionnel. Le cercle correspond à une surface d'énergie constante pour les électrons libres. Son rayon, pour une densité électronique déterminée, est donné à 3 dimensions par la relation 5.65. La forme de la surface de Fermi dépend des interactions avec le réseau et ne correspond plus à un cercle pour un métal réel.

La surface de Fermi des électrons libres peut être représentée, dans un schéma de zone réduit, en translatant les parties des 2^{ème}, 3^{ème}, etc... zones dans la 1^{ère} zone (voir annexe A.4). Le résultat est donné dans la Fig. 5.17.

L'avantage de cette représentation est que les parties de la surface de Fermi appartenant à la 2^{ème} zone, qui sont disjointes dans le schéma de zone

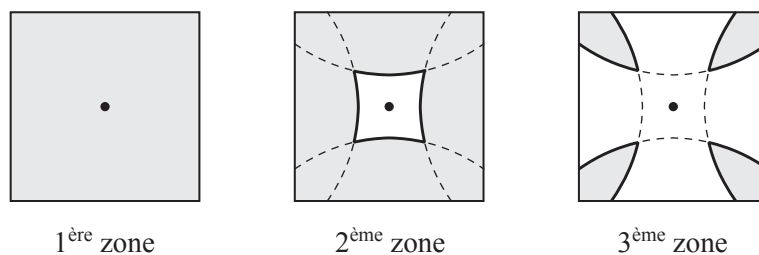


FIGURE 5.17 – Surface de Fermi des électrons libres de la Fig. 5.16 représentée dans un schéma de zone réduite. Les parties foncées correspondent aux états électroniques occupés, la 1^{ère} zone est entièrement occupée.

étendue (Fig. 5.16), sont connectées dans la 1^{ère} zone. Les parties de la 3^{ème} zone apparaissent encore disjointes. Cependant dans un schéma de zones répétées (voir Fig. 5.18) elles sont connectées.

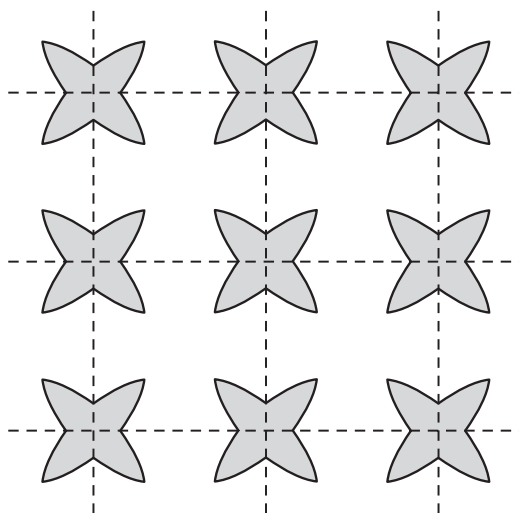


FIGURE 5.18 – Surface de Fermi représentée dans un schéma de zone étendue. La figure a été construite en tradant par des vecteurs $\mathbf{G}$ la 3^{ème} zone de la Fig. 5.17.

5.6.2 La surface de Fermi des électrons faiblement liés

Nous avons vu au § 5.4 que, dans le cas des électrons faiblement liés au réseau, l'énergie $E = E(\mathbf{k})$ ne suit plus un comportement parabolique et qu'il apparaît un "gap" lorsqu'on traverse un plan de Bragg. Ceci conduit à une représentation de la surface de Fermi, dans un schéma de zone étendue, en une "sphère" formée de parties déconnectées. L'effet d'un plan de Bragg sur la surface de Fermi est illustré dans la Fig. 5.19.

