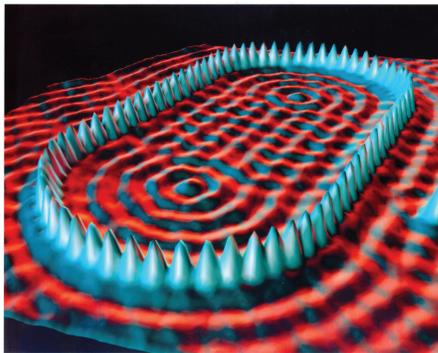
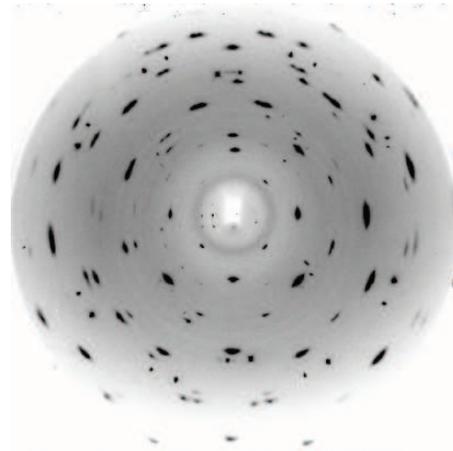


# COURS DE MATIERE CONDENSEE



Corral quantique (IBM)



Cliché de diffraction X

## Fabrice Bert

Laboratoire de Physique des Solides  
Université Paris-Saclay. Faculté d'Orsay, Bât 510

e-mail : [fabrice.bert@universite-paris-saclay.fr](mailto:fabrice.bert@universite-paris-saclay.fr)

version 15 Mars 2021

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>5</b>
1.1	Organisation et matière condensée . . . . .	5
1.2	Espace de Fourier( $\vec{k}$ ) de l'espace réel . . . . .	6
1.3	Modélisation . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Gaz d'électrons libres : une première modélisation des métaux</b>	<b>9</b>
2.1	Modèle et états électroniques . . . . .	9
2.1.1	Conditions aux limites . . . . .	10
2.1.2	Niveaux d'énergie, densité d'états d'un gaz d'électrons libres . . . . .	12
2.1.3	Un résumé . . . . .	15
2.2	Population statistique . . . . .	16
2.2.1	Distribution de Fermi-Dirac . . . . .	16
2.2.2	Etude statistique du gaz d'électrons libres à $T = 0$ : niveau de Fermi . . . . .	16
2.2.3	Etude statistique à $T \neq 0$ : énergie, chaleur spécifique . . . . .	18
2.3	Le modèle d'électrons libres et les métaux . . . . .	22
2.3.1	Exemples de métaux . . . . .	22
2.3.2	Succès et limites du modèle . . . . .	23
2.4	Le microscope à effet tunnel (S.T.M.) : principe . . . . .	24
2.4.1	Généralités . . . . .	24
2.4.2	Principe de l'effet tunnel : prix Nobel 1986, G. Binnig et H. Rohrer . . . . .	25
2.4.3	Applications . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Solides cristallins : Structures et Diffraction</b>	<b>29</b>
3.1	Structures cristallines . . . . .	30
3.1.1	Réseau et motif . . . . .	30
3.1.2	Mailles du réseau . . . . .	32
3.1.3	Symétries du réseau . . . . .	33
3.1.4	Réseaux de Bravais à 2D . . . . .	34
3.1.5	Réseaux de Bravais à 3D . . . . .	35
3.1.6	Rangées réticulaires (2D) ; plans réticulaires (3D) . . . . .	36
3.2	Réseau Réciproque . . . . .	36
3.2.1	Définition géométrique . . . . .	36
3.2.2	Définition par la transformée de Fourier . . . . .	38
3.2.3	Symétrie du réseau réciproque et RR classiques . . . . .	39
3.2.4	Relation avec les plans réticulaires . . . . .	40
3.2.5	Première zone de Brillouin . . . . .	42
3.3	Diffraction . . . . .	42
3.3.1	Interaction ondes-matière . . . . .	42
3.3.2	Facteur de diffusion atomique . . . . .	44
3.3.3	Diffraction par un cristal . . . . .	45
3.3.4	Loi de Bragg . . . . .	46
3.3.5	Diffraction magnétique des neutrons . . . . .	47
3.3.6	Méthodes expérimentales . . . . .	48

3.4	Un résumé . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Structure électronique des solides. Bandes d'énergie</b>	<b>53</b>
4.1	Théorème de Bloch . . . . .	54
4.1.1	Considérations générales . . . . .	54
4.1.2	Cas 1D . . . . .	54
4.1.3	Cas 3D . . . . .	56
4.1.4	Périodicité . . . . .	58
4.2	Méthodes d'approximation pour les structures de bandes : considérations gé- nérales . . . . .	60
4.3	Approximation des liaisons fortes . . . . .	61
4.3.1	Chaîne linéaire de $N$ atomes . . . . .	61
4.3.2	Cas général d'un réseau cristallin 3D . . . . .	64
4.4	Pourquoi le cuivre est-il rouge ? . . . . .	66
4.5	Dynamique des électrons de Bloch . . . . .	67
4.5.1	Cas particulier : approche liaison forte 1D . . . . .	67
4.5.2	Vitesse de groupe - Impulsion cristalline . . . . .	68
4.5.3	Équations du mouvement - Masse effective . . . . .	69
4.5.4	Conductivité électrique dans un cristal . . . . .	70
4.6	Classification des solides . . . . .	71
4.7	Approximation des électrons quasi-libres . . . . .	73
4.7.1	Chaîne 1D . . . . .	73
4.7.2	Cas à 2 dimensions, généralisation . . . . .	76
4.8	Utilisation du rayonnement synchrotron pour la détermination des bandes dans les solides 2D : photoémission résolue en angle . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Les semi-conducteurs</b>	<b>79</b>
5.1	Les grandes familles de semi-conducteurs . . . . .	80
5.1.1	Eléments simples : Si, Ge . . . . .	80
5.1.2	Composés III-V ; II-VI . . . . .	82
5.2	Densité de porteurs à l'équilibre thermique . . . . .	83
5.2.1	Densité d'états électroniques en énergie . . . . .	83
5.2.2	Population des bandes (T) . . . . .	84
5.3	Dynamique des trous . . . . .	86
5.4	Conduction dans un semi-conducteur intrinsèque . . . . .	88
5.5	Semi-conducteurs dopés (extrinsèques) . . . . .	89
5.5.1	Dopage . . . . .	89
5.5.2	Densité de porteurs . . . . .	90
5.5.3	Conduction dans un semi-conducteur extrinsèque . . . . .	93
5.6	Semi-conducteurs inhomogènes : transport . . . . .	93
5.7	Classification des applications . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Propriétés magnétiques des matériaux</b>	<b>97</b>
6.1	Origine atomique du magnétisme . . . . .	97
6.1.1	Atomes isolés . . . . .	97
6.1.2	Atomes dans la matière . . . . .	98

6.2	Différents comportements magnétiques . . . . .	100
6.2.1	Paramagnétisme . . . . .	100
6.2.2	Diamagnétisme . . . . .	102
6.2.3	Aimantation spontanée - Interaction d'échange . . . . .	102
6.3	Matériaux Ferromagnétiques . . . . .	104
6.3.1	Champ moyen . . . . .	104
6.3.2	Etat ferromagnétique . . . . .	105
6.3.3	Etat paramagnétique . . . . .	107
6.3.4	Ferromagnétisme macroscopique . . . . .	108
<b>7</b>	<b>Supraconductivité</b>	<b>111</b>
7.1	Introduction et historique . . . . .	111
7.1.1	Les grandes étapes . . . . .	111
7.1.2	Grande diversité de matériaux supraconducteurs . . . . .	113
7.2	Propriétés des supraconducteurs . . . . .	114
7.2.1	Résistivité et flux . . . . .	114
7.2.2	Champ critique, courant critique . . . . .	115
7.2.3	Propriétés magnétiques . . . . .	116
7.2.4	Propriétés liées aux excitations de l'état supraconducteur . . . . .	118
7.3	Origine microscopique de la supraconductivité . . . . .	120
7.3.1	Effet isotopique . . . . .	120
7.3.2	Interaction attractive due aux phonons (qualitatif) . . . . .	120
7.3.3	Pourquoi des paires de Cooper ? . . . . .	120
7.3.4	Fonction d'onde macroscopique . . . . .	122
7.3.5	Densité d'états en énergie des excitations . . . . .	123
<b>A</b>	<b>Dynamique des électrons</b>	<b>125</b>
A.1	Introduction physique aux phénomènes de transport . . . . .	125
A.1.1	Phénoménologie de Drude . . . . .	125
A.1.2	Origine des collisions . . . . .	128
A.2	Transport électronique dans un gaz de fermions : équation de Boltzmann . . . . .	130
A.2.1	Entraînement (approche classique) . . . . .	130
A.2.2	Collisions . . . . .	131
A.2.3	Linéarisation . . . . .	131
A.2.4	Calcul des coefficients de transport pour un gaz d'électrons . . . . .	132

Remerciement : Ces notes s'inspirent fortement mais librement de celles de Philippe Mendels qui a longtemps donné ce cours en Physique Fondamentale. Les erreurs, coquilles etc.. sont de ma responsabilité!

### Quelques références d'ouvrages

C. Kittel : *Physique de l'Etat Solide (Dunod)* : Un grand classique pour le niveau M1. Existe aussi en anglais

H. Alloul : *Physique des électrons dans les solides (Editions de l'Ecole Polytechnique)* : niveau M1. Existe aussi en anglais

N.W. Ashcroft et N.D. Mermin : *Physique des Solides (EDP Sciences)* : Ouvrage intermédiaire entre les niveaux M1 et M2. Existe aussi en anglais

H. Ibach and H. Luth : *Solid State Physics* (Springer : Bon niveau M1 avec des études d'exemples récents sous forme de "panels". En anglais

S.H. Simon : *The Oxford Solid State Basics* (Oxford University Press : Niveau M1, par endroit un peu plus bas que ce cours. Le "textbook" très utilisé par les anglo-saxons. En anglais

*Oxford Master Series in Condensed Matter Physics* (Oxford University Press) : Une série d'ouvrages poussés dans tous les domaines mais de niveau M1. Pour se constituer une bibliothèque dans le domaine de la Matière Condensée. Le cours ne couvre que partiellement quatre de ces ouvrages (structures, théorie des bandes, semiconducteurs, propriétés optiques). Parfaits pour un approfondissement. Le livre de S. Blundell sur le magnétisme est une référence.



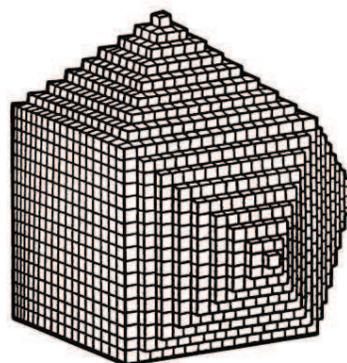
# Chapitre 1

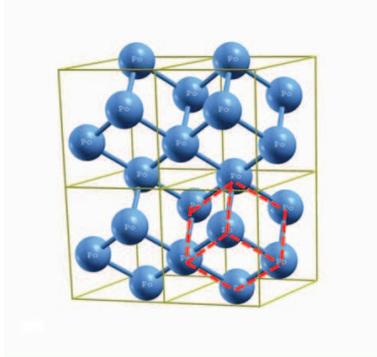
## Introduction

### 1.1 Organisation et matière condensée

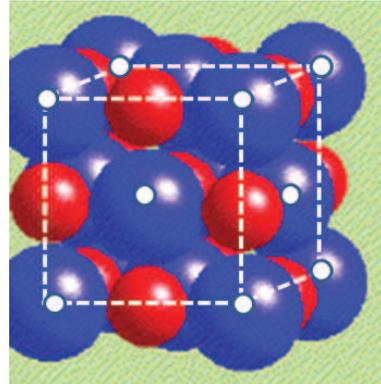
On peut citer deux grandes caractéristiques de la matière condensée :

- forte **densité** d'où des recouvrements d'orbitales électroniques comme on les rencontre en physique moléculaire.
- **organisation** telle qu'elle est connue avec les facettes de cristaux ou à l'échelle interatomique telle qu'elle a été mise en évidence au début du 20<sup>ème</sup> siècle après la découverte des rayons X.





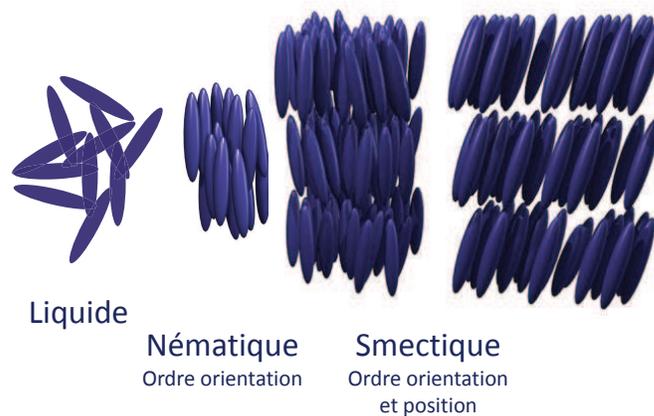
*La structure la plus simple, dite cubique simple !*



De manière générale, il existe différents stades d'organisation dans la matière que l'on caractérise par une fonction de corrélation des positions des différents atomes. Dans un solide, les corrélations sont à portée infinie, dans un liquide, elles sont à courte distance et enfin, dans un gaz, il n'y a plus de corrélations du tout.

Le cas du cristal liquide se situe à mi-chemin entre solide et liquide, l'organisation ("la cristallisation") n'étant effective que pour certains degrés de liberté (orientation, ...).

#### Cristaux liquides (Px Nobel 1991: De Gennes, Orsay)



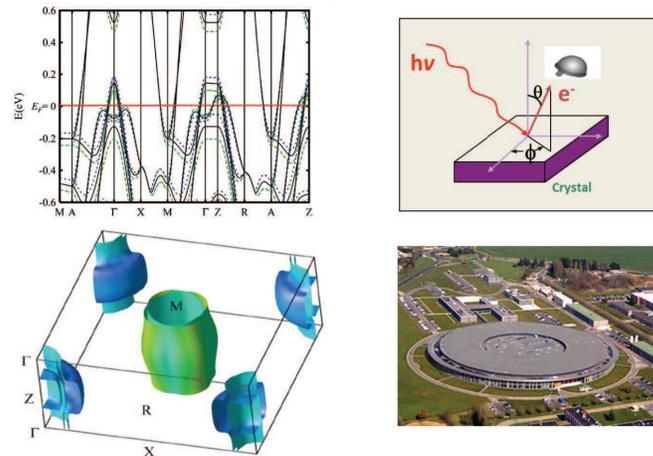
*A mi-chemin entre liquide et solide*

## 1.2 Espace de Fourier( $\vec{k}$ ) de l'espace réel

Pour un solide, les recouvrements d'orbitales sont forts. A l'image de la molécule de benzène, les électrons peuvent se délocaliser dans certains cas que nous étudierons. Etudier une molécule de benzène généralisée constituera une des approches développées dans ce cours, qui nous conduira à la notion de bandes d'énergie.

Ces électrons délocalisés seront dans un premier temps étudiés dans un modèle simple, trop simple, celui des électrons libres, assimilés à des particules sans interaction qui n'obéissent pas comme les gaz parfaits à une statistique de Maxwell Boltmann mais à une statistique de Fermi-Dirac, la seule apte à décrire un ensemble de fermions indiscernables.

La dualité onde-corpuscule nous conduit à assimiler ces particules libres à des ondes planes associées à un vecteur d'onde  $\vec{k}$ . On voit ainsi apparaître l'espace de Fourier de l'espace réel. Ce sera le même espace de vecteurs  $\vec{k}$  qui sera associé à la diffraction par un solide et à la description des états quantiques associés aux électrons.



On étudie les structures par diffraction de réseau (analogue à l'optique) et on recourt donc à l'espace de Fourier de l'espace réel, espace des vecteurs d'onde  $\vec{k}$ . C'est dans ce même espace que l'on traite la mécanique quantique des électrons. Les images de gauche traduisent la variation de l'énergie dans l'espace des  $\vec{k}$ . A droite, en haut principe d'une expérience de photoémission utilisant les photons pour déterminer énergie et vecteur d'onde des électrons dans la matière. Ces photons sont produits dans un synchrotron, en bas à droite ([www.synchrotron-soleil.fr](http://www.synchrotron-soleil.fr)).

### 1.3 Modélisation

Une compréhension rigoureuse des matériaux passe par le double apport de la physique statistique et de la mécanique quantique. En toute rigueur, en matière condensée, il faut traiter un problème avec un nombre de paramètres de l'ordre du nombre d'Avogadro qui est insoluble! C'est en quelque sorte le problème de la molécule d'hydrogène généralisé à  $6 \cdot 10^{23}$  électrons et noyaux! On est donc amené à faire des approximations qui doivent prendre en compte les éléments essentiels de symétrie et les ingrédients physiques primordiaux. Tout modèle a donc ses succès et ses limites qui ouvrent souvent vers une nouvelle physique. Cet art de la modélisation reste un des axes de recherche, de plus en plus sophistiquée en physique de la matière condensée. La supraconductivité est un exemple, il faut prendre en compte l'interaction électron - phonon (ou vibration de réseau); beaucoup des propriétés originales des métaux non conventionnels très étudiés en ce début de XXI ème siècle reposent sur les interactions coulombiennes entre électrons que l'on abordera succinctement à la fin de ce cours.

-*Approximation adiabatique ou de Born-Oppenheimer* : les électrons sont  $10^3$  à  $10^4$  fois plus légers que les noyaux dans les solides. Il paraît donc légitime de négliger le mouvement des ions quand on s'intéresse aux propriétés électroniques. Supposer les ions fixes simplifie grandement le hamiltonien mais trouver ses états propres reste encore totalement inaccessible même numériquement.

-*Approximation de champ moyen* : il s'agit ici de simplifier fortement (trop?) le problème des interactions coulombiennes électron-électron. L'interaction d'un électron avec les  $N_e - 1$  autres ( $N_e \sim 10^{23}$ ) dépend a priori des états de ces  $N_e - 1$  électrons ce qui rend le problème inextricable. Dans cette approximation on ne considère l'interaction d'un électron particulier qu'avec le champ électrostatique moyen créé par tous les autres électrons, c'est-à-dire que l'on "oublie" les états électroniques particuliers de tous les autres électrons.

