



# Elements de Physique des solides:

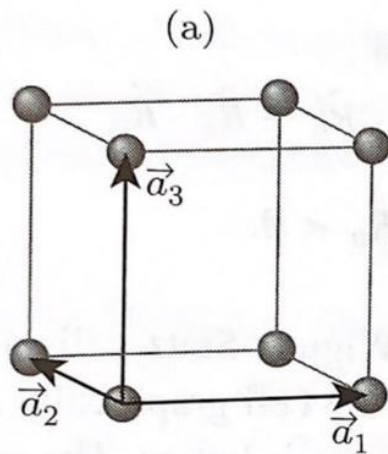
## Cours 1: structure cristalline, théorème de Bloch, bandes d'énergie

Gwendal Fève, [gwendal.feve@ens.fr](mailto:gwendal.feve@ens.fr)

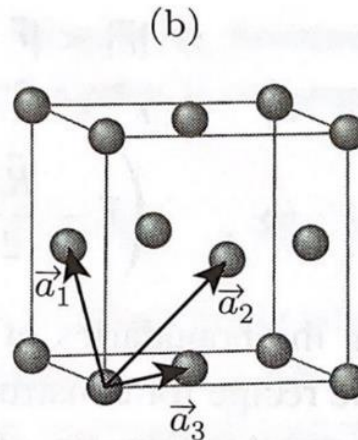
Un cristal est un arrangement périodique d'atomes (avec une distance interatomique de l'ordre de l'Angström) dans lequel un même motif est répété à l'identique selon un réseau régulier. Ce réseau est appelé *réseau de Bravais (RB)* du cristal. Le réseau est défini par trois vecteurs de translation fondamentaux:  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$

Invariance par translation,  $\vec{R} \in RB: \vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ ,  $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$

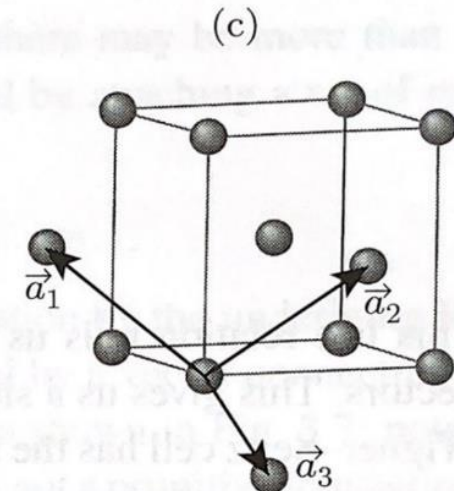
Exemples:



Cubique simple

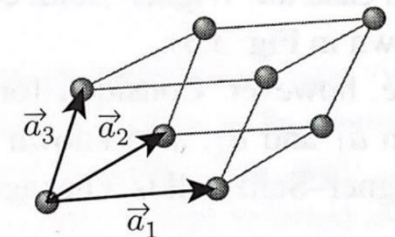


Cubique faces centrées  
(Ag, Al, Au, Cu...)



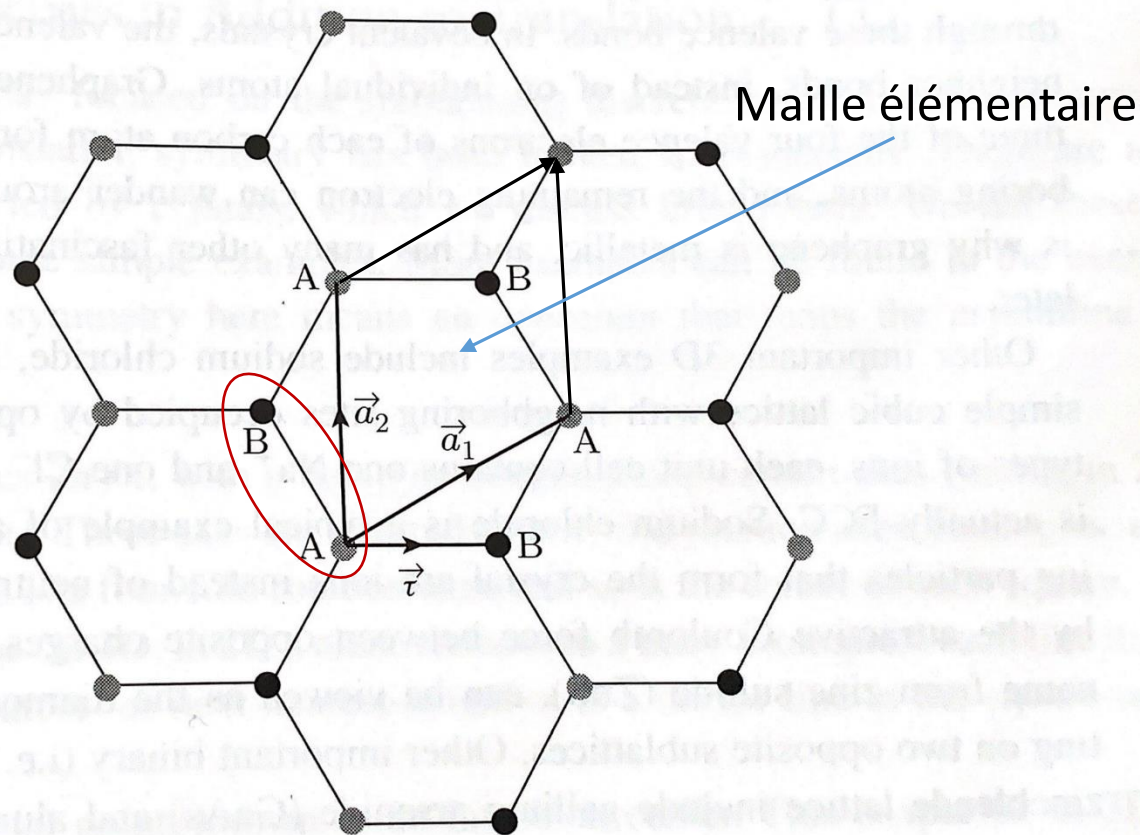
Cubique centré (Fe, Li, Na...)

Maille élémentaire: en répétant la maille élémentaire avec la périodicité du réseau de Bravais, on obtient le cristal sans recouvrement. Exemple, parallélépipède défini par  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$



Exemple: Graphène, monocouche atomique de graphite

Motif à deux atomes (A,B) répété



Cristal = motif (aussi appelé base) + réseau

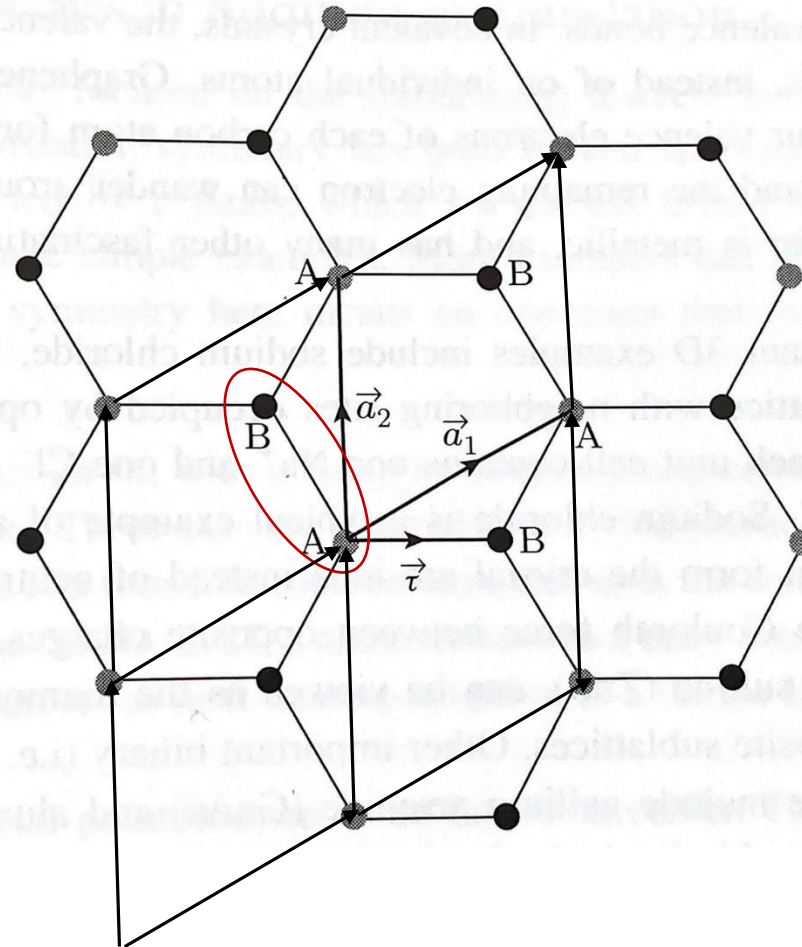
Exemple: Graphène, monocouche atomique de graphite

Motif à deux atomes (A,B) répété

Maille élémentaire:

- 4 atomes A aux sommets  
→ 1 atome A par maille
- 1 atome B à l'intérieur  
→ 1 atome B par maille

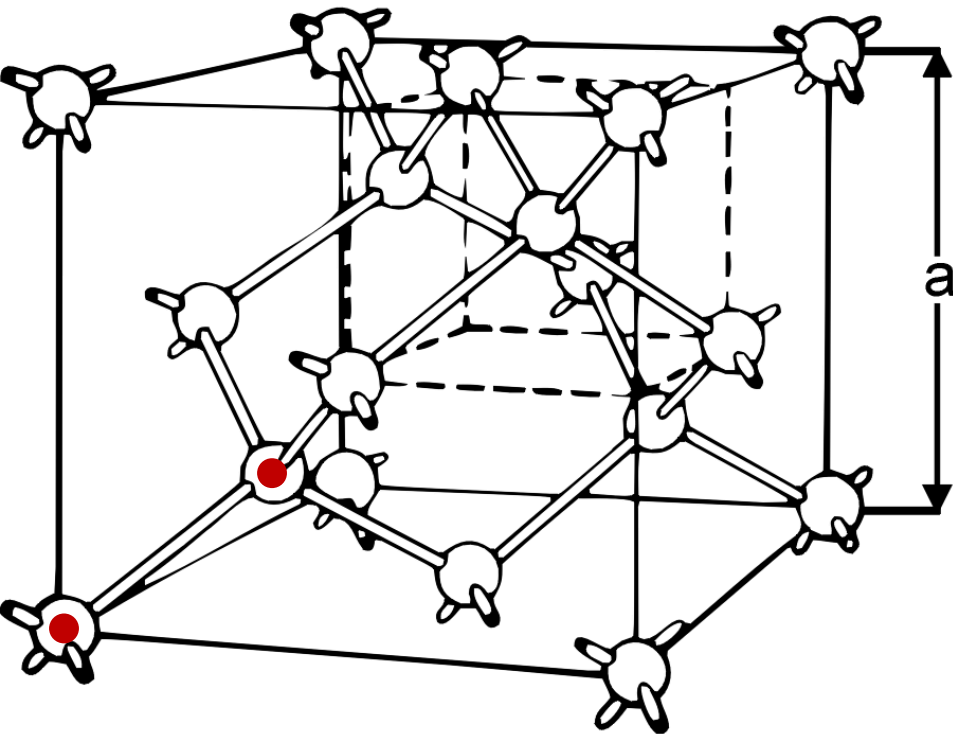
2 atomes par maille élémentaire



Cristal = motif (aussi appelé base) + réseau

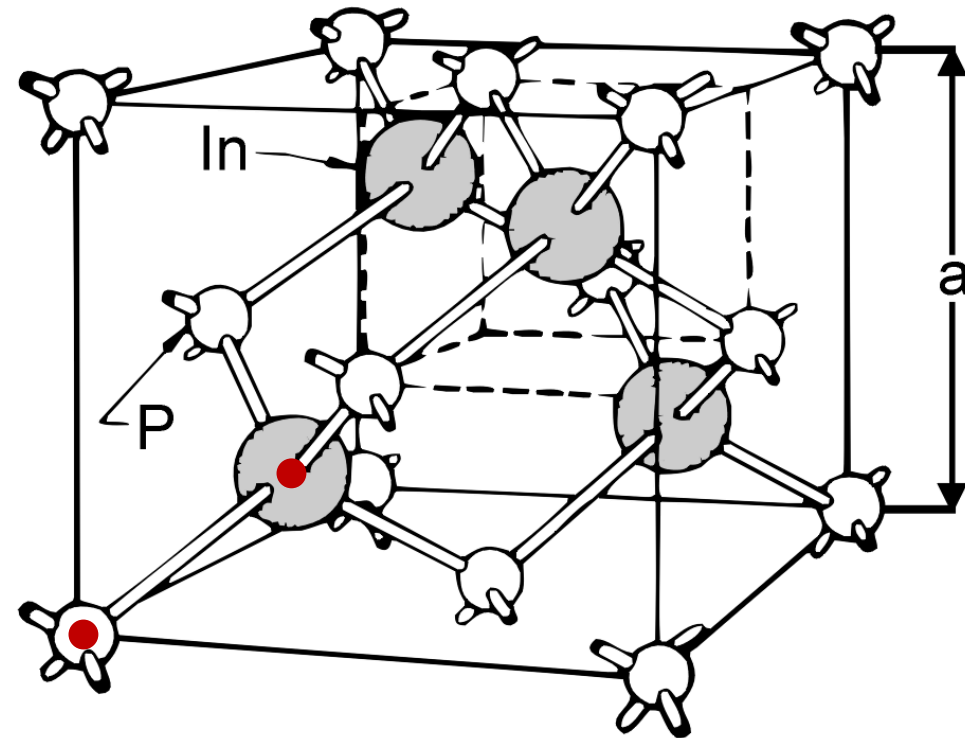


Exemple: réseau cubique à faces centrées



Diamant  
(C, Ge, Si, etc.)

2 atomes par maille



Zinc Blende  
(GaAs, InP, etc.)

2 atomes par maille

Soit  $\vec{K} \in RR$ , alors

$$\vec{K} = n_1 \vec{a}_1^* + n_2 \vec{a}_2^* + n_3 \vec{a}_3^* \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad \text{Avec: } \vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \vec{a}_2^* = \dots$$

Propriétés  
importantes:

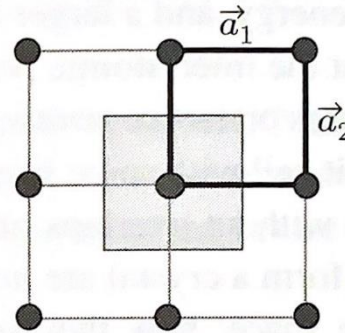
$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$$

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \quad \text{pour tout } \vec{R} \in RB \text{ et tout } \vec{K} \in RR$$

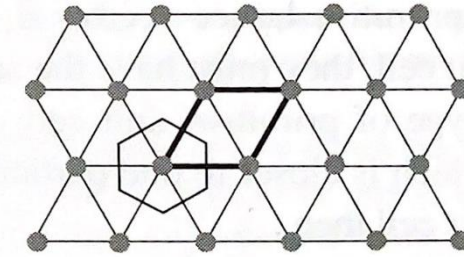
Exemples:

Réseau de bravais	Réseau réciproque
Cubique simple	Cubique simple
Cubique centré	Cubique faces centrées
Cubique faces centrées	Cubique centré

Cellule de Wigner-Seitz:  $c'$   
maille élémentaire regroupant  
tous les points les plus proches  
d'un noeud du réseau



Cellule de Wigner-Seitz (zone  
grisée) d'un réseau carré



Cellule de Wigner-Seitz (zone  
grisée) d'un réseau triangulaire

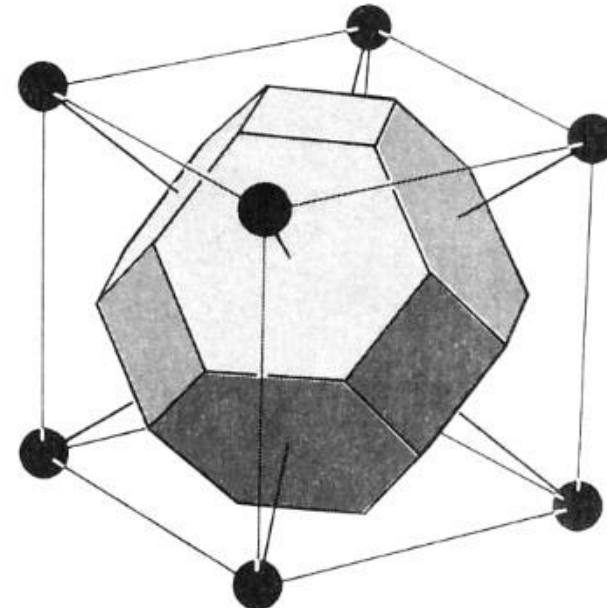
La cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque s'appelle la première zone de Brillouin

Exemple:

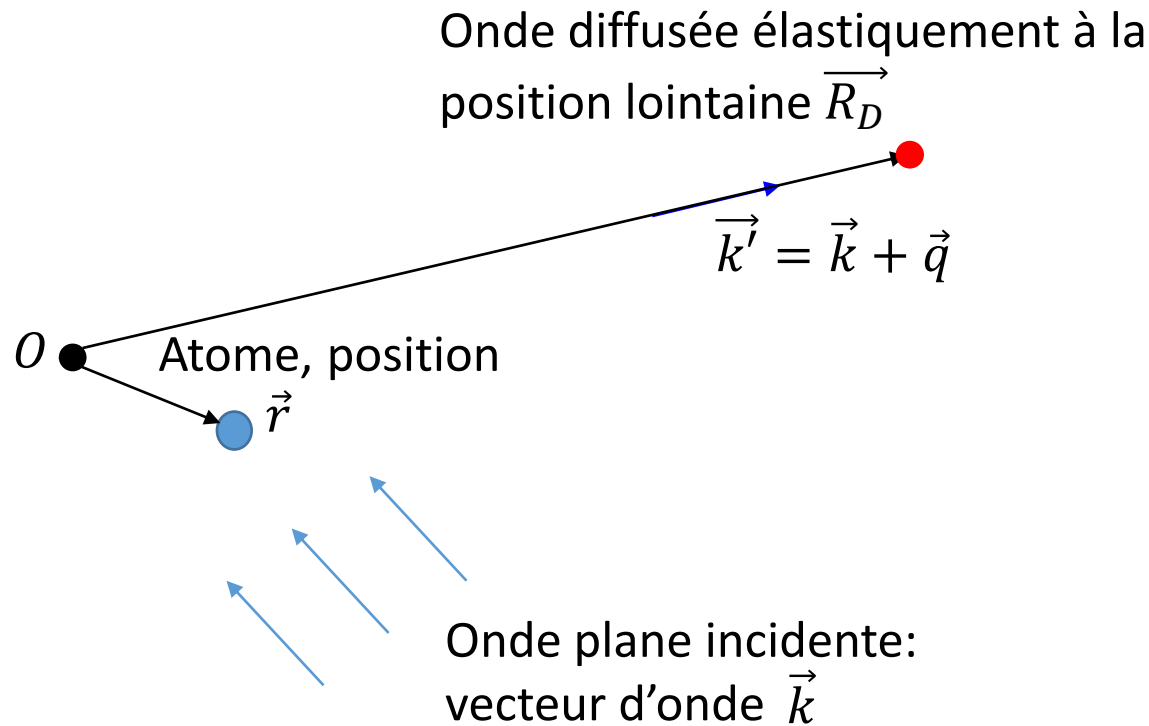
RB: réseau cubique à faces centrées



RR: réseau cubique centré



première zone de Brillouin grisée



Amplitude du champ e.m.:

$$E(\vec{R}_D) \propto e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{e^{ik|\vec{R}_D - \vec{r}|}}{|\vec{R}_D - \vec{r}|}$$

$$\approx e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{e^{ikR_D}}{R_D} e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}}$$

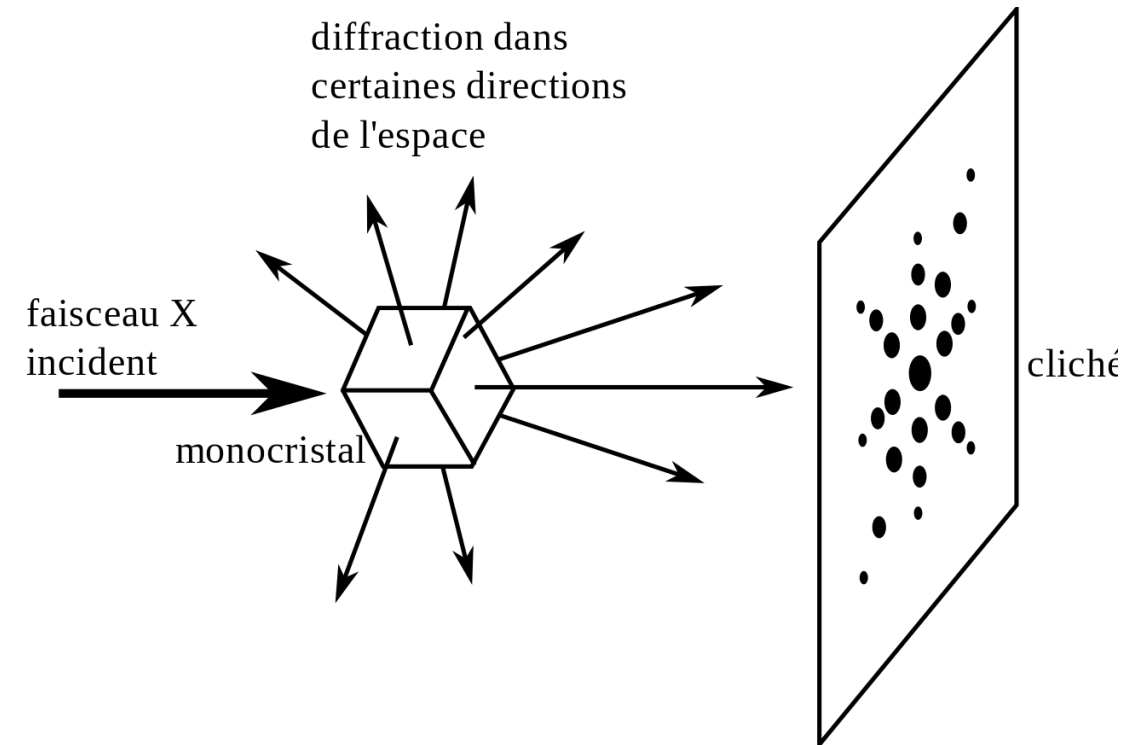
$$= \frac{e^{ikR_D}}{R_D} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

Diffraction par une ensemble d'atomes organisés en réseau:

$$E(\vec{R}_D) = \frac{e^{ikR_D}}{R_D} \sum_{\vec{R} \in RB} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} = C \frac{e^{ikR_D}}{R_D} \sum_{\vec{K} \in RR} \delta^{(3)}(\vec{q} - \vec{K}) \rightarrow \vec{q} \in RR$$

Imagerie du réseau réciproque

## Méthode de Laue (historique)





$N$  électrons ( $Z$  électrons par noyau),  $N_N$  noyaux supposés fixes aux positions  $\vec{R}_I$

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{P}_i^2}{2m} - \sum_{I=1}^{N_N} \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Energie cinétique  
des électrons

Interaction Coulombienne  
noyau-électron: périodicité  
du réseau

Interaction Coulombienne  
électron-électron: négligée



Electrons sans interactions dans un potentiel périodique

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right) \quad \text{avec} \quad U(\vec{r}_i + \vec{R}) = U(\vec{r}_i) \quad \text{pour tout} \quad \vec{R} \in RB$$

Opérateur de translation  $\vec{R}$ :  $\hat{T}_{\vec{R}} = e^{i\hat{p}\cdot\vec{R}/\hbar}$

Action sur une fonction d'onde  $\psi(\vec{r})$ :  $\hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = \int \frac{d^3\vec{p}}{h^3} e^{i\vec{p}\cdot\vec{R}/\hbar} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \tilde{\psi}(\vec{p}) = \psi(\vec{r} + \vec{R})$

Action sur un opérateur  $\hat{V}(\vec{r})$ :  $\hat{T}_{\vec{R}}\hat{V}(\vec{r})\hat{T}_{\vec{R}}^{\dagger} = \hat{V}(\vec{r} + \vec{R})$

➡  $[H, T_{\vec{R}}] = 0$  car  $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$ , on a par ailleurs  $[T_{\vec{R}}, T_{\vec{R}'}] = 0$

On peut chercher des vecteurs propres communs à  $H$  et  $\{T_{\vec{R}}\}$

Solution générale de l'équation de Schrodinger:  $H\psi_{n,\vec{k}} = \varepsilon_{n,\vec{k}}\psi_{n,\vec{k}}$

avec  $\psi_{n,\vec{k}}$  vecteur de Bloch:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \text{ avec } u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Ou de manière équivalente:  $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  (état propre de  $T_{\vec{R}}$ )

Important: si  $\vec{K} \in RR$ ,  $\psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} \psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r})$

➡  $\psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}$  et  $\psi_{n,\vec{k}}$  sont les mêmes états propres (valeurs propres identiques)

Pour éviter de compter deux fois des états identiques, il faut restreindre  $\vec{k}$  à une maille élémentaire du réseau réciproque, en pratique on choisit la **première zone de Brillouin**.


- En notations bra et ket:  $\langle \vec{r} | \psi \rangle = \psi(\vec{r})$

$$\langle \vec{r} | \hat{T}_{\vec{R}} | \psi \rangle = \int \frac{d^3 \vec{p}}{h^3} \langle \vec{r} | \hat{T}_{\vec{R}} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \psi \rangle = \int \frac{d^3 \vec{p}}{h^3} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar} e^{i\vec{p} \cdot \vec{R} / \hbar} \tilde{\psi}(\vec{p})$$

$$\langle \vec{r} | \hat{T}_{\vec{R}} | \psi \rangle = \psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{Valable pour tout } |\psi\rangle \rightarrow \langle \vec{r} | \hat{T}_{\vec{R}} = \langle \vec{r} + \vec{R} |$$

Action sur un opérateur  $\hat{V}(\vec{r})$ :  $\langle \vec{r} | V(\vec{r}) | \psi \rangle = V(\vec{r}) \psi(\vec{r})$

$$\langle \vec{r} | \hat{T}_{\vec{R}} V(\vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}}^+ | \psi \rangle = \langle \vec{r} + \vec{R} | V(\vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}}^+ | \psi \rangle = V(\vec{r} + \vec{R}) \langle \vec{r} + \vec{R} | \hat{T}_{\vec{R}}^+ | \psi \rangle = V(\vec{r} + \vec{R}) \psi(\vec{r})$$

  $\hat{T}_{\vec{R}} V(\vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}}^+ = V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$  si  $V(\vec{r})$  est périodique

Dans ce cas on a bien:  $\hat{T}_{\vec{R}} U(\vec{r}) = U(\vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}}$  c'est à dire  $[U(\vec{r}), T_{\vec{R}}] = 0$

- $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  est bien un état propre de  $T_{\vec{R}}$ :

$$\langle \vec{r} | \hat{T}_{\vec{R}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

# Exemple: les électrons libres : $U(\vec{r}) = 0$

Energies propres:  $\varepsilon_{n,\vec{k}}$ , bandes d'énergies repérées par l'indice  $n$  fonction de  $\vec{k}$  restreint à la première zone de Brillouin.