La construction des surfaces de Fermi pour des électrons faiblement liés au réseau (nearly free electrons) peut ainsi être déduite à partir de la

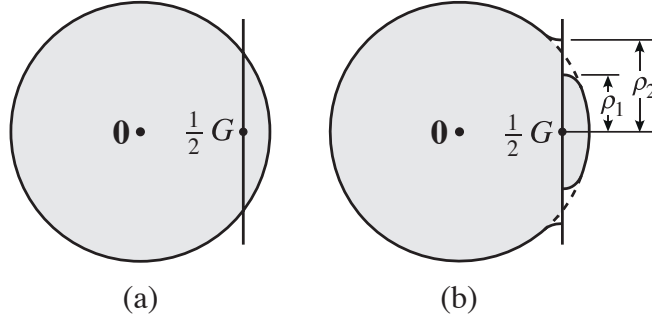


FIGURE 5.19 – Surface de Fermi pour des électrons libres coupant un plan de Bragg (situé en $\mathbf{G}/2$). b) Déformation de la sphère de Fermi au voisinage d'un plan de Bragg dans le cas où $U_G \neq 0$. Les surfaces d'énergie constante coupent le plan de Bragg en deux cercles concentriques de rayon ρ_1 et ρ_2 .

construction que nous avons décrite pour des électrons libres. Il faut tenir compte de

- l'existence de discontinuités de la courbe de dispersion $E(\mathbf{k})$ proches d'un plan de Bragg,
- les surfaces d'énergie constante sont perpendiculaires aux plans de Bragg.

D'autre part, il est essentiel de remarquer que le potentiel n'a aucune influence sur la densité de valeurs $\mathbf{k}$ dans l'espace réciproque. Ainsi à température nulle, le volume de l'espace réciproque occupé par les électrons ne dépend que de la densité électronique. A densité atomique constante, il double par exemple lorsque le nombre d'électrons de valence passe de $Z = 1$ à $Z = 2$.

Qualitativement on peut donc s'attendre à ce que l'effet du potentiel cristallin soit d'arrondir les arêtes vives que l'on obtient pour les électrons libres, tout en maintenant le volume total constant. Ces remarques sont illustrées dans la Fig. 5.20.

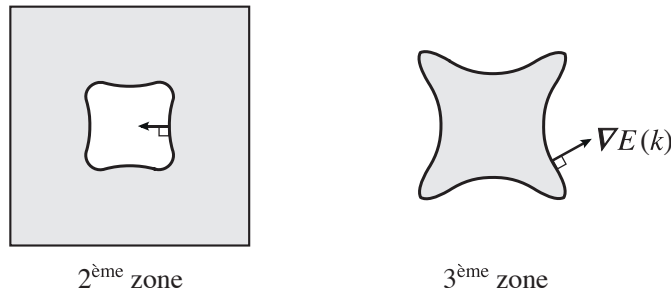


FIGURE 5.20 – Effet qualitatif du potentiel cristallin sur la surface de Fermi des Fig. 5.17 et 5.18. En un point de la surface de Fermi le vecteur $\nabla E(\mathbf{k})$ est dessiné. Dans la 2^{ème} zone l'énergie croît vers l'intérieur de la figure, et dans la 3^{ème} zone l'énergie croît vers l'extérieur.

Les surfaces de Fermi dans le cas tridimensionnel peuvent être très complexes. A titre d'exemple nous représentons ci-dessous les surfaces de Fermi pour un métal ayant un électron de valence par atome (*Cu*) et 3 électrons par atome (*Al*). La surface de Fermi du *Cu* serait une sphère dans un modèle d'électrons libres, elle a été déformée pour tenir compte de l'effet du potentiel cristallin. La première zone de Brillouin est à moitié remplie par l'électron de valence du *Cu*. Dans le cas de l'Aluminium, qui comprend 3 électrons de valence, la 1^{ère} zone est entièrement remplie. La 2^{ème} zone est partiellement remplie, la surface convexe contient des "trous". Les surfaces dans la 3^{ème} zone contiennent des électrons. Le remplissage des électrons dans les différentes zones de Brillouin permet d'expliquer le fait qu'à haut champ le coefficient de Hall est positif et qu'il correspond à un "trou" par atome.