Avec ces deux approximations, le hamiltonien prend une forme beaucoup plus simple, séparable, c'est-à-dire que l'on se ramène à  $N_e$  problèmes identiques de recherche d'états d'électrons individuels :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \mathcal{H}_i \quad (1.1)$$

où

$$\mathcal{H}_i = \frac{p_i^2}{2m} - eV_s(\vec{r}_i) \quad (1.2)$$

est le hamiltonien à un électron. Le premier terme est l'énergie cinétique de l'électron considéré et le second son interaction avec toutes les autres charges, des noyaux et électroniques. L'enjeu est donc finalement de modéliser au mieux ce terme  $V_s$  pour rendre compte des propriétés électroniques des solides.

Une fois les états électroniques individuels déterminés, on peut reconstruire les fonctions d'onde électroniques globales en formant leurs déterminants de Slater. En pratique on s'arrêtera souvent à la détermination des états individuels qui permettent déjà de calculer les propriétés physiques.

# Chapitre 2

## Gaz d'électrons libres : une première modélisation des métaux

Le but de ce chapitre est d'introduire, avec une première modélisation très simple, les idées de base qui permettent d'expliquer un grand nombre de propriétés expérimentales des métaux qui restaient incompréhensibles à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, avant la mécanique quantique.

### 2.1 Modèle et états électroniques

Le modèle que nous allons traiter est celui d'électrons libres mais astreints à rester à l'intérieur du volume du solide considéré.

Dans cette première modélisation, on supposera que le potentiel moyen dû aux ions est uniforme  $V_s(\vec{r}) = V_s$ , et finalement, ce qui revient au même, que l'électron est soumis à un potentiel nul  $V_s = 0$  à l'intérieur du métal et que le potentiel est infini à l'extérieur<sup>1</sup>.

Nous supposons aussi qu'il n'y a pas d'interaction entre les électrons libres du métal.

Dans ces conditions, le hamiltonien  $\mathcal{H}_i$  à l'intérieur du solide de volume  $V$  est uniquement l'énergie cinétique de l'électron de masse  $m$  considéré. L'équation de Schrödinger à résoudre est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r}) = \varepsilon\Psi(\vec{r}) \quad \text{pour } \vec{r} \in V$$

Les fonctions d'ondes normées

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.1)$$

forment une base d'états propres associées aux énergies propres

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.2)$$

Ces états propres sont stationnaires  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$  avec  $\omega = \varepsilon_{\vec{k}}/\hbar$ ; ce sont des ondes planes. En pratique on "oubliera" souvent cette dépendance temporelle triviale et on

---

1. Notons qu'en toute rigueur, ce potentiel n'est pas infini. Il existe une énergie  $-U_0$  finie pour cette cuvette de potentiel qu'il faut considérer quand on s'intéresse par exemple à l'émission d'électrons par un métal chaud ou à l'effet photoélectrique.

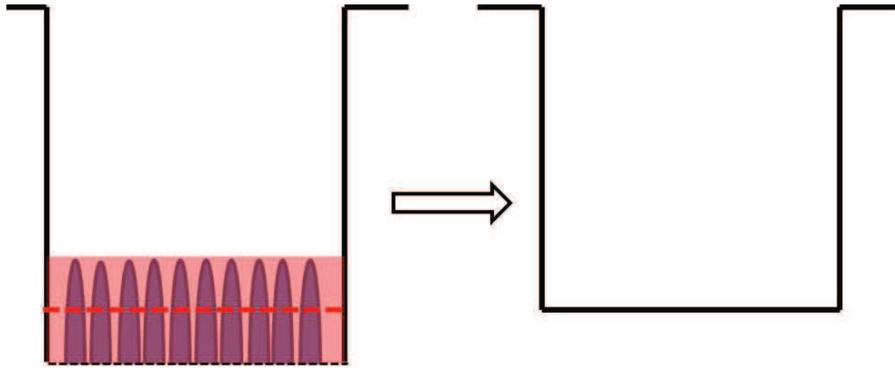


FIGURE 2.1 – Les électrons forment un nuage délocalisé qui écrante le potentiel des ions ; le potentiel moyen devient uniforme. Une énergie  $eU_0$  serait nécessaire pour extraire l'électron du "fond" de la boîte. En fait on verra que les électrons actifs sont à une énergie  $\varepsilon_F$  au dessus de fond de la boîte et l'énergie d'extraction est donc  $eU_0 - \varepsilon_F$ . C'est l'énergie à payer pour extraire un électron du métal classiquement que l'on retrouve dans l'effet photoélectrique.

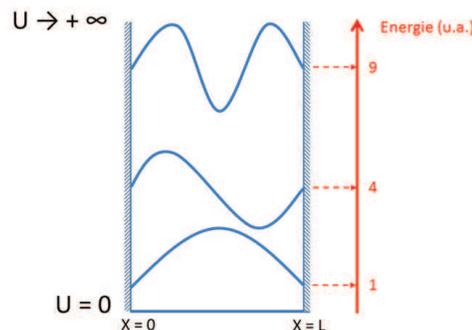
se contentera d'écrire la partie spatiale des  $\Psi$ . Finalement en prenant en compte l'état de spin de l'électron  $|\sigma\rangle$  tel que  $S^z|\sigma\rangle = \pm\frac{1}{2}|\sigma\rangle$ , les fonctions d'ondes s'écrivent

$$\Psi_{\vec{k}}^{\sigma}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} |\sigma\rangle$$

et un état électronique est identifié par la donnée du vecteur d'onde  $\vec{k}$  et de  $\sigma$ . Nous noterons un tel état  $|\vec{k}, \sigma\rangle$ .

### 2.1.1 Conditions aux limites

Les états électroniques doivent de plus satisfaire des *conditions aux limites*. Pour notre problème il est naturel d'imposer que la fonction d'onde s'annule en dehors du volume du solide. Considérons, pour simplifier les notations, le problème en dimension 1. Un électron se déplace librement sur un segment de longueur  $L$  entre deux barrières de potentiel infinies placées en  $x = 0$  et  $x = L$ .



On cherche donc une solution de l'équation de Schrödinger qui obéit aux conditions aux limites :  $\Psi(0) = 0$  et  $\Psi(L) = 0$ . Ces solutions sont de la forme

$$\Psi_{k_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_x x$$

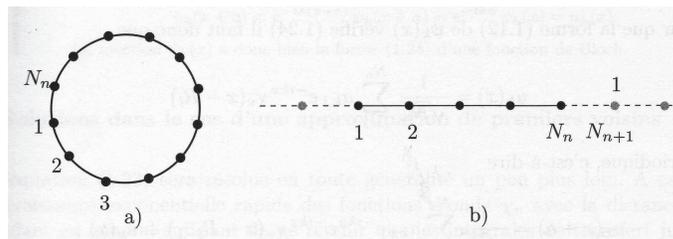
avec

$$k_x = n_x \frac{\pi}{L}, \quad n_x \text{ entier } > 0$$

Elles s'obtiennent par combinaison linéaire de deux solutions précédentes de type onde plane (2.1) de vecteur d'onde  $k_x$  et  $-k_x$ .

La manipulation de ces conditions aux limites strictes ( $\Psi = 0$  aux "bords de la boîte") est, en général, une source de complication des calculs. Pour un solide macroscopique, pour lequel on néglige les effets de bord, il est équivalent d'utiliser des **conditions aux limites périodiques**, encore appelées **conditions de Born Von Karman (B.V.K.)** : on n'impose plus à la fonction d'onde de s'annuler sur les bords du segment mais d'être périodique, de période  $L$  :

$$\Psi_{k_x}(0) = \Psi_{k_x}(L)$$



Les solutions pour le problème 1D avec les conditions B.V.K. sont de la forme

$$\Psi_{k_x}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_x x}$$

avec

$$k_x = n_x \frac{2\pi}{L}, \quad n_x \text{ entier quelconque}$$

Ces conditions se généralisent facilement à 3 dimensions. On considère un solide de volume  $V$  de forme parallélépipédique<sup>2</sup> de dimensions  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$  et on impose à la fonction d'onde d'être multipériodique de période  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$ .

L'idée physique des conditions B.V.K. est que si l'on juxtapose des solides identiques, on attend que les propriétés physiques, dictées par la fonction d'onde, soient identiques. On peut montrer que ces choix de conditions aux limites n'apportent de correction appréciable que sur une distance de l'ordre d'une couche atomique au voisinage de la surface. L'avantage mathématique est la manipulation des ondes planes adaptées au formalisme de l'espace de Fourier. Si l'on s'intéresse aux propriétés de surface, tel que par exemple l'effet de confinement d'un gaz 2D, il faudra naturellement revenir aux conditions strictes (voir TD 3 - Effet Rashba). **Dans tout ce cours, on utilisera, sauf indication contraire, les conditions B.V.K.**

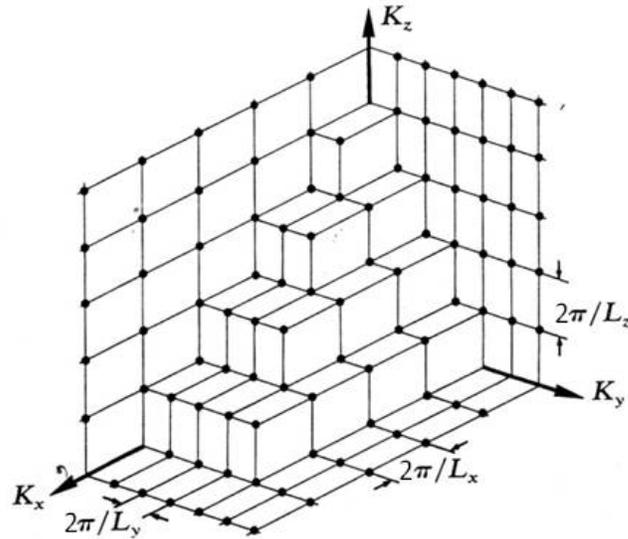
2. Cette forme est un intermédiaire de calcul, les propriétés ne doivent dépendre que du volume puisque l'on néglige les effets de bords.

Les états électroniques sont les ondes planes (2.1) :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

avec un vecteur d'onde quantifié en raison de la périodicité :

$$\vec{k} = \left( n_x \frac{2\pi}{L_x}, n_y \frac{2\pi}{L_y}, n_z \frac{2\pi}{L_z} \right) \quad \text{avec } n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$$

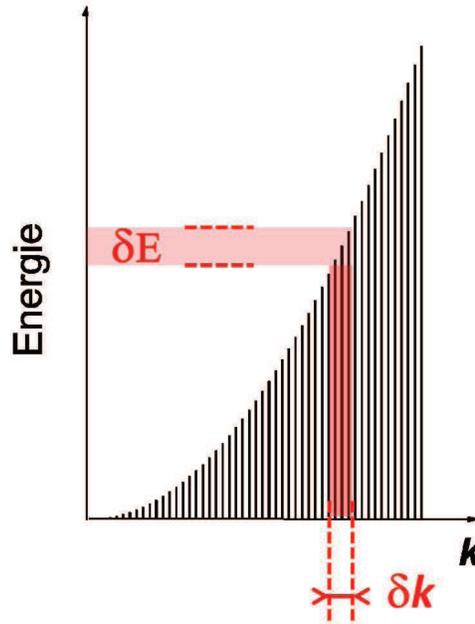


[!b]

Dans l'espace des  $\vec{k}$ , les états électroniques forment donc un réseau discret de points périodiquement espacés de  $2\pi/L_i$  dans chaque direction  $i = x, y, z$ . On peut aussi considérer que chaque état électronique occupe un petit volume  $(2\pi)^3/V$  dans cet espace. En prenant en compte le principe de Pauli et la dégénérescence de spin, chacun de ces états repéré par un vecteur d'onde  $\vec{k}$  peut être occupé par 0,1 ou au maximum 2 électrons de spins opposés.

### 2.1.2 Niveaux d'énergie, densité d'états d'un gaz d'électrons libres

Compte tenu de la relation de dispersion (2.2)  $\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , la discrétisation des vecteurs d'onde impose aussi une quantification des énergies en niveaux discrets comme représenté dans le cas à une dimension sur la figure suivante.



Les dimensions du solide  $L_i$  étant très grandes devant les distances inter-atomiques, la discrétisation de l'espace des  $\vec{k}$  est très fine et l'écart entre niveaux d'énergie très faible. On utilisera donc généralement une approximation continue ( $\sum \rightarrow \int$ ) qui nécessite d'introduire des densité d'états.

- **Densité d'états dans l'espace des  $\vec{k}$  :**  $g(\vec{k})$

Le nombre d'états  $dN_{\vec{k}}$  contenus dans un volume  $d\mathcal{V}_{\vec{k}}$  de l'espace des  $\vec{k}$  définit  $g(\vec{k})$  par la relation

$$dN_{\vec{k}} = g(\vec{k})d\mathcal{V}_{\vec{k}}$$

On a vu qu'un volume  $(2\pi)^3/V$  contenait  $2_{\uparrow\downarrow}$  états électroniques compte tenu de la dégénérescence de spin. On peut donc facilement calculer

$$dN_{\vec{k}} = \frac{d\mathcal{V}_{\vec{k}}}{\frac{(2\pi)^3}{V}} \times 2_{\uparrow\downarrow}$$

d'où

$$g(\vec{k}) = \frac{V}{4\pi^3}. \quad (2.3)$$

On notera que cette densité est uniforme ce qui permet de calculer très facilement un nombre d'états dans l'espace des  $\vec{k}$ . On notera aussi que l'expression de  $g(\vec{k})$  dépend de la dimension considérée, mais reste uniforme quelque soit la dimension.

Les effets d'un champ magnétique qui lèvent la dégénérescence de spin sont abordés au TD 2.

- **Densité d'états en énergie :**  $g(\varepsilon)$

Faire varier l'énergie  $\varepsilon$  de  $d\varepsilon$  revient à faire varier  $k = |\vec{k}|$  de  $dk$ .

Les états correspondants dans l'espace des  $\vec{k}$  se trouvent donc dans un volume élémentaire  $d\mathcal{V}_{\vec{k}}$  représenté par la coquille sphérique de rayon  $k$  et d'épaisseur  $dk$ .

Le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$  est par définition  $g(\varepsilon)d\varepsilon$  et

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = g(\vec{k})d\mathcal{V}_{\vec{k}} = g(\vec{k}) 4\pi k^2 dk \quad (2.4)$$

En utilisant  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , on déduit :

$$g(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

Ici aussi l'expression de  $g(\varepsilon)$  dépend de la dimension du solide.

*NB : On peut retrouver la densité d'états en énergie aussi à partir de l'espace des phases, plus utilisé en physique statistique. Les deux méthodes sont identiques : ici nous partons directement de la mécanique quantique alors qu'à partir de l'espace des phases on a une approche semi-classique où l'on introduit l'existence de la quantification par un facteur  $h^3$ .*

### 2.1.3 Un résumé

Electron de masse  $m$  et de spin  $1/2$  dans une boîte de volume  $V \equiv L^d$ .

L'électron est libre, i.e. il n'y a pas de potentiel,  $V_s(\vec{r}) = 0$  à l'intérieur de la boîte,  $U(\vec{r}) = +\infty$  à l'extérieur.

L'équation de Schrödinger a pour états stationnaires et énergies propres :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}; \epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; k = |\vec{k}| \quad (2.5)$$

Les vecteurs d'onde  $\vec{k}$  sont quantifiés (conditions aux bords périodiques ou B.V.K.) :

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n} \text{ où } \mathbf{n} \in \mathbf{Z}^d \quad (2.6)$$

Un état stationnaire s'écrit  $|\vec{k}, \sigma\rangle$  où  $\sigma = \pm\frac{1}{2}$  est la projection du spin.

La densité d'états correspondante (dégénérescence de spin incluse) est

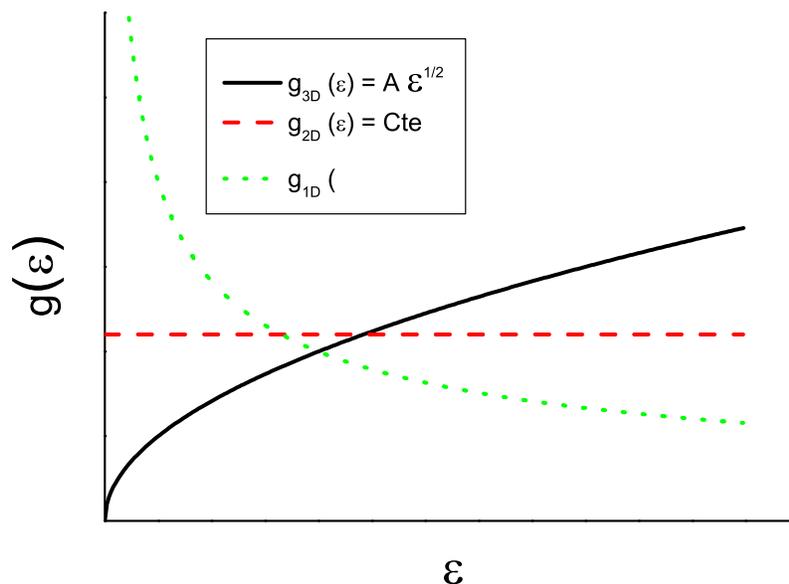
$$g(\vec{k}) = 2_{\uparrow\downarrow} \frac{L^d}{(2\pi)^d} \quad (2.7)$$

$$g(\epsilon) = \begin{cases} \alpha_d \epsilon^{\frac{d}{2}-1} & \text{si } \epsilon > 0 \\ 0 & \text{si } \epsilon < 0 \end{cases} \quad (2.8)$$

où  $\alpha_d$  est une constante qui dépend de la dimension  $d$

$$\alpha_d \equiv \frac{\Omega_d (2m)^{d/2} L^d}{(2\pi\hbar)^d}$$

et  $\Omega_d$  est l'angle solide en dimension  $d$  (respectivement  $2$ ,  $2\pi$  et  $4\pi$  en dimension  $d = 1, 2$  et  $3$ ).