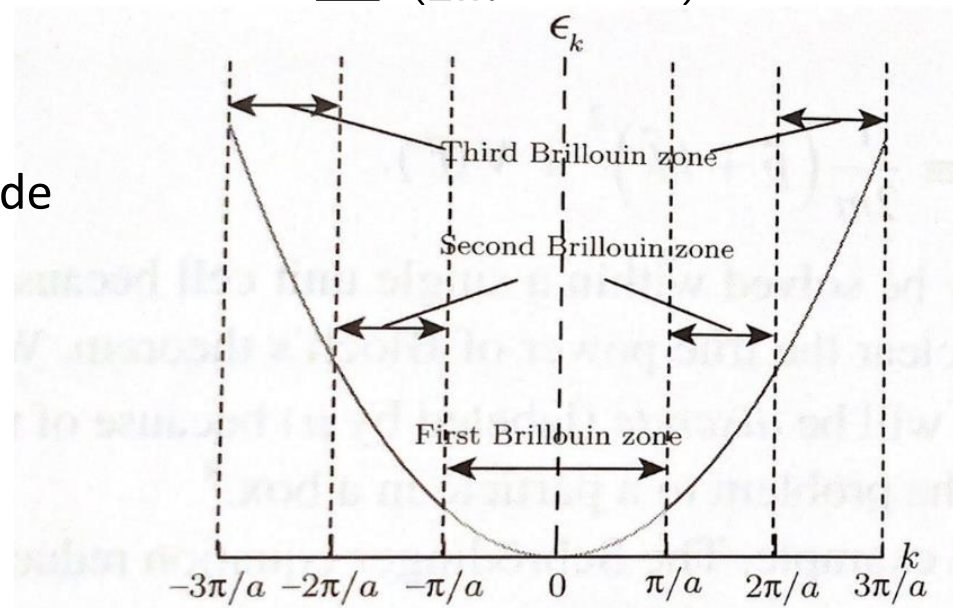
$\hbar\vec{k}$  est appelé quasi-impulsion, elle est différente de l'impulsion  $\vec{p}$ , valeur propre de l'opérateur  $\hat{p}$ .

Lien entre les deux types d'états propres: un état propre de l'impulsion  $\hat{p}$  (valeur propre  $\vec{p}$ ) est aussi état propre de  $T_{\vec{R}}$  (valeur propre  $\vec{k} \in PZB$ ) avec  $\frac{\vec{p}}{\hbar} = \vec{k} + \vec{K}$ , où  $\vec{K} \in \text{RR}$ .

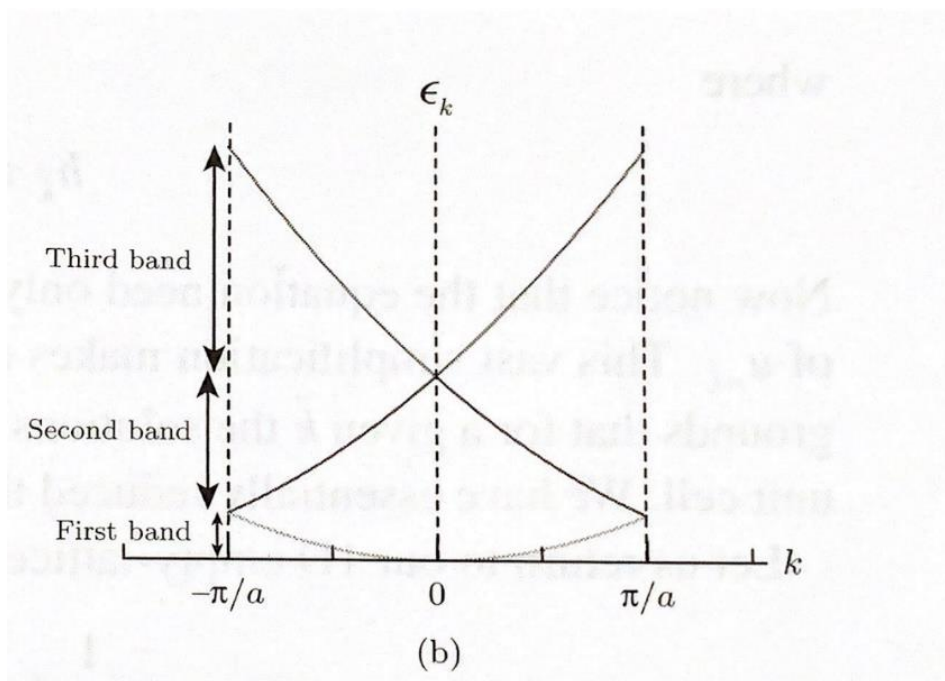
En revanche, un état propre de  $T_{\vec{R}}$  n'est pas nécessairement un état propre de  $\hat{p}$

Exemple, électrons libres dans un solide 1D:  $H = \sum_i^N \left( \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right)$  avec  $U(\vec{r}_i) = 0$

Représentation usuelle, états propres de l'impulsion  $\hat{p}$  (zone étendue):  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$



Représentation en états de Bloch  $\epsilon_{n,k}$ , états propres de  $T_{\vec{R}}$  car  $U(\vec{r}_i) = 0$  est un cas particulier de potentiel périodique



première zone de Brillouin  $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$

Lien entre les deux représentations, deux types d'états propres:

état propre de l'impulsion:  $p/\hbar = k + n \frac{2\pi}{a}$

est état propre de  $T_{\vec{R}}$  avec la valeur propre  $k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$

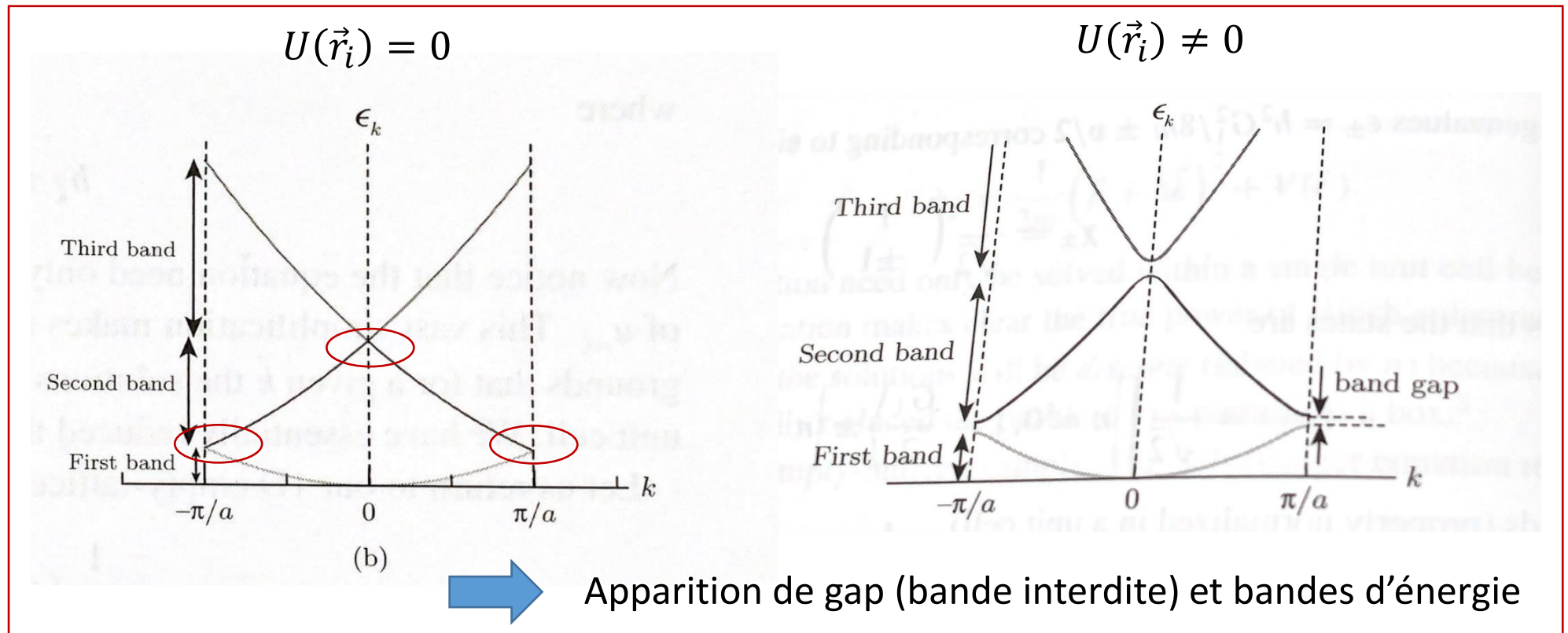
$$\epsilon_{n,k} = \frac{\hbar^2}{2m} p^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k + n \frac{2\pi}{a}\right)^2$$



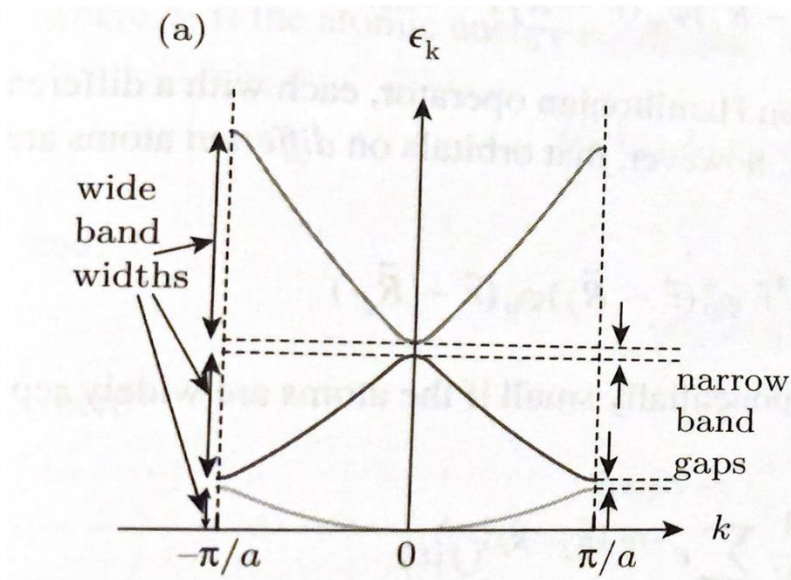
On considère maintenant  $H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right)$  avec  $U(\vec{r}_i) \neq 0$  mais faible

On peut traiter de manière perturbative l'effet du potentiel  $U(\vec{r}_i)$  en partant des électrons libres

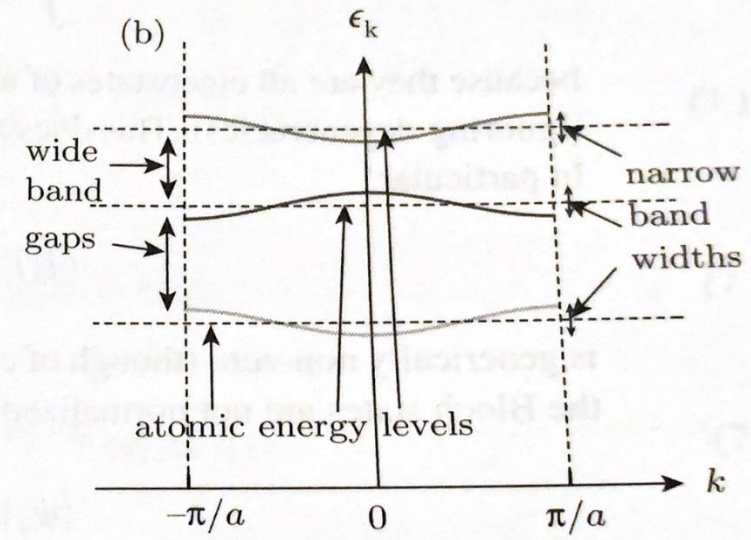
Levée de dégénérescence des états dégénérés:  $\varepsilon_{n,k} = \varepsilon_{n+1,k} \longrightarrow k = 0, \pm \frac{\pi}{a}$



Méthode des liaisons fortes: combinaison linéaire des orbitales atomiques



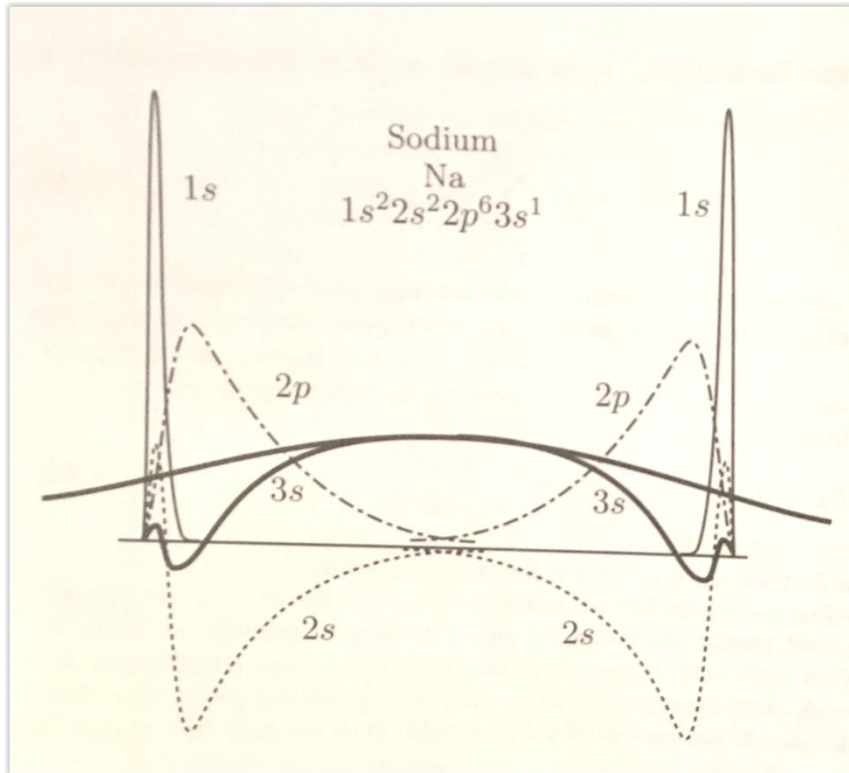
Électrons presque libres



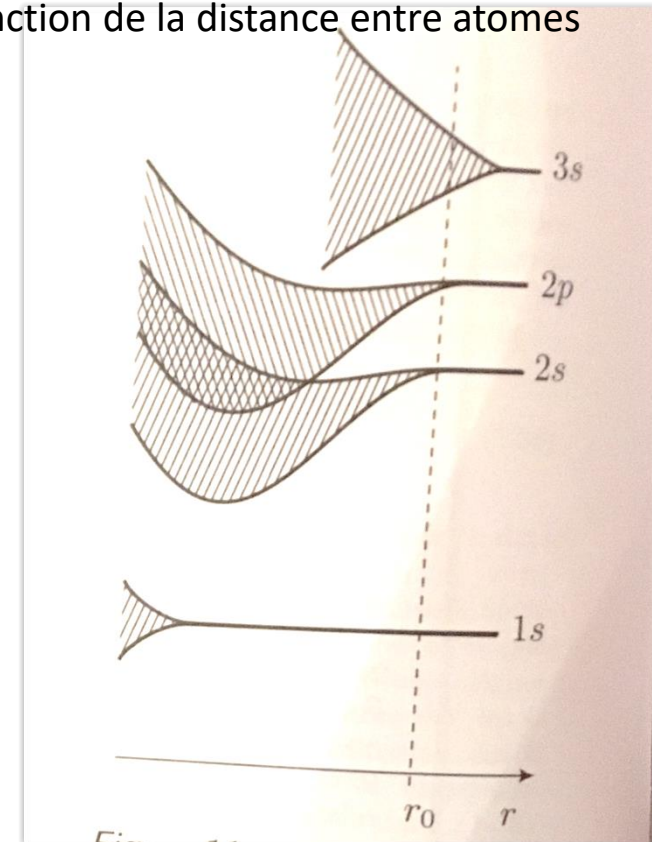
Orbitales atomiques  $\rightarrow$  liaisons fortes

# Remplissage des bandes: électrons de valence et de coeur

Fonction d'onde des niveaux électroniques du sodium



Représentation des énergies de bandes en fonction de la distance entre atomes



Les électrons des couches atomiques profondes (électrons de cœur) ne donnent pas naissance à des bandes d'énergie (largeur de bande très faible).

On ne considère que les électrons de valence pour le remplissage des bandes d'énergie

$N_v$ : nombre d'électrons de valence par atome  $\times$  nombre d'atomes par maille

# Nombre d'états pour une bande: conditions aux limites périodiques

Cristal de taille finie:

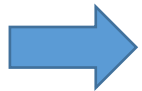
$N_1$  sites suivant  $\vec{a}_1$ ,  $N_2$  sites suivant  $\vec{a}_2$ ,  $N_3$  sites suivant  $\vec{a}_3$  ( $N_T = N_1 N_2 N_3$  sites au total)

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_1) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{car état de Bloch}$$

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + N_1\vec{a}_1) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{car conditions aux limites périodiques}$$

$$\Rightarrow e^{iN_1\vec{k}\cdot\vec{a}_1} = 1$$

Valeurs de  $\vec{k}$  quantifiées:  $\vec{k}_{l_1,l_2,l_3} = \frac{l_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{l_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{l_3}{N_3} \vec{a}_3^*$  avec  $-\frac{N_i}{2} \leq l_i < \frac{N_i}{2}$



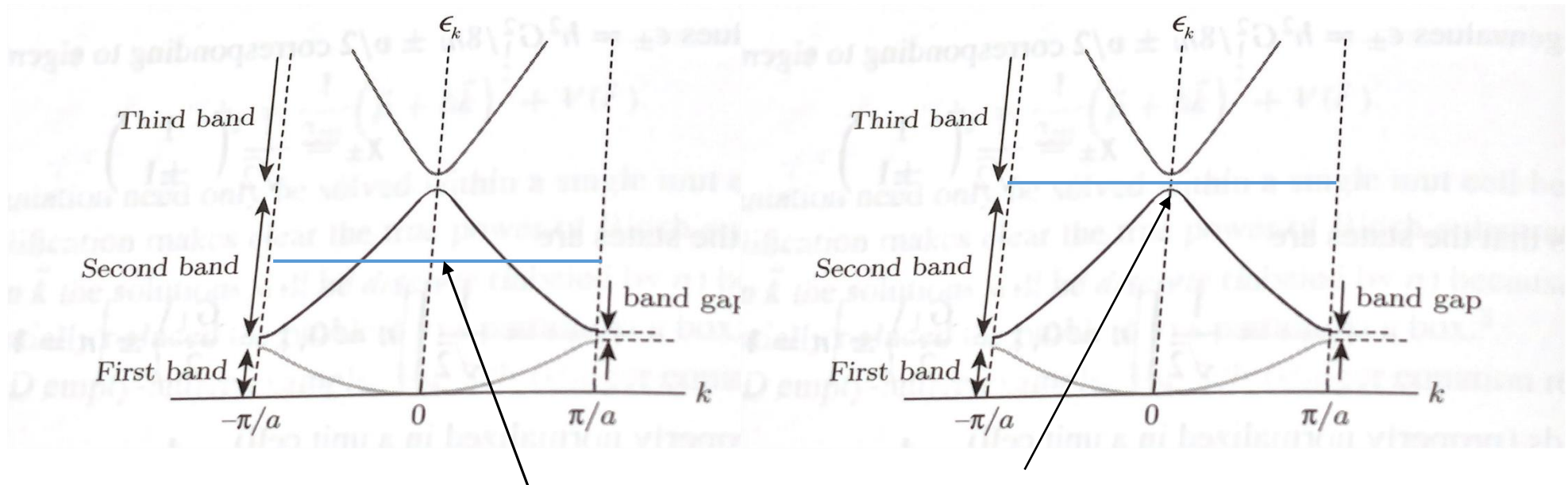
Nombre d'états par bande:  $2(\text{spin}) \times N_T$  (nombre de valeurs de  $\vec{k}$ )

Nombre de bandes remplies  $\frac{N_v N_T}{2N_T} = \frac{N_v}{2}$  (attention, si les bandes ne se recouvrent pas!)

Exemple du cas unidimensionnel:

Métal

Isolant/Semi-conducteur



Dernier niveau d'énergie occupé, énergie de Fermi  $E_F$

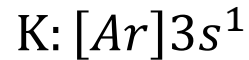
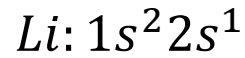
Métal, états accessibles à énergie arbitrairement faible: pas de gap

Isolant (ou SC): cout énergétique fini pour accéder à un niveau inoccupé: gap d'énergie

Différence entre isolant et semi-conducteur: valeur du gap, pour quelques eV on parle de semi-conducteur (un peu arbitraire)



Alcalins:



## TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.periodni.com/fr/>

Maille cubique centrée  
1 atome par maille

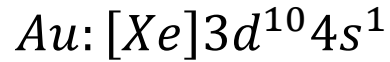
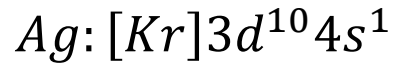
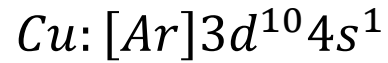
$$N_v = 1$$

Bande demi-remplie:  
métal

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009)  
La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

LANTHANIDES														
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CÉRIUM	PRASEODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM
ACTINIDES														
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELÉVIUM	NOBÉLIUM	LAWRENCIUM

Métaux nobles:



## TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.periodni.com/fr/>

**ÉTAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa)**

- Ne - gaz
- Fe - solide
- Hg - liquide
- Tc - synthétique

Maille cubique faces centrées

1 atome par maille

$$N_v = 11$$

5 Bandes remplies, une bande demi-remplie: métal

**LANTHANIDES**

57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.05	71 174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CÉRIUM	PRASEODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM

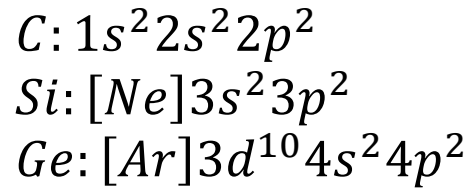
**ACTINIDES**

89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELÉVIUM	NOBÉLIUM	LAWRENCIUM

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009)  
La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.