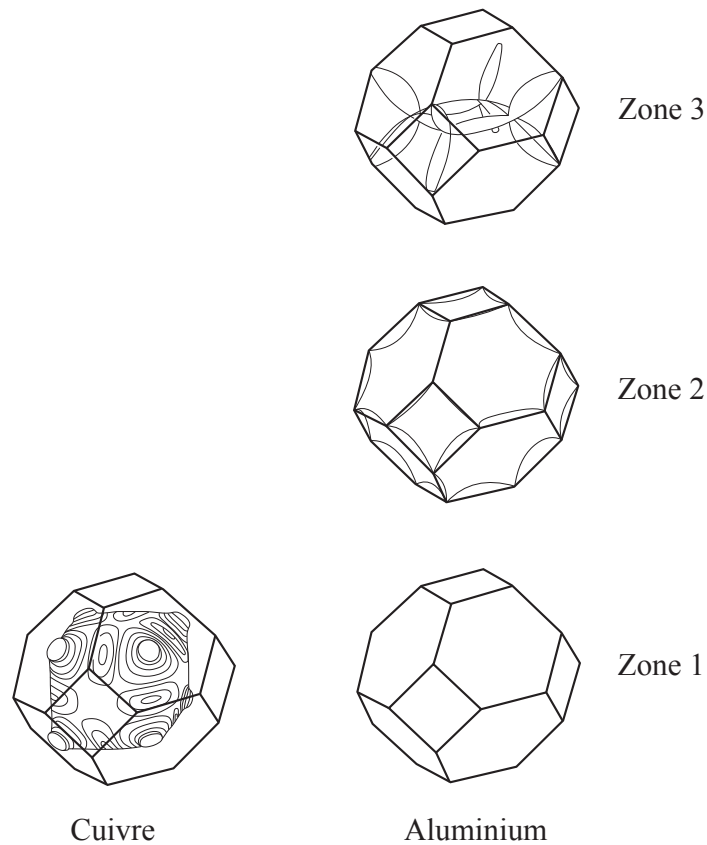


FIGURE 5.21 – Surfaces de Fermi pour des métaux fcc ayant un (*Cu*) et trois (*Al*) électrons de valence par cellule primitive.

5.7 Métaux, isolants, semiconducteurs

Nous avons vu (§ 5.1) que le nombre N de vecteurs d'onde discrets dans une cellule primitive du réseau réciproque est égal au nombre de sites (ou cellule primitive du réseau de Bravais) dans le cristal. Si l'on tient compte du spin de l'électron, cela signifie qu'il y a **$2N$ fonctions de Bloch indépendantes dans chaque zone de Brillouin**. D'autre part à chaque zone de Brillouin on peut associer une **bande d'énergie**, qui lorsqu'elle est entièrement remplie, **peut "contenir" $2N$ électrons**.

S'il y a un seul électron de valence par cellule primitive, la bande d'énergie est à moitié remplie par les électrons. Si chaque atome est de valence deux, la bande peut (elle ne l'est pas nécessairement) être entièrement remplie. Dans le cas où il y a 2 atomes à un électron de valence un par cellule primitive, la bande peut aussi être entièrement remplie.

Si les électrons remplissent entièrement une bande d'énergie, les autres bandes étant vides, le cristal est un **isolant**. C'est la situation qui est schématisée à une dimension dans la Fig. 5.22 a), où la bande inférieure est entièrement remplie et la bande supérieure est vide. Pour se convaincre du caractère isolant, il faudra montrer qu'une bande remplie, séparée de la prochaine bande par une bande interdite, ne permet pas de modifier la quantité de mouvement des électrons. Il faut remarquer que seuls les cristaux ayant un **nombre pair** d'électrons de valence par cellule unité peuvent être des isolants. Dans le cas où la largeur de la bande interdite est faible (~ 1 eV), c'est le cas par exemple du germanium et du silicium qui sont de valence 4, il est possible de faire passer par excitation thermique des électrons de la bande pleine dans la bande vide. Il apparaît dans ce cas une conductibilité électrique qui croît lorsque la température augmente, on parle de **semiconducteur**.