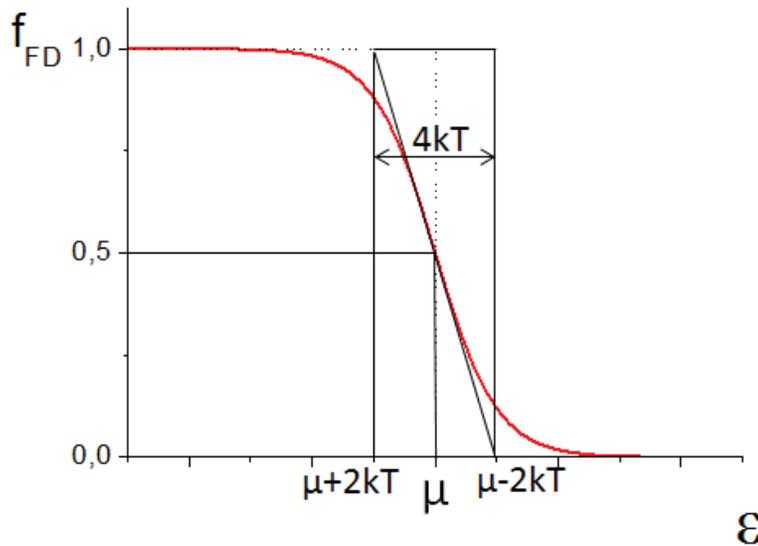
## 2.2 Population statistique

Les électrons sont des fermions (particules de spin 1/2 donc demi-entier). Ils obéissent au **principe de Pauli** : un état  $|\vec{k}, \sigma\rangle$  (en prenant en compte le spin) ne peut être occupé que par **un seul électron** ou bien est **inoccupé**.

### 2.2.1 Distribution de Fermi-Dirac

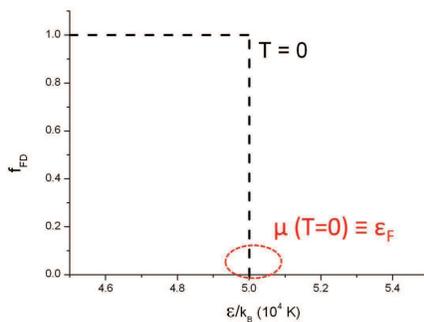
La fonction de Fermi-Dirac donne le nombre moyen d'occupation (compris entre 0 et 1) de chaque état.

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right)}$$



$\mu$  est fixé par le nombre d'électrons par unité de volume du solide. La fonction de Fermi-Dirac varie dans une bande  $\pm k_B T$  (largeur à 1/4-3/4) centrée autour de  $\mu$ .

### 2.2.2 Etude statistique du gaz d'électrons libres à $T = 0$ : niveau de Fermi



D'après l'étude de la fonction de Fermi Dirac à  $T = 0$ , on sait que tous les états sont occupés avec certitude jusqu'à une énergie, appelée **énergie de Fermi**  $\varepsilon_F$ , qui est le potentiel chimique à  $T = 0$ . A cette énergie, correspond un vecteur d'onde  $k_F$  et une vitesse de Fermi,  $v_F$ .

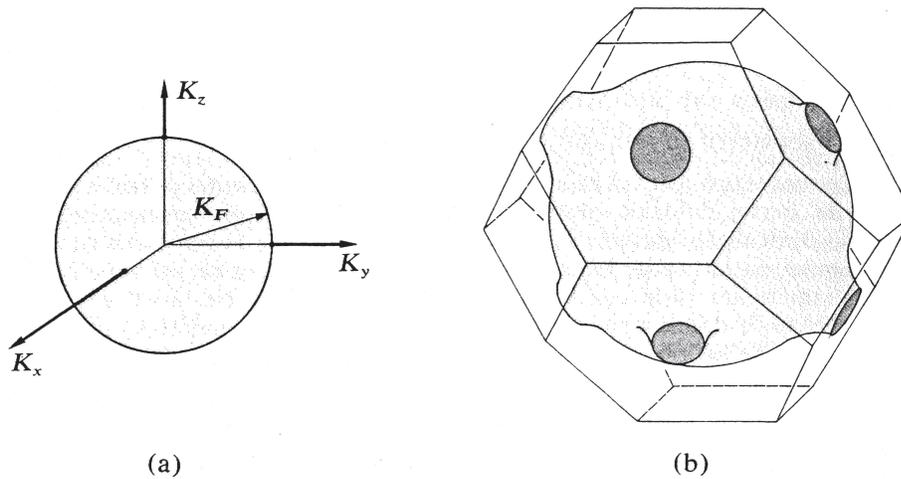


FIGURE 2.2 – *Gauche* : Modèle d'électrons libres ; tous les états à l'intérieur de la sphère dite de Fermi sont occupés ; les électrons que l'on pourra exciter sont ceux qui sont à la surface de la sphère, d'où l'image de "mer" Fermi. *Droite* : surface de Fermi de l'argent ; en utilisant un modèle réaliste d'électrons presque libres, la surface de Fermi n'est que légèrement déformée par rapport à la modélisation de gauche, au voisinage des intersections avec le polyèdre. Ce polyèdre est la première zone de Brillouin, voir chapitre 3. **Tous les principes de calcul peuvent être transposés aux surfaces de Fermi de forme plus compliquées, en utilisant des sommations dans l'espace des  $\vec{k}$ .**

A 3D, dans l'espace des  $\vec{k}$ , les états occupés occupent l'intérieur d'une sphère, appelée sphère de Fermi, de rayon  $k_F$  donné par

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}.$$

Une meilleure prise en compte de la structure de bande amènerait à déformer cette surface de Fermi de façon plus ou moins prononcée selon les cas.

- Pour des particules libres dans une boîte, on a un quasi-continuum en énergie. Toutes les sommations discrètes sur les états vont devenir des sommations intégrales. La densité d'états en énergie est donnée par

$$g(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/2} \quad \text{avec} \quad A = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

- **Nombre de particules** - qui permet de déterminer le **potentiel chimique** :

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{|\vec{k}| < k_F} g(\vec{k}) d^3\vec{k}$$

Cette relation est très générale et s'applique à une densité d'états quelconque. Pour le gaz d'électrons libres :

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

Il est rassurant de retrouver une dépendance en  $N/V$  qui confère un caractère intrinsèque à cette énergie de Fermi, caractéristique du métal étudié.

On notera que

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2\varepsilon_F}$$

— **Énergie totale** (à 3D)

$$E_{tot} = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{|\vec{k}| < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} g(\vec{k}) d^3 \vec{k}$$

*Cette relation est très générale : elle s'applique pour une densité d'états quelconque.*

Pour le gaz d'électrons libres :

$$E_{tot} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

— **Ordres de grandeur**

<p>1 eV <math>\sim</math> 12000 K          Énergie de Fermi : <math>\varepsilon_F =</math> qqs eV à 10 eV          Vitesse de Fermi : <math>v_F = 10^6</math> m/s          Température de Fermi : <math>T_F \sim</math> 50000 à 100000 K          Vecteur d'onde de Fermi : <math>\sim 1/\text{distance interatomique}</math>          Densité d'états au niveau de Fermi : <math>g(\varepsilon_F) \sim N/\varepsilon_F</math>          Retenir 1 <math>\mu\text{m} \sim 10000</math> K <math>\sim 1</math> eV ; <math>kT \ll \varepsilon_F</math></p>
--

### 2.2.3 Etude statistique à $T \neq 0$ : énergie, chaleur spécifique

#### Généralités et approche qualitative

Les électrons responsables de toutes les propriétés physiques sont ceux qui sont situés au voisinage du niveau de Fermi. Ce sont les seuls qui peuvent acquérir une énergie supplémentaire sans que l'état final soit occupé avec certitude. Ce sont les électrons qui "flottent sur la mer de Fermi". En toute rigueur, le potentiel chimique varie avec la température mais la correction n'est que du deuxième ordre en  $T/T_F$ . On peut donc considérer, en première approximation, que la différence majeure dans la répartition des électrons sur les états qui leur sont offerts se situe dans une tranche  $k_B T$  au voisinage du niveau de Fermi. On peut noter aussi que cette remarque ne s'applique pas lorsque les températures sont de l'ordre de -ou excèdent- la température de Fermi comme en astrophysique.

On peut ainsi calculer qualitativement, à titre d'exemple, la capacité calorifique d'un gaz d'électrons :

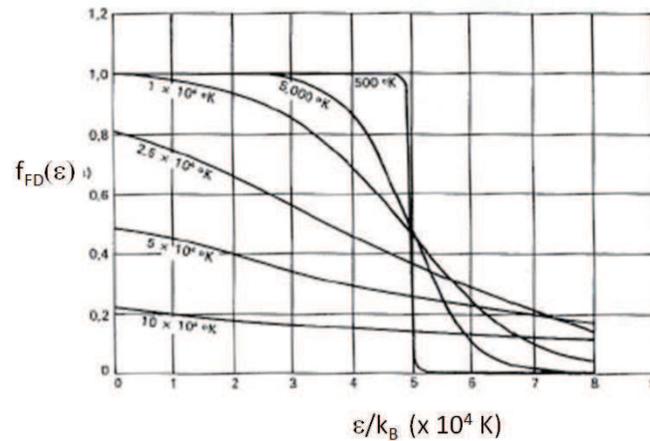
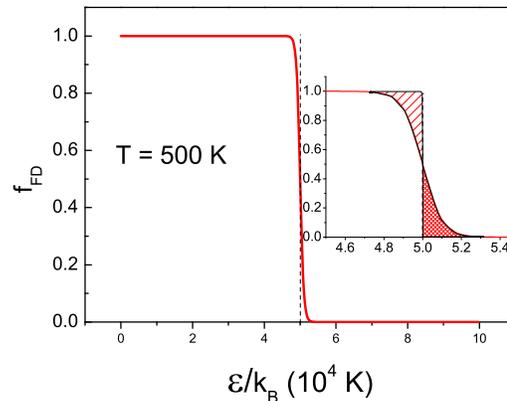


FIGURE 2.3 – Fonction de Fermi-Dirac à différentes températures pour un gaz tridimensionnel, avec  $\varepsilon_F/k_B = 50000$  K. **Le nombre total de particules est constant et indépendant de la température.** On notera que le potentiel chimique donné par  $f_{FD}(\mu) = 1/2$  se déplace alors vers les basses énergies pour ce cas 3D.



Les électrons dans une tranche  $k_B T$  au voisinage du niveau de Fermi, donc au nombre de  $\sim g(\varepsilon_F) \times k_B T$  gagnent une énergie  $k_B T$ , à la température  $T$ .

Le gain d'énergie totale est

$$\Delta E_{tot} \sim g(\varepsilon_F)(k_B T)^2.$$

On prédit ainsi une capacité calorifique  $C_{el}$  linéaire en  $T$  que l'on peut réécrire, sachant que

$$g(\varepsilon_F) \sim \frac{N}{\varepsilon_F},$$

$$C_{el} \sim N k_B \frac{T}{T_F}.$$

Comparée à la capacité calorifique d'un gaz parfait, elle est plus faible d'un facteur  $\sim \frac{T}{T_F}$  qui correspond à la faible fraction des électrons (ceux au voisinage du niveau de Fermi) que l'on peut exciter. C'est une des manifestations du principe de Pauli.

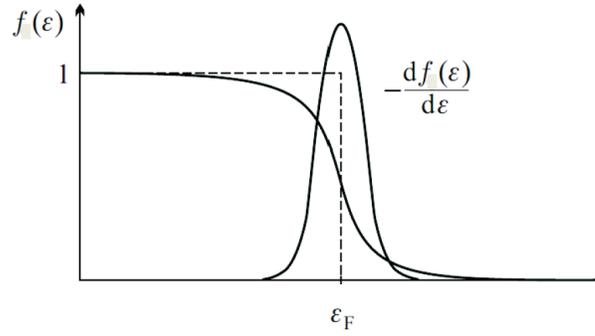
### Développements de Sommerfeld

En règle générale, les valeurs moyennes à calculer sont des fonctions à variation lente, comparée à celle de la fonction de Fermi-Dirac, au voisinage du potentiel chimique.

Elles s'écrivent sous la forme

$$I = \int_0^{+\infty} h(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon$$

Pour calculer ce type d'intégrale, on utilise le fait que la dérivée de la fonction de Fermi-Dirac est très piquée autour de  $\mu$ , avec une largeur à mi-hauteur typique de  $2k_B T$  et une hauteur de  $\frac{1}{4k_B T}$ .



On montre ainsi que

$$I = H(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 h'(\mu) + O(T^4)$$

où  $H$  est une primitive de  $h$  s'annulant en 0.

### Potentiel chimique 3D

On détermine le potentiel chimique  $\mu$  en utilisant le fait que c'est la variable conjuguée de  $N$  le nombre total d'électrons dont on impose la valeur moyenne :

$$N = \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\vec{k}} g(\vec{k}) f_{FD}(\varepsilon(\vec{k})) d^3 \vec{k}$$

Ici  $h(\varepsilon) = g(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/2}$  (à 3D).

En appliquant le développement de Sommerfeld et en utilisant, pour éliminer  $A$ ,

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon,$$

ce qui donne :

$$A = \frac{3N}{2} \varepsilon_F^{-3/2}$$

on trouve

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

### Un exemple : capacité calorifique

L'énergie totale du gaz d'électrons est donnée par :

$$E_{tot} = \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon = \int_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) g(\vec{k}) f_{FD}(\varepsilon(\vec{k})) d^3\vec{k}$$

En utilisant la même méthode que pour le calcul de  $N$  ci-dessus avec  $h(\varepsilon) = A\varepsilon^{3/2}$  et en substituant à la fois la valeur de  $A$  en fonction de  $\varepsilon_F$  et la valeur de  $\mu$  en fonction de  $T$ , on obtient

$$E_{tot} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

La capacité calorifique se déduit de  $E_{tot}$  :

$$C_{el} = \frac{\partial E_{tot}}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

Deux conséquences :

- $\frac{T}{T_F} \ll 1$  donc  $C_{el} \ll \frac{3}{2} N k_B$ , capacité calorifique du GP, voir l'approche qualitative
- La capacité calorifique d'origine électronique a une variation linéaire en  $T$  ; au dessous de  $\sim 10$  K, elle domine sur la capacité calorifique due aux phonons (vibrations de réseau) qui varie en  $T^3$  alors que c'est le contraire dans l'autre limite.

En règle générale, la **capacité calorifique d'origine électronique** permet de remonter à la **densité d'états au niveau de Fermi**. D'où l'intérêt des mesures basses températures pour la mettre en évidence.

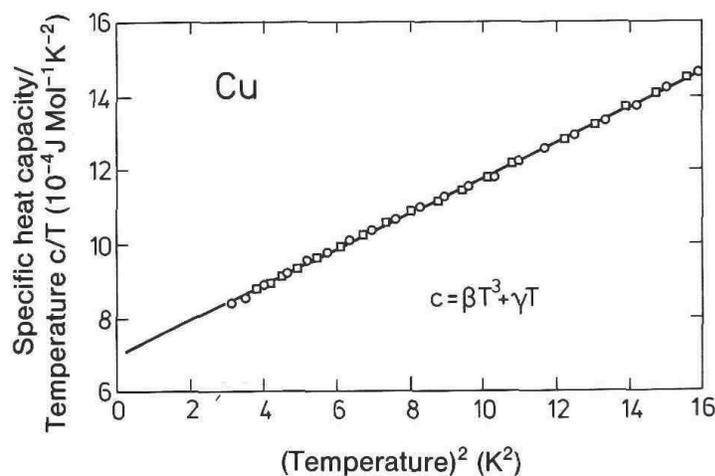


FIGURE 2.4 –  $C_{el}/T$  en fonction de  $T^2$  pour le cuivre ; la partie linéaire représente la contribution des phonons (vibrations de réseau) et l'ordonnée à l'origine est associée au terme électronique. D'après W.S. Corak et al, *Phys. Rev.* 98, 1699 (1955).

## 2.3 Le modèle d'électrons libres et les métaux

### 2.3.1 Exemples de métaux

En règle générale, dans un métal les électrons des couches externes des atomes le constituant sont délocalisés. Ce sont les électrons de conduction.

\* Exemples de métaux simples :

© OPLUS

**Légende:**

- métaux
- métalloïdes
- non-métaux

- Sodium : Na,  $Z = 11$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  : le Na est très électropositif : il cède facilement son électron de la couche externe. Cet électron va se délocaliser facilement dans le sodium métal :

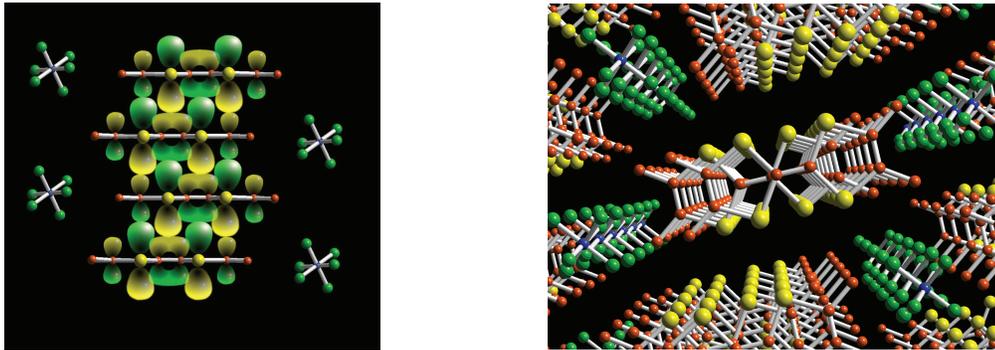


- Cuivre : Cu : un exemple de métal "noble" ou encore de transition,  $Z = 29$  :  $3d^9 4s^1$  : l'électron  $4s$  va se délocaliser

Il faut noter que dans un métal alcalin, les ions n'occupent que 15% du volume total du métal; dans les métaux nobles comme Cu, Ag Au, les cations sont plus grands et les interactions coulombiennes entre  $e^-$  peuvent jouer un rôle important car deux électrons ont plus de chance de se rencontrer.

\* Métaux originaux (quelques exemples modernes !)

- Conducteurs organiques :  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$



Les molécules TMTSF sont empilées suivant La conduction est préférentiellement suivant des chaînes bien séparées les unes des autres. l'axe des chaînes présentées en perspective.