**Semi-conducteurs IV:**



Maille cubique faces centrées  
 2 atomes par maille (2cfc décalés)

$$N_v = 8$$

4 Bandes remplies: semi-conducteur

Gap:  
 Diamant: 5.5eV  
 Silicium: 1.12eV  
 Germanium: 0.67eV

## TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.periodni.com/fr/>

**Classification:**

- Métaux (bleu)
- Métalloïdes (orange)
- Non-métaux (vert)
- Métaux alcalins
- Métaux alcalino-terreux
- Métaux de transition
- Lanthanides
- Actinides
- Chalcogènes
- Halogènes
- Gaz nobles

**ETAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa):**

- Ne - gaz
- Hg - liquide
- Tc - synthétique
- Fe - solide

Copyright © 2012 Eni Generalité

LANTHANIDES														
57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.05	71 174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CÉRIUM	PRASEODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM
ACTINIDES														
89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELÉVIUM	NOBÉLIUM	LAWRENCIUM

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009)  
 La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

# Tableau de Mendeleiev

## TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.periodni.com/fr/>

**ÉTAT PHYSIQUE (25 °C, 101 kPa)**  
 Ne - gaz    Fe - solide    Hg - liquide    Tc - synthétique

Semi-conducteurs III-V:

*GaAs, InAs*

Semi-conducteurs II-VI:

*CdTe, ZnTe, HgTe*

Maille cubique faces centrées  
2 atomes par maille (2cfc décalés)

$$N_v = 3 + 5 = 8$$

4 Bandes remplies: semi-conducteurs

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009)  
La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

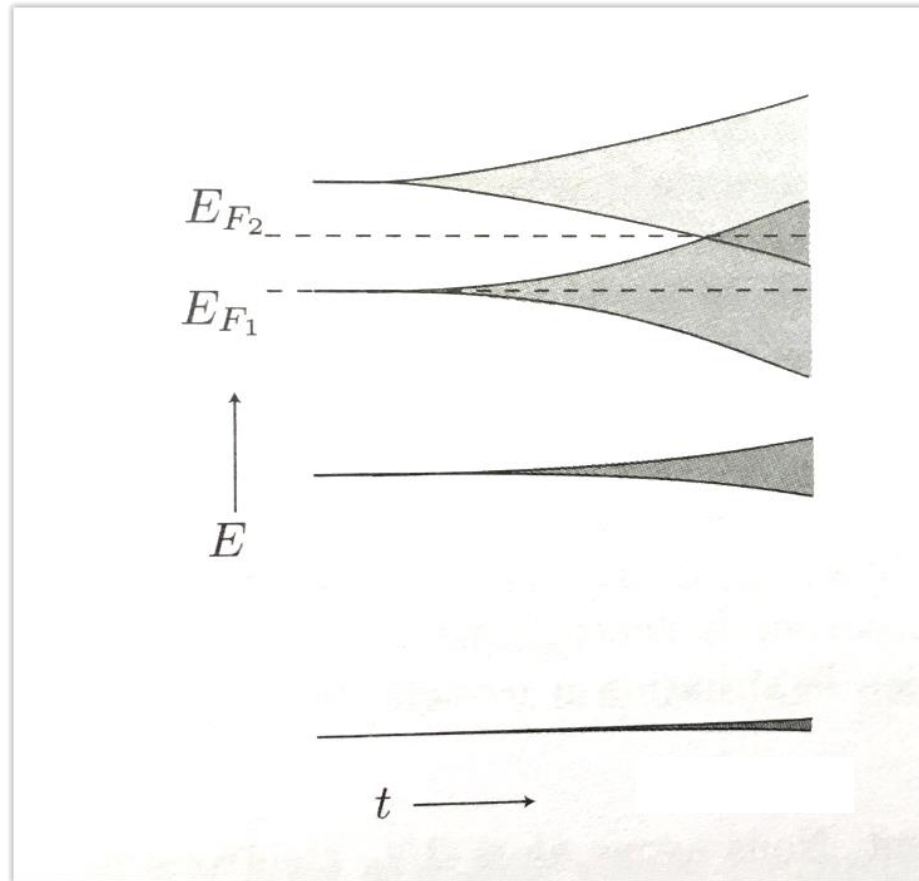
LANTHANIDES

57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.05	71 174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CÉRIUM	PRASEODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM

ACTINIDES

89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELÉVIUM	NOBÉLIUM	LAWRENCIUM

# Recouvrement de bandes: Exemple de Ca, metal à deux électrons de valence



$t$ : couplage entre atomes voisins  
(intégrale de transfert)  
 $t \nearrow$  augmente quand la distance  
entre atomes diminue

$E_{F_1}$ : énergie de Fermi pour un  
atome monovalent  
 $E_{F_2}$ : énergie de Fermi pour un  
atome divalent

Recouvrement de bandes pour couplage fort entre sites

$E_{F_1}$ : 1 e de valence, exemple Potassium, on a toujours un métal

$E_{F_2}$ : 2 e de valence, metal ou isolant en fonction du recouvrement (Ca est un metal)



Elements de Physique des solides:  
Cours 2: diamagnétisme,  
paramagnétisme, ferromagnétisme

Gwendal Fève

Particule  $i$  de charge  $-e$  dans un champ magnétique  $\vec{B}$ ,  
 $\vec{A}(\vec{r})$  potentiel vecteur

$$H_i = \frac{(\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i))^2}{2m}$$

$$\text{Fonction de partition: } Z(\vec{B}) = \prod_i \int \frac{d^3\vec{p}_i d^3r_i}{h^3} e^{-\frac{\beta(\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i))^2}{2m}} = \prod_i \int \frac{d^3\vec{p}_i d^3r_i}{h^3} e^{-\frac{\beta\vec{p}_i^2}{2m}} = Z(\vec{B} = \vec{0})$$

$$\text{Energie libre: } F = -k_B T \ln[Z], F(\vec{B}) = F(\vec{B} = \vec{0})$$

$$\text{Aimantation: } M_i = -\frac{\partial f}{\partial B_i} = 0, f = \frac{F}{V} \text{ densité d'énergie libre} \rightarrow \text{susceptibilité, } \chi = 0$$

La thermodynamique classique ne prévoit pas de magnétisme à l'équilibre (théorème de Bohr-van Leeuwen)



Il est nécessaire de développer une approche quantique

Electron de charge  $-e$  dans un champ magnétique  $\vec{B} = B\vec{e}_z$ ,  $\vec{A}(\vec{r}) = \frac{B}{2}[-y\vec{e}_x + x\vec{e}_y]$   
(On ne prend pas en compte le spin pour l'instant).

$$H = \frac{(\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}))^2}{2m} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{e}{m}\vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{B^2 e^2}{8m}(x^2 + y^2)$$

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{e}{2m}(\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{B} + \frac{B^2 e^2}{8m}(x^2 + y^2) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \underbrace{\frac{e\hbar}{2m}\vec{L} \cdot \vec{B}}_{\text{paramagnétisme}} + \underbrace{\frac{B^2 e^2}{8m}(x^2 + y^2)}_{\text{diamagnétisme}}$$

Ordre de grandeur du terme diamagnétique:

$$\chi \approx -n\mu_0 \frac{e^2 a_0^2}{m} \sim -\alpha^2 n a_0^3 \sim -10^{-5}$$

↑  
Constante de structure fine

On laisse maintenant de côté le terme diamagnétique, ajout du spin  $\vec{S}$  et du terme zeeman  $H_Z = 2 \frac{e\hbar}{2m} \vec{S} \cdot \vec{B}$

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}, \quad \text{avec } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

$$\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$$

Note théorème de Wigner Eckart (cf Cohen par exemple):

base des états atomiques  $|J, L, S, m_J\rangle$  avec  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , moment cinétique total

dans le sous-espace de  $J, L, S$  fixés, on a  $\vec{L} + 2\vec{S} = g_J \vec{J}$  avec  $g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$

où  $g_J$  est le facteur de Landé



Moment magnétique:  $\vec{\mu} = -g_J \mu_B \vec{J}$

Moment magnétique non nul pour couches atomiques partiellement remplies (atomes isolés)

Démonstration (on admet le théorème de Wigner Eckart), dans le sous espace de  $J, L, S$  fixés:

$$(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{J} = g_J \vec{J}^2 = g_J J(J+1) = \vec{L}^2 + 3\vec{L} \cdot \vec{S} + 2\vec{S}^2$$

$$g_J J(J+1) = L(L+1) + \frac{3}{2} \left[ (\vec{L} + \vec{S})^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2 \right] + 2S(S+1) \quad \longrightarrow \quad g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Solides comportant des ions aux couches atomiques incomplètes:

moment magnétique:  $\vec{\mu} = -g_J\mu_B\vec{J} \neq \vec{0}$

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g_J\mu_B J_z B$$

$2J + 1$  valeurs de  $m_J$ , valeur propre de  $J_z$

N atomes indépendants, fonction de partition  $Z = z^N$

$$z = \sum_{m_J=-J}^J e^{-\beta g_J m_J \mu_B B} \quad \longrightarrow \quad z_J = \frac{\sinh\left(\frac{g_J\mu_B B}{k_B T} (J + 1/2)\right)}{\sinh\left(\frac{g_J\mu_B B}{2k_B T}\right)}$$

$$F_J = -Nk_B T \ln(z_J) \quad \longrightarrow \quad M_J = nk_B T \frac{\partial z_J}{z_J \partial B}$$

Cas du spin  $\frac{1}{2}$ ,  $J = 1/2$

$$M_{1/2} = \frac{ng_J\mu_B}{2} \tanh\left(\frac{g_J\mu_B B}{2k_B T}\right)$$

$$\frac{\mu_B B}{k_B T} \ll 1 \quad M_{1/2} \approx n\mu_B^2 \frac{B}{k_B T} \quad \text{Loi de Curie}$$

$$\frac{\mu_B B}{k_B T} \gg 1 \quad M_{1/2} \approx n\mu_B \quad \text{Aimantation à saturation}$$

Pour  $J$  quelconque,  $M_J = n g_J \mu_B J B_J \left( \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \right)$

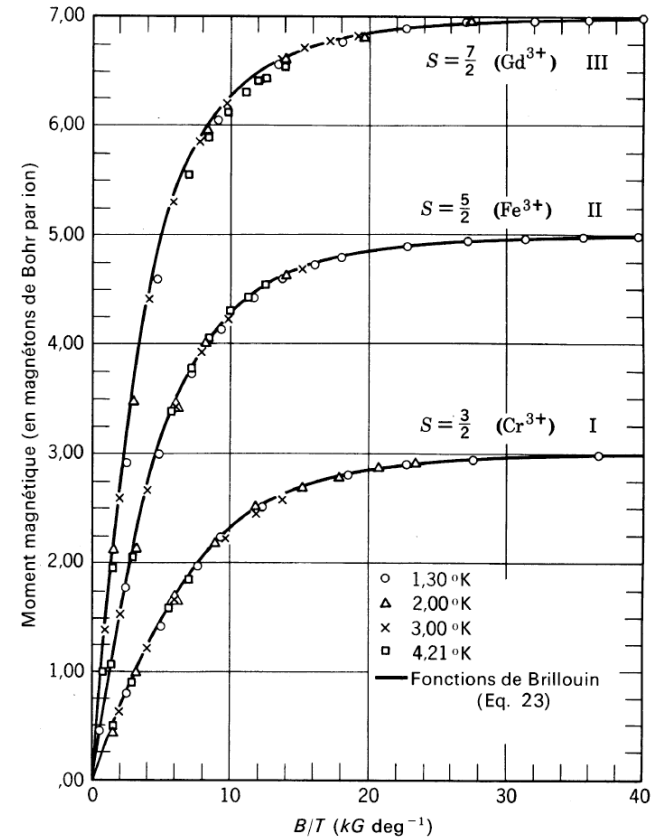
avec  $B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{x}{2J} \right)$

Fonction de Brillouin ( $\neq$  calcul classique Langevin)

$$\frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \ll 1 \rightarrow M_J = n (g_J \mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3} \frac{B}{k_B T}$$

$$\frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \gg 1 \rightarrow M_J = n g_J \mu_B J = n \mu$$

Exemple,  $J = S = \frac{N}{2} \rightarrow g_J = 2, \mu = N \mu_B$



(cf Allouf)

Courbes du moment magnétique en fonction de  $B/T$  pour des échantillons sphériques d'alun de chrome et de potassium (I), d'alun de fer ammoniacal (II), et d'octahydrate de sulfate de gaolinium (III). La saturation magnétique est atteinte à 0.5% près, à 1.3K et pour 5T environ.

Ex: solides ioniques/ sels à base de métaux de transition ou de terres rares

Pour  $J$  quelconque,  $M_J = n g_J \mu_B J B_J \left( \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \right)$

avec  $B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{x}{2J} \right)$

Fonction de Brillouin ( $\neq$  calcul classique Langevin)

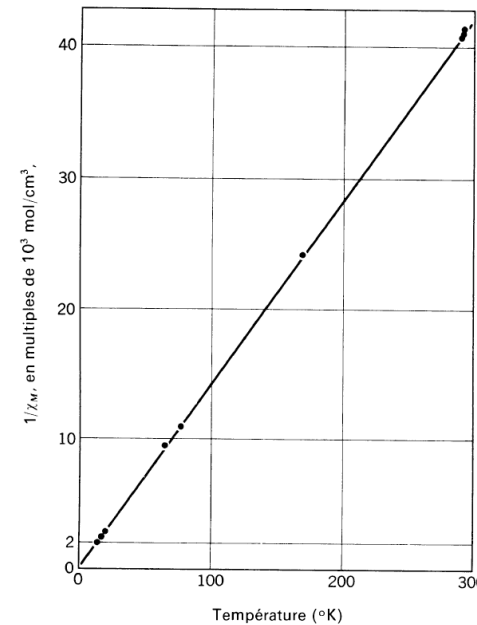
$$\frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \ll 1 \rightarrow M_J = n (g_J \mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3} \frac{B}{k_B T}$$

$$\frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \gg 1 \rightarrow M_J = n g_J \mu_B J = n \mu$$

Exemple,  $J = S = \frac{N}{2} \rightarrow g_J = 2, \mu = N \mu_B$

## LOI DE CURIE

(cf Alloul)



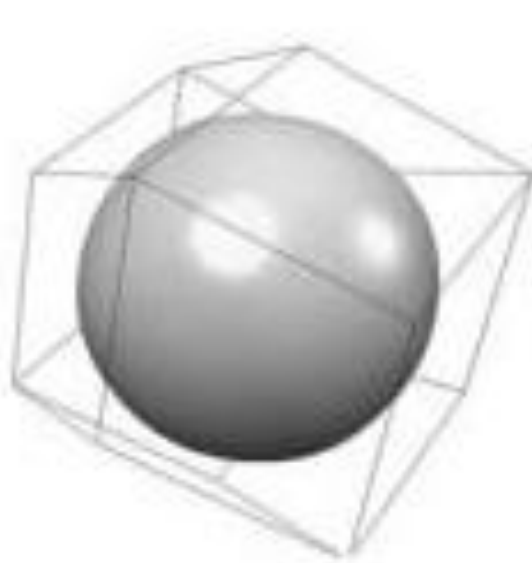
Inverse de la susceptibilité en fonction de  $T$  pour un sel de gadolinium  $\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . La droite correspond à la loi de Curie

Ex: solides ioniques/ sels à base de métaux de transition ou de terres rares

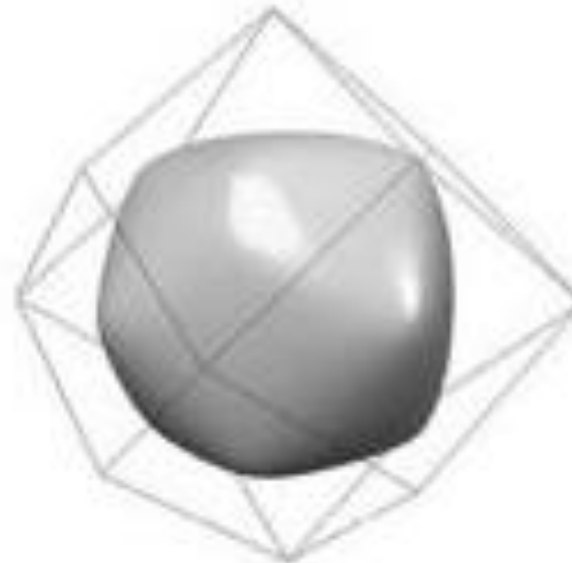


# Paramagnétisme de Pauli (métaux)

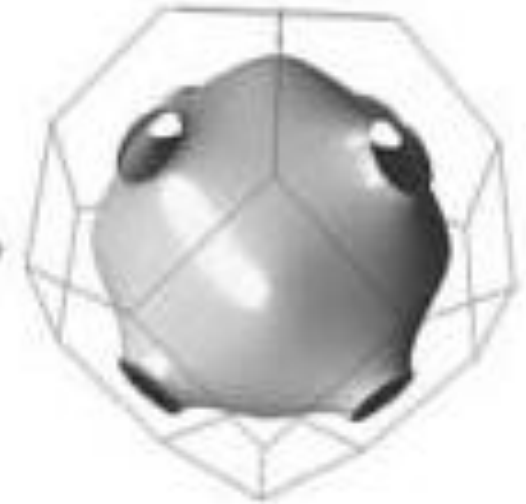
## Surface de Fermi des métaux



Potassium



Lithium



Copper

Alcalins: très proches des électrons libres

RR: réseau cubique faces centrées

Métaux nobles: proches des électrons libres sauf au voisinage des plans de Bragg  
 $(\vec{k} \cdot \frac{\vec{K}}{K} = \frac{K}{2})$

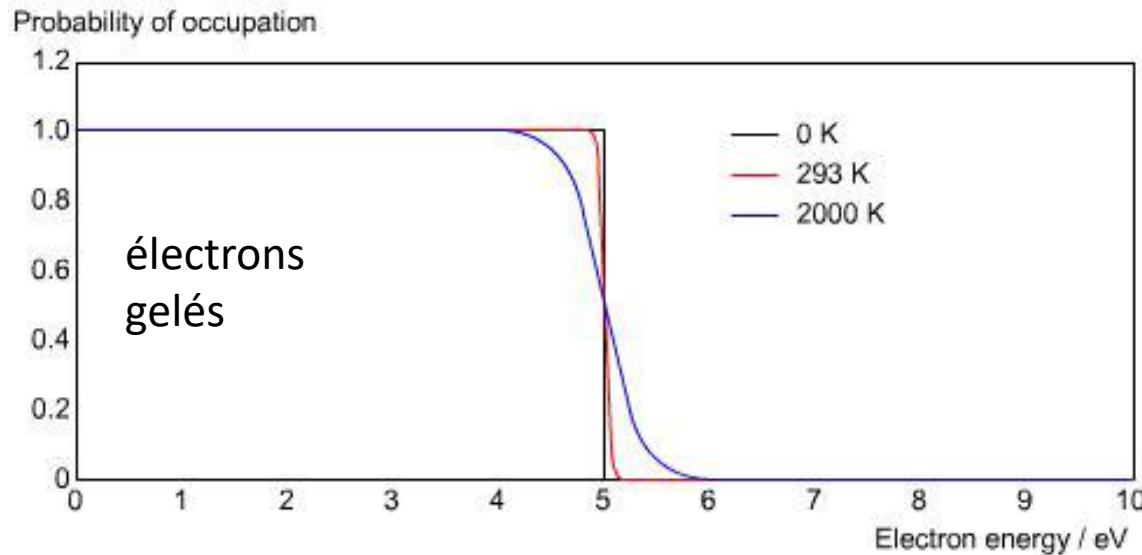
RR: réseau cubique centré

Métaux ne peuvent pas être considérés comme atomes isolés, les électrons sont délocalisés dans la bande de conduction

Approx électrons libres:  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$

Densité d'états:  $\rho(\varepsilon) = A\sqrt{\varepsilon}$

Energie de Fermi, énergie du dernier état occupé:  $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}$

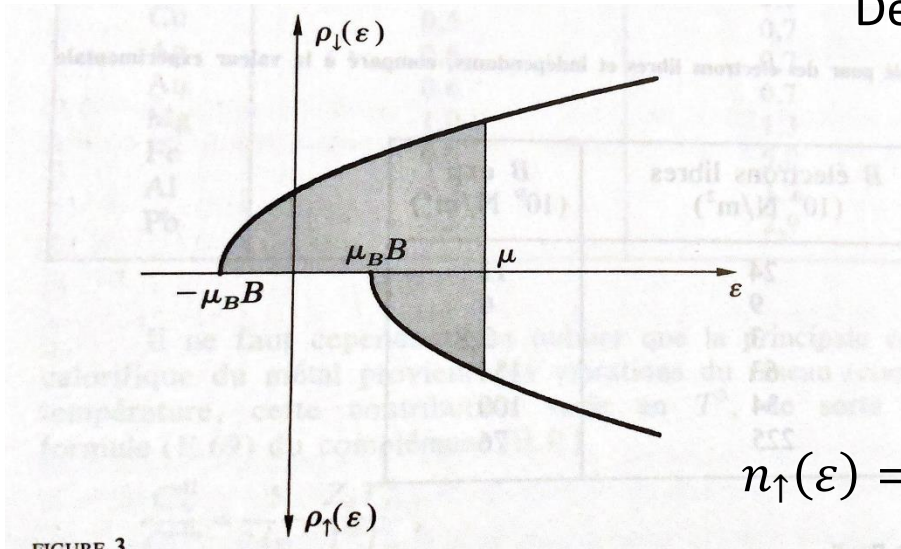


Fermi-Dirac distribution for several temperatures

Température de Fermi  $\varepsilon_F = k_B T_F$

$$T_F \approx 10^4 K \gg 300K$$

Gaz d'électrons dégénéré: les propriétés d'un métal sont reliées aux électrons au voisinage de la surface de Fermi.



Densité d'états en présence d'un champ magnétique:

$$\rho_{\uparrow}(\epsilon) = \frac{A}{2} \sqrt{\epsilon - \mu_B B}$$

$$\rho_{\downarrow}(\epsilon) = \frac{A}{2} \sqrt{\epsilon + \mu_B B}$$

$$T \ll T_F \rightarrow T \approx 0$$

$$n_{\uparrow}(\epsilon) = \frac{A}{2} \int_{\mu_B B}^{\epsilon_F} \sqrt{\epsilon - \mu_B B} d\epsilon \quad n_{\uparrow}(\epsilon) = \frac{A}{2} \int_0^{\epsilon_F - \mu_B B} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

$$n_{\downarrow}(\epsilon) = \frac{A}{2} \int_0^{\epsilon_F + \mu_B B} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

$$M = -\mu_B (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \approx \mu_B \mu_B B A \sqrt{\epsilon_F} = \mu_B^2 \rho(\epsilon_F) B$$

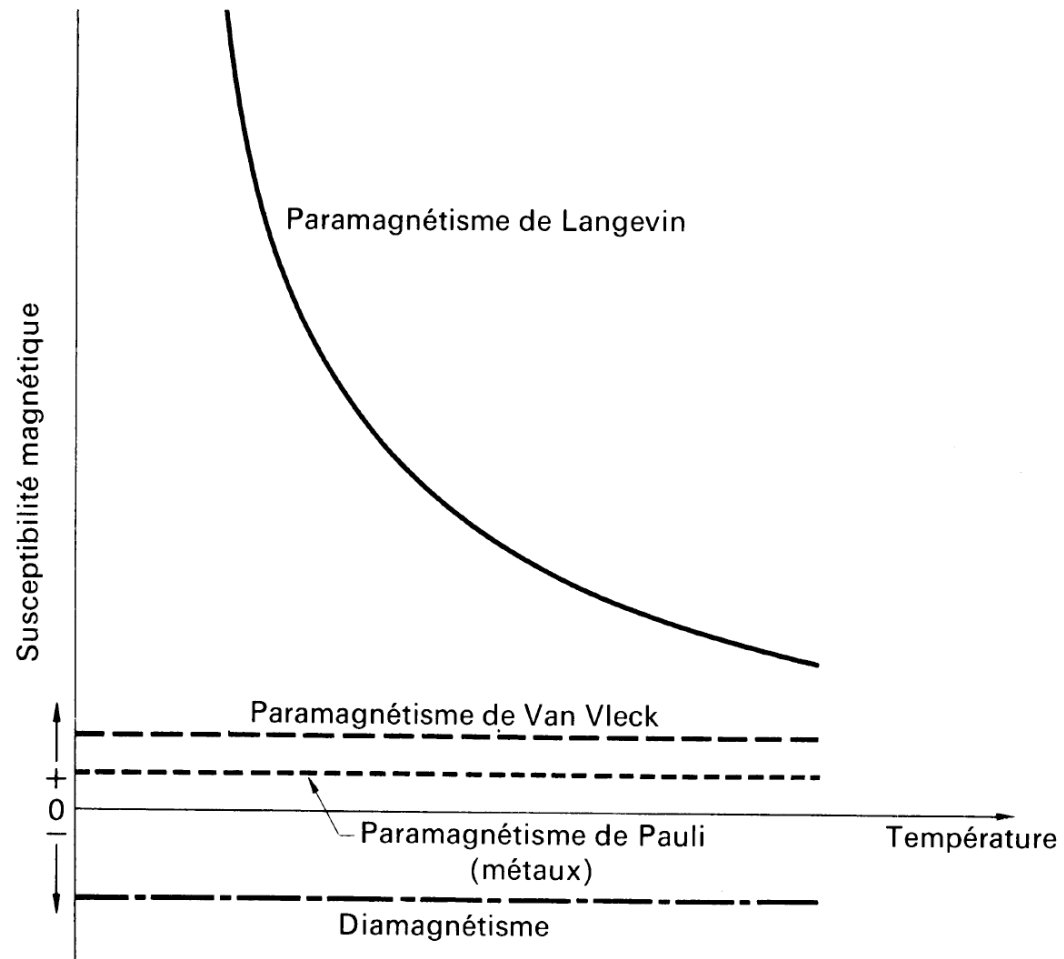
$$\chi = \mu_0 \mu_B^2 \rho(\epsilon_F) \rightarrow \frac{3}{2} \frac{n \mu_0 \mu_B^2}{k_B T_F} \text{ dans l'approximation des électrons libres}$$

Susceptibilité magnétique des métaux est indépendante de T:  $\chi_m \propto \chi_{class} \times \frac{T}{T_F}$



Dépend de  $\rho(\epsilon_F)$ , valeur plus élevée pour les métaux de transition (contribution de la couche d)

## Susceptibilités magnétiques caractéristiques de substances diamagnétiques et paramagnétiques



$$H = -g\mu_B \vec{B} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{S}_i - J \sum_{(i,j)_v} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (J > 0: \text{ferro}, J < 0: \text{antiferro})$$

Couplage au champ extérieur (paramagnétisme) + interaction entre spins qui va donner naissance au ferromagnétisme

Attention, l'origine de couplage ne vient pas de l'interaction entre moments magnétiques:  $E_{mag} \sim \frac{\mu_0}{4\pi} \times \frac{\mu_B^2}{r^3}$ , avec  $r$  distance entre atomes,  $E_{mag} \sim 10^{-24} J$

Echelle d'énergie beaucoup trop faible,  $T_C = E_{mag}/k_B < 1K$ , n'explique pas les températures critiques observées,  $T_C = 1000K$  pour le Fer par exemple.



L'origine du ferromagnétisme provient de la force électrostatique combinée à la statistique de Fermi.

$$E_{elec} \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sim qq 10^{-19} J \rightarrow T_C \sim 10000K$$

Modèle simple, 2 électrons occupants deux états distincts décrits par les fonctions d'onde  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ .

On considère les 4 états de spin: l'état singulet de spin  $S = 0$  et les trois états triplet de spin  $S = 1$

$$|S\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \text{ antisymétrique dans l'échange des particules}$$

$$|T\rangle: \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}, |\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, \text{ symétrique dans l'échange des particules}$$

Les électrons sont des fermions, la fonction d'onde totale (orbitale et spin) doit être antisymétrique. Il y a donc 4 états dégénérés:

$$\frac{|\varphi_1\varphi_2\rangle + |\varphi_2\varphi_1\rangle}{\sqrt{2}} |S\rangle \text{ partie orbitale symétrique, spin antisymétrique, 1 état}$$

$$\frac{|\varphi_1\varphi_2\rangle - |\varphi_2\varphi_1\rangle}{\sqrt{2}} |T\rangle \text{ partie orbitale antisymétrique, spin symétrique, 3 états}$$

Cette dégénérescence va être levée par l'interaction électrostatique entre les

$$\text{électrons: } H_{int} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Approche perturbative de l'interaction: les niveaux d'énergie d'un état  $|\psi\rangle$  sont déplacés par  $\langle\psi|H_{int}|\psi\rangle$ . On peut ignorer la partie de spin car  $H_{int}$  n'agit pas sur le spin

Singulet

$$\frac{\langle\varphi_1\varphi_2| + \langle\varphi_2\varphi_1|}{\sqrt{2}} H_{int} \frac{|\varphi_1\varphi_2\rangle + |\varphi_2\varphi_1\rangle}{\sqrt{2}} = \underbrace{\langle\varphi_1\varphi_2|H_{int}|\varphi_1\varphi_2\rangle}_{\text{Terme direct}} + \underbrace{\langle\varphi_1\varphi_2|H_{int}|\varphi_2\varphi_1\rangle}_{\text{Terme d'échange}}$$

Triplet: résultat différent

$$\frac{\langle\varphi_1\varphi_2| - \langle\varphi_2\varphi_1|}{\sqrt{2}} H_{int} \frac{|\varphi_1\varphi_2\rangle - |\varphi_2\varphi_1\rangle}{\sqrt{2}} = \langle\varphi_1\varphi_2|H_{int}|\varphi_1\varphi_2\rangle - \langle\varphi_1\varphi_2|H_{int}|\varphi_2\varphi_1\rangle$$

On note  $J = 2\langle\varphi_1\varphi_2|H_{int}|\varphi_2\varphi_1\rangle$ , le terme d'interaction d'échange

Différence d'énergie  $E_S - E_T = J$



Différence d'énergie  $E_S - E_T = J \rightarrow$  On peut réécrire  $H_{int}$  comme  $H_{int} = E_S \mathbb{1} + \frac{E_T - E_S}{2} \vec{S}^2$   
car  $\vec{S}^2 = 0$  pour  $S = 0$  et  $\vec{S}^2 = 2$  pour  $S = 1$

$$\text{avec } \vec{S}^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$H_{int} = \left( \frac{1}{4} E_S + \frac{3}{4} E_T \right) \mathbb{1} + (E_T - E_S) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$



$$H_{int} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

Constante, peut être soustraite

$$J/2 \text{ intégrale d'échange: } \frac{J}{2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \varphi_1^*(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1)$$

Signe arbitraire (ferromagnétisme ou antiferromagnétisme possibles)

Non-nul uniquement pour  $\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_1) \neq 0$ , recouvrement entre les deux orbitales



$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad H_i = -\vec{S}_i \cdot \left[ g\mu_B \vec{B} + J \sum_{j \in \text{voisins}} \vec{S}_j \right]$$

Champ moléculaire  
↓

On voit apparaître l'interaction d'un spin avec un champ effectif  $\vec{B}_{eff,i} = \vec{B} + \frac{J}{g\mu_B} \sum_{j \in \nu} \vec{S}_j$

Approximation de champ moyen: on néglige les fluctuations du champ moléculaire et on l'assimile à sa valeur moyenne:  $\frac{J}{g\mu_B} \sum_{j \in \nu} \vec{S}_j \approx \frac{pJ}{g\mu_B} \langle \vec{S}_j \rangle = \frac{pJ}{g\mu_B} \frac{\vec{M}}{ng\mu_B}$   $p$ , nombre de voisins

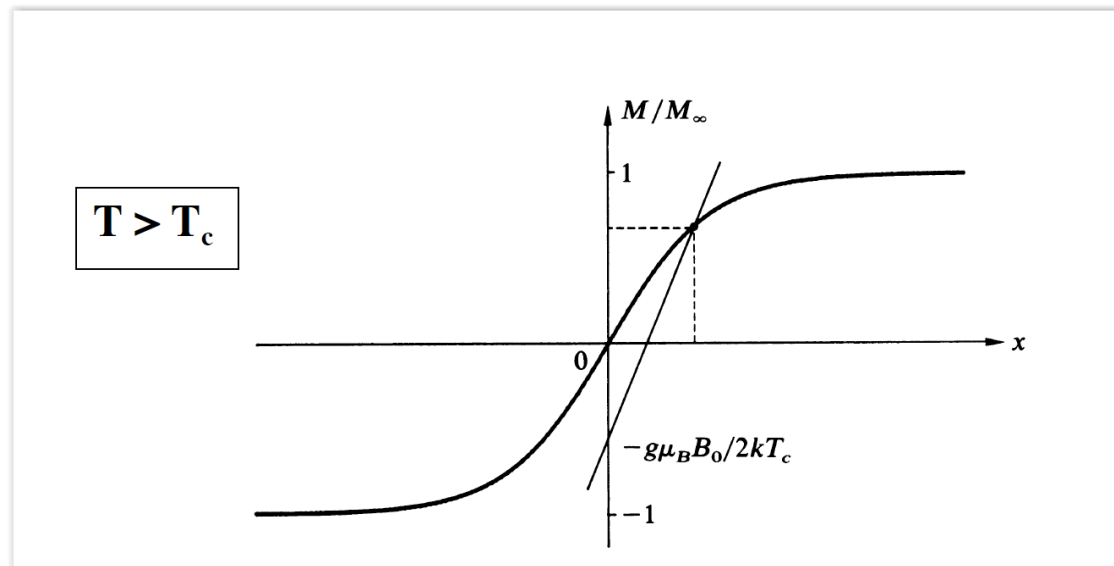
$$\vec{B}_{eff} = \vec{B} + \frac{pJ}{n(g\mu_B)^2} \vec{M} = \vec{B} + \lambda \vec{M}$$

On a déjà vu (dans le cadre du paramagnétisme), le lien entre  $\vec{M}$  et  $\vec{B}_{eff}$

Relation d'autocohérence:  $M = \frac{ng\mu_B}{2} \tanh\left(\frac{g\mu_B B_{eff}}{2k_B T}\right) \rightarrow M = \frac{ng\mu_B}{2} \tanh\left(\frac{g\mu_B (B + \lambda M)}{2k_B T}\right)$

On pose:  $M_\infty = \frac{ng\mu_B}{2}$ ,  $T_c = \frac{pJ}{4k_B}$   $\frac{M}{M_\infty} = \tanh(x)$  et  $\frac{M}{M_\infty} = \frac{T}{T_c} x - \frac{g\mu_B}{2k_B T_c} B$

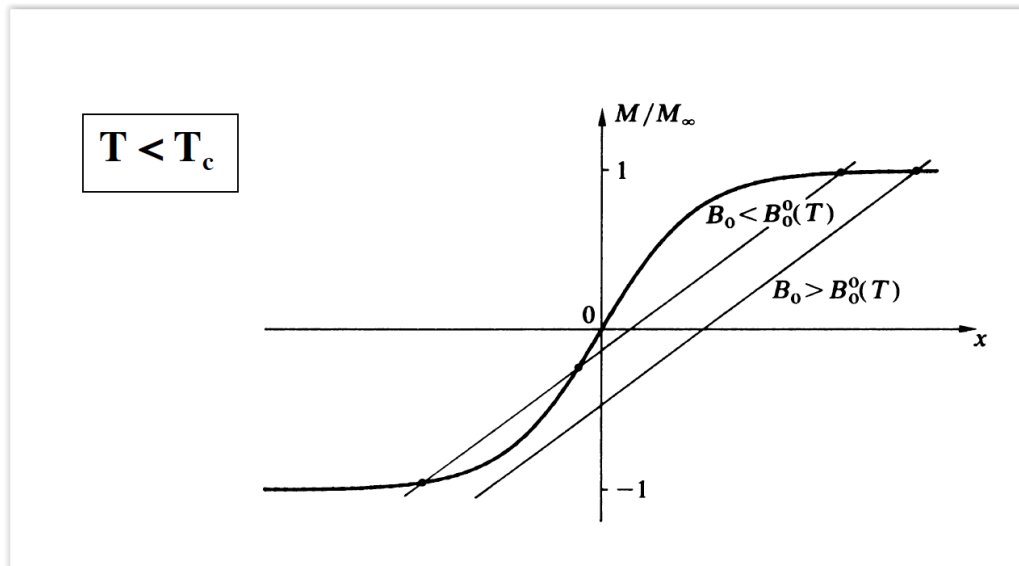
On pose:  $M_\infty = \frac{ng\mu_B}{2}$ ,  $T_c = \frac{pJ}{4k_B}$        $\frac{M}{M_\infty} = \tanh(x)$  et  $\frac{M}{M_\infty} = \frac{T}{T_c} x - \frac{g\mu_B}{2k_B T_c} B$



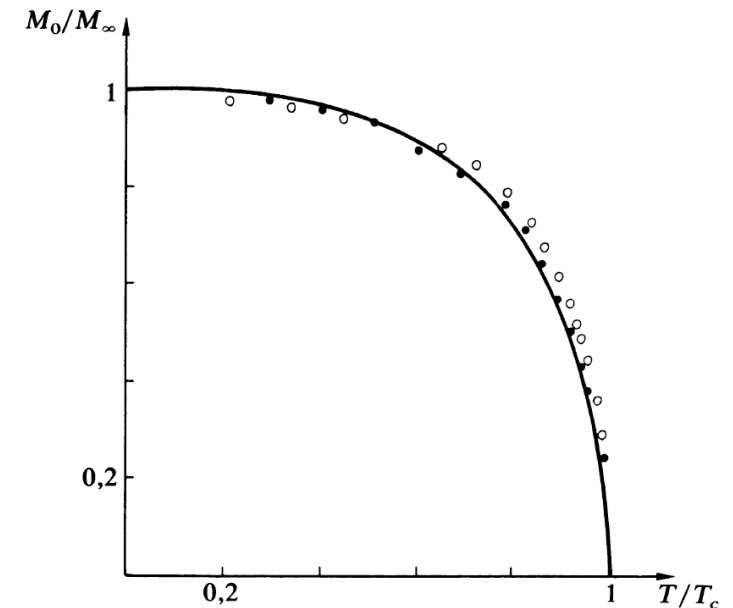
Pour  $B \rightarrow 0, M \rightarrow 0$ ,  $\frac{M}{M_\infty} = \tanh(x) \approx x \rightarrow \frac{M}{M_\infty} = \frac{T}{T_c} \frac{M}{M_\infty} - \frac{g\mu_B}{2k_B T_c} B$

$\frac{M}{M_\infty} = \frac{g\mu_B B}{2k_B(T-T_c)} \rightarrow \chi = \frac{C}{T-T_c}$  loi de Curie-Weiss

On pose:  $M_\infty = \frac{ng\mu_B}{2}$ ,  $T_c = \frac{pJ}{4k_B}$        $\frac{M}{M_\infty} = \tanh(x)$  et  $\frac{M}{M_\infty} = \frac{T}{T_c} x - \frac{g\mu_B}{2k_B T_c} B$



Diu



Ronds vides: fer  
Ronds pleins: cobalt et nickel

$$T \ll T_c, \frac{M}{M_\infty} = 1 - 2e^{-2\frac{T_c}{T}}$$

$$T \approx T_c^-, \frac{M}{M_\infty} = \sqrt{3 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)}$$

$$H_{cm} = -g\mu_B \vec{B}_{eff} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{S}_i + K$$

La constante  $K$  est nécessaire afin d'avoir  $\langle H_{cm} \rangle = \langle H \rangle$  :

$$\langle H_{cm} \rangle = -g\mu_B \vec{B}_{eff} \cdot \sum_{i=1}^N \langle \vec{S}_i \rangle + K = -V \vec{B} \cdot \vec{M} - V \frac{pJ}{n(g\mu_B)^2} M^2 + K$$

$$\langle H \rangle = -g\mu_B \vec{B} \cdot \sum_{i=1}^N \langle \vec{S}_i \rangle - J \sum_{(i,j) \in v} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$$

en cohérence avec le champ moyen, on néglige les corrélations entre spins:  $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = \langle \vec{S}_i \rangle \cdot \langle \vec{S}_j \rangle$

$$\langle H \rangle = -V \vec{B} \cdot \vec{M} - \frac{1}{2} V \frac{pJ}{n(g\mu_B)^2} M^2$$

$$K = J \frac{Np}{2} \left( \frac{VM}{Ng\mu_B} \right)^2$$

Pour ne pas compter deux fois l'interaction entre paires

K dépend de M, il faut donc le prendre en compte pour minimiser l'énergie libre

$$Z_{cm} = z_{cm}^N \quad z_{cm} = \sum_{S_i = \pm 1/2} e^{\frac{-H_{cm, S_i}}{k_B T}} = 2 e^{\frac{-K}{k_B T}} \cosh\left(\frac{g\mu_B}{2k_B T} (B + \lambda M)\right)$$

$$F_{cm} = \frac{NJp}{2} \left(\frac{VM}{Ng\mu_B}\right)^2 - Nk_B T \ln \left[ 2 \cosh\left(\frac{g\mu_B}{2k_B T} (B + \lambda M)\right) \right]$$

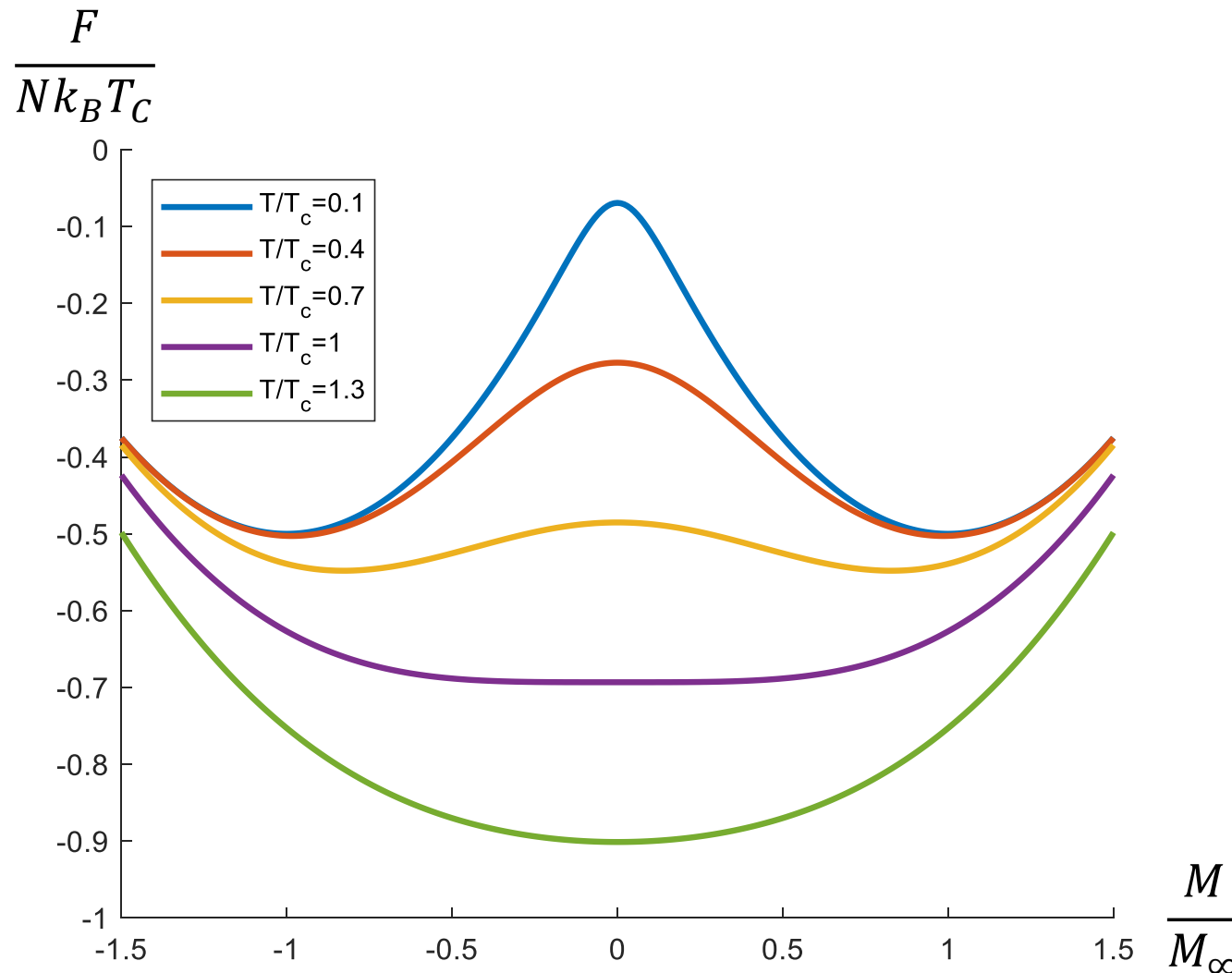
On pose:  $M_\infty = \frac{ng\mu_B}{2}$ ,  $T_c = \frac{pJ}{4k_B}$

$$F_{cm} = Nk_B \left[ \frac{T_c}{2} \left(\frac{M}{M_\infty}\right)^2 - T \ln \left[ 2 \cosh\left(\frac{T_c}{T} \frac{M}{M_\infty} + \frac{g\mu_B}{2k_B T} B\right) \right] \right]$$



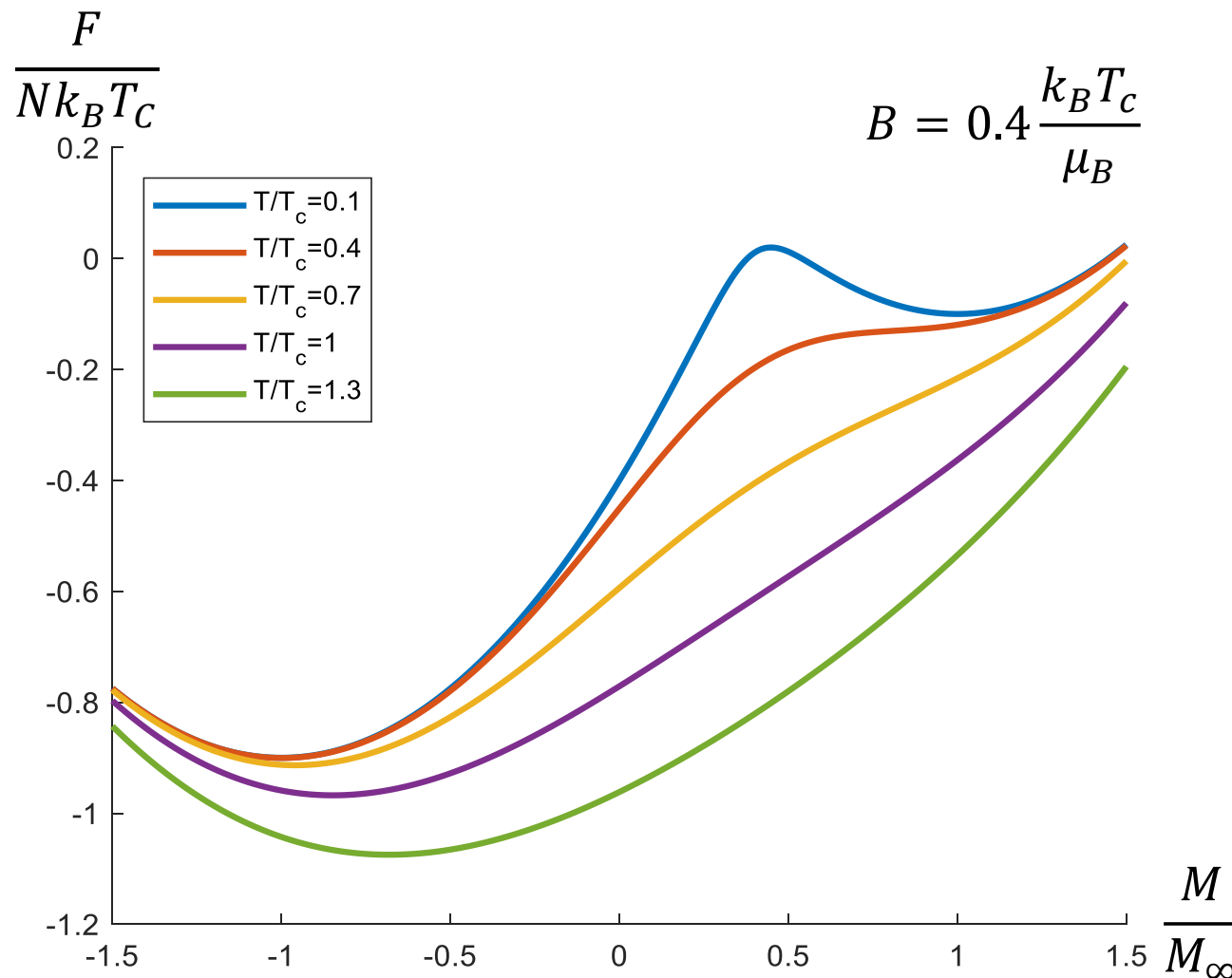
# Energie libre en approximation de champ moyen, champ extérieur nul

$$B = 0 \quad \frac{F_{cm}}{Nk_B T_c} = \frac{1}{2} \left( \frac{M}{M_\infty} \right)^2 - \frac{T}{T_c} \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{T_c}{T} \frac{M}{M_\infty} \right) \right]$$



# Energie libre en approximation de champ moyen, champ extérieur nul

$$B \neq 0 \quad \frac{F_{cm}}{Nk_B T_c} = \frac{1}{2} \left( \frac{M}{M_\infty} \right)^2 - \frac{T}{T_c} \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{T_c}{T} \frac{M}{M_\infty} + \frac{T_c}{T} \frac{\mu_B B}{k_B T_c} \right) \right]$$



Elements de Physique des solides:  
Cours 3: capacité thermique des  
solides, phonons

Gwendal Fève

Physique statistique dans l'ensemble canonique: on repère les états par l'indice  $l$ , leur énergie est  $\varepsilon_l$ .

La fonction de partition s'écrit:  $Z = \sum_l e^{-\beta\varepsilon_l}$

L'énergie moyenne:  $\langle E \rangle = \frac{\sum_l \varepsilon_l e^{-\beta\varepsilon_l}}{Z} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$  La capacité thermique:  $C_v = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V}$

Physique statistique classique pour 1 particule. Les états sont repérés par la position et l'impulsion:  $l = (\vec{r}, \vec{p})$

$$Z_1 = \int \frac{d^3\vec{r} d^3\vec{p}}{h^3} e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})} \quad \text{Sans interactions, } Z = (Z_1)^N$$

Particule libre:  $H = \frac{\vec{p}^2}{2m}$        $Z_1 = \frac{V}{h^3} \sqrt{2\pi m/\beta}^3$        $\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$        $C_v = \frac{3}{2} N k_B$

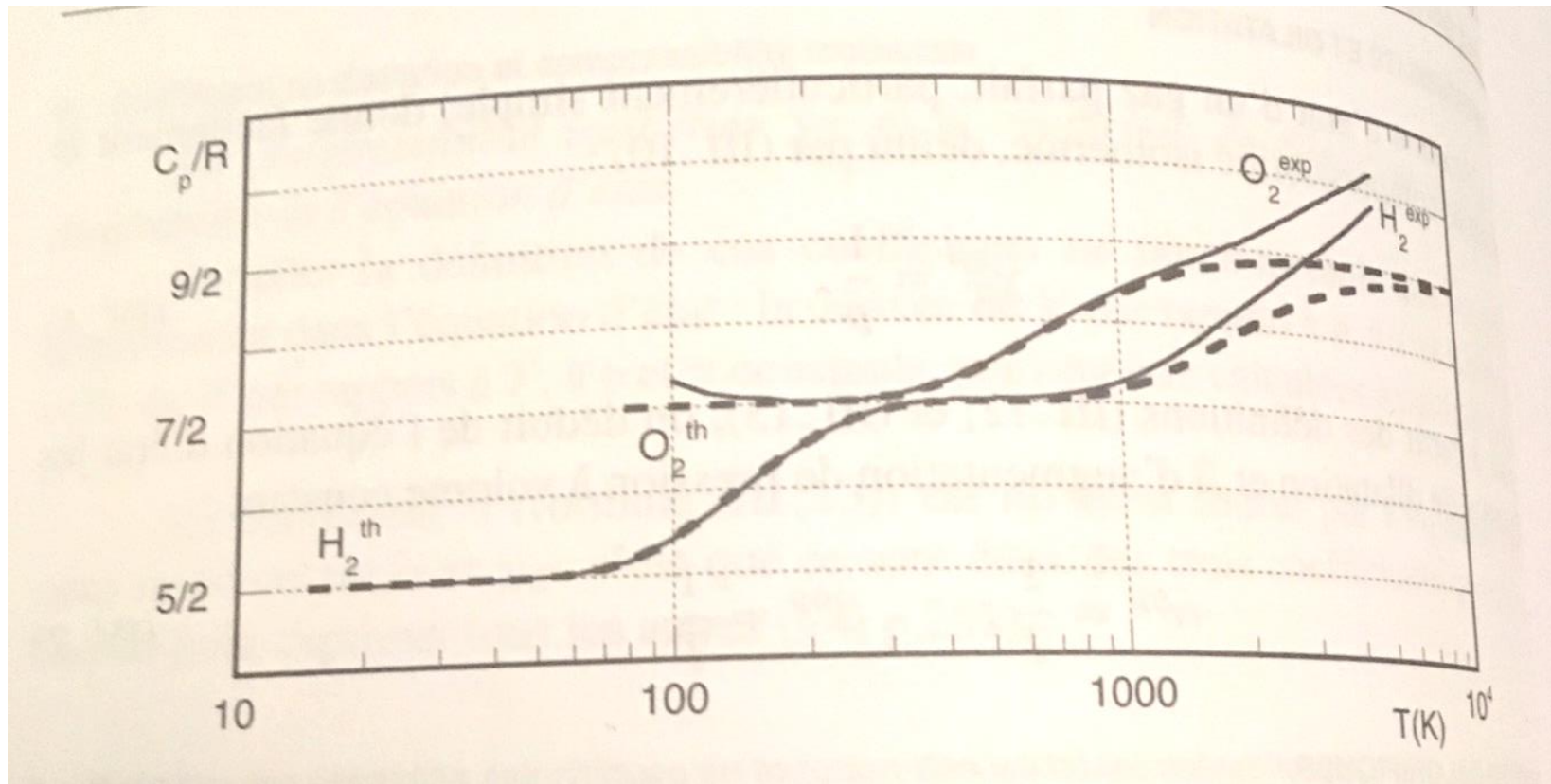
Oscillateur harmonique 1D:  $H = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + \frac{p^2}{2m}$        $Z_1 = \frac{1}{h^3} \sqrt{2\pi/(\beta m \omega^2)} \sqrt{2\pi m/\beta}$

$$\langle E \rangle = N k_B T \quad C_v = N k_B$$

# Capacité thermique des gaz diatomiques

2 ddl de rotation,  $T_r \approx \frac{\hbar^2}{2I} \approx 80K (H_2), 2K (O_2) \searrow$  quand  $m \nearrow$ :  $\frac{C_p}{R} = \frac{5}{2} + 1$  pour  $T \gg T_R$

1 ddl de vibration,  $T_v \approx qq 1000K \searrow$  quand  $m \nearrow$ :  $\frac{C_p}{R} = \frac{7}{2} + 1$  pour  $T \gg T_V$