Dans le cas où le nombre d'électrons de valence par cellule unité est pair, il est aussi important de savoir, pour décider du caractère isolant d'un cristal, si les bandes d'énergie se recouvrent. Dans le cas où elles se recouvrent on a alors, au lieu d'une seule bande remplie, deux bandes partiellement remplies, qui donnent un **métal**, c'est la situation schématisée dans la Fig. 5.22 b). Il faut noter que dans une zone de Brillouin à deux ou trois dimensions, le recouvrement n'est pas dans les mêmes directions de la zone de Brillouin. Cette situation correspond aux éléments de la colonne II du tableau périodique (*Be, Mg, Ca,...*) qui sont divalents, mais ont un caractère métallique à cause du recouvrement de bande.

Dans le cas où le nombre d'électrons de valence par cellule unité est **impair**, on a nécessairement un métal. C'est la situation schématisée dans la Fig. 5.22 c) où la bande d'énergie inférieure est entièrement remplie et la bande supérieure à moitié remplie. Ce cas correspondant à un nombre d'électrons de valence par cellule unité égal à trois (*Al* par exemple). La situation réelle à 3 dimensions (voir Fig. 5.21) est plus complexe. Dans ce

cas la bande d'énergie inférieure (zone 1) est entièrement remplie, mais les 2 bandes d'énergie supérieure (zones 2 et 3) sont partiellement remplies.

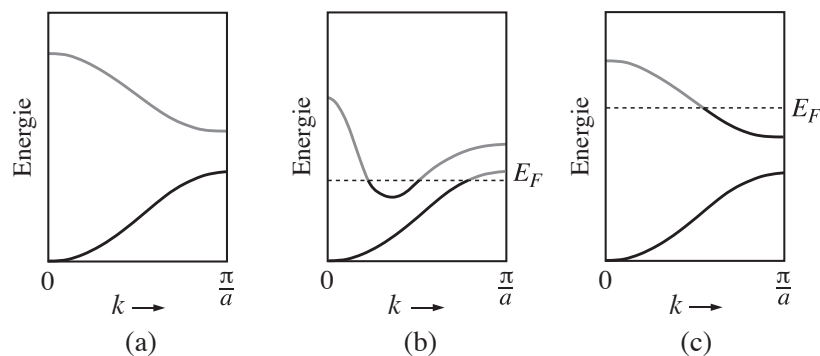


FIGURE 5.22 – Etats occupés (trait noir) et structure de bande donnant a) un isolant, b) un métal ou semimétal à cause du recouvrement de bande, c) un métal car le nombre d'électrons par maille est impair.

5.8 Structure de bande de quelques métaux

Nous décrivons dans ce § très brièvement la structure de bande de quelques métaux, le cas des semiconducteurs sera traité au chapitre 7. Pour plus de détails, en particulier sur les méthodes qui permettent de mesurer la surface de Fermi et les propriétés des métaux, il est conseillé de lire les chapitres correspondants dans le livre de Kittel ou Ashcroft-Mermin.

5.8.1 Les alcalins

Les métaux alcalins sont formés d'un ion chargé une fois positivement (les électrons de coeur correspondent à la configuration d'un gaz rare) à l'extérieur duquel un seul électron se déplace. Ils cristallisent dans la structure b.c.c. (cubique centré)

Li	:	$1s^2 2s^1$	Rb	:	$[\text{Kr}] 5s^1$
Na	:	$[\text{Ne}] 3s^1$	Cs	:	$[\text{Xe}] 6s^1$
K	:	$[\text{Ar}] 4s^1$			

Les électrons de coeur donnent lieu à des bandes d'énergie, de basse énergie, étroites, que l'on peut décrire dans l'approximation des liaisons fortes. Si l'on traite l'électron de conduction dans le modèle des électrons libres, sa surface de Fermi serait une sphère de rayon k_F donnée par (3.13)