— Cuprates supraconducteurs à haute température critique

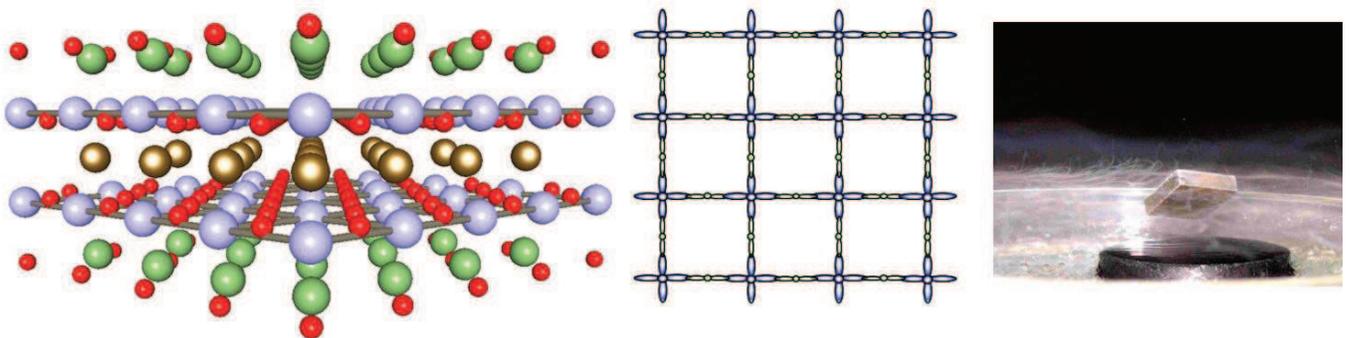


FIGURE 2.5 – Dans la famille des cuprates supraconducteurs, la conduction se produit préférentiellement dans les plans  $\text{CuO}_2$  qui sont empilés verticalement (gauche). La conduction est associée au recouvrement des orbitales du cuivre et de l'oxygène, elle est due à l'injection de porteurs qui se délocalisent dans ce réseau d'orbitales (centre). A basse température et pour un dopage optimum, on observe une supraconductivité à haute température ( $T > 77 \text{ K}$ ). Le débat sur son interprétation reste très ouvert. Spectaculaire lévitation d'un aimant au dessus du supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  refroidi à la température de l'azote liquide.

### 2.3.2 Succès et limites du modèle

Le modèle d'électrons libres malgré sa simplicité rend raisonnablement compte des propriétés des métaux, particulièrement des métaux simples comme les alcalins ou les métaux nobles. Dans ces deux cas, la structure électronique des atomes est similaire : le dernier état occupé est 1 électron sur la couche  $s$  la plus externe ( $3s^1$  pour le sodium,  $4s^1$  pour le cuivre). Cet électron se délocalise facilement pour donner un électron libre par atome alors que les autres restent fortement liés au noyau et ne participent pas aux propriétés du métal. Cette approximation rend bien compte de la forme de la surface de Fermi, en particulier pour les alcalins, et de sa taille, donnée par la valeur du vecteur d'onde de Fermi.

La notion d'**écranage** permet de comprendre a posteriori pourquoi ces électrons de conduction se comportent à peu près comme des électrons libres, sans interaction avec les ions du

solide. Il s'agit là d'une justification *autocoherente* de type champ moyen : un électron donné pris parmi  $N$ , où  $N \sim \mathcal{N}_a$  (nombre d'Avogadro) est soumis au potentiel des ions répartis dans le cristal et des  $N - 1$  autres électrons libres de se déplacer. En moyenne, ces électrons compensent à  $1/N \rightarrow 0$  près le potentiel ionique et le potentiel coulombien est donc en moyenne nul. En d'autres termes, c'est parce qu'ils sont libres que les électrons écrantent le potentiel des ions !

Cependant même dans le cas le plus simple des alcalins, la valeur de la chaleur spécifique calculée dans le modèle d'électrons libres ne correspond pas exactement à celle mesurée expérimentalement (La dépendance linéaire en  $T$  est par contre très bien suivie). Par exemple pour le sodium,  $C_{el}/T$  est sous-estimé de 30% dans le modèle d'électrons libre. Il semble qu'il nous faut donc revoir la relation de dispersion reliant  $\varepsilon_F$  et  $k_F$ , c'est-à-dire introduire une masse effective pour l'électron  $m^* = 1.3m$  telle que  $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m^*$ . La justification de cette masse effective vient de la prise en compte du réseau périodique des ions que l'on ne peut pas complètement négliger même dans ce cas simple.

De manière générale, la périodicité est un point essentiel pour la construction des bandes d'énergie dans les solides. Bandes de valence, bandes de conduction, gap des semi-conducteurs et finalement distinction entre isolant et métal reposent sur sa prise en compte. La description de cette périodicité fait l'objet du chapitre suivant qui sera suivie dans la deuxième partie de ce cours par les deux approches de la théorie des bandes : électrons presque libres ou modèle de liaisons fortes.

Le modèle d'électrons libres ne prend pas non plus en compte les interactions entre les électrons de conduction, souvent à l'origine de la plupart des matériaux novateurs de la fin du XXème siècle.

## 2.4 Le microscope à effet tunnel (S.T.M.) : principe

S.T.M. pour Scanning Tunneling Microscope

### 2.4.1 Généralités

Les microscopes à effet tunnel sont devenus très populaires dans le monde de la recherche à la fin des années 80. Ils permettent de sonder la densité d'états d'un métal, par effet tunnel électronique. C'est surtout dans les matériaux supraconducteurs que cette technique a été initialement utilisée.

D'un point de vue technologique, c'est le développement de cristaux piézoélectriques qui a permis de contrôler à la fraction d'Å près le positionnement d'une fine pointe métallique de dimension nanométrique au dessus d'un métal, permettant ainsi un effet tunnel résolu dans l'espace entre la pointe et le métal. Le courant tunnel ainsi obtenu reflète la densité d'états du métal étudié.

Ces techniques de pointes se sont considérablement développées et on parle maintenant de microscopies en champ proche (microscopie à force atomique basée sur les forces de Van der Waals, microscopie à force magnétique quand la pointe est magnétique, adaptée à l'étude des matériaux magnétiques) qui dépassent le cadre plus restreint de l'étude des métaux.

### 2.4.2 Principe de l'effet tunnel : prix Nobel 1986, G. Binnig et H. Rohrer

Une particule libre (onde plane incidente) se déplace vers une barrière de potentiel. Elle peut franchir par effet tunnel cette barrière lorsque l'épaisseur  $d$  de la barrière est faible et sa hauteur  $\Delta$  pas trop grande. Dans ce processus, il y a conservation de l'énergie.

Le coefficient de transmission de la barrière s'écrit (voir cours de mécanique quantique) :

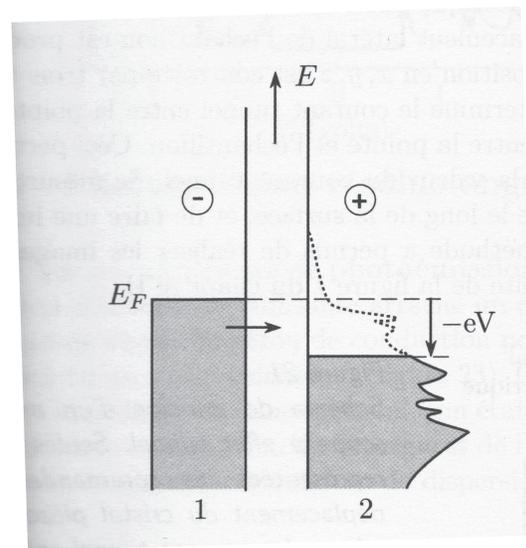
$$\mathcal{T} \sim \exp \left[ - \frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m(\Delta - \varepsilon)} \right]$$

où  $\varepsilon$  est l'énergie de l'électron incident.

Ce passage d'électrons à travers la barrière génère un courant appelé courant tunnel à travers la barrière de potentiel.

Si la barrière sépare deux métaux au même potentiel, les potentiels chimiques sont égaux et il n'y a pas de flux global d'électrons ( $T \cong 0$ ).

Si on applique une différence de potentiel  $V$  entre les deux métaux, l'énergie potentielle  $-eV$  abaisse les niveaux d'énergie du côté + par rapport au côté -, les électrons vont pouvoir passer de gauche à droite car des états sont accessibles. Le courant  $j$  entre la pointe et le métal à étudier est proportionnel au coefficient de transmission  $\mathcal{T}$  (Voir devoir n°1 dans le polycopié de TD.). Le principe de l'**imagerie** d'une surface par STM est de maintenir ce courant, donc  $d$  la distance entre la pointe et la surface, constant en faisant varier la position verticale de la pointe lorsque l'on balaye la surface (déplacement horizontal de la pointe).



*Tunneling d'électrons entre deux métaux non supraconducteurs à  $T = 0$ . Une tension  $V$  positive est appliquée entre 2 et 1. Des électrons peuvent uniquement passer de 1 à 2*

Un autre mode de fonctionnement du STM permet de réaliser la **spectroscopie** locale de la surface. Dans ce mode, la pointe est immobile et on fait varier la tension  $V$ . En se restreignant au cas de la température nulle, les électrons qui tunnelent de 1 vers 2 sont ceux pour lesquels les états sont occupés dans le métal 1 et inoccupés dans le métal 2, pour une énergie donnée. Ils sont au nombre de  $g_1(\varepsilon_F)(eV)$ . Le courant fait intervenir le nombre d'états susceptibles d'être occupés dans le métal 2, donc  $g_2(\varepsilon)$ .

On peut montrer qu'à basse température et pour une pointe dont la densité d'état varie peu autour de  $\varepsilon_F$ , la dérivée du courant tunnel s'écrit :

$$\partial j / \partial V \propto \mathcal{T} g_1(\varepsilon_F) g_2(\varepsilon_F + eV)$$

En faisant varier  $V$ , la conductance tunnel  $\partial j / \partial V$  permet de mesurer la densité d'états du métal 2 qui dans certains cas réels peut être une fonction rapidement variable de  $\varepsilon$ .

### 2.4.3 Applications

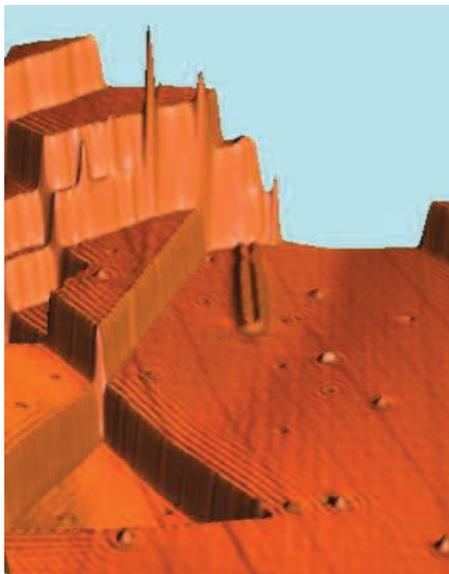


FIGURE 2.6 – Image d'une surface de cuivre (111) par STM. Les électrons dans un métal lorsqu'ils rencontrent un obstacle sont réfléchis. La superposition des ondes incidentes et réfléchies donne une onde stationnaire. La probabilité de présence de l'électron, donc la densité électronique est modulée dans l'espace. A l'aide d'un microscope à effet tunnel, on peut "visualiser" cette modulation dans l'espace. (IBM STM Gallery)

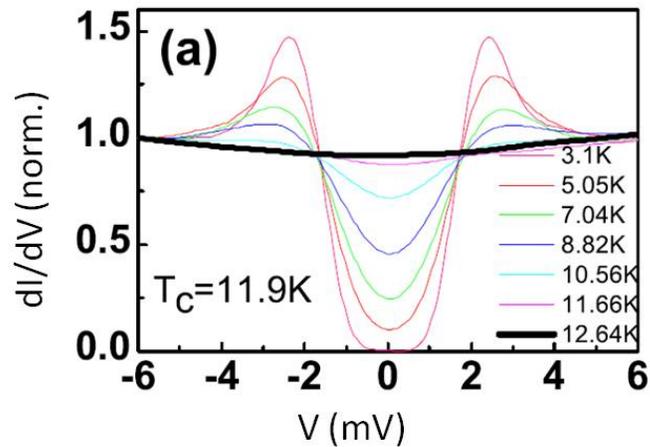


FIGURE 2.7 – Mesure de la densité d'états autour du niveau de Fermi par spectroscopie STM dans le nitrure de Niobium, un métal qui devient supraconducteur en dessous de 11.9 K. Le niveau de Fermi correspond à la tension appliquée  $V = 0$ . Au-dessus de  $T_c$  la densité d'états est quasiment constante sur la faible gamme d'énergies sondées dans cette expérience ( $\pm 6$  meV) comme attendu dans le modèle d'électrons libres. En dessous de  $T_c$  les mesures montrent un changement important de la densité d'états avec l'ouverture du gap supraconducteur, c'est-à-dire la disparition des états électroniques dans un intervalle de quelques meV autour du niveau de Fermi. (D'après G. Saraswat, PhD thesis, TIFR, 2015)

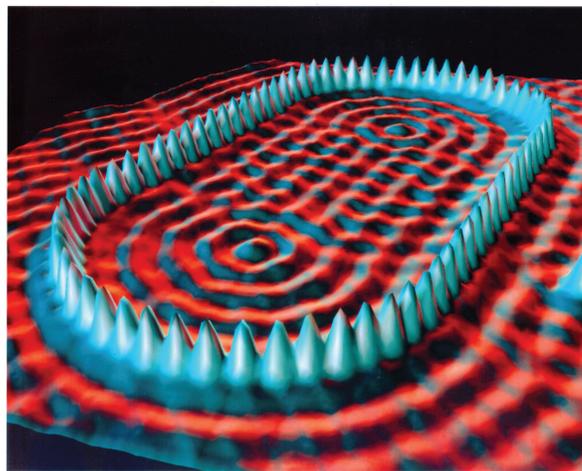


FIGURE 2.8 – Avec une pointe de STM, il est aussi possible de déplacer des atomes individuellement. C'est ainsi que l'on peut fabriquer un "corral" d'atomes de Fer dans du cuivre. Les électrons dans un métal lorsqu'ils rencontrent un obstacle sont réfléchis. La superposition des ondes incidentes et réfléchies donne une onde stationnaire. Ici l'onde stationnaire se forme à l'intérieur du corral comme dans une cavité; elle est visualisée par une mesure de la densité électronique par STM. (Image : Crommie, Lutz & Eigler; IBM)



# Chapitre 3

## Solides cristallins : Structures et Diffraction

Au XVIII<sup>ème</sup> siècle, il était connu des minéralogistes que les faces des cristaux n'ont pas des orientations aléatoires ; on savait qu'on pouvait les repérer au moyen de nombres **rationnels** (R.J. Haüy).

L'étude des cristaux va prendre son essor avec la découverte des rayons X, à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle (Röntgen, 1895). Le 8 juin 1912, Laüe rapporta dans sa communication à l'académie Bavaroise des Sciences de Munich, les "effets d'**interférences** des rayons de Röntgen". Il y développe une théorie élémentaire de la diffraction des rayons X par un réseau **périodique** d'atomes. (Pensez aux figures de diffraction des réseaux optiques, périodiques suivant une direction de l'espace.)

En 1913, Bragg, père et fils, donnent une interprétation simple de la diffraction (NaCl, CsCl), basée sur les interférences par réflexions sur des plans, les plans réticulaires.

Nous avons déjà souligné l'importance de la périodicité (invariance par translation) pour la description des propriétés électroniques des solides cristallins.

Nous allons apprendre à décrire les structures cristallines par l'association d'un **réseau de points immatériels** qui traduit les invariances par translation ainsi que les propriétés de symétrie du cristal et d'un **motif**.<sup>1</sup>

Cette structure périodique conduit à des phénomènes de **diffraction** des ondes électromagnétiques, ou de façon équivalente de particules (dualité onde - corpuscule). Pour décrire ces phénomènes de diffraction, on a recours à l'espace de Fourier de l'espace réel, l'espace des vecteurs  $\vec{k}$ , appelé **espace réciproque**.

Un aperçu des **techniques expérimentales** est ensuite présenté.

---

1. La matière à l'état solide n'est pas uniquement constituée de cristaux ; citons les solides amorphes tels que les verres, les gels où le solide est figé dans une configuration complètement désordonnée. On observe alors de l'ordre à courte distance. Les techniques de diffraction permettent aussi de caractériser cet ordre à courte distance.

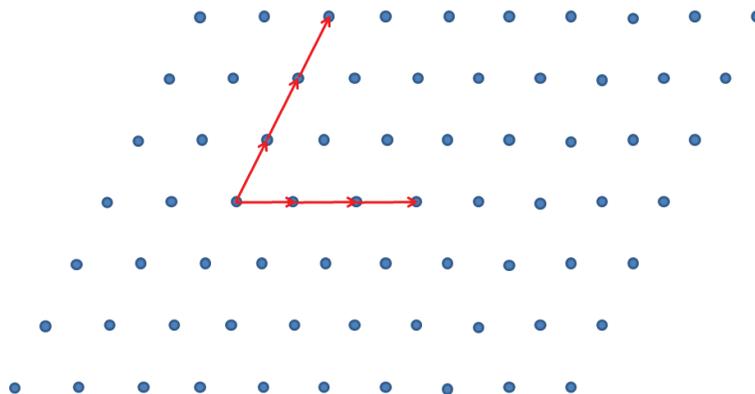


FIGURE 3.1 – Un exemple d'invariance par translation dans un réseau 2D. Deux vecteurs non colinéaires, qui forment donc une base, permettent de générer tout le réseau à partir d'un nœud.

## 3.1 Structures cristallines

Un cristal parfait est la répétition régulière dans tout l'espace d'unités structurales identiques. Dans les structures les plus simples, ces unités structurales ont 1 ou 2 atomes, dans les cristaux de substances organiques, il peut y avoir plusieurs centaines d'atomes, et  $10^4$  atomes dans les cristaux de protéines.

### 3.1.1 Réseau et motif

Un **réseau** est un ensemble infini de points, les **nœuds** du réseau, obtenus par combinaison linéaire entière de 3 vecteurs de base indépendants.

Si  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$  forment une base, les nœuds du réseau sont définis par les extrémités des vecteurs

$$\vec{R}_{u,v,w} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3, \quad (u, v, w) \text{ entiers}$$

Le réseau obtenu est donc *invariant* par toute translation de vecteur  $\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$  où  $(n_1, n_2, n_3)$  sont des entiers. Ces translations forment l'ensemble des translations du réseau. Par construction, les nœuds du réseau sont tous *équivalents*; ils se déduisent les uns des autres par translation.

A 2D on utilisera 2 vecteurs de base, et un seul en dimension 1.

On notera que la base n'est pas nécessairement orthogonale et que les vecteurs ne sont pas nécessairement normés.