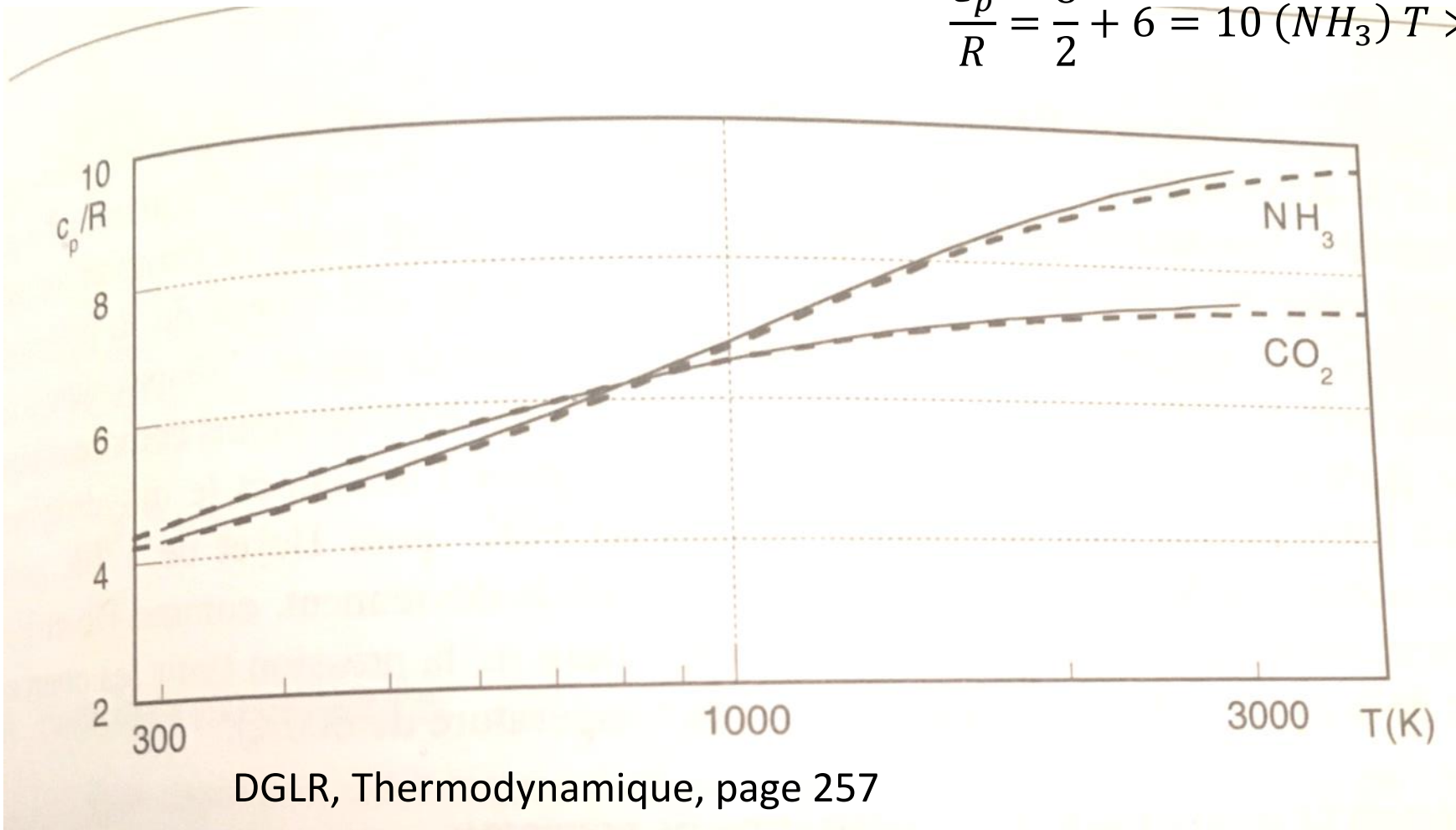


# Capacité thermique des gaz polyatomiques

2 ddl de rotation, pour molécule linéaire ( $\text{CO}_2$ ) 3 sinon ( $\text{NH}_3$ )  $\frac{C_p}{R} = \frac{7}{2}$  ou  $\frac{8}{2}$  pour  $T \gg T_R$

ddl de vibration:  $3n-5$  (linéaire) ou  $3n-6$  sinon:  $\frac{C_p}{R} = \frac{7}{2} + 4 = 7,5$  ( $\text{CO}_2$ )  $T \gg T_V$

$\frac{C_p}{R} = \frac{8}{2} + 6 = 10$  ( $\text{NH}_3$ )  $T \gg T_V$



Développement du viriel pour un gaz réel

$$p = \frac{nRT}{V} \left[ 1 + \frac{n}{V} B_2(T) + \dots \right]$$

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left( -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \Big|_V$$

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T \approx \frac{nR}{V} \frac{n}{V} \frac{d}{dT} \left[ T^2 \frac{dB_2}{dT} \right]$$

$$C_v(V) \approx C_v(V \rightarrow \infty) - \underbrace{nR \frac{n}{V} \frac{d}{dT}}_{\frac{nP}{T}} \underbrace{\left[ T^2 \frac{dB_2}{dT} \right]}_{< 0}$$

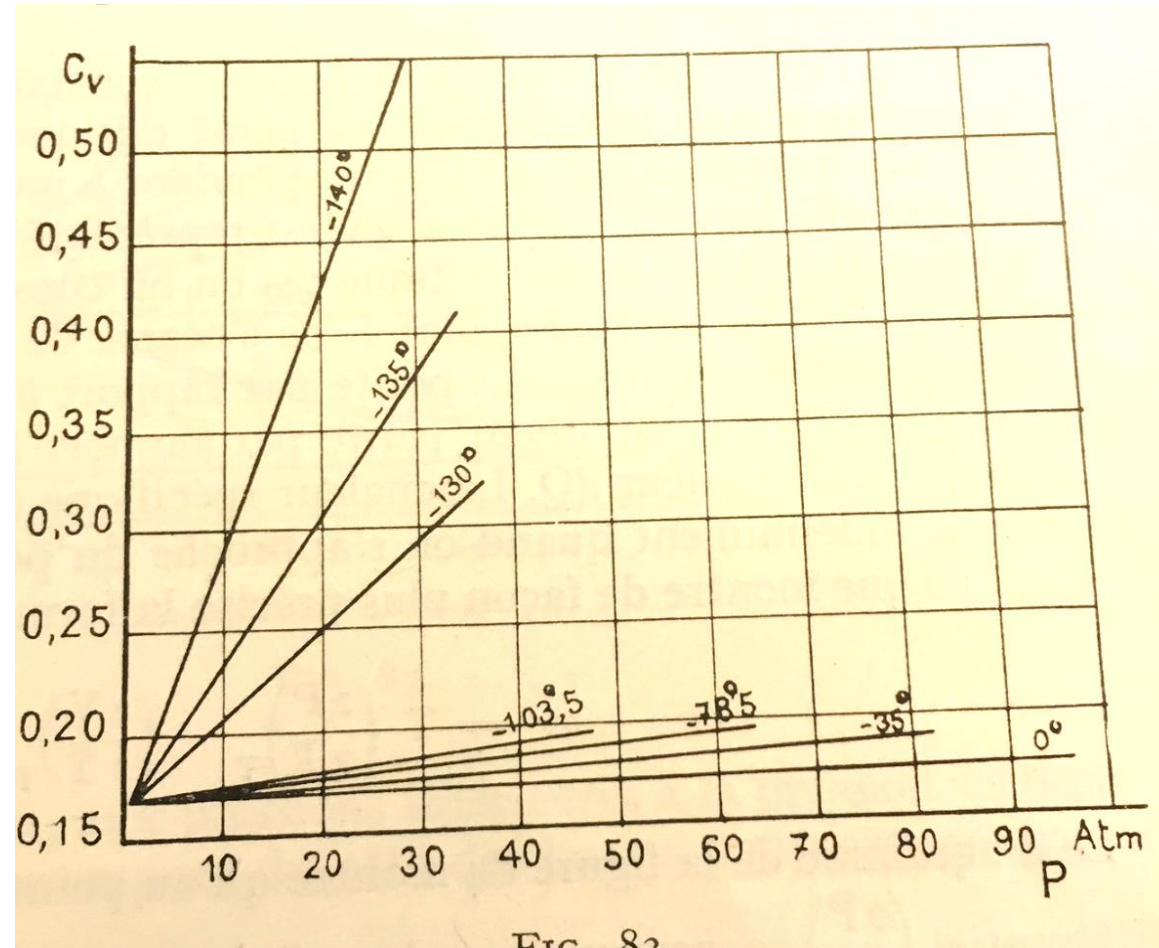
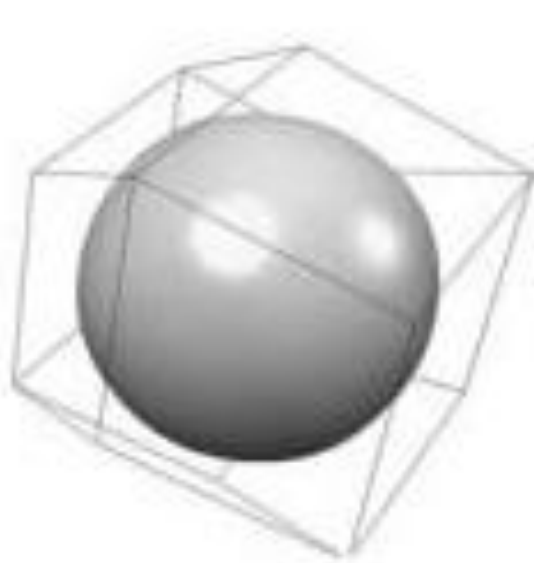


FIG. 82

Bruhat, Thermodynamique





Potassium



Lithium



Copper

Alcalins: très proches des électrons libres

RR: réseau cubique faces centrées

Métaux nobles: proches des électrons libres sauf au voisinage des plans de Bragg

$$(\vec{k} \cdot \frac{\vec{K}}{K} = \frac{K}{2})$$

RR: réseau cubique centré

Approx électrons libres:  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$

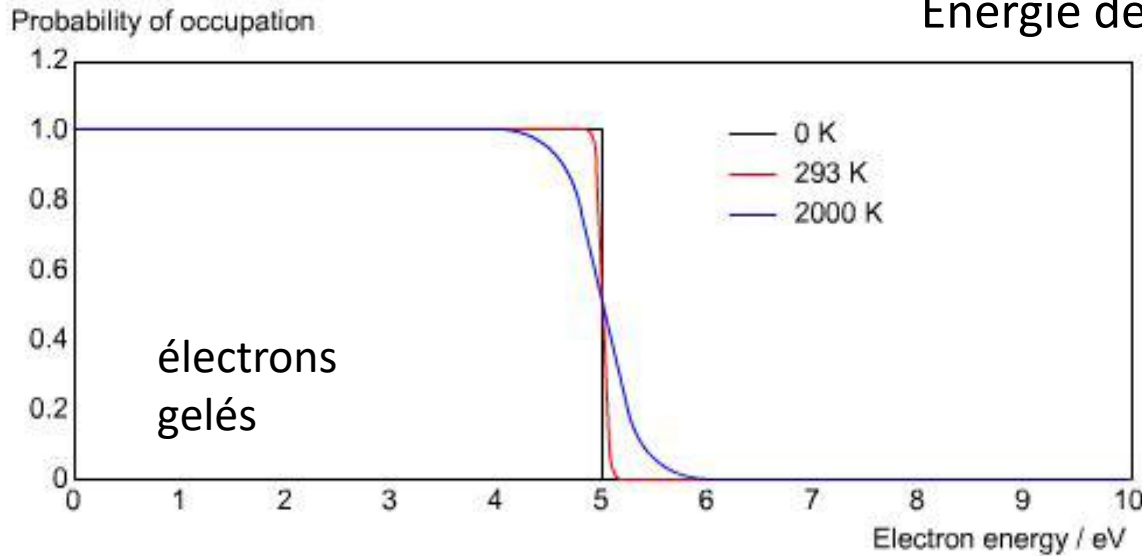
Densité d'états:  $\rho(\varepsilon) = A\sqrt{\varepsilon}$

Energie de Fermi:  $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}$      $\varepsilon_F = k_B T_F$

$T_F > 10^4 K \gg 300K$

Gaz d'électrons dégénéré: les propriétés d'un métal sont reliées aux électrons au voisinage de la surface de Fermi.

Pour  $T \ll T_F$ : développement de Sommerfeld:



Fermi-Dirac distribution for several temperatures

$$g(T, \mu) = \int d\varepsilon f(\varepsilon, T, \mu) h(\varepsilon) \approx g(0, \mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{dh}{d\varepsilon}(\mu) + O(T^4)$$

$$n(T, \mu) = \int d\varepsilon f(\varepsilon, T, \mu) \rho(\varepsilon) \approx \frac{2}{3} A \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{1}{2\sqrt{\mu}} + O(T^4) \text{ mais on a aussi: } n = \frac{2}{3} A \varepsilon_F^{3/2}$$

$$\mu = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + O\left( \frac{T}{T_F} \right)^4 \right]$$

# Capacité thermique des métaux, contribution électronique

Energie du gaz de Fermions libres pour  $T \ll T_F$ :

$$U = V \int d\varepsilon f(\varepsilon, T, \mu) \varepsilon \rho(\varepsilon) \approx \frac{2}{5} AV \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3}{2} AV \mu^{1/2} + O(T^4)$$

$$U = U_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + O\left( \frac{T}{T_F} \right)^4 \right]$$

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

Gaz parfait de fermions dégénérés: seule une fraction  $T/T_F$  des électrons ne sont pas gelés:

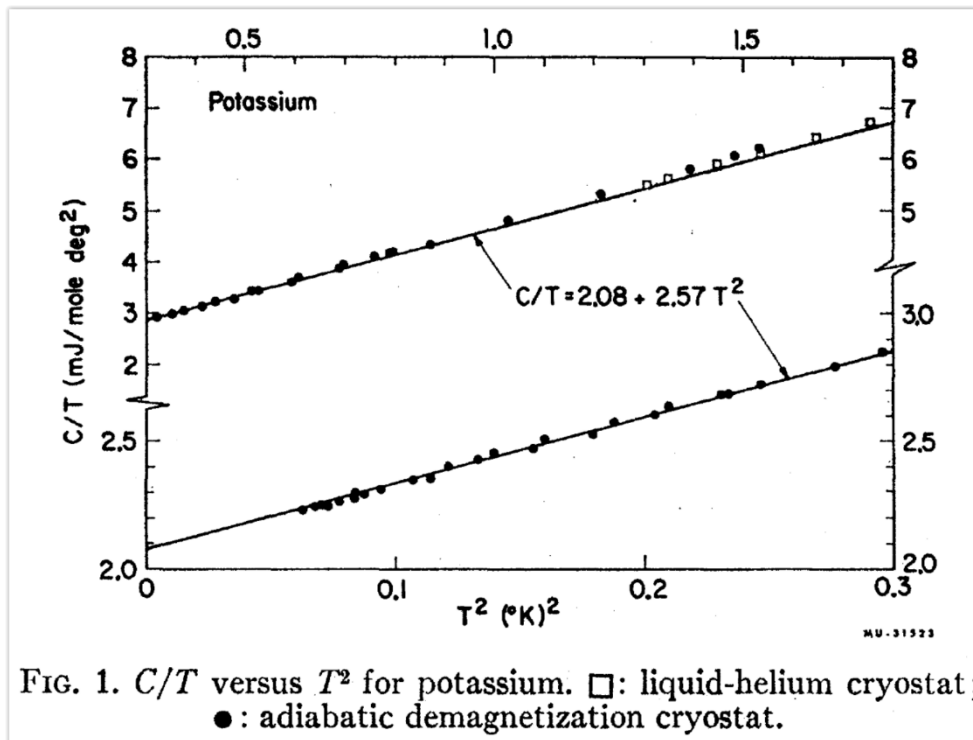


FIG. 1.  $C/T$  versus  $T^2$  for potassium.  $\square$ : liquid-helium cryostat;  $\bullet$ : adiabatic demagnetization cryostat.

W.H. Lin and N.E. Phillips,  
Phys. Rev. 133, A 1370 (1964)

$$C = \gamma T + AT^3$$

electrons  $\nearrow$   $\nwarrow$  Réseau basse  
Température (phonons)

- N atomes dans le cristal = N oscillateurs harmoniques 3D

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \vec{r}_i^2 \right) \quad \varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = (n_1 + n_2 + n_3 + 3/2) \hbar \omega_0$$

- Fonction de partition 1 atome: 
$$z = \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{-\beta \varepsilon_{n_1, n_2, n_3}} = \left( \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega_0} \right)^3 = \left( \frac{e^{-\beta\hbar\omega_0/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} \right)^3$$

- Fonction de partition N atomes: 
$$Z = \left( \frac{e^{-\beta\hbar\omega_0/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} \right)^{3N}$$

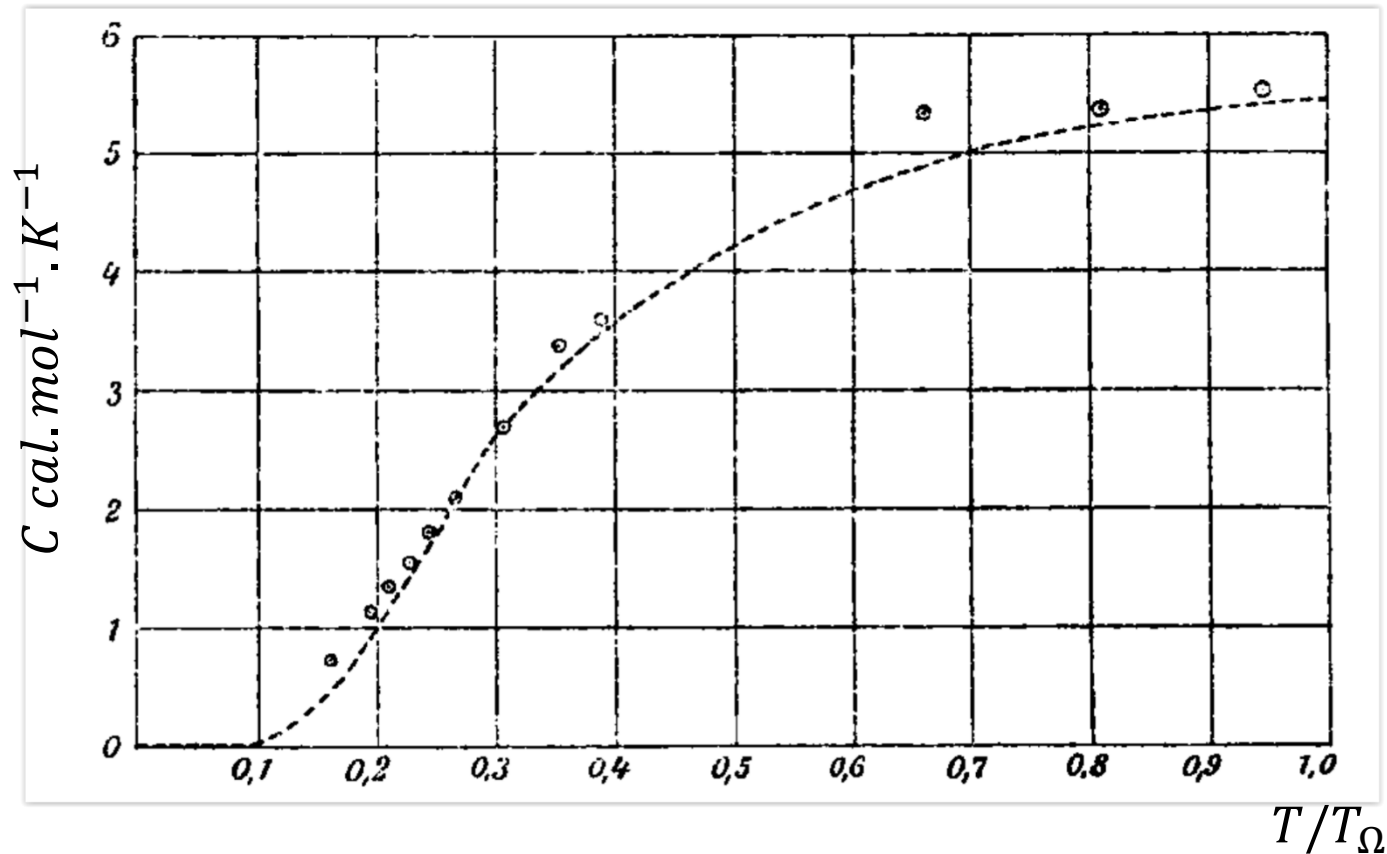
Distribution de Bose-Einstein

- Energie: 
$$U = \frac{-\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = 3N \frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{3N\hbar\omega_0}{e^{\beta\hbar\omega_0} - 1} = (\langle n \rangle + 1/2) \hbar\omega_0 3N$$

- Capacité thermique: 
$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk_B \left( \frac{\beta\hbar\omega_0}{2 \sinh(\beta\hbar\omega_0/2)} \right)^2$$

$C \approx 3Nk_B$  pour  $\beta\hbar\omega_0 \ll 1$   
Limite classique (Dulong et Petit)

$C \approx e^{-\beta\hbar\omega_0}$  pour  $\beta\hbar\omega_0 \gg 1$   
Gap



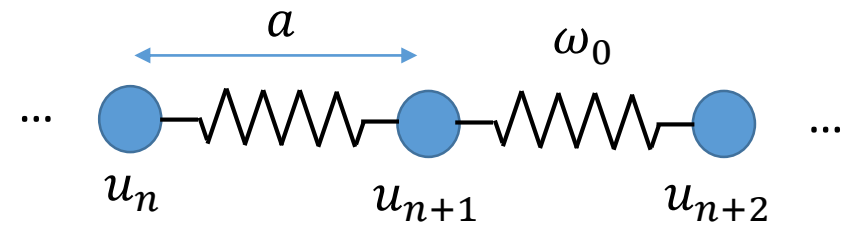
A.Einstein, Annalen der Physik, 22 180 (1906)

Points expérimentaux=capacité thermique du diamant

Problème à basse temperature, on n'observe pas de décroissance exponentielle de la capacité thermique

Chaine d'oscillateurs couplés, pour simplifier,  
on traite le cas 1D

$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_n^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2$$



On passe en espace de Fourier:

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \tilde{u}_q e^{iqna} \quad p_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \tilde{p}_q e^{iqna}$$

$$\sum_n p_n^2 = \frac{1}{N} \sum_{n,q,q'} \tilde{p}_q \tilde{p}_{q'} e^{iqna} e^{iq'n a} = \sum_{q,q'} \tilde{p}_q \tilde{p}_{q'} \delta_{q,-q'} = \sum_q |\tilde{p}_q|^2$$

$$\sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 = \sum_q |\tilde{u}_q|^2 |e^{iqa} - 1|^2 = 4 \sum_q |\tilde{u}_q|^2 \sin^2(qa/2)$$

$$H = \sum_q \frac{|\tilde{p}_q|^2}{2m} + 2m\omega_0^2 \sum_q |\tilde{u}_q|^2 \sin^2(qa/2)$$

$q$  est limité à la première zone de Brillouin,  $q \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$  en effet, soit  $q' = q + \frac{2\pi}{a}$ :

$$\tilde{u}_{q'} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{-iq'ma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{-iqna} e^{-i2\pi n} = \tilde{u}_q$$

Conditions aux limites périodiques:  $u_{n+N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \tilde{u}_q e^{iq(n+N)a} = u_n \rightarrow e^{iqNa} = 1 \rightarrow q = \frac{2\pi m}{a N}$

$m \in \left[-\frac{N}{2}, \frac{N}{2}\right]$  (PZB), N modes normaux indicés par q

$$\varepsilon_{q,n} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_q \quad \omega_q = 2\omega_0 |\sin(qa/2)|$$

$$C = k_B \sum_q \left( \frac{\beta \hbar \omega_q}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_q}{2}\right)} \right)^2 = k_B \int d\omega g(\omega) \left( \frac{\beta \hbar \omega}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)} \right)^2$$

$$g(\omega) = \frac{dN}{d\omega}: \text{dos}$$



Basse énergie: seuls les modes de basse énergie sont peuplés  $\omega \approx v_s |\vec{q}|$

On revient au cas 3D:  
nombre d'états dans une  
sphère de rayon  $q_0$

$$N_m = 3 * \frac{\frac{4}{3} \pi q_0^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = 3 * \frac{\frac{4}{3} \pi \omega_0^3}{\left(v_s \frac{2\pi}{L}\right)^3} \rightarrow g(\omega) = \frac{3 V \omega^2}{2 v_s^3 \pi^2}$$

Directions de polarisation

On sait que le nombre total de modes est de  $3N$ , cela impose une fréquence maximum pour les modes de phonons  $\omega_D$  appelée la fréquence de Debye:

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3 V \omega^2}{2 v_s^3 \pi^2} = \frac{1 V \omega_D^3}{2 v_s^3 \pi^2} \rightarrow \omega_D = v_s \left(\frac{6N\pi^2}{V}\right)^{1/3}$$

qui fixe une échelle de température:  $\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$

Ordres de grandeur: Na:150K, Cu:315K, Ag:215K.... qq 100K

Liée à la dureté du matériau (vitesse du son), Pb (mou) 96K, Diamant (dur) 2200K

$T \gg \theta_D$ , régime classique, tous les modes sont peuplés par des phonons

$T \ll \theta_D$ , régime quantique, beaucoup de modes sont gelés, seuls les modes de très basse température sont peuplés

$$C = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3 V \omega^2}{2 v_s^3 \pi^2} \left( \frac{\beta \hbar \omega}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)} \right)^2$$

$$T \gg \theta_D: \beta \hbar \omega \ll 1$$

$$C \approx \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3 V \omega^2}{2 v_s^3 \pi^2} = 3 N k_B \text{ on retrouve Dulong et Petit}$$