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad \text{avec} \quad n = \frac{2}{a^3}$$

où a est le côté de la cellule conventionnelle (la structure b.c.c possède 2

atomes par cellule conventionnelle). On en tire en unités de π/a :

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{\pi}{a}} = 1.24 \frac{\pi}{a}$$

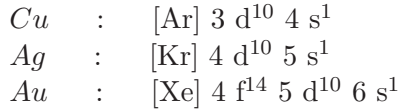
La distance la plus courte depuis le centre de la zone de Brillouin jusqu'à une face de la 1^{ère} zone correspond à la distance de Γ à N , elle est égale à

$$\Gamma N = \frac{2\pi}{a} \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2} = 1.414 \frac{\pi}{a}$$

Ainsi la sphère de Fermi est entièrement contenue dans la 1^{ère} zone. Les mesures de Haas-van-Alphen confirment que cette image de type électron libre est essentiellement correcte et que les déviations de la surface de Fermi par rapport à une sphère parfaite sont faibles. Ceci ne signifie pas pour autant que le potentiel cristallin effectif est faible, et des bandes interdites de largeur ~ 1 eV sont encore compatibles avec une surface de Fermi presque sphérique. Les alcalins sont les métaux qui se rapprochent le plus d'un modèle d'électrons libres, ce sont ceux qui sont ainsi le moins mal décrits par le modèle de Sommerfeld.

5.8.2 Les métaux nobles

Les métaux nobles (Cu , Ag , Au), de structure f.c.c. (cubique face centrée) peuvent être considérés comme formés d'un coeur gaz rare et de 11 électrons de valence



On peut donc considérer le cuivre comme formé d'un réseau de Bravais f.c.c de ions Cu^{11+} auquel on ajoute 11 électrons de valence ($3d^{10} 4s^1$). Ainsi dans le cas du cuivre on doit avoir 6 bandes pour accommoder les 11 électrons supplémentaires. La structure de bande est donnée dans la Fig. 5.23.

Dans l'esprit de la méthode des liaisons fortes, on note bandes d l'ensemble des 5 bandes ayant une faible dispersion et bande s la bande de forme parabolique ayant une plus grande extension en énergie. Cependant il faut utiliser ces notions de bande d et s avec prudence, car pour certaines valeurs de k les 6 bandes sont proches en énergie et la distinction perd de sa signification. Il est intéressant de remarquer que le niveau de Fermi se trouve nettement plus haut que les bandes d , ainsi aux énergies proches de E_F , la structure de bande a une ressemblance nette avec une bande de type s , qui peut être décrite dans un modèle d'électron libre. On remarque aussi sur la Fig. 5.23 que la densité d'états peut être décomposée schématiquement en une densité de type d localisée entre -5 et -2 eV et une densité de type