Ce réseau de nœuds constitue un repérage par maillage de l'espace, il est immatériel. On l'appelle **réseau cristallin** ou **réseau de Bravais**. Il faut ensuite lui adjoindre un **motif** que l'on va reproduire avec toutes les translations du réseau. Le papier peint constitue un exemple de la vie courante de l'association réseau  $\otimes$  motif. Dans les exemples les plus courants que nous aurons à traiter dans ce cours, le motif sera constitué d'un atome, parfois deux, identiques ou distincts (voir TD).

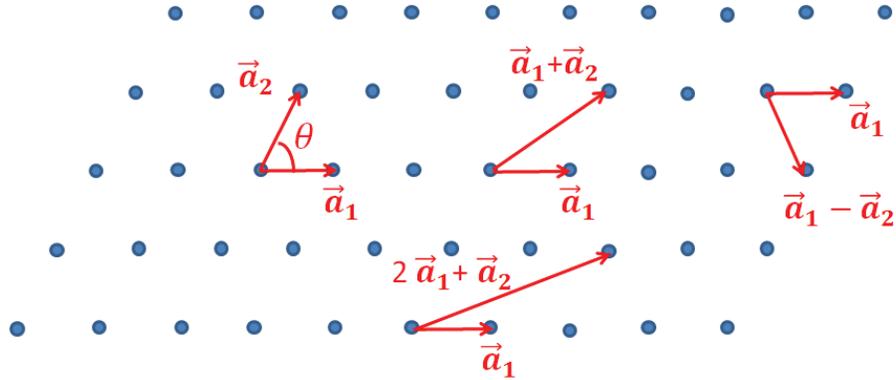


FIGURE 3.2 – Exemples de choix de bases pour un réseau oblique

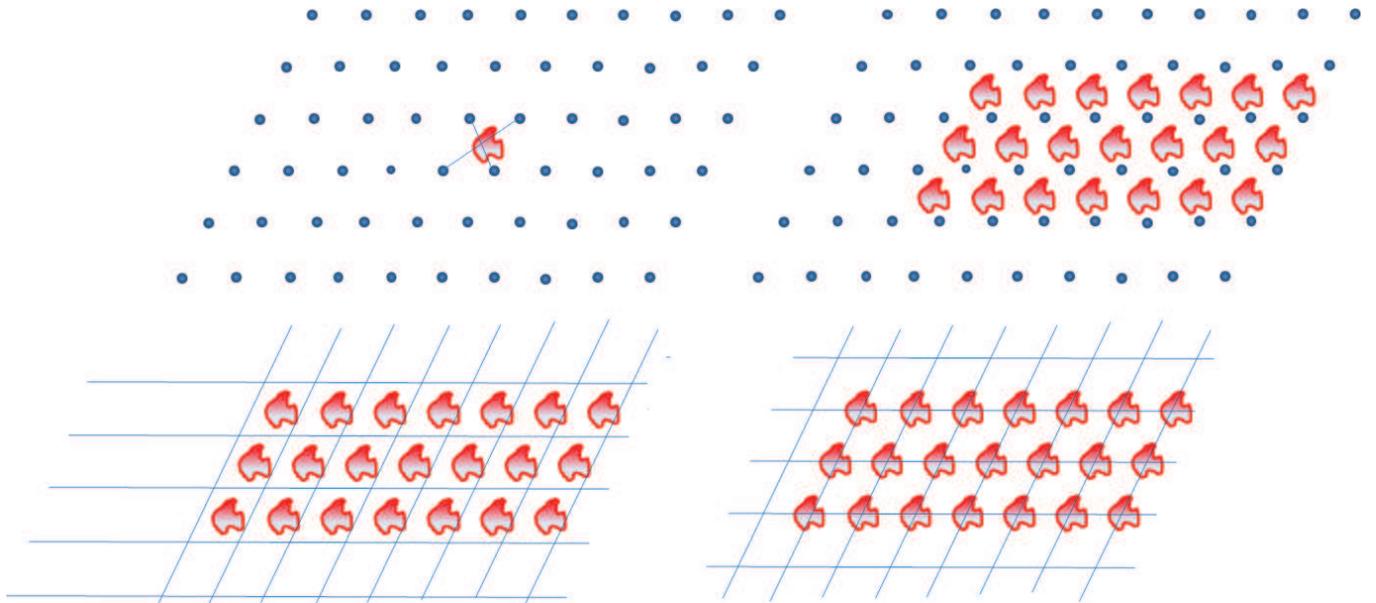


FIGURE 3.3 – Haut : décoration du réseau avec le motif défini à gauche. Bas : on peut oublier le réseau, en déplaçant l'origine ...

### 3.1.2 Mailles du réseau

Une **maille** est un volume qui permet de paver tout l'espace sans vide ni recouvrement si on lui applique un ensemble de translation du réseau.

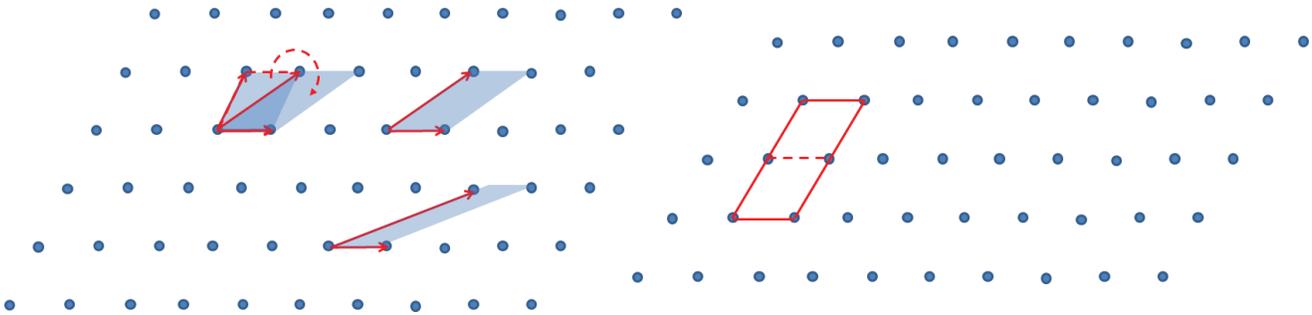
Une maille est dite **primitive** si elle ne contient qu'un seul nœud du réseau. Dans le cas contraire, elle est dite **multiple**. La multiplicité d'une maille est le nombre de nœuds qu'elle contient.

En pavant l'espace par translation avec la maille choisie et le(s) nœud(s) qu'elle contient, on reproduit le réseau.

Un choix naturel, utilisé la plupart du temps, est de prendre comme maille le parallélépipède construit sur les trois vecteurs de base, ou plus généralement 3 vecteurs du réseau non colinéaires. A 2D, on utilise le parallélogramme construit sur 2 vecteurs du réseau non colinéaires.

Les longueurs des cotés de la maille et les angles qu'ils forment entre eux sont appelés les **paramètres du réseau**.

Le choix de la maille, même primitive, pour un réseau donné n'est pas unique (il y en a une infinité). Par contre toutes mailles primitives ont le même volume. Il en va de même pour toutes les mailles de même multiplicité. Une maille primitive est donc aussi le plus petit volume qui permet de paver l'espaces sans vide et sans recouvrement.



*Gauche : Exemples de mailles primitives à 2D construites sur les bases de la fig. 3.2; ces mailles ont toutes la même surface.*

*Droite : Exemple de maille double, les nœuds sur les côtés comptent pour  $2 \times \frac{1}{2}$ , les nœuds des sommets de la maille sont communs à 4 mailles, ils comptent pour  $4 \times \frac{1}{4}$ , soit au total 2 nœuds dans la maille<sup>2</sup>.*

Certains choix de maille rendent mieux compte de la symétrie du réseau et/ou permettent de simplifier les calculs. Ainsi on pourra être amené à préférer un maille multiple qui présente des angles droits plutôt qu'une maille primitive oblique. En pratique les mailles utilisées, dites **mailles conventionnelles** sont les suivantes :

2. Pour compter le nombre de nœuds dans la maille il est souvent plus simple de la translater légèrement pour que tous les nœuds soient contenus à l'intérieur de la maille

type de maille	notation	multiplicité
Primitive	P	1
Centrée	I	2
à Faces centrées	F	4
avec 2 faces opposées centrées	C	2

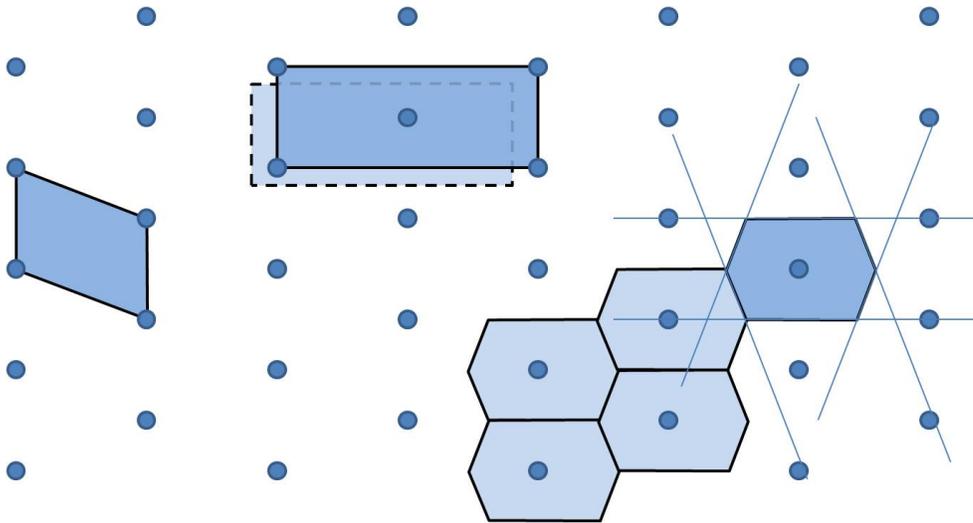


FIGURE 3.4 – La maille primitive à gauche n’a pas de symétrie particulière. La maille multiple au centre de type I (miroirs, rotation 2). Translater légèrement la maille (en clair) permet de déterminer immédiatement la multiplicité de 2. A droite, cellule de Wigner-Seitz et en clair début de pavage du plan par translation de la cellule de Wigner-Seitz.

Enfin, la **cellule de Wigner-Seitz** est une maille particulière formée par les points de l’espace plus proches d’un nœud choisi comme origine que de n’importe quel autre nœud du réseau. Cette maille n’est généralement pas parallélépipédique (ou un parallélogramme en 2D) mais possède les mêmes symétries que le réseau. C’est une maille primitive ; elle contient un seul nœud en son centre. On utilisera abondamment cette maille par la suite, dans le contexte du réseau réciproque.

### 3.1.3 Symétries du réseau

Les différents types de réseaux sont classés par leur symétries, c’est-à-dire les transformations qui les laissent invariants. On peut citer

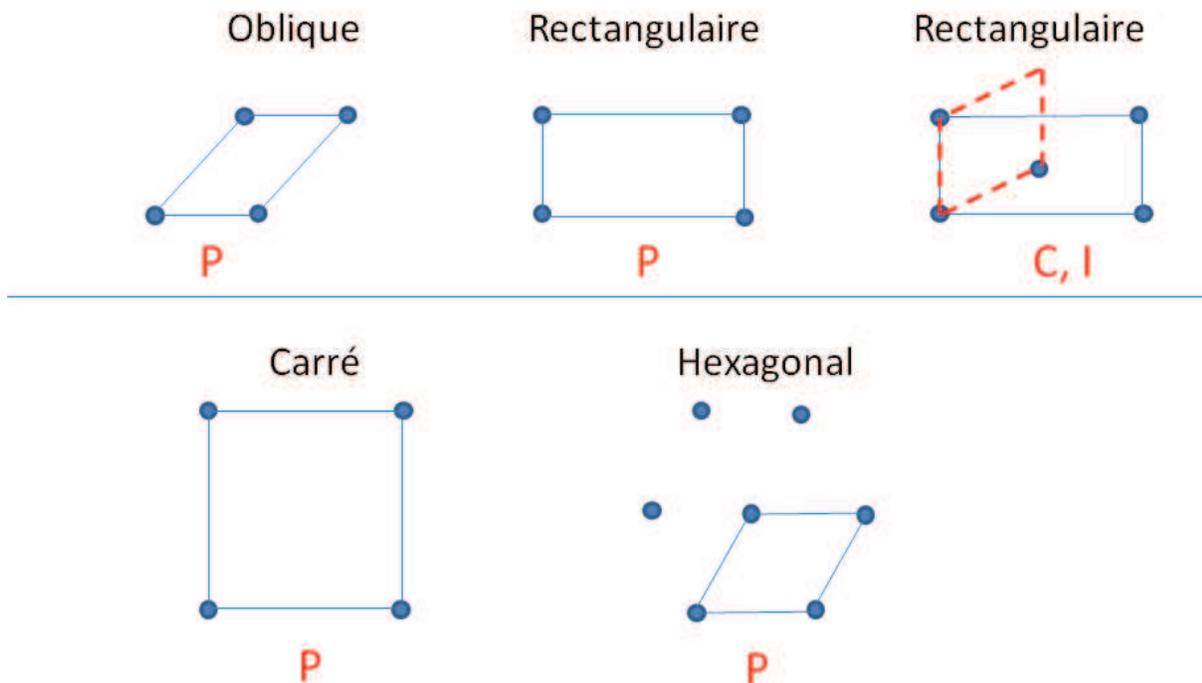
- Inversion : symétrie par rapport à un nœud. Tous les réseaux ont cette symétrie
- Réflexion ou miroir : symétrie par rapport à un plan
- Rotations par rapport à un axe. Seules les rotations d’angle  $\frac{2\pi}{n}$  avec  $n = 1, 2, 3, 4, 6$  sont compatibles avec l’invariance par translation. On parle de rotations d’ordre 1 (identité), 2, 3, 4, 6.

Ces considérations sur les symétries conduisent à définir 5 réseaux dits **réseaux de Bravais (ou modes de réseaux)** à 2D et 14 à 3D.

Au delà des réseaux, les symétries permettent de classer les cristaux selon des groupes d'espace qui sont au nombre de 230. C'est tout un domaine de la cristallographie que nous ne faisons qu'effleurer dans ce cours.

### 3.1.4 Réseaux de Bravais à 2D

Systèmes cristallins	Mode	Maille conventionnelle	Maille primitive	Rotation
Oblique $a_1 \neq a_2$ ; $\theta$ qcq	P	Parallélogramme	Parallélogramme	2
Rectangulaire $a_1 \neq a_2$ ; $\theta = 90^\circ$	P	Rectangle	Rectangle	2
	I	Rectangle	Losange	2
Carré $a_1 = a_2$ ; $\theta = 90^\circ$	P	Carré	Carré	4
Hexagonal $a_1 = a_2$ ; $\theta = 120^\circ$	P	Losange	Losange	6



Questions :

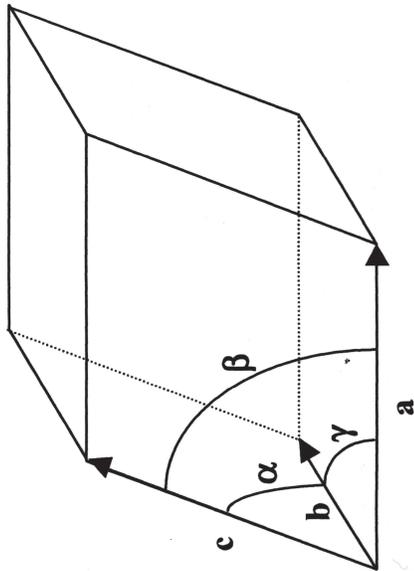
- Pourquoi n'a-t-on pas besoin du réseau carré centré ?
- Quel est le motif pour une structure nid d'abeilles ?

3.1.5 Réseaux de Bravais à 3D

**Types**

**Systèmes**

Système de Bravais	Modes	Paramètres
Triclinique	P	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinique	P, C	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta$
Orthorhombique	P, C, I, F	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rhomboédrique	R	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma$
Tétragonal	P, I	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	P	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Cubique	P, I, F	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



### 3.1.6 Rangées réticulaires (2D) ; plans réticulaires (3D)

A 2D, on peut regrouper les nœuds du réseau en rangées parallèles et équidistantes. Il y a une infinité de choix pour la direction de ces rangées, nommées **rangées réticulaires**.

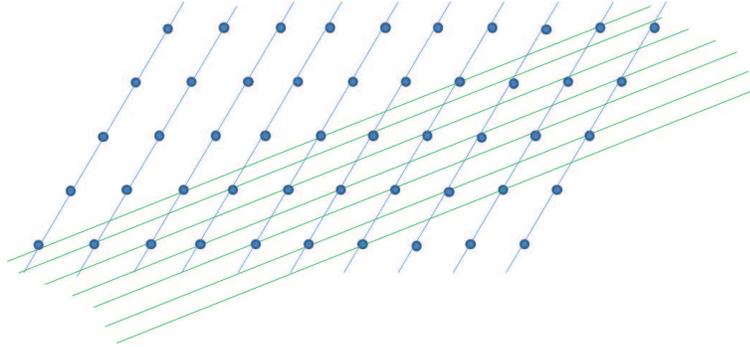


FIGURE 3.5 – 2D : Exemples de deux séries de rangées réticulaires

A 3D, on peut regrouper les nœuds du réseau en plans parallèles et équidistants. Il y a une infinité de choix pour la direction de ces plans, nommés **plans réticulaires**.

Tous les nœuds du réseau doivent appartenir à un des plans de la famille de plans réticulaires. Les facettes macroscopiques des cristaux correspondent à ces plans réticulaires. Nous verrons un peu plus loin leur rôle dans la diffraction et comment on les indexe.

## 3.2 Réseau Réciproque

### 3.2.1 Définition géométrique

Soient  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  une base de vecteurs<sup>3</sup> qui engendrent un réseau  $\mathcal{R}$ . On définit le **réseau réciproque** du réseau direct  $\mathcal{R}$  comme le réseau engendré par les vecteurs :

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} = \frac{2\pi}{V} \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3$$

et permutations circulaires sur les indices

$(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  désigne le produit mixte qui n'est autre que le volume de la maille du réseau direct,

$$V = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3) = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)$$

Comme dans le cas du réseau direct, ce choix n'est pas unique !

La construction est évidente dans le cas des réseaux de Bravais où un des axes du réseau  $\vec{a}_3$  est orthogonal aux deux autres. Les vecteurs  $\vec{a}_3^*$  et  $\vec{a}_3$  sont alors colinéaires et les vecteurs  $\vec{a}_1^*$  et  $\vec{a}_2^*$  sont dans le plan  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ .