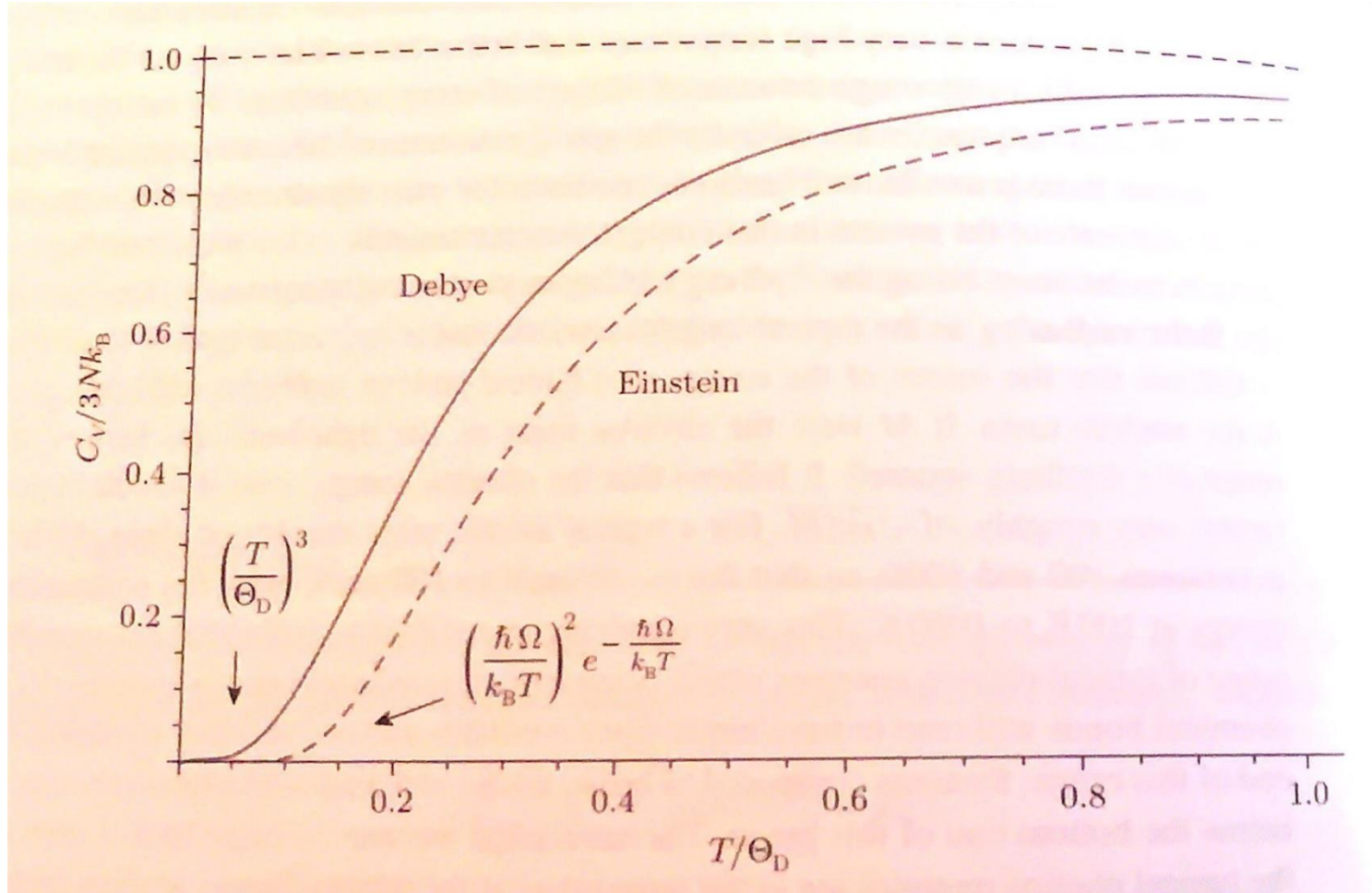
$$T \ll \theta_D: \beta \hbar \omega \gg 1$$

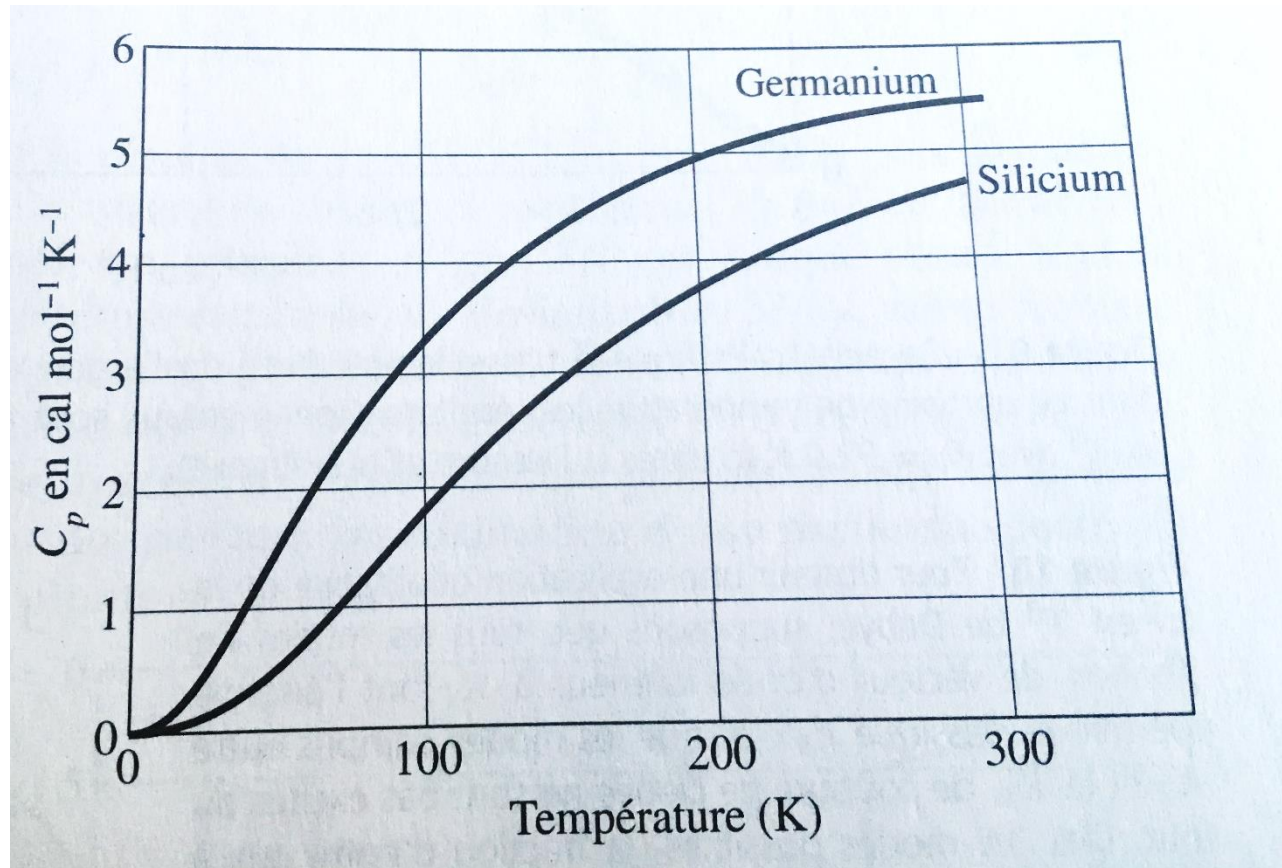
$$C = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3 V \beta^2 \hbar^2 \omega^4}{2 v_s^3 \pi^2} \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

$$x = \beta \hbar \omega \quad C \approx 9 N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} dx x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \approx 9 N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \underbrace{\int_0^{+\infty} dx x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}}_{= \frac{4\pi^4}{15}}$$

$$C \approx \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

# Comparaison modèle de Debye et modèle d'Einstein

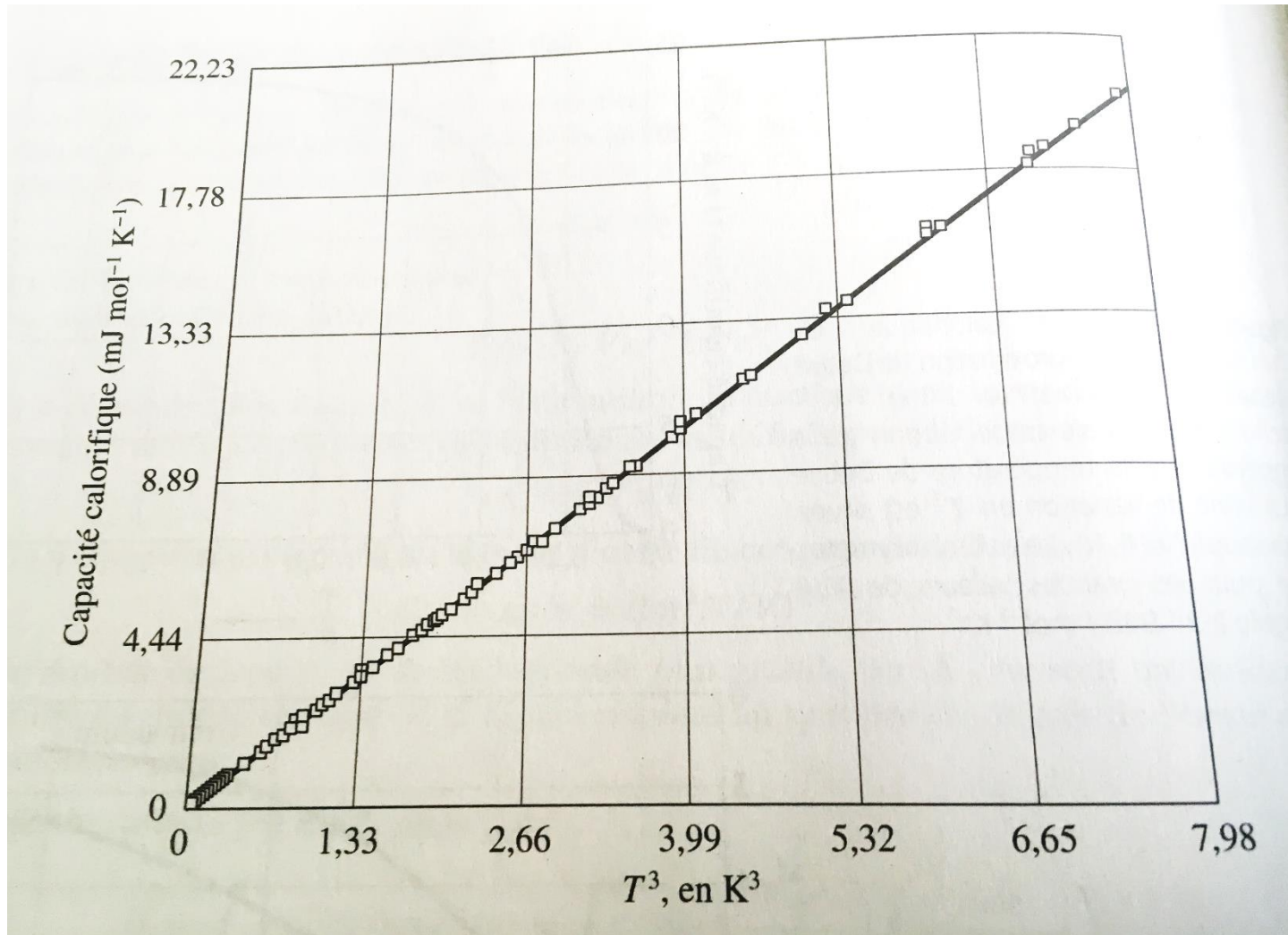




$$\theta_D = 645 \text{ K (Si)}$$

$$\theta_D = 374 \text{ K (Ge)}$$

# Mesure capacité thermique Argon solide à basse température



Kittel

$\theta_D = 92 \text{ K (Ar)}$

L. Finegold et N.E. Phillips

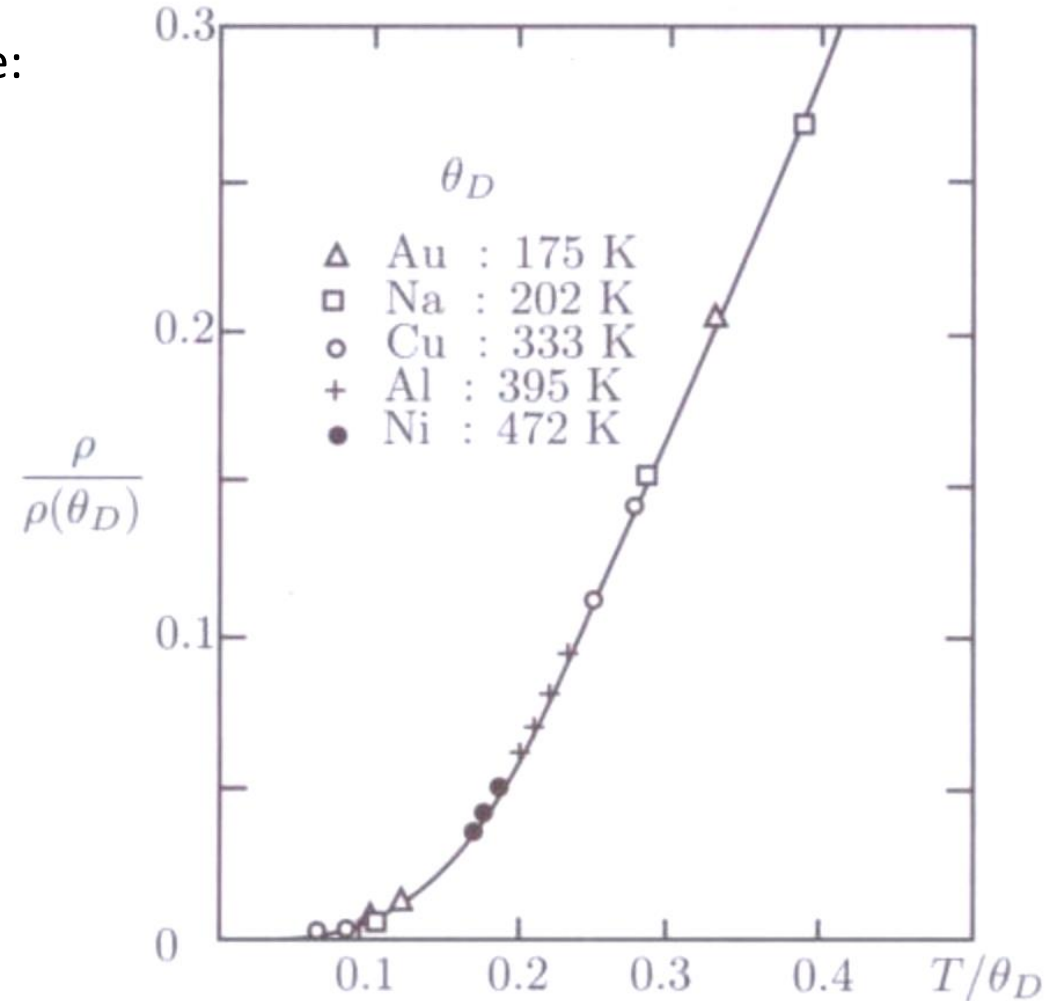
$T \gg \theta_D$ : nombre moyen de phonons par mode:

$$n_B(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

Évolution linéaire en température  $\rho \sim T$

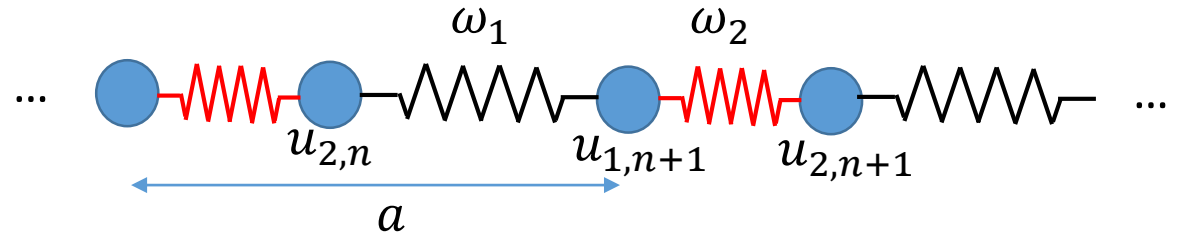
$T \ll \theta_D$ : les modes de phonons sont gelés, la contribution des phonons à la résistivité est limitée aux modes de très basse énergie,

$\rho \sim \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5$ , évolution algébrique, cf  $C_v$





2 atomes par maille (on suppose les atomes identiques), modèle 1D pour simplifier



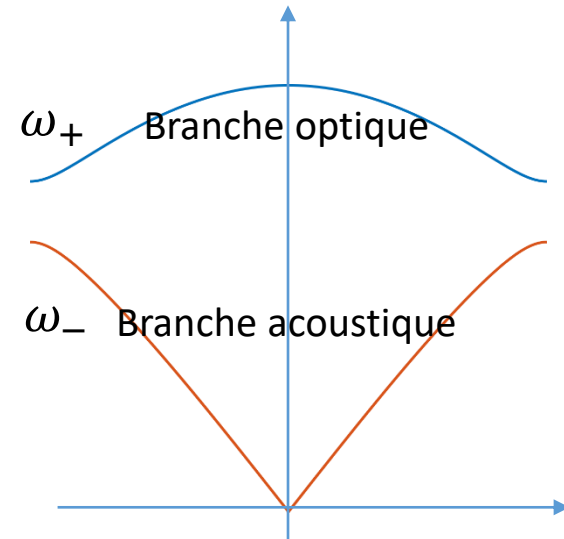
$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_{1,n}^2}{2m} + \sum_n \frac{\vec{p}_{2,n}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_1^2 \sum_n (u_{1,n+1} - u_{2,n})^2 + \frac{1}{2} m \omega_2^2 \sum_n (u_{2,n+1} - u_{1,n+1})^2$$

$$\tilde{u}_{q,i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_{n,i} e^{-iqna}$$

$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_{1,n}^2}{2m} + \sum_n \frac{\vec{p}_{2,n}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \sum_n \vec{u}_q^* M \vec{u}_q$$

$$\vec{u}_q = \begin{pmatrix} \tilde{u}_{q,1} \\ \tilde{u}_{q,2} \end{pmatrix} \quad M = \begin{pmatrix} \omega_1^2 + \omega_2^2 & \omega_1^2 e^{iqa} + \omega_2^2 \\ \omega_1^2 e^{-iqa} + \omega_2^2 & \omega_1^2 + \omega_2^2 \end{pmatrix}$$

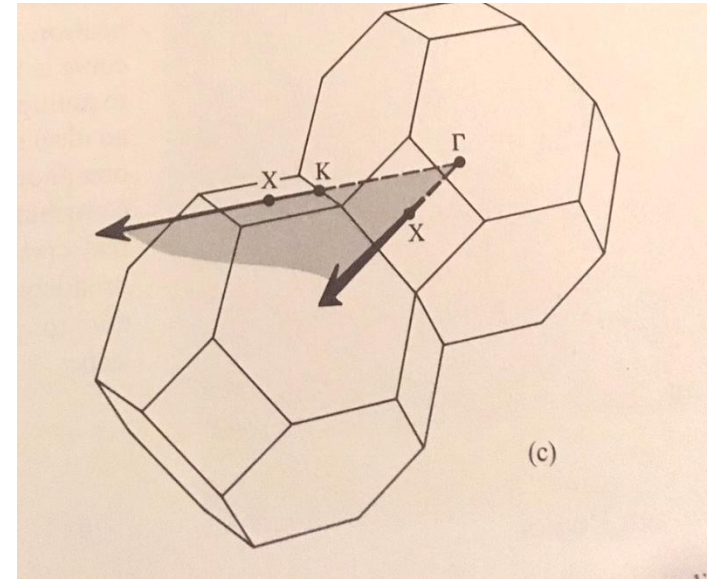
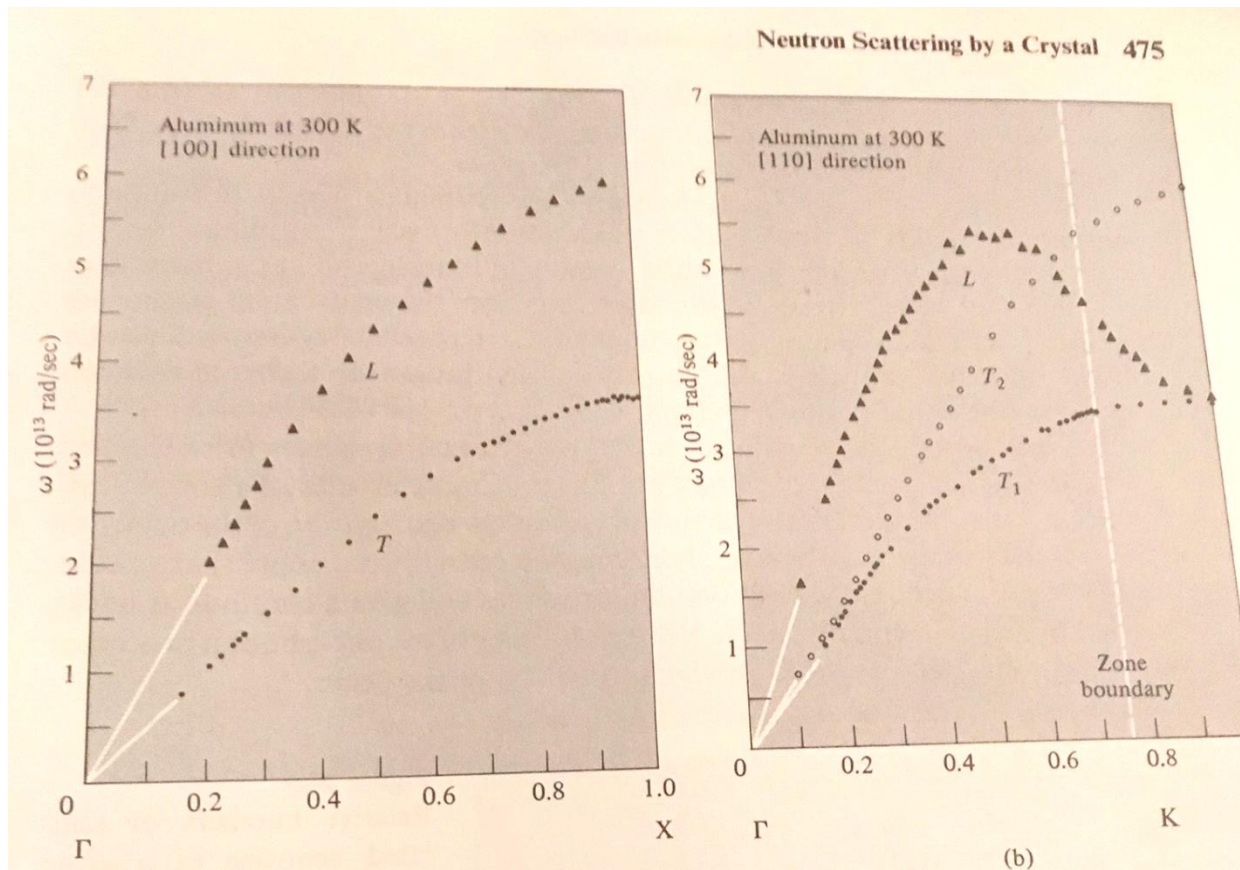
Modes propres:  
deux branches  $\omega_{+/-}^2 = \omega_1^2 + \omega_2^2 \pm \sqrt{\omega_1^4 + \omega_2^4 + 2\omega_1^2\omega_2^2 \cos(qa)}$



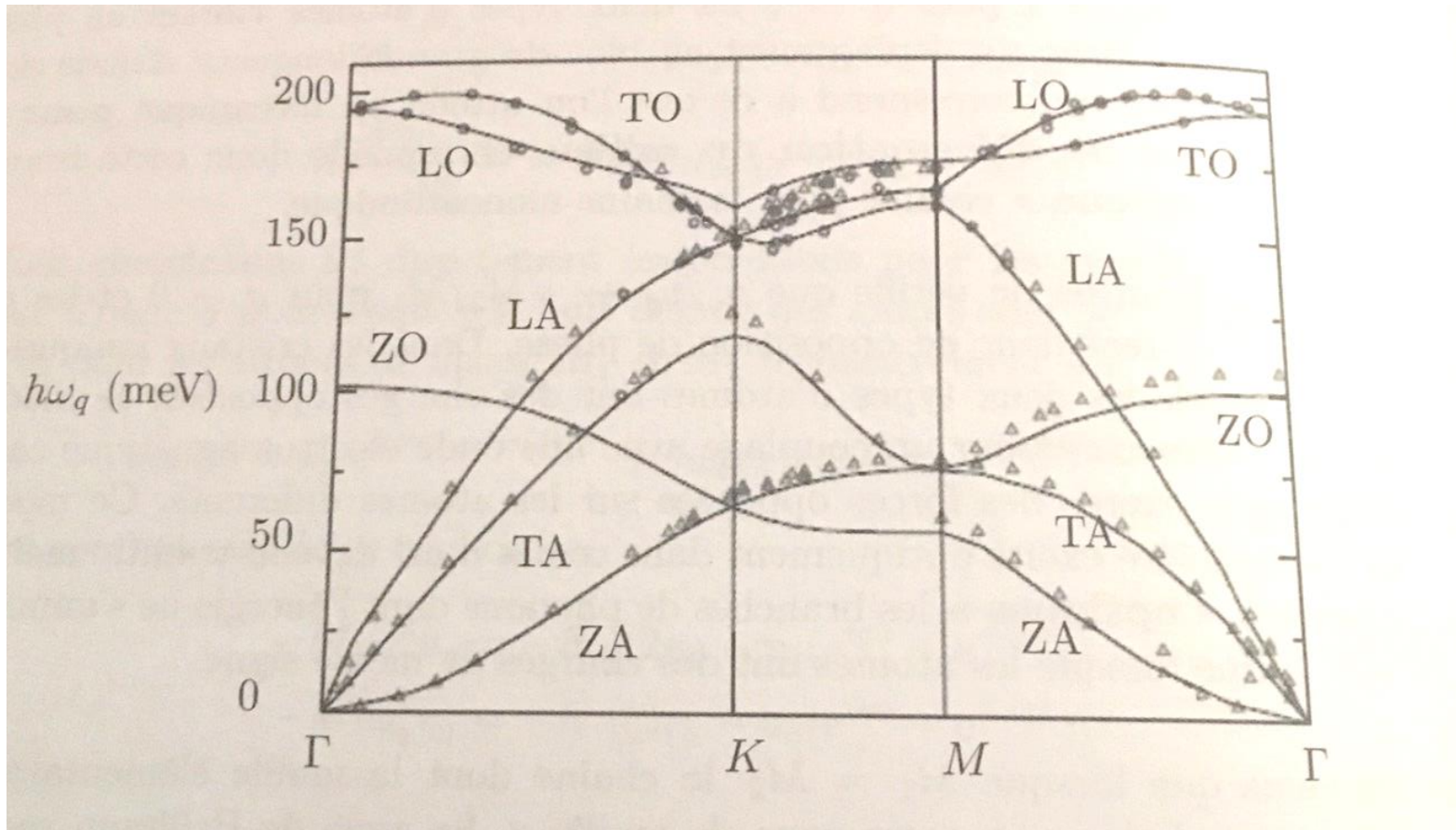
Gap entre la branche acoustique et la branche optique  
→ décroissance exponentielle de la contribution des phonons optiques à la capacité thermique à basse température



# Relation de dispersion des modes de phonons: diffusion inélastique de neutrons dans l'Aluminium



# Diffusion inélastique X Graphite



Eléments de Physique des solides:  
Cours 4: transport, conductivité  
électrique et thermique