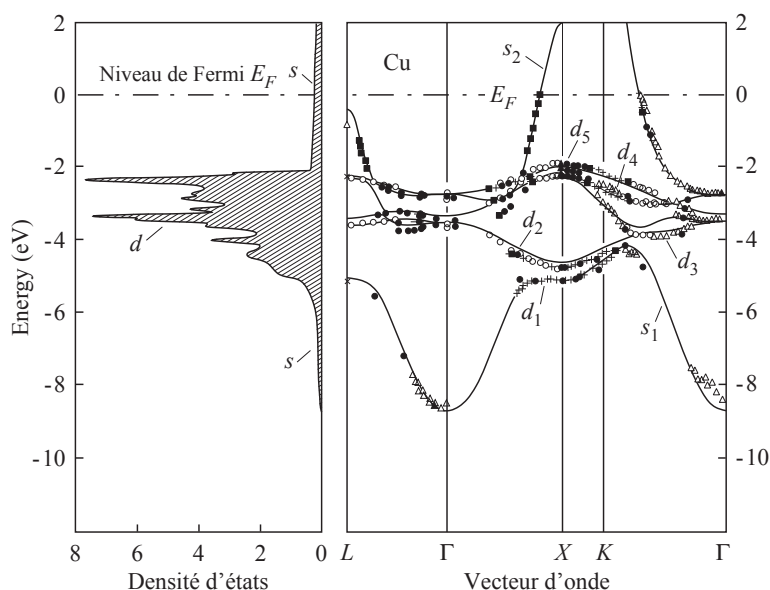


FIGURE 5.23 – A droite : bandes d'énergie calculées et mesurées dans le cuivre. Les bandes $E(k)$ sont représentées selon différentes lignes de symétrie de la 1^{ère} zone de Brillouin. Les bandes d occupent le domaine d'énergie situé entre -5 et -2 eV. A gauche : densité d'état en unités arbitraires.

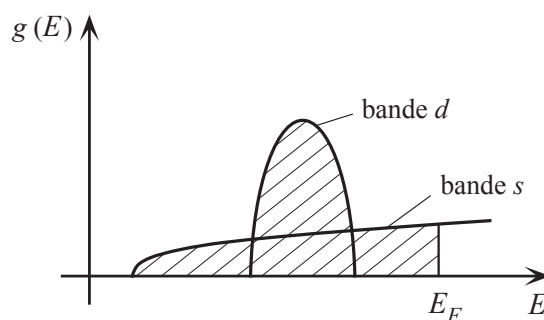


FIGURE 5.24 – Représentation schématique de la densité d'état pour un métal noble.

s , le niveau de Fermi se trouvant dans la partie s de la densité d'état (voir Fig. 5.24).

La structure de bande calculée indique que pour déterminer la surface de Fermi le modèle des électrons presque libre devrait rendre compte de la situation. Cependant il faut garder à l'esprit qu'il existe aussi les bandes d qui influencent les propriétés métalliques, en particulier les propriétés optiques.

On montre que la surface de Fermi pour un métal f.c.c. ayant un électron libre est aussi entièrement contenue dans la 1^{ère} zone de Brillouin. C'est dans la direction $\langle 111 \rangle$ qu'elle est la plus proche de la zone de Brillouin. Les mesures d'effet de Haas-van-Alphen indiquent que la surface de Fermi a la forme décrite dans la Fig. 5.21. Elle correspond approximativement à une

sphère, mais elle entre en contact avec le bord de la zone de Brillouin au centre des faces hexagonales, soit au point L .

5.8.3 Aluminium

Une des caractéristiques remarquables de la structure de bande de Al est qu'elle est bien décrite par un modèle d'électrons libres. Nous comparons dans la Fig. 5.25 les bandes d'énergie pour un modèle d'électron libre (Fig. 5.25 a) et les bandes obtenues par un calcul détaillé (Fig. 5.25 b).

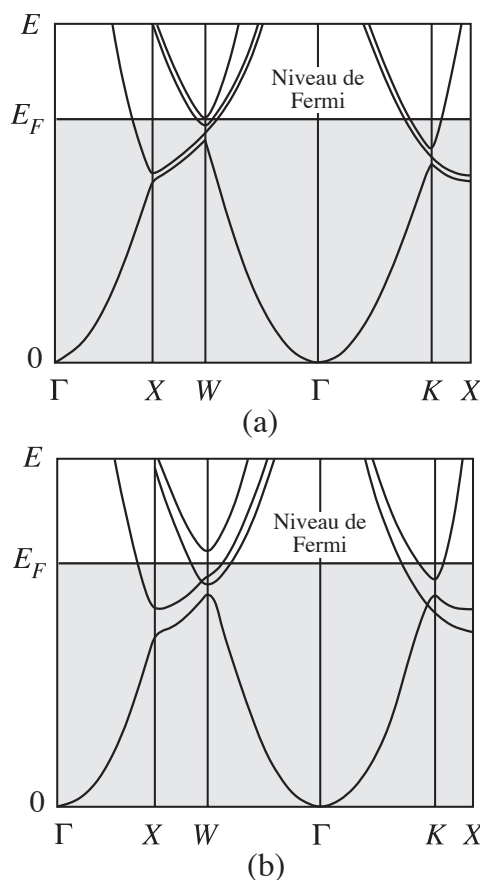


FIGURE 5.25 – Comparaison de la structure de bande obtenue a) dans un modèle d'électron libre, b) dans un calcul détaillé.