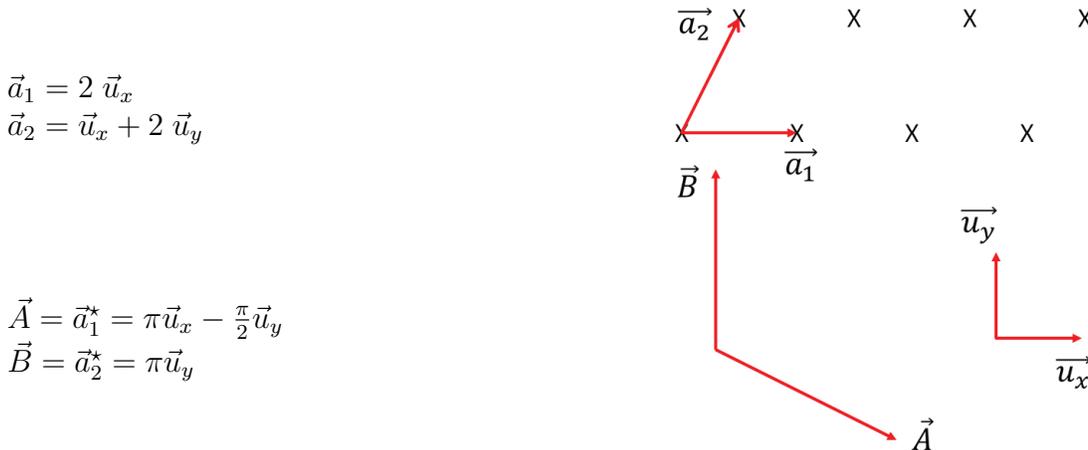
La construction du réseau réciproque à l'aide des relations ci-dessus ne pose pas de difficulté

3. Noter que la maille engendrée par ces 3 vecteurs est donc par construction une maille primitive du réseau direct  $\mathcal{R}$

de principe mais peut s'avérer fastidieuse. Pour chaque type de réseau, il faut construire les produits vectoriels et donc connaître les composantes des différents vecteurs dans une **base** que l'on choisira, si possible **orthonormée**, donc différente de la maille, si on veut faire des calculs analytiques.

*Exemple de calcul pour un réseau 2D*

Dans ce cas on utilise pour troisième vecteur de la base le vecteur  $\vec{a}_3$ .



On vérifie facilement avec la définition vectorielle précédente que la base du réseau réciproque satisfait à la série d'équations :

$$\vec{a}_\alpha \cdot \vec{a}_\beta^* = 2\pi \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \tag{3.1}$$

qui forment une définition équivalente du réseau réciproque. Cette formulation s'avère souvent plus simple et plus directe pour construire les vecteurs du réseau réciproque.

Propriété (autre définition) :

$$\vec{G} \text{ est un vecteur du réseau réciproque si et seulement si } \forall \vec{R} \in \text{réseau direct}, e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1 \text{ soit } \vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n, n \text{ entier.}$$

*démonstration :*

Si  $\vec{G} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$ , alors pour tout  $\vec{R} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$  vecteur du réseau direct, on a

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi(hu + kv + lw) = 2\pi n$$

Réciproquement en utilisant  $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi n$  avec  $\vec{R} = \vec{a}_1$  puis  $\vec{R} = \vec{a}_2$  et finalement  $\vec{R} = \vec{a}_3$ , on montre que les coordonnées de  $\vec{G}$  dans la base  $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$  sont des entiers.

Dualité :

A partir des formules définissant les vecteurs du réseau réciproque  $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$ , on établit que :

- Le produit des volumes des mailles élémentaires vaut  $(2\pi)^3$
- Le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct

démonstration :

$V$  : volume de la maille dans le réseau direct

$V^*$  : volume de la maille dans le réseau réciproque

En utilisant  $a_\alpha \cdot a_\beta^* = 2\pi \delta_{\alpha\beta}$  et la formule du double produit vectoriel  $\vec{A} \wedge (\vec{B} \wedge \vec{C}) = (\vec{A} \cdot \vec{C})\vec{B} - (\vec{A} \cdot \vec{B})\vec{C}$  :

$$V^* = (\vec{a}_1^* \wedge \vec{a}_2^*) \cdot \vec{a}_3^* = \frac{2\pi}{V} [\vec{a}_1^* \wedge (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)] \cdot \vec{a}_3^* = \frac{2\pi}{V} [(\vec{a}_1^* \cdot \vec{a}_1)\vec{a}_3 - (\vec{a}_1^* \cdot \vec{a}_3)\vec{a}_1] \cdot \vec{a}_3^* = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

On pourra aussi calculer le vecteur  $2\pi \frac{\vec{a}_2^* \wedge \vec{a}_3^*}{V^*}$  et démontrer que c'est  $\vec{a}_1$ .

### 3.2.2 Définition par la transformée de Fourier

On peut aussi définir le réseau réciproque comme la transformée de Fourier du réseau direct. Cette définition plus formelle sera très utile pour établir le lien entre diffraction et réseau réciproque.

Le réseau direct est décrit par la fonction :

$$S(\vec{r}) = \sum_{u,v,w} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{u,v,w})$$

où  $\delta$  est la distribution de Dirac et  $\vec{R}_{u,v,w}$  les vecteurs du réseau direct, soit

$$\vec{R}_{u,v,w} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$$

avec  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$  une base du réseau.

On calcule la transformée de Fourier de  $S(\vec{r})$  :

$$\begin{aligned} S(\vec{q}) &= \int_{\vec{r}} S(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\ &= \sum_{u,v,w} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{u,v,w}} \end{aligned}$$

soit en introduisant les coordonnées de  $\vec{q} = q_1\vec{a}_1^* + q_2\vec{a}_2^* + q_3\vec{a}_3^*$  :

$$= \sum_u e^{-i2\pi q_1 u} \sum_v e^{-i2\pi q_2 v} \sum_w e^{-i2\pi q_3 w}$$

et chacune des sommes n'étant non nulle que si  $q_i$  est un entier :

$$= \sum_h \delta(q_1 - h) \sum_k \delta(q_2 - k) \sum_l \delta(q_3 - l)$$

On obtient donc finalement <sup>4</sup>

$$S(\vec{q}) = V^* \sum_{h,k,l} \delta(\vec{q} - \vec{G}_{h,k,l}) \quad (3.2)$$

où les  $\vec{G}_{h,k,l}$  sont bien les vecteurs du réseau réciproque.

4. Le facteur  $V^*$  intervient car  $\delta(\vec{q})$  a une dimension, contrairement au  $\delta(q_i)$ .

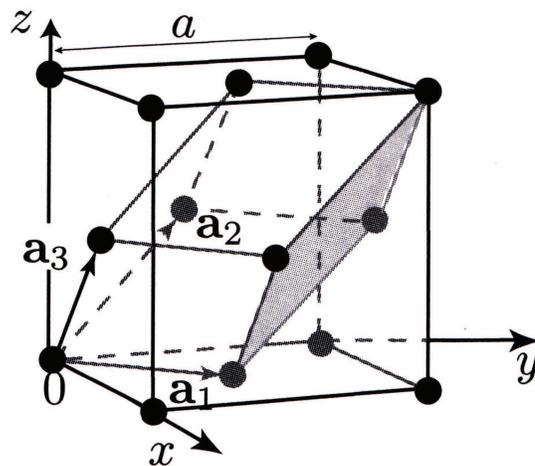


FIGURE 3.6 – Réseau cubique à faces centrées. La maille primitive est le rhomboèdre construit sur les vecteurs  $\vec{a}_1 = a/2 (\vec{u}_x + \vec{u}_y)$ ,  $\vec{a}_2 = a/2 (\vec{u}_y + \vec{u}_z)$ ,  $\vec{a}_3 = a/2 (\vec{u}_x + \vec{u}_z)$ . La maille conventionnelle cubique contient 4 nœuds donc 4 mailles primitives. Le réseau réciproque est construit sur les vecteurs  $\vec{a}_1^* = 2\pi/a (-\vec{u}_x + \vec{u}_y + \vec{u}_z)$ ,  $\vec{a}_2^* = 2\pi/a (\vec{u}_x - \vec{u}_y + \vec{u}_z)$ ,  $\vec{a}_3^* = 2\pi/a (\vec{u}_x + \vec{u}_y - \vec{u}_z)$ . Ce sont les vecteurs de base d'un réseau cubique centré.

### 3.2.3 Symétrie du réseau réciproque et RR classiques

Soit  $\mathcal{O}$  une opération de symétrie ponctuelle laissant le réseau direct invariant,  $\vec{R}$  un vecteur quelconque du réseau direct et  $\vec{G}$  un vecteur du réseau réciproque associé.

$\mathcal{O}^{-1}$  est aussi une symétrie du réseau direct, donc  $\vec{R}' = \mathcal{O}^{-1}(\vec{R})$  est un vecteur du réseau direct.  $\mathcal{O}^{-1}$  est une isométrie qui conserve le produit scalaire. On a donc :

$$\mathcal{O}(\vec{G}) \cdot \vec{R} = \mathcal{O}^{-1}(\mathcal{O}(\vec{G})) \cdot \mathcal{O}^{-1}(\vec{R}) = \vec{G} \cdot \vec{R}' = 2\pi n$$

$\mathcal{O}(\vec{G})$  est donc aussi un vecteur du réseau réciproque et  $\mathcal{O}$  est aussi une symétrie du réseau réciproque.

Le réseau direct et le réseau réciproque ont les mêmes symétries. Ils n'ont par contre pas nécessairement le même mode.

Réseaux réciproques classiques :

- Le réseau réciproque d'un réseau cubique simple de paramètre  $a$  est un réseau cubique simple de paramètre  $\frac{2\pi}{a}$ .
- Le réseau réciproque d'un réseau cubique centré de paramètre  $a$  est un réseau cubique faces centrées de paramètre  $\frac{4\pi}{a}$ .
- Le réseau réciproque d'un réseau cubique faces centrées de paramètre  $a$  est un réseau cubique centré de paramètre  $\frac{4\pi}{a}$ .

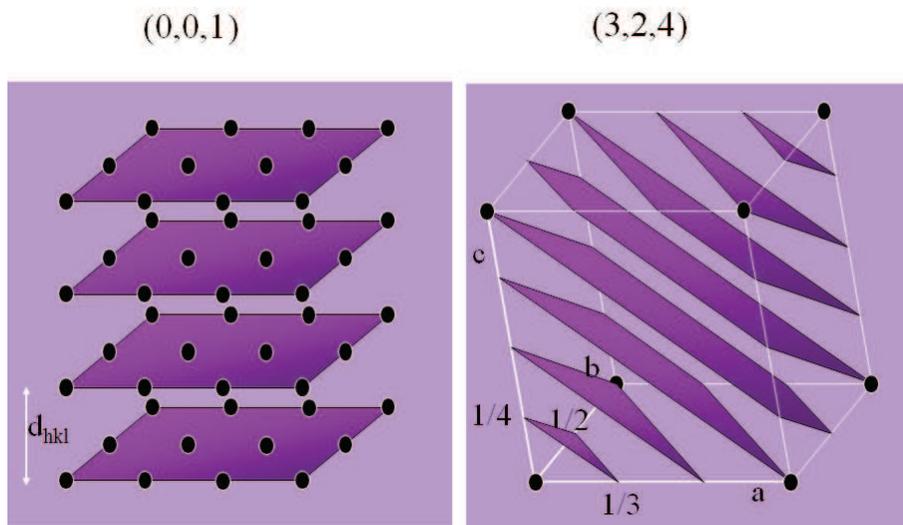


FIGURE 3.7 – Plans réticulaires  $(0,0,1)$  et  $(3,2,4)$ .

- Le réseau réciproque d'une chaîne de période  $a$  est un empilement suivant l'axe de la chaîne de plans parallèles, orthogonaux à la chaîne et distants de  $\frac{2\pi}{a}$ .
- Le réseau réciproque d'un réseau 2D est une série de tiges s'appuyant sur le réseau réciproque 2D du réseau direct.

### 3.2.4 Relation avec les plans réticulaires

Le réseau réciproque et le réseau direct sont reliés géométriquement par la notion de plans réticulaires :

A toute famille de plans réticulaires est associé un vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}_{h,k,l}$  tel que  $\vec{G}_{h,k,l}$  est perpendiculaire aux plans de la famille et  $G_{h,k,l} = \frac{2\pi}{d}$  où  $d$  est la distance entre les plans, dite distance interréticulaire. Les indices  $(h,k,l)$  sont **les indices de Miller** de la famille de plans réticulaires.

*démonstration :*

Soit une famille de plans réticulaires de distance interréticulaire  $d$  et  $\vec{n}$  un vecteur normé perpendiculaire à la famille de plans. Par définition des plans réticulaires, tout vecteur  $\vec{R}$  du réseau direct relie 2 nœuds appartenant à 2 plans réticulaires (distincts ou non) de la famille considérée. Notons  $md$  ( $m$  entier) la distance entre ces deux plans. On peut alors décomposer

$$\vec{R} = md\vec{n} + \vec{R}_\perp$$

où  $\vec{R}_\perp$  est un vecteur perpendiculaire à  $\vec{n}$  donc parallèle aux plans de la famille. Définissons le vecteur  $\vec{G}$  de l'espace réciproque par  $\vec{G} = \frac{2\pi}{d}\vec{n}$ . On a alors :

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$$

ce qui prouve que  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque, c'est-à-dire qu'il existe des coordonnées entières  $h, k, l$  telles que

$$\vec{G} = \vec{G}_{h,k,l} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$$

### Interprétation des indices de Miller

Soit  $O$  un nœud quelconque du réseau direct choisi comme origine et  $\mathcal{P}$  le plan de la famille  $(h, k, l)$  (donc associée au vecteur  $\vec{G}_{h,k,l}$ ) le plus proche de l'origine  $O$ .

Pour tout point  $M \in \mathcal{P}$ ,  $\vec{OM}$  est un vecteur du réseau direct  $\vec{OM} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$  et, de plus,  $\vec{OM} \cdot \vec{n} = d$  où  $\vec{n}$  est le vecteur normé introduit précédemment perpendiculaire aux plans de la famille. Comme  $\vec{G} = \frac{2\pi}{d}\vec{n}$ ,

$$\vec{OM} \cdot \vec{G}_{h,k,l} = 2\pi$$

soit

$$hu + kv + lw = 1$$

qui est l'équation du plan  $\mathcal{P}$ . On en déduit que  $\mathcal{P}$  **coupe les axes  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$  respectivement en  $1/h, 1/k$  et  $1/l$**  (voir figure 3.7).

On pourra noter que, de manière générale, tous les plans de la famille ont une équation de la forme

$$hu + kv + lw = n, \quad n \text{ entier.}$$

### distance interreticulaire

La distance  $d$ , souvent notée  $d_{h,k,l}$ , entre plans de la famille  $(h, k, l)$  est d'après ce qui précède

$$d_{h,k,l} = \frac{2\pi}{G_{h,k,l}} \quad \text{avec} \quad G_{h,k,l}^2 = (h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*)^2$$

Le calcul de la norme de  $\vec{G}_{h,k,l}$  est plus ou moins simple selon que les vecteurs de base  $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*$  et  $\vec{a}_3^*$  sont ou non orthogonaux.

Par exemple, pour un réseau cubique primitif, on obtient

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Pour réseau hexagonal, avec un angle de  $\pi/3$  entre les vecteurs  $\vec{a}_1^*$  et  $\vec{a}_2^*$ , on obtient

$$d_{h,k,l} = a / \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2} \left(\frac{a}{c}\right)^2$$

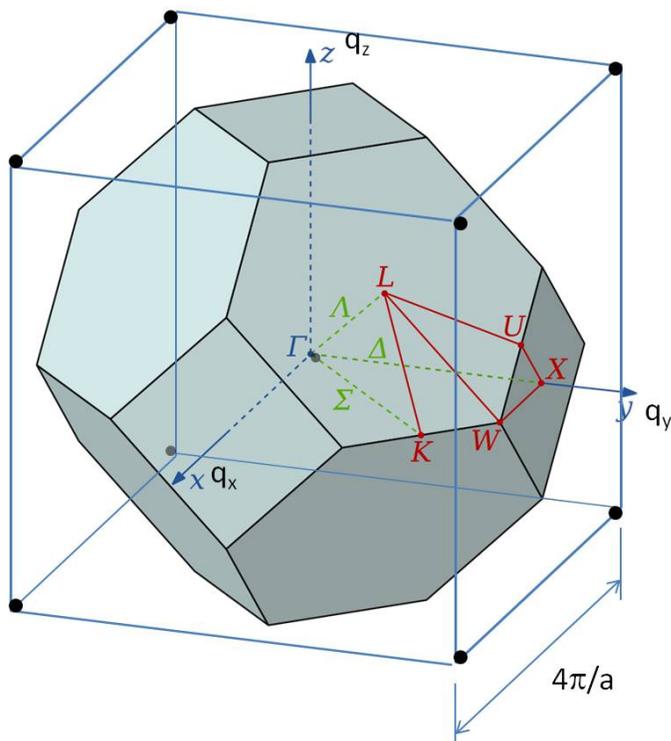


FIGURE 3.8 – Première zone de Brillouin d'un réseau cubique F de paramètre  $a$ .

### 3.2.5 Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin (parfois notée "1ZB") est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque (voir 3.1.2).

La figure 3.8 montre la première zone de Brillouin d'un réseau cubique F de paramètre  $a$  utilisée par exemple pour décrire les métaux nobles ou les semi-conducteurs usuels. C'est donc la cellule de Wigner-Seitz d'un réseau cubique I de paramètre  $4\pi/a$ , le réseau réciproque du réseau direct cubique F. Il est d'usage de repérer les directions de symétrie particulières par des lettres. Le centre de la zone est lui toujours repéré par la lettre  $\Gamma$ .

## 3.3 Diffraction

### 3.3.1 Interaction ondes-matière

Pour réaliser une expérience de diffraction, on peut utiliser les rayons X mais aussi, compte tenu de la dualité onde-corpuscule, un faisceau de neutrons ou d'électrons. La plupart du formalisme que nous allons introduire pour décrire la diffraction est indépendant du type d'onde utilisée. En pratique, les différentes ondes apportent des informations complémentaires ou sont mieux adaptées à certains type de matériaux (Rayons X pour les éléments lourds, neutrons pour les structures magnétiques, électrons pour les surfaces...). On retiendra que pour diffracter, il faut un rayonnement dont la **longueur d'onde** soit du même ordre de grandeur que les **longueurs caractéristiques de l'objet**, donc ici quelques Å. C'est une

remarque à portée générale qui dépasse le cadre de la diffraction dans les solides. Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques de ces différentes ondes.