Gwendal Fève

# LPENS Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure

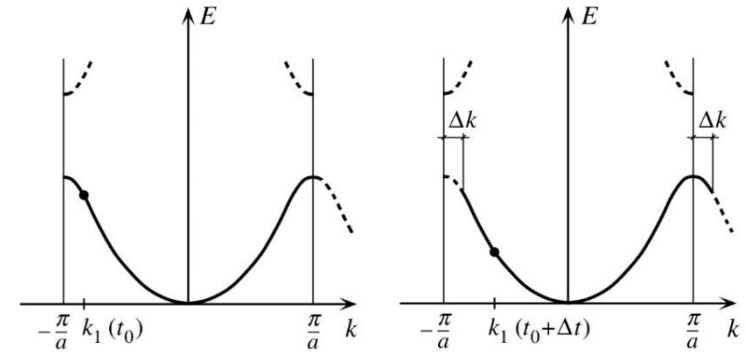
## Approximation semi-classique pour les électrons de Bloch

Description semi-classique du transport des électrons d'une bande d'énergie  $\varepsilon_{n,\vec{k}}$

Vitesse d'un électron de Bloch:  $\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}_{n,\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon_{n,\vec{k}}$

$\vec{E}(\vec{r})$  varie lentement à l'échelle de la maille du réseau, on reste dans une bande donnée:

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E} \quad \rightarrow \quad \vec{k}(t) = \vec{k}_0 - \frac{e\vec{E}}{\hbar} t$$



➔ Pour une bande non-pleine, à priori oscillations (de Bloch) avec une période  $T = \frac{h}{eEa} \sim ps$  mais le temps de collision est plus court

Densité de courant totale portée par une bande (approximation des électrons libres):

$$\langle \vec{J}_{e,n} \rangle = \int d^3\vec{k} \rho(\vec{k}) (-e\vec{v}_{n,\vec{k}}) f(\vec{k}) = -2 \frac{e}{V} \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi/L)^3} \frac{\hbar\vec{k}}{m} f(\vec{k})$$

densité d'états par unité de volume
spin
densité de charge d'un e-
vitesse
 $f(\vec{k})$ : probabilité d'occupation d'un état de quasi-impulsion  $\hbar\vec{k}$

➔  $\langle \vec{j} \rangle = \vec{0}$  pour une bande pleine: une bande pleine ne conduit pas

Bande partiellement remplie (métal), collisions avec un temps moyen  $\tau$  entre deux collisions

$dP = \frac{dt}{\tau}$ , probabilité de subir une collision pendant  $dt$

$$\langle \vec{k}(t + dt) \rangle = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) \langle \vec{k}(t) \rangle - \frac{e\vec{E}}{\hbar} dt \quad \Rightarrow \quad \frac{d\langle \vec{k} \rangle}{dt} = -\frac{\langle \vec{k} \rangle}{\tau} - \frac{e\vec{E}}{\hbar}$$

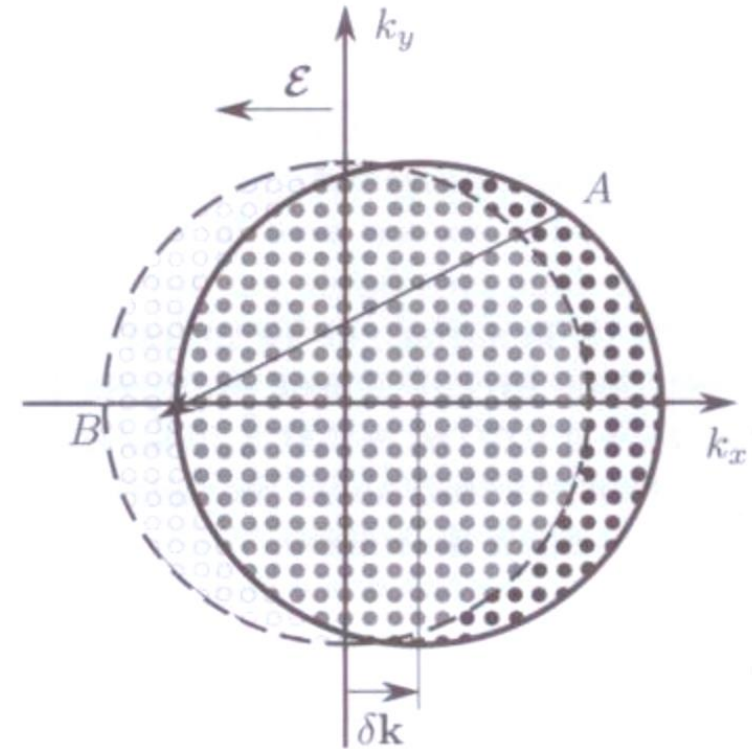
Régime permanent:

$$\langle \vec{k} \rangle = -\frac{e\tau}{\hbar} \vec{E} \rightarrow \text{décalage de la sphère de Fermi}$$

Avec par définition:  $\langle \vec{k} \rangle = \frac{\int d^3\vec{k} \vec{k} f(\vec{k})}{\int d^3\vec{k} f(\vec{k})}$

$$f(\vec{k}) = f_0\left(\vec{k} + \frac{e\tau}{\hbar} \vec{E}\right) \approx f_0 + \frac{e\tau}{\hbar} \vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} f_0$$

$$f(\vec{k}) \approx f_0 + \underbrace{e\tau \vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}}_{f_1 \ll f_0}$$



Exemple:  $E \sim 1V.m^{-1}, \tau \sim 10^{-14}s$

$$\rightarrow \langle \vec{k} \rangle \sim 10m^{-1} \ll k_F$$

Densité de courant moyenne:

$$\langle \vec{j} \rangle = -e \int d^3 \vec{k} \rho(\vec{k}) \vec{v}_{\vec{k}} (f_0 + f_1) = e^2 \int d^3 \vec{k} \rho(\vec{k}) \vec{v}_{\vec{k}} \tau \vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$$

$$\vec{E} = E \vec{e}_x \quad \langle j_x \rangle = e^2 \int d^3 \vec{k} \rho(\vec{k}) \frac{v_x^2}{3} \tau \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) E \quad \longrightarrow \quad \sigma = \frac{2e^2}{3m} \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \varepsilon \tau(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$$

$$\text{On pose: } \sigma(\varepsilon) = \frac{2e^2}{3m} \rho(\varepsilon) \varepsilon \tau(\varepsilon) \quad \sigma = \int d\varepsilon \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$$

$$\text{On définit: } N(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon d\varepsilon \rho(\varepsilon) = \frac{2}{3} \rho(\varepsilon) \varepsilon$$

$$\text{La densité } n \text{ peut alors s'exprimer comme } n = \int_0^{+\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_0^{+\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$$

$$\text{Et } \sigma = \frac{ne^2}{m} \langle \tau \rangle \quad \text{avec} \quad \langle \tau \rangle = \frac{\int d\varepsilon N(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}{\int d\varepsilon N(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}$$



$$\langle \tau \rangle \approx \tau(\varepsilon_F) \quad \longrightarrow \quad \sigma = \frac{ne^2 \tau(\varepsilon_F)}{m}$$

Tout se passe comme si tous les électrons se déplaçaient à la vitesse moyenne  $\langle \vec{v} \rangle = -\frac{e\tau}{m} \vec{E}$

Cette interprétation n'est pas correcte, en réalité, une petite partie des électrons au voisinage de la surface de Fermi contribue au courant. Ces électrons se déplacent à la grande vitesse  $v_F$

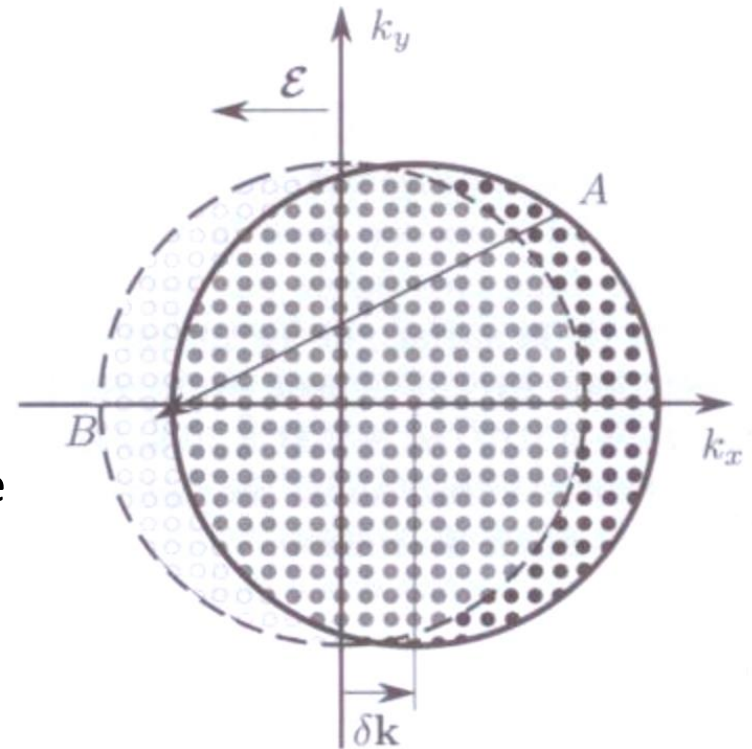
Le libre parcours moyen est donc  $l = v_F \tau(\varepsilon_F)$

(et non pas  $l = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \tau$  ou  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  est la vitesse moyenne avec une distribution de vitesse donnée par la distribution de Boltzmann)

Valeur typique pour métaux, température ambiante:

$\rho_e \approx 1 - 100 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$  résistivité électrique

$\rightarrow \tau \approx 10^{-14} s \rightarrow l \approx 10 \text{ nm}$  largement supérieur à la distance entre atomes du réseau





Origine des collisions:

- Impuretés  $\tau_{imp}$
- Phonons (vibrations)  $\tau_{ph}$
- ....

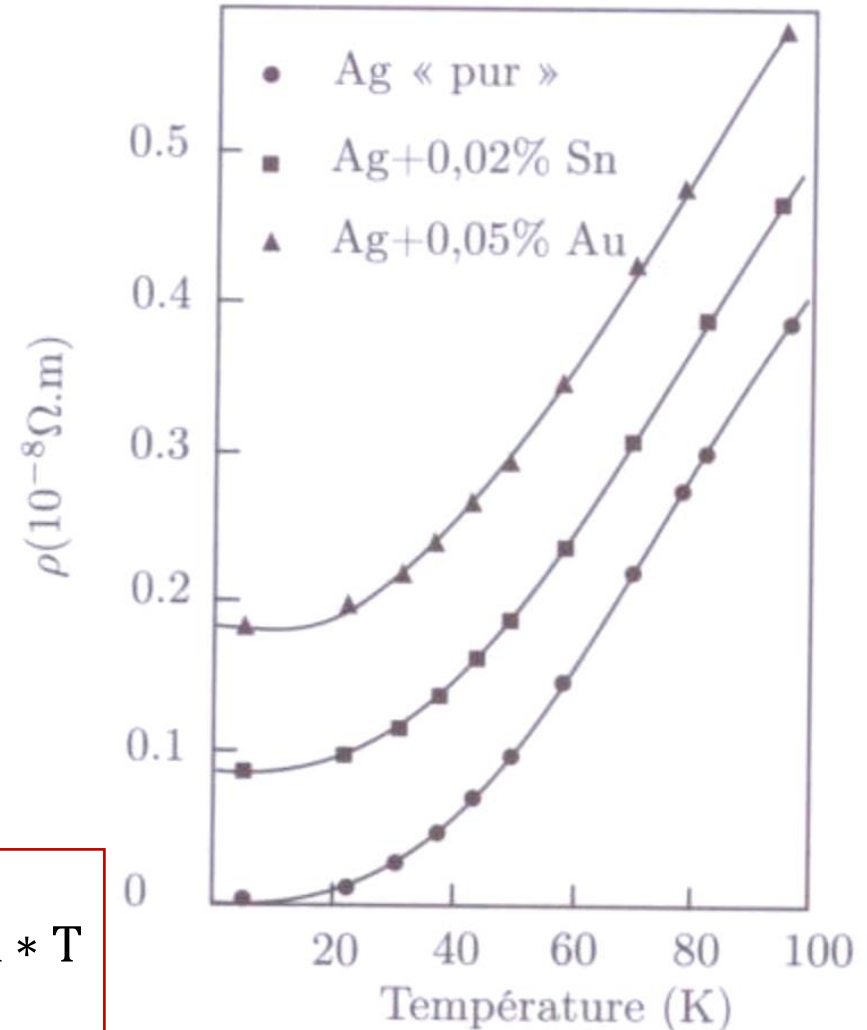
Probabilité de collision pendant dt:

$$dP = dP_{imp} + dP_{ph}$$

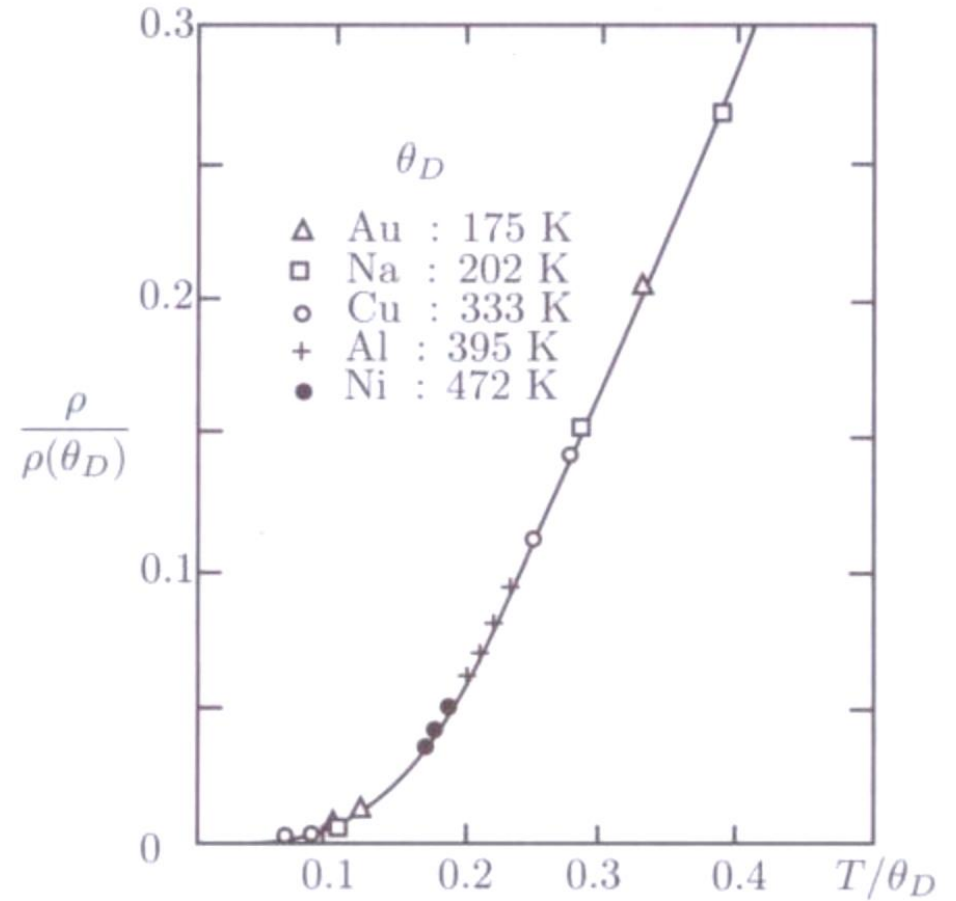
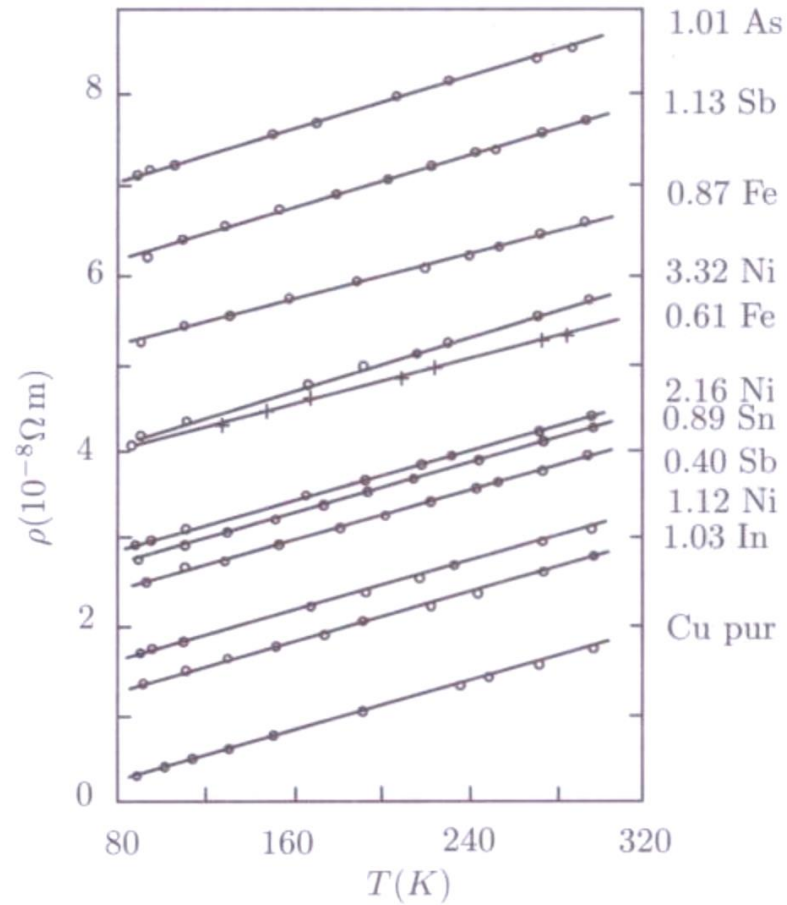
$$dP = \frac{dt}{\tau_{imp}} + \frac{dt}{\tau_{ph}} = \frac{dt}{\tau_{tot}}$$

Avec  $\tau_{tot}$  temps de collision prenant en compte tous les processus

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{ph}} \rightarrow \rho_{tot} = \rho_{imp} + \rho_{ph} = \rho_{imp} + A * T$$



Pour un métal pur, le rapport de résistivité  $\rho_{tot}(T = 0)/\rho_{tot}(T)$  peut atteindre  $10^{-6}$  correspondant à un libre parcours moyen de l'ordre du mm/cm à très basse température



$$\sigma = \frac{ne^2}{m} \langle \tau \rangle \quad \text{avec} \quad \langle \tau \rangle = \frac{\int d\varepsilon N(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}{\int d\varepsilon N(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}$$

$$\text{En règle générale, } \tau(\varepsilon) = A\varepsilon^\alpha \quad \langle \tau \rangle = A \frac{\int d\varepsilon \varepsilon^\alpha N(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}{\int d\varepsilon N(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)} = C(k_B T)^\alpha$$

On introduit la mobilité  $\mu$  définie par  $\langle \vec{v} \rangle = \mu \vec{E}$  On a alors  $\sigma = qn\mu$  et  $\mu = \frac{q\langle \tau \rangle}{m}$

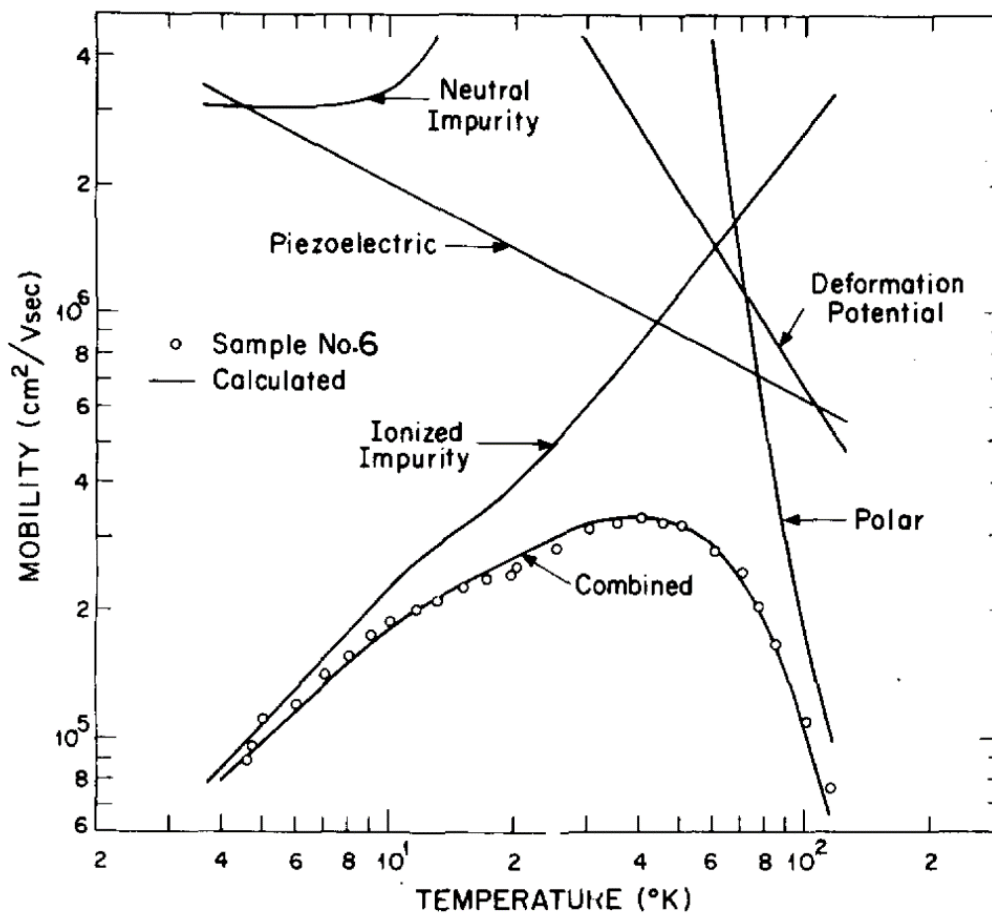
$q$  est la charge des porteurs,  $q=-e$  pour les électrons et  $q=+e$  pour les trous

L'introduction de la mobilité  $\mu$  permet de séparer la dépendance en température du temps de collision  $\langle \tau \rangle$  de la très forte dépendance de la densité de porteurs (dans le régime intrinsèque d'un semiconducteur, voir plus loin).

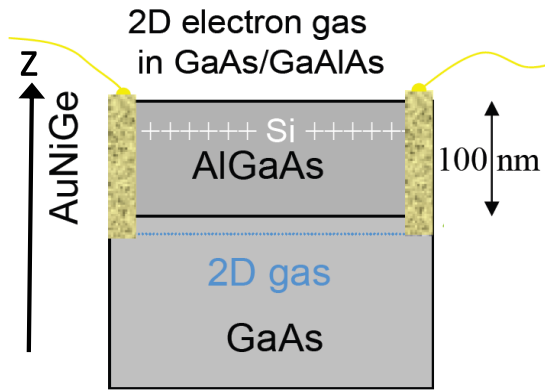
On peut mesurer simultanément la densité de porteurs et la mobilité par des mesures d'effet Hall.