La surface de Fermi coupe plusieurs bandes, ainsi elle n'est pas entièrement contenue dans la 1^{ère} zone de Brillouin, ce qui est en accord avec la description donnée dans la Fig. 5.21. Les réflexions de Bragg qui apparaissent en bord de zone ont pour effet de créer de faibles déviations par rapport à la forme sphérique de la surface dans un schéma de zone étendue. Nous donnons dans la Fig. 5.26 une coupe à travers les zones de Brillouin de l'Aluminium pour illustrer l'effet des déviations en bord de zone.

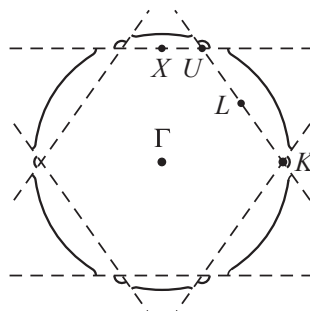


FIGURE 5.26 – Coupe à travers la zone de Brillouin de l'Aluminium. Les bords de zone sont indiqués par le trait interrompu. La sphère de Fermi s'étend au-delà de la 1^{ère} zone de Brillouin.

5.8.4 Les métaux de transition

Les trois lignes du tableau périodique s'étendant depuis les alcalino-terreux (*Ca*, *Sr*, *Ba*) jusqu'aux métaux nobles (*Cu*, *Ag*, *Au*), contiennent les éléments de transition, dans lesquels la couche *d*, qui est vide dans les alcalino-terreux et entièrement remplie pour les métaux nobles, se remplit progressivement. La forme stable de ces éléments à température ambiante est soit f.c.c., b.c.c. ou h.c.p.. Tous sont des métaux, mais contrairement aux métaux que nous avons décrits jusqu'ici, leurs propriétés sont largement dominées par la présence des électrons *d*.

Les structures de bande calculées indiquent que la bande *d*, contrairement au cas des métaux nobles, est coupée par la surface de Fermi. Une description des fonctions d'onde au niveau de Fermi dans un modèle de liaison forte est dans ce cas mieux appropriée qu'une description de type électron libre, et il n'y a aucune raison de s'attendre à une surface de Fermi proche du modèle électron libre. Les bandes *d* sont plus étroites que les bandes typiques pour un électron libre, et peuvent contenir 10 électrons par maille. On s'attend donc à ce que la densité d'état de type *d* soit nettement plus élevée que la densité d'état de type *s*. La Fig. 5.27 représente schématiquement la situation à laquelle on s'attend.

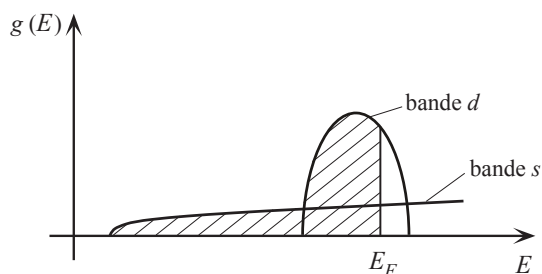


FIGURE 5.27 – Représentation schématique de la densité d'état pour un métal de transition.

Nous avons montré précédemment que la chaleur spécifique électronique et la susceptibilité de Pauli sont proportionnelles à la densité d'états au niveau de Fermi. Les remarques ci-dessus expliquent pour quelles raisons les valeurs mesurées de ces grandeurs sont nettement supérieures aux prévisions d'un modèle électrons libres.