Onde	Énergie pour $\lambda = 1 \text{ \AA}$	Interaction
rayons X	$E = \frac{hc}{\lambda} = 12.4 \text{ keV}$	électromagnétique avec les électrons
neutrons	$E = \frac{h^2}{2m_n \lambda^2} = 82 \text{ meV}$	-nucléaire forte avec les noyaux -magnétique avec le spin des électrons
électrons	$E = \frac{h^2}{2m_e \lambda^2} = 150 \text{ eV}$	électromagnétique avec les électrons

De manière générale, on distingue deux processus d'interactions élémentaires onde-matière :

- Processus d'absorption : la particule est absorbée par la matière, elle disparaît et laisse le système dans un état excité. C'est l'effet photoélectrique dans le cas des rayons X.
- Processus de diffusion : l'onde est déviée par la matière. Ces processus peuvent être inélastiques (non conservation de l'énergie), comme par exemple l'effet Compton, ou élastique. Dans ce dernier cas l'onde diffusée est sphérique, de même longueur d'onde que l'onde incidente (diffusion Thomson de la lumière). Dans la suite on ne s'intéressera qu'à ce **processus de diffusion élastique** qui dans le cas d'un cristal conduit au phénomène de **diffraction**.

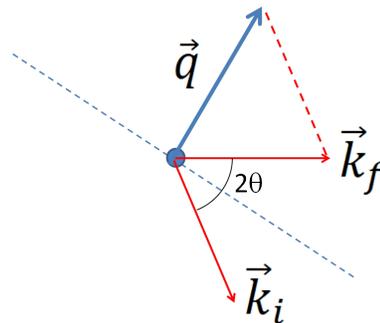


FIGURE 3.9 – Une onde incidente, de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ , est diffusée avec un vecteur d'onde  $\vec{k}_f$ , de même module, avec un angle  $2\theta$  par rapport à la direction incidente. Le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est orthogonal à la bissectrice de  $(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ . On a  $\|\vec{q}\| = 2 \times \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$

#### Vecteur de diffusion :

On considère une onde plane incidente caractérisée par le vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ , diffusée dans la direction d'observation avec le vecteur d'onde  $\vec{k}_f$ . On suppose la diffusion élastique,  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$ . Le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est défini par  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ . Sa norme est  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$  où  $2\theta$  est l'angle entre les vecteurs  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$  (voir figure 3.10).

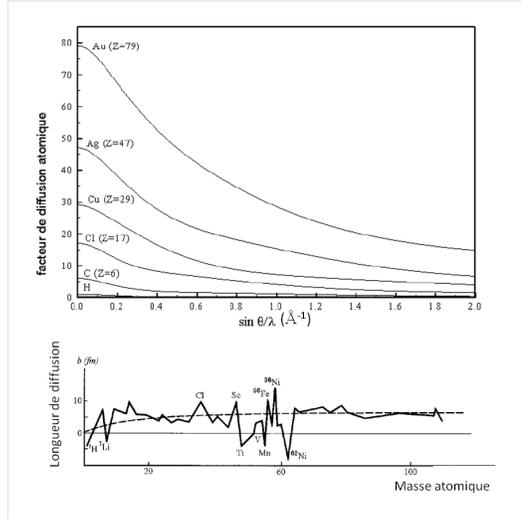


FIGURE 3.10 – En haut, facteur de diffusion atomique des rayons X pour différents éléments. En bas, longueur de diffusion des neutrons en fonction de la masse atomique des éléments.

### Amplitude et intensité diffusée :

On notera que les ondes diffusées par deux objets diffusant (électrons, noyaux, plan réticulaires...) séparés de  $\vec{r}$  sont **déphasées** de  $\vec{q} \cdot \vec{r}$ . En généralisant à une distribution continue d'objets diffusant décrite par une densité  $\rho(\vec{r})$ , l'amplitude de l'onde diffusée pour le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est donnée par

$$A(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (3.3)$$

où le facteur exponentiel traduit le déphasage entre les différents objets diffusant  $\rho(\vec{r}) d\vec{r}$ . Cette **amplitude de diffusion** apparaît comme la transformée de Fourier de la densité d'objets diffusant.

L'**intensité** de l'onde diffusée, qui est mesurée expérimentalement, est le module au carré de l'amplitude diffusée

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A^*(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2 \quad (3.4)$$

### 3.3.2 Facteur de diffusion atomique

Dans le cas de la diffusion des rayons X par le cortège électronique d'un atome, la densité  $\rho(\vec{r})$  dans l'expression 3.3 est la densité d'électrons  $\rho_{at}(\vec{r})$  de cet atome. L'amplitude diffusée par l'atome est appelée **facteur de diffusion atomique** et est notée

$$f(\vec{q}) = \int \rho_{at}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

On notera que  $f(0)$  est l'intégrale de la densité d'électrons, c'est-à-dire  $f(0) = Z$  le numéro atomique de l'atome considéré (ou le nombre d'électrons liés si l'objet diffusant est un ion).  $f(\vec{q})$  est une fonction décroissante à grand  $q$  donc à grand angle de diffusion. Pour un atome de rayon  $a_0$ ,  $f(\vec{q})$  décroît typiquement sur une distance  $1/a_0$ .  $a_0$  étant la plus petite échelle de distance qui intervient dans la diffraction par un cristal, la décroissance de  $f$  est relativement

lente et on fera souvent l'approximation  $f(\vec{q}) = f(0) = Z$ .

Dans le cas de la diffusion des neutrons, l'objet diffusant est le noyau que l'on peut considérer comme ponctuel et donc négliger totalement la dépendance en  $q$  de l'amplitude diffusée, que l'on appelle **longueur de diffusion** dans ce cas, souvent notée  $b^5$ . On notera que la longueur de diffusion des neutrons n'est pas corrélée à  $Z$ .

### 3.3.3 Diffraction par un cristal

Pour décrire la densité d'électrons dans le cristal, on décompose celui-ci en un réseau aux nœuds duquel on place un motif lui-même constitué d'atomes. Au final, la densité électronique totale dans le cristal s'écrit

$$\rho(\vec{r}) = \rho_m(\vec{r}) \otimes \sum_{u,v,w} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{u,v,w})$$

où  $\otimes$  est le produit de convolution, les vecteurs  $\vec{R}_{u,v,w}$  décrivent le réseau direct et  $\rho_m$  est la densité électronique du motif soit

$$\rho_m(\vec{r}) = \sum_i \rho_{at}^i(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i).$$

Dans l'expression<sup>6</sup> de  $\rho_m$ , la sommation est sur l'ensemble des atomes  $i$  du motif situés dans la maille à la position  $\vec{r}_i = x_i \vec{a}_1 + y_i \vec{a}_2 + z_i \vec{a}_3$ .

L'amplitude diffusée par le cristal est donnée par la transformée de Fourier de  $\rho_{tot}$  soit

$$A(\vec{q}) = \sum_{h,k,l} S_{hkl} \delta(\vec{q} - \vec{G}_{hkl}) \quad (3.5)$$

où le premier terme est la transformée de Fourier de la densité électronique du motif évaluée pour le vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}_{hkl}$  que l'on appelle le **facteur de structure** :

$$S_{h,k,l} = \sum_i f_i e^{-i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r}_i} = \sum_i f_i e^{-i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

*NB : dans le cas des neutrons, l'expression précédente est inchangée à condition de remplacer le facteur de diffusion atomique  $f_i$  par la longueur de diffusion  $b_i$  du noyau considéré.*

De l'expression 3.5, on déduit la **condition de diffraction de Laue** :

On observe un phénomène de diffraction si et seulement si le vecteur de diffusion est un vecteur du réseau réciproque.

5. On parle ici de l'interaction nucléaire avec le noyau, pour l'interaction magnétique avec le spin des électrons, la dépendance en  $q$  est plus marquée.

6. On a négligé ici la contribution des électrons de conduction, des électrons des liaisons covalentes.. devant celle des électrons plus nombreux qui restent localisés sur les atomes.

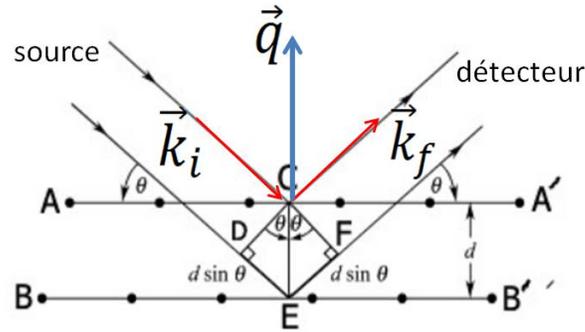


FIGURE 3.11 – Schéma d'une expérience de diffraction par une famille de plan réticulaire en condition de Bragg. La différence de marche entre les ondes diffusées par deux plans successifs  $2d \sin \theta$  doit être un multiple de la longueur d'onde pour avoir diffraction pour l'angle  $2\theta$  entre faisceau incident et la direction de détection ; soit  $2d \sin \theta = n\lambda$ .

L'intensité diffractée en fonction de  $\vec{q}$  présente donc des pics, appelés **pics de Bragg**, dont la position est liée au réseau, c'est-à-dire aux paramètres de maille, et dont l'**intensité**  $I_{hkl} = |S_{hkl}|^2$  est **modulée par le facteur de structure**, c'est-à-dire par la nature et la position des atomes dans le motif.

On n'oubliera pas que la décomposition en réseau et motif n'est pas unique. Quel que soit le choix réseau  $\otimes$  motif, la figure de diffraction sera la même... mais pas les calculs !

### 3.3.4 Loi de Bragg

La loi de Bragg est une autre formulation équivalente de la condition de Laue. Il y a diffraction pour le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  s'il existe des indices  $h, k$ , et  $l$  tel que  $\vec{q}$  est égal au vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}_{hkl}$  soit

$$\|\vec{q}\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = \|\vec{G}_{hkl}\|$$

On en déduit la **loi de Bragg** :

$$2 \sin \theta = \frac{\lambda}{2\pi} \|\vec{G}_{hkl}\|$$

que l'on peut re-écrire sous la forme

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (3.6)$$

où  $d_{hkl}$  est la distance entre plans de la famille de plans  $(hkl)$  (on a utilisé  $G_{hkl} = 2\pi/d_{hkl}$ ). *Remarque* : toutes les valeurs des indices  $hkl$  ne correspondent pas au sens strict à des familles de plans réticulaires ; seul le plus petit vecteur  $\vec{G}_{hkl}$  du réseau réciproque dans une direction donnée définit une famille réticulaire. Prenons l'exemple d'un réseau cubique primitif (P) de paramètre  $a$ . La famille de plan  $(002)$  contient bien tous les nœuds du réseau mais aussi un plan sur deux vide, ceux d'équation  $z = ma/2$  avec  $m$  entier impair ; ce n'est donc pas une

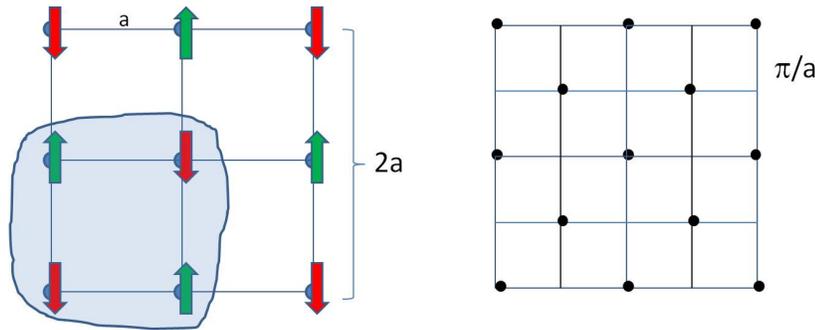


FIGURE 3.12 – Dans la phase antiferromagnétique du composé représenté à gauche, la maille magnétique est le double de la maille nucléaire. A droite représentation du réseau réciproque correspondant. De nouveaux pics de Bragg "magnétiques" apparaissent au centre du réseau carré de paramètre  $2\pi/a$  des pics de Bragg "nucléaires".

famille réticulaire, contrairement à la famille (001). On notera que  $d_{001} = a = 2 \times d_{002}$ . De manière générale si  $(hkl)$  est une famille réticulaire, alors  $d_{nh,nk,nl} = d_{hkl}/n$  et pour cette famille de plans  $(nh, nk, nl)$ , la loi de Bragg peut donc s'écrire

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda.$$

La diffraction sur les plans  $(nh, nk, nl)$  s'interprète comme l'ordre  $n$  de la diffraction sur les plans réticulaires  $(hkl)$  (voir figure 3.12).

### 3.3.5 Diffraction magnétique des neutrons

Les neutrons ont la particularité de porter un spin ( $\sigma = 1/2$ ). Ils peuvent donc aussi interagir avec le spin des électrons dans la matière par interaction électromagnétique dipolaire. La diffraction des neutrons joue ainsi un rôle essentiel dans la détermination des structures magnétiques, c'est-à-dire de l'arrangement des moments magnétiques dans les phases magnétiques des matériaux.

Considérons un cristal bidimensionnel où des ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) sont aux sommets d'un réseau carré de paramètre  $a$  (on pourra penser au plan  $\text{CuO}_2$  des cuprates supraconducteurs à haute température critique). Dans la phase paramagnétique, le moment moyen des cuivres est nul et ne donne pas lieu à une diffraction magnétique. Seule la diffraction d'origine nucléaire existe. On notera  $b$  la longueur de diffusion (nucléaire) du cuivre.

Dans la phase basse température antiferromagnétique, les ions cuivre portent un moment magnétique dont la direction alterne d'un site à l'autre. En raison de l'interaction magnétique, ils deviennent inéquivalents pour les neutrons : on notera  $b_{\downarrow}$  et  $b_{\uparrow}$  les longueurs de diffusion (nucléaire+magnétique) modifiées pour les deux types d'ions cuivre<sup>7</sup>. Les pics du réseau réciproque cubique de paramètre  $\pi/a$  sont modulés par le facteur de structure

$$S_{hk} = b_{\downarrow}(1 + e^{-i\pi(h+k)}) + b_{\uparrow}(e^{-i\pi h} + e^{-i\pi k})$$

7. Le traitement rigoureux de la diffraction magnétique est délicat et très riche. Nous donnons ici une description très simplifiée pour sentir la physique en jeu.

correspondant aux 4 ions du motifs. Par rapport à la phase paramagnétique, de nouveaux pics apparaissent traduisant la mise en ordre magnétique.

### 3.3.6 Méthodes expérimentales

#### Construction d'Ewald

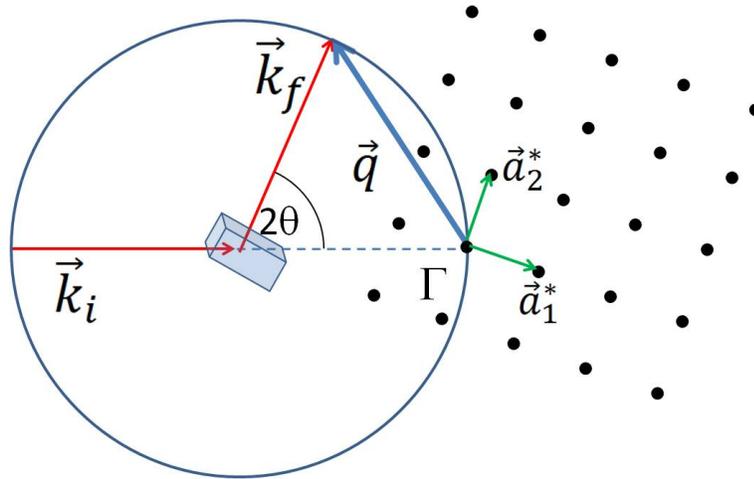


FIGURE 3.13 – Construction d'Ewald. Le vecteur de diffusion ayant par construction son extrémité sur la sphère, on ne peut satisfaire la condition de Laue et donc obtenir une intensité diffractée que dans le cas où un nœud du réseau réciproque coupe la sphère d'Ewald.

Pour déterminer le réseau réciproque et donc le réseau de Bravais, il faut déterminer toutes les directions de l'espace pour lesquelles il y a diffraction de Bragg. Les vecteurs  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$  étant de mêmes normes, leurs extrémités appartiennent à une même sphère dite sphère d'Ewald. On place un nœud  $\Gamma$  choisi comme origine du réseau réciproque à l'intersection de la sphère d'Ewald et de la direction du faisceau incident. Le vecteur de diffusion tracé à partir de  $\Gamma$  a son extrémité aussi sur la sphère d'Ewald. Les directions de diffraction sont donc obtenues en déterminant les nœuds du réseau réciproque situés sur la sphère d'Ewald. Ce sont des événements extrêmement rares. Si on dispose d'un détecteur orienté dans la direction  $\vec{k}_f$ , par exemple, il n'y aura guère de diffraction dans cette direction.

Pour contourner cette difficulté, il existe plusieurs méthodes expérimentales :

- La méthode du **crystal tournant** : Si on fait tourner le cristal dans l'espace, l'espace réciproque tourne aussi autour de son origine  $\Gamma$ , par construction des vecteurs du réseau réciproque. On amènera ainsi des nœuds du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald. En général, on fait tourner le cristal autour d'un axe de symétrie.
- L'utilisation d'un **rayonnement "blanc"** (méthode de Laüé), c'est à dire qui contient un continuum de longueurs d'ondes. Elle ne permet pas de déterminer les paramètres cristallins mais donne la symétrie du cristal et permet de l'orienter.

- L'utilisation de **poudres** (méthode de Debye et Scherrer ou Bragg Brentano) : une poudre polycristalline est un ensemble de petits monocristaux orientés dans toutes les directions. Les nœuds de même  $hkl$  des réseaux réciproques associés aux différents cristallites se situent sur une même sphère de centre  $\Gamma$ . Les intersections de ces sphères avec la sphère d'Ewald sont des cercles d'axe  $\vec{k}_i$ . Le diagramme de diffraction obtenu aura une symétrie de révolution autour de l'axe du rayonnement incident. On observera sur un film entourant le cristal des anneaux qui permettent de remonter aux paramètres de maille (Debye-Scherrer). Le montage Bragg-Brentano utilise un détecteur ponctuel faisant un angle  $2\theta$  avec le faisceau incident : on enregistre alors l'intensité diffractée en fonction de  $2\theta$ .