L. Pfeiffer et al., APL 55 1888 (1989)

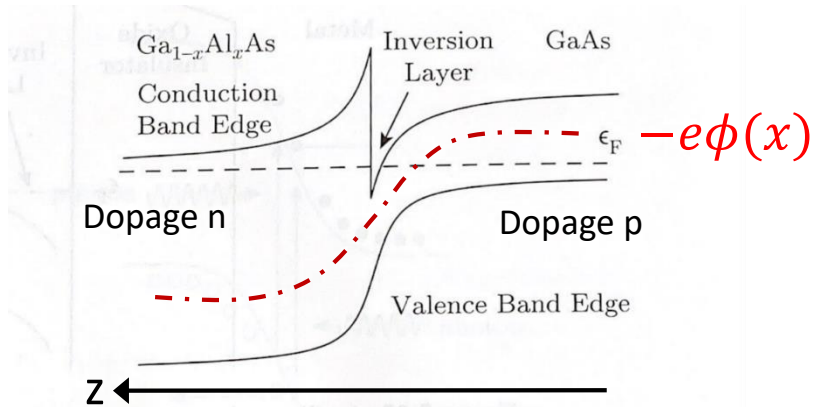
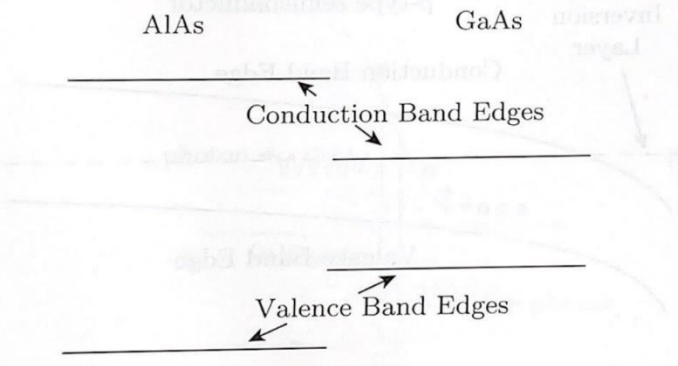
Mobilité dans GaAs massif, comparaison entre théorie/mesures



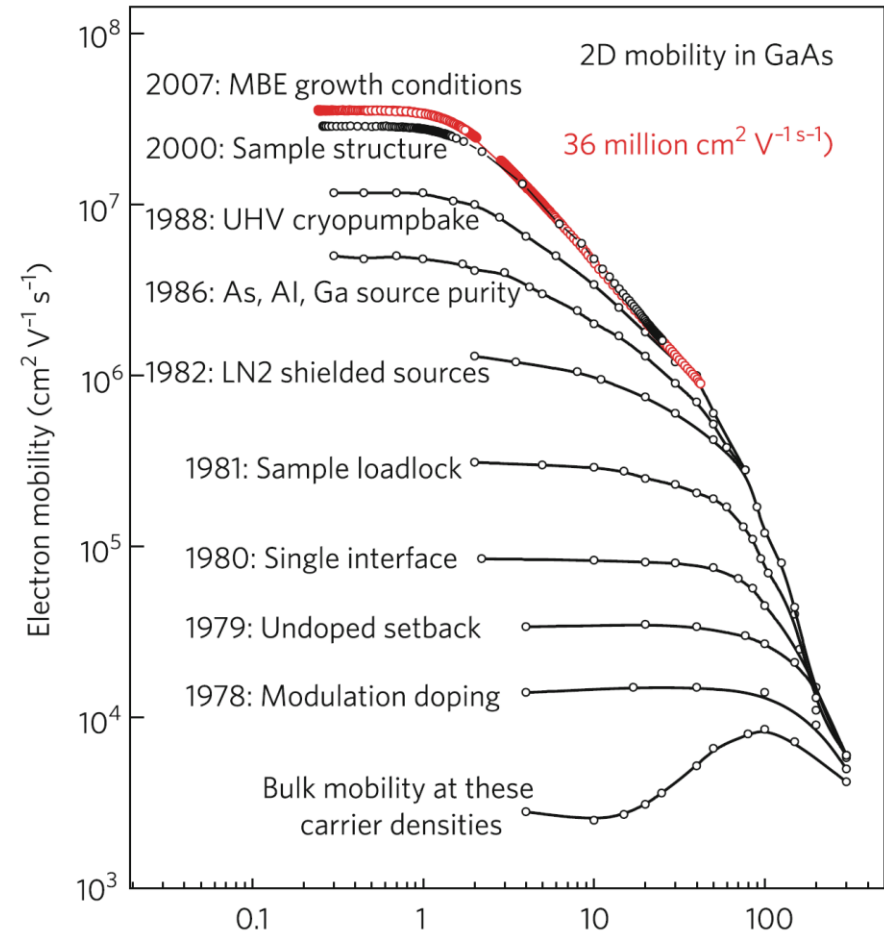
G. E. Stillman and C. M. Wolfe, Thin Solid Films 31 69 (1976)



## GaAs/AlGaAs, structure de bande



D.G. Schlom, L.N. Pfeiffer, Nat. Mater. **9**, 881 (2010).



$$\mu = 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

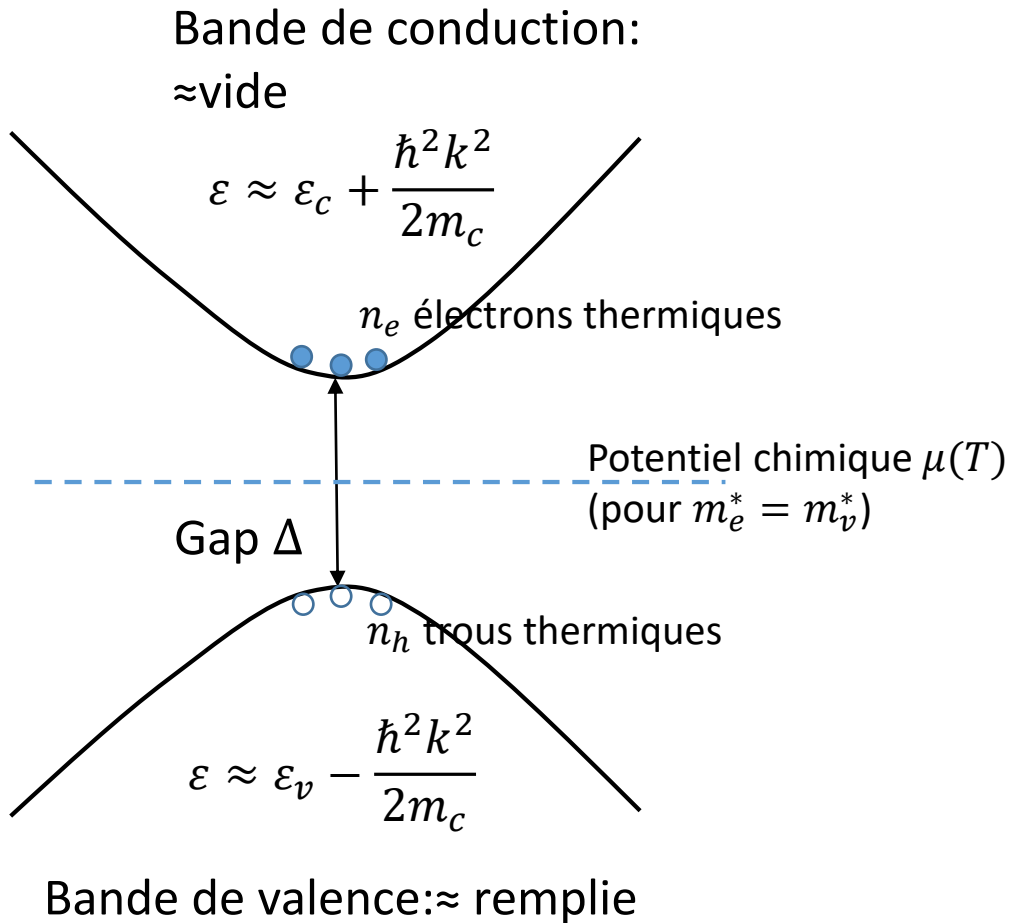
$$m^* = 0.067 m_0$$

$$\tau \approx 10^{-10}$$

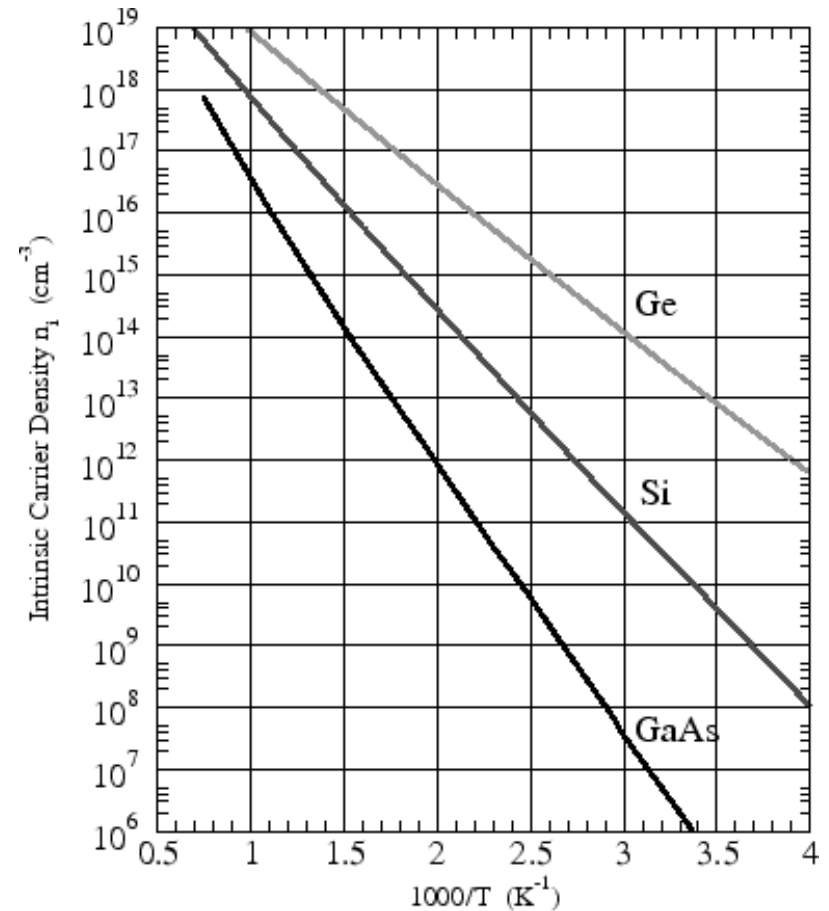
$$l_e \approx 10 - 100 \mu\text{m}$$

# Semiconducteur intrinsèque: densité de porteurs (cf TD J.N. Aqua)

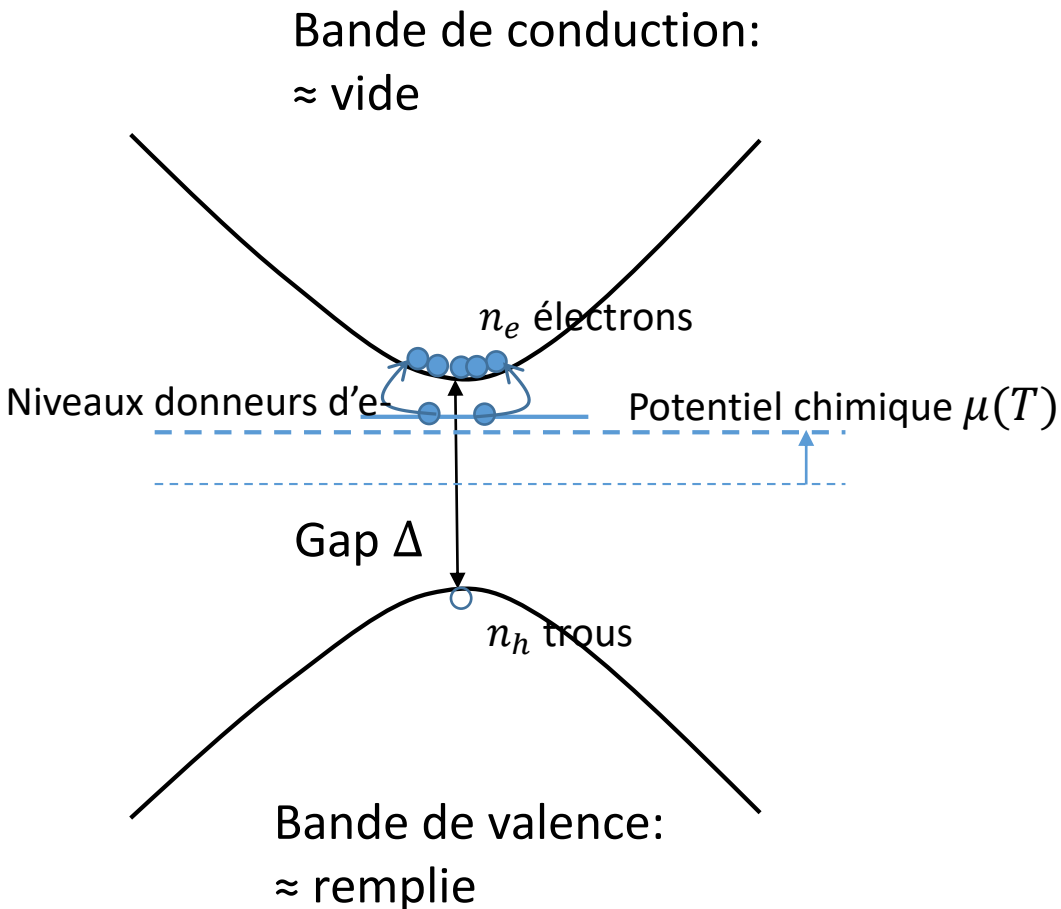
$$n_e = n_h = n_i(T) = \frac{1}{4} \left( \frac{2k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_v^*)^{3/4} e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}$$



$$\mu(T) = \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left( \frac{m_v}{m_c} \right)$$



Très faible nombre de porteurs,  
possibilité de dopage



Impuretés donneurs d'électrons:

1 atome de valence de plus que les atomes du cristal

Exemple: Phosphore dans Si ou Ge

Densité de donneurs:  $n_d$

typiquement  $n_d \approx 10^{16} \text{cm}^{-3}$

Régime dopé (températures intermédiaires):

$$n_e \approx n_d, n_h \approx 0 \rightarrow n_e \neq n_h$$

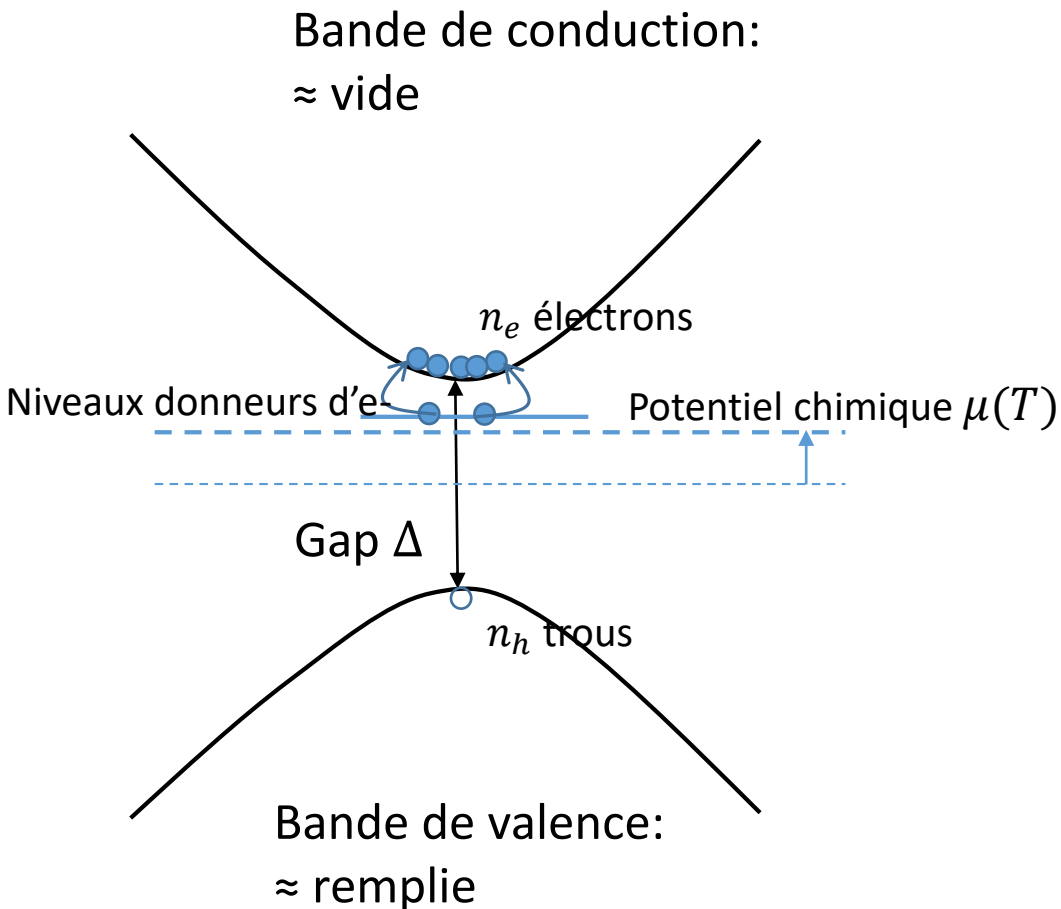
Dans ce régime, on a  $n_i(T) \ll n_d$

Lorsque l'on augmente  $T$  (haute température)

on atteint  $n_i(T) \geq n_d$ ,

on retrouve alors le régime intrinsèque





Impuretés donneurs d'électrons:

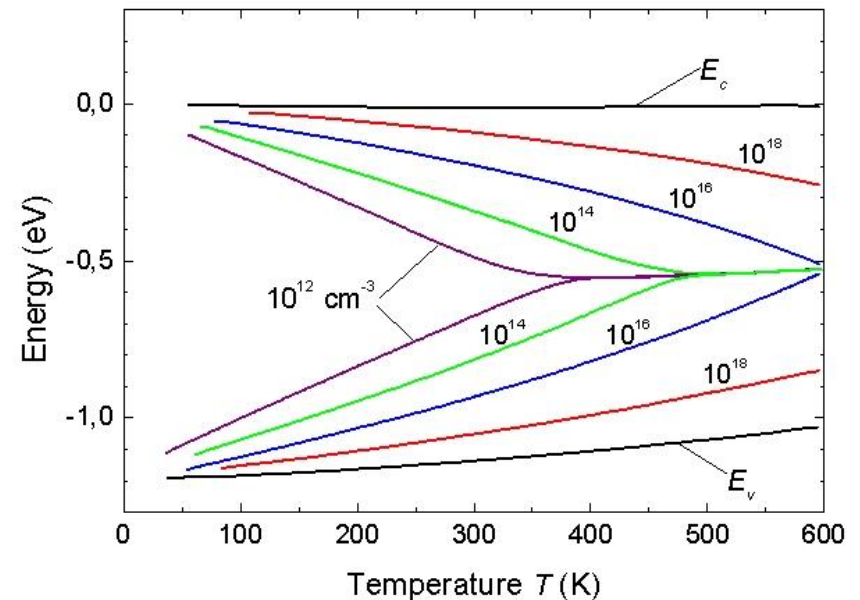
1 atome de valence de plus que les atomes du cristal

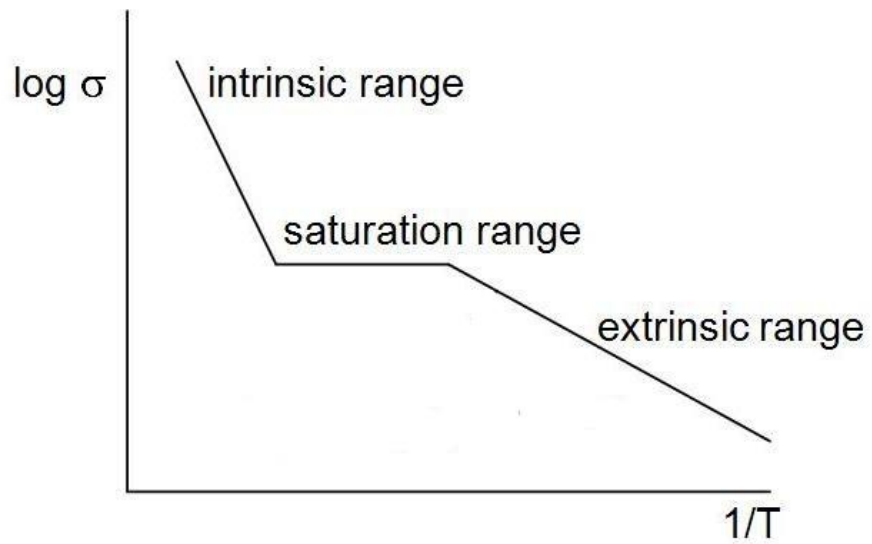
Exemple: Phosphore dans Si ou Ge

Densité de donneurs:  $n_d$

typiquement  $n_d \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

$\mu(T)$  pour différentes densités de dopants





Specimen	Donor concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )
1	$5.3 \times 10^{14}$
2	$9.3 \times 10^{14}$
5	$1.6 \times 10^{15}$
7	$2.3 \times 10^{15}$
8	$3.0 \times 10^{15}$
10	$5.2 \times 10^{15}$
12	$8.5 \times 10^{15}$
15	$1.3 \times 10^{16}$
17	$2.4 \times 10^{16}$
18	$3.5 \times 10^{16}$
20	$4.5 \times 10^{16}$
21	$5.5 \times 10^{16}$
22	$6.4 \times 10^{16}$
23	$7.4 \times 10^{16}$
24	$8.4 \times 10^{16}$
25	$1.2 \times 10^{17}$
26	$1.3 \times 10^{17}$
27	$2.7 \times 10^{17}$
29	$9.5 \times 10^{17}$

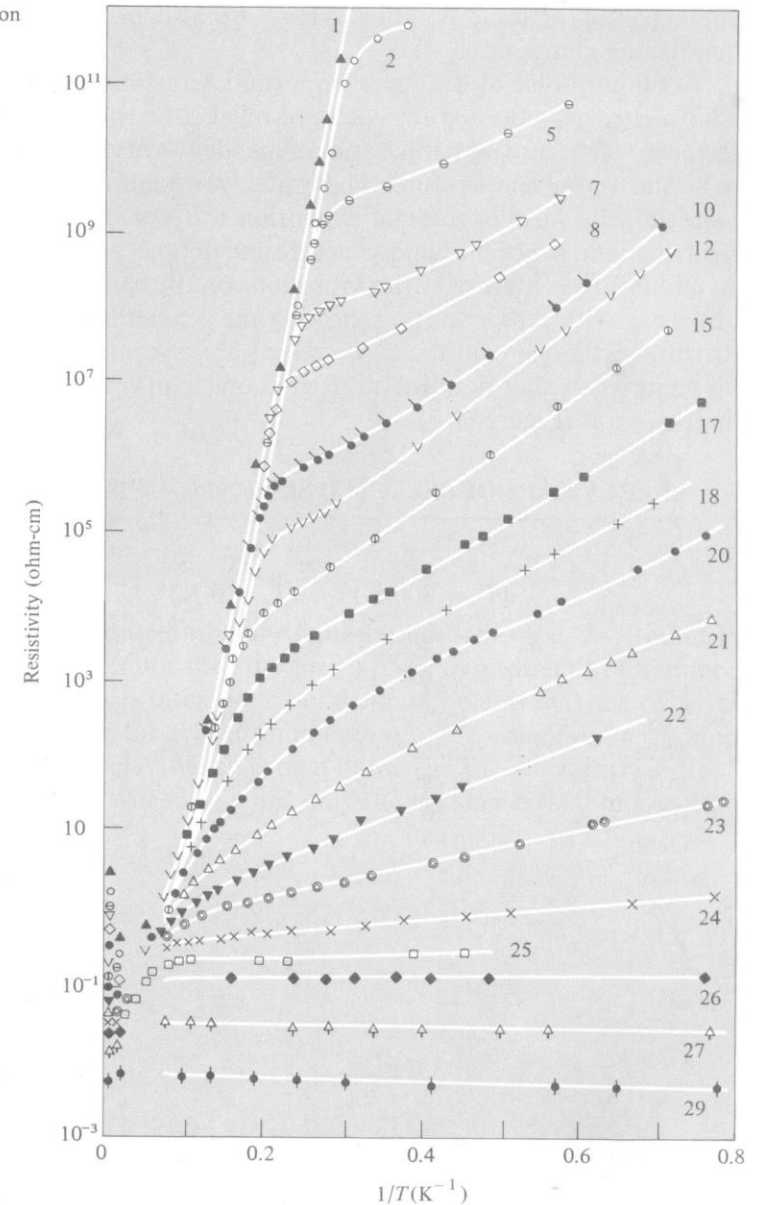


Figure 28.2

The resistivity of antimony-doped germanium as a function of  $1/T$  for several impurity concentrations. (From H. J. Fritzsche, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 69 (1958).)

On cherche la fonction de distribution  $f(\vec{r}, \vec{k}, T) = f_0 + f_1$  avec  $f_1 \ll f_0$

et  $f_0$  fonction de distribution à l'équilibre (Fermi-Dirac) avec éventuellement une température et un potentiel chimique qui dépendent de la position  $\vec{r}$

L'équation de Boltzmann s'écrit:  $\frac{df}{dt} = -\frac{f_1}{\tau} \Rightarrow \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f + \frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f_1}{\tau}$

Au premier ordre en  $f_1$  et en régime stationnaire, on a:  $\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f_0 + \frac{q}{\hbar} \vec{E} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f_0 = -\frac{f_1}{\tau}$

Avec  $\vec{\nabla}_{\vec{r}} f_0 = \left[ \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \mu}{k_B T} + \frac{(\varepsilon - \mu) \vec{\nabla}_{\vec{r}} T}{k_B T^2} \right] k_B T \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$  et  $\vec{\nabla}_{\vec{k}} f_0 = -\hbar \vec{v} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$

$$f_1 = -\tau \vec{v} \cdot \left[ \underbrace{\vec{\nabla}_{\vec{r}} (\mu + q\phi)}_{\vec{\Sigma} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} (\phi - \frac{\mu}{q})} + \frac{(\varepsilon - \mu) \vec{\nabla}_{\vec{r}} T}{T} \right] \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \quad \text{avec } \vec{E} = -\vec{\nabla} \phi$$

Cette forme généralise ce qui a été vu précédemment pour le champ électrique, elle permet la compréhension de l'ensemble des phénomènes de transport électronique

Courant électrique:  $\vec{j}_e = \int d^3\vec{k} \rho(\vec{k}) (-e) \vec{v}_{\vec{k}} f_1$   $\vec{j}_e = L^{11} \vec{\Sigma} + L^{12} (-\vec{\nabla} T)$

Courant de chaleur:  $\vec{j}_Q = \int d^3\vec{k} \rho(\vec{k}) (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu) \vec{v}_{\vec{k}} f_1$   $\vec{j}_Q = L^{21} \vec{\Sigma} + L^{22} (-\vec{\nabla} T)$

On pose:  $\Lambda^{(n)} = \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$  et  $\sigma(\varepsilon) = \frac{2e^2}{3m} \rho(\varepsilon) \varepsilon \tau(\varepsilon)$

Alors:  $L^{11} = \Lambda^{(0)}$   $L^{12} = -\frac{\Lambda^{(1)}}{eT}$   $L^{21} = -\frac{\Lambda^{(1)}}{e}$   $L^{22} = \frac{\Lambda^{(2)}}{e^2 T}$

Cas du métal:  $L^{11} = \Lambda^{(0)} = \int d\varepsilon \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \approx \sigma(\varepsilon_F)$

$$\Lambda^{(1)} = \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu) \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \approx \sigma'(\varepsilon_F) \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2$$

$$\Lambda^{(2)} = \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \approx \sigma(\varepsilon_F) \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2$$

Densité de courant de chaleur reliée au gradient de température par:  $\langle \vec{j}_Q \rangle = -\kappa \vec{\nabla} T$

Attention, elle est définie en l'absence de courant électrique:  $\langle \vec{j}_e \rangle = \vec{0}$

$$\kappa = L^{22} - \frac{L^{21}L^{12}}{L^{11}} \approx L^{22} = \sigma (\varepsilon_F) \frac{\pi^2}{3e^2} k_B^2 T$$

On définit  $\mathcal{L}_{qu} = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$  c'est la loi de Wiedemann-Franz

Note: En théorie cinétique classique des gaz:  $\kappa = \frac{1}{3} C_V \langle v \rangle l$

Pour un gaz parfait classique:  $\langle v \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \frac{\sqrt{3k_B T}}{m}$ , Capacité thermique:  $C_V = \frac{3}{2} n k_B$

$$\rightarrow \mathcal{L}_{class} = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 1.12 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$$

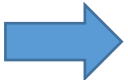
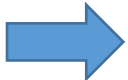
Métal	$\sigma$ [ $10^7 \Omega^{-1} m^{-1}$ ]	$\kappa$ [ $10^2 \text{ watt } m^{-1} K^{-1}$ ]	$\mathcal{L}$ [ $10^{-8} \text{ watt} \cdot \Omega \cdot K^{-2}$ ]
Na	2.34	1.35	2.10
Cu	6.45	3.85	2.18
Ag	6.6	4.18	2.31
Be	3.6	2.3	2.34
Mg	2.54	1.5	2.16
Al	4.0	2.38	2.18
Pb	0.52	0.35	2.46

Excellent accord de  $\mathcal{L}_{qu}$  avec  
les valeurs mesurées de  $\mathcal{L}$

On cherche le gradient de potentiel résultant d'un gradient de température en l'absence de courant électrique,  $\langle \vec{j}_e \rangle = \vec{0}$

$$\vec{\Sigma} = \frac{L^{12}}{L^{11}} \vec{\nabla} T = Q \vec{\nabla} T$$

On en déduit que pour un métal:  $Q = -\frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right) k_B T \left( \frac{\sigma'}{\sigma} \right)$

En utilisant:  $\tau(\varepsilon_F) = A \varepsilon_F^\alpha$    $\left( \frac{\sigma'}{\sigma} \right) \approx \frac{1}{\varepsilon_F}$    $Q \approx \left( \frac{k_B}{e} \right) \left( \frac{T}{T_F} \right) \approx 10^{-6} V.K^{-1}$