### Réalisation pratique d'une expérience

- Rayons X de laboratoire  
[www.equipes.lps.u-psud.fr/matrix/](http://www.equipes.lps.u-psud.fr/matrix/)
- Diffraction par des neutrons  
Instiut Laue Langevin (Grenoble) : [www.ill.eu/](http://www.ill.eu/)  
Laboratoire Léon Brillouin : [www-llb.cea.fr/presllb/presllbp.php](http://www-llb.cea.fr/presllb/presllbp.php)  
Société française de la neutronique : [www.sfn.asso.fr/ecoles-thematiques/](http://www.sfn.asso.fr/ecoles-thematiques/)

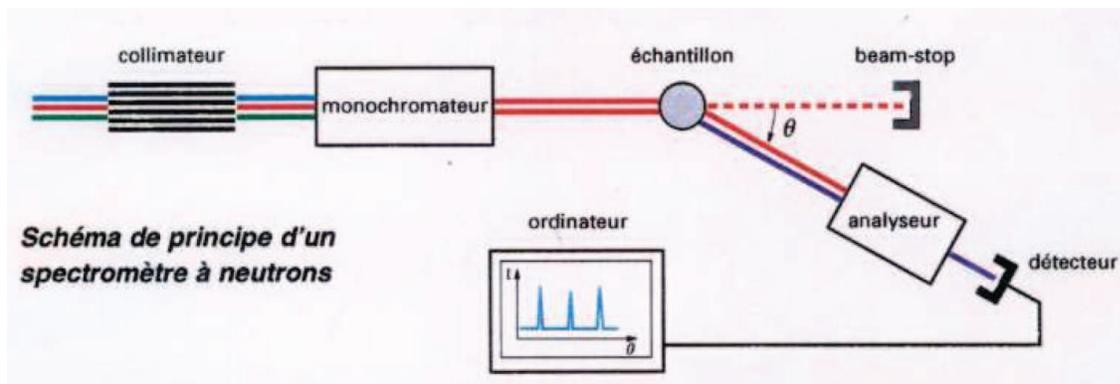


FIGURE 3.14 – Principe d'un spectromètre neutrons.

- Rayonnement synchrotron Site du synchrotron SOLEIL : [www.synchrotron-soleil.fr](http://www.synchrotron-soleil.fr)
- Microscopie électronique [fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie\\_électronique\\_en\\_transmission](http://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_électronique_en_transmission) // site du LPS : <https://www.stem.lps.u-psud.fr/la-microscopie-electronique>

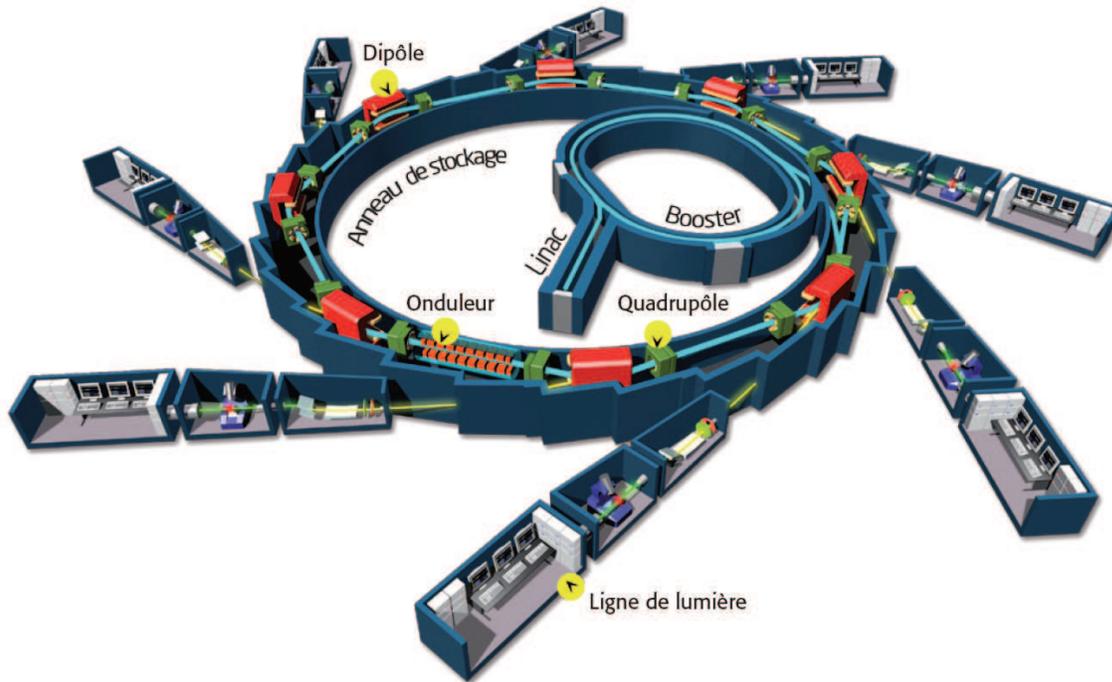


FIGURE 3.15 – Schéma de principe d'un synchrotron.

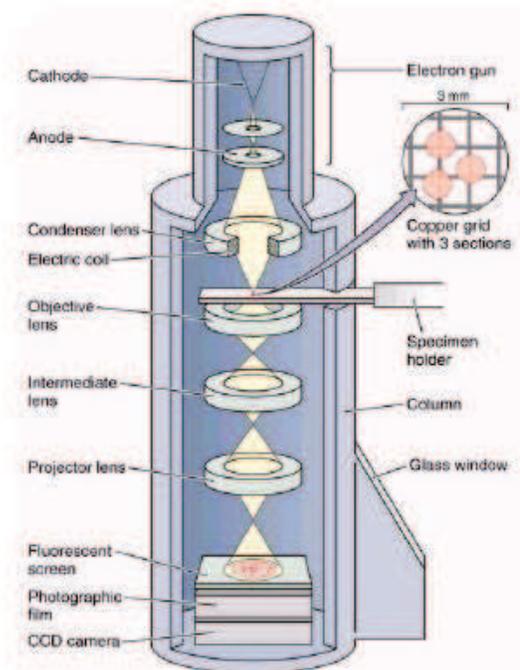


FIGURE 3.16 – Principe de la microscopie électronique.

### 3.4 Un résumé

Tout cristal peut être décrit par une combinaison **non unique** d'un **réseau direct** de vecteurs de base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  et d'un **motif**.

$$\text{Cristal} = \text{Réseau (immatériel)} \otimes \text{Motif}$$

Les atomes du motif sont repérés par leurs coordonnées  $(x_j, y_j, z_j)$  et ont un facteur de diffusion pour le rayonnement considéré,  $f_j$ , qui dépend de la nature de l'atome.

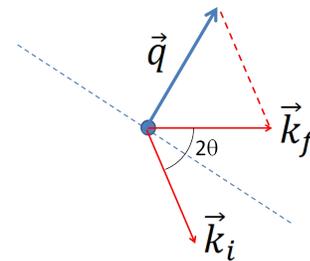
A partir du réseau direct construit sur une maille choisie pour sa simplicité, ou parce qu'elle représente mieux les symétries du réseau, on construit le **réseau réciproque engendré par les vecteurs**  $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$  tels que

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

Le diagramme de diffraction correspond à des angles de diffusion  $(\widehat{\vec{k}_i, \vec{k}_f}) = 2\theta$  pour lesquels l'intensité est non nulle, tels que :

$$2 \sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2\pi} \|\vec{G}_{hkl}\| \quad (h, k, l) \text{ entiers quelconques}$$

$\vec{G}_{hkl}$  est un vecteur du réseau réciproque, dual du réseau direct choisi. Il est repéré par ses coordonnées  $(h, k, l)$  dans la base  $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$ .



On parle de pics de Bragg lorsque le vecteur de diffusion correspond à un vecteur du réseau réciproque et l'intensité correspondante est :

$$I(\vec{G}_{hkl}) = I_{hkl} \propto |S_{hkl}|^2$$

avec le facteur de structure  $S_{hkl}$ , pour des **atomes** supposés **ponctuels** et qui peut éventuellement s'annuler pour certains pics de Bragg :

$$S_{hkl} = \sum_{j \in \text{motif}} f_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$



# Chapitre 4

## Structure électronique des solides. Bandes d'énergie

Historiquement, Lorentz et Drude proposèrent en 1903 un modèle de conduction, basé sur une cinétique classique de gaz parfait : les électrons de valence sont "détachés" des atomes et circulent entre les ions positifs immobiles sur leur site cristallin.

En 1928, Sommerfeld applique la théorie quantique à un nombre macroscopique d'électrons enfermés dans une boîte. On connaît la suite, c'est tout le chapitre 2 de ce cours avec le modèle des électrons libres. Ce modèle permet notamment de montrer que (1) le principe de Pauli impose aux électrons d'occuper des états d'énergie de l'ordre de plusieurs électron-volts, bien supérieure à l'énergie thermique  $kT$  ; (2) seul un petit nombre d'électrons au voisinage du niveau de Fermi sont impliqués dans les propriétés thermiques (capacité calorifique), de transport (conductivité thermique, conductivité électrique) et les propriétés magnétiques (susceptibilité de Pauli). C'est cependant un modèle qui a ses limitations car il ne prend en compte que de façon très primitive le caractère **périodique** du potentiel électrostatique. Ainsi, aucune distinction n'est faite entre métaux, semi-conducteurs, isolants et les propriétés magnétiques modernes des conducteurs tels que la magnétorésistance géante (Prix Nobel 2007) sont inexplicables sans une approche plus rigoureuse due à Bloch.

Citons cette phrase de Bloch : *"Lorsque j'avais commencé à y réfléchir, je sentais que le problème essentiel était d'expliquer comment les électrons arrivent à se faufiler à travers tous les ions du métal...A l'aide de l'analyse de **Fourier**, je trouvais directement et à ma grande surprise, que l'onde ne différait de l'onde plane des électrons libres, que par une modulation."*

De fait, comme nous allons le voir, la fonction d'onde de l'électron au lieu d'être une onde plane  $\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  comme dans le cas (trop simple) des électrons libres, s'écrit sous la forme  $\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  où  $\vec{k}$  répond aux conditions de quantification imposées par les conditions B.V.K et  $u_{\vec{k}}$  a la périodicité spatiale du réseau.

C'est une approche très fructueuse, elle permet d'introduire la notion de **bandes d'énergie** permises et interdites, la notion de **masse effective**, interpréter les expériences d'**effet Hall**, la **réflectivité des métaux** et introduire la notion de **trou**.

Dans ce chapitre, nous allons établir les propriétés liées à la périodicité du réseau, autrement dit l'effet sur les fonctions propres des invariances par translation étudiées dans le chapitre sur les structures (théorème de Bloch) ; nous approcherons ensuite le problème de la recherche

des niveaux d'énergie en utilisant deux modèles extrêmes, celui dit des liaisons fortes du type L.C.A.O (Linear Combination of Atomic Orbitals) et une autre qui consiste à traiter en perturbation le problème des électrons libres, approche dite des électrons quasi-libres.

## 4.1 Théorème de Bloch

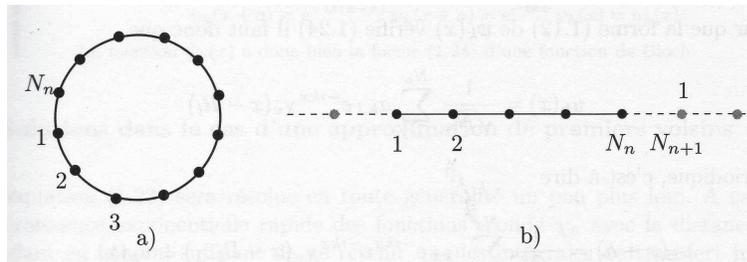
### 4.1.1 Considérations générales

Les électrons sont soumis au potentiel coulombien du réseau. On suppose les ions fixes, car leur masse est très grande devant celle des électrons, les électrons s'adaptent au réseau et le suivent instantanément (approximation adiabatique).

On ne traite pas rigoureusement l'interaction coulombienne entre électrons mais on considère que chaque électron est dans le champ moyen des autres. C'est une méthode classique, dite de "champ moyen" qui permet de ramener un problème de  $N \gg 1$  électrons à un problème à un électron.

Le problème se ramène donc à un problème d'électrons indépendants dans un potentiel **périodique**.

### 4.1.2 Cas 1D



On considère une chaîne de  $N$  sites distants de  $a$ , de longueur  $L = Na$ . Le potentiel est périodique, de période  $a$  :  $V(x + a) = V(x)$

— On définit un opérateur de translation  $\hat{T}_a : \hat{T}_a \psi(x) = \psi(x + a)$

$$\boxed{[\hat{T}_a, \mathcal{H}] = 0}$$

*Démonstration :*

$$\begin{aligned} \hat{T}_a \mathcal{H} \psi(x) &= \hat{T}_a \left[ \frac{P^2}{2m} + V(x) \right] \psi(x) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2}(x + a) + V(x + a) \psi(x + a) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2}(x + a) + V(x) \psi(x + a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}\hat{T}_a\psi(x) &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x+a) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2}(x+a) + V(x)\psi(x+a)\end{aligned}$$

- Il existe donc une base de fonctions propres communes à  $\mathcal{H}$  et  $\hat{T}_a$
- $\hat{T}_a$  est un opérateur unitaire (il conserve la norme); le module des valeurs propres  $\lambda$  est donc égal à 1 et on pose :

$$\lambda = e^{ika}$$

- d'après les conditions B.V.K, si on applique l'opérateur translation  $N$  fois, on est revenu au même endroit donc

$$(\hat{T}_a)^N = Id \Rightarrow \lambda^N = 1 \Rightarrow e^{ikNa} = 1$$

$$k = n_x \frac{2\pi}{L}, n_x \text{ entier}$$

Il y a  $N$  valeurs distinctes de  $k$ , qui décrivent tous les  $\lambda$  compatibles avec les conditions aux limites périodiques. On se limite donc aux  $k$  appartenant à une maille primitive (longueur  $2\pi/a$ ) et généralement on choisit la première zone de Brillouin (1ZB) :  $-\pi/a < k < \pi/a$ .

- On cherche ici à caractériser les états propres de  $\hat{T}_a$ . On sait que l'on pourra trouver parmi ceux-ci une base d'états propres de  $\mathcal{H}$ . Soit  $\psi_k(x)$  est un état propre de  $\hat{T}_a$  associé à la valeur propre  $\lambda = e^{ika}$  avec une valeur de  $k$  satisfaisant à l'équation ci-dessus. On peut toujours écrire  $\psi_k(x) = e^{ikx}u_k(x)$ . La fonction  $u_k(x)$  est alors telle que

$$\begin{aligned}u_k(x) &= \psi_k(x)e^{-ikx} \\ u_k(x+a) &= \psi_k(x+a)e^{-ika}e^{-ikx} \\ &= \lambda\psi_k(x)e^{-ika}e^{-ikx} \quad \lambda = e^{ika} \text{ valeur propre de } \hat{T}_a \\ &= \psi_k(x)e^{-ikx} \\ &= u_k(x)\end{aligned}$$

$u_k$  est donc périodique et de période  $a$ .

*Récapitulons :*

Les états propres communs à  $\hat{T}_a$  et  $\mathcal{H}$  s'écrivent

$$\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}$$

$k$  est donné par les règles B.V.K (1D)

Autrement dit,  $k$  s'exprime en fonction du "vecteur" primitif du réseau réciproque,

$$k = \frac{n_x}{N} \frac{2\pi}{a}$$

$n_x$  entier tel que  $k \in 1ZB$

$u_k(x)$  apparaît comme une modulation de l'onde plane. Elle est périodique de période  $a$

$$\psi(x+a) = e^{ika}\psi(x)$$

### 4.1.3 Cas 3D

Le passage à 3 dimensions nous amène à considérer une périodicité dans les 3 directions de l'espace et non plus à une dimension.

Dans un cristal, les 3 vecteurs de base qui définissent la maille sont les 3 vecteurs de translation qui décrivent cette périodicité.

L'équation de Schrodinger s'écrit

$$\mathcal{H}\psi(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r})$$

où  $V(\vec{r})$  est périodique :  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$

avec  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ ,  $n_1, n_2, n_3$  entiers

et  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  sont des vecteurs de base d'une maille primitive.

Si le volume du cristal contient  $N_i$  mailles primitives dans la direction  $i$ ,  $\vec{L}_i = N_i\vec{a}_i$ , les conditions aux limites périodiques s'écrivent :

$$\psi(\vec{r} + \vec{L}_i) = \psi(\vec{r}), \quad i = 1, 2, 3$$

Soit  $T_{\vec{R}}$  l'opérateur translation (associé à la translation de vecteur  $-\vec{R}$ !) :

$$\hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R})$$

- $\hat{T}_{\vec{R}}$  est un opérateur linéaire
- $\mathcal{H}$  est invariant dans toute translation de vecteur  $\vec{R}$

$$[\hat{T}_{\vec{R}}, \mathcal{H}] = 0$$

La démonstration est analogue au cas 1D.

- Deux opérateurs translation commutent
- Il existe donc une base de fonctions propres communes à tous les opérateurs  $\hat{T}_{\vec{R}}$  et  $\mathcal{H}$

- Relation vérifiée par les valeurs propres  $c_{\vec{R}}$  des  $\hat{T}_{\vec{R}}$   
 Soit  $\psi(\vec{r})$  un vecteur propre commun à  $\hat{T}_{\vec{R}_1}$  et  $\hat{T}_{\vec{R}_2}$

$$\begin{aligned}\hat{T}_{\vec{R}_1}\hat{T}_{\vec{R}_2}\psi(\vec{r}) &= \hat{T}_{\vec{R}_1}[c_{\vec{R}_2}\psi(\vec{r})] \\ &= c_{\vec{R}_1}c_{\vec{R}_2}\psi(\vec{r}) \\ &= \hat{T}_{\vec{R}_1+\vec{R}_2}\psi(\vec{r}) \\ &= c_{\vec{R}_1+\vec{R}_2}\psi(\vec{r})\end{aligned}$$

D'où :  $c_{\vec{R}_1+\vec{R}_2} = c_{\vec{R}_1}c_{\vec{R}_2}$

La seule fonction qui obéit à une telle relation est la fonction exponentielle. Comme de plus une translation conserve la norme, les valeurs propres sont de module unité :

$$c_{\vec{k}}(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad \vec{k} \text{ à composantes réelles}$$

- Utilisation des conditions aux limites périodiques.

On décompose  $\vec{k}$  dans la base réciproque,  $\vec{k} = \alpha\vec{a}_1^* + \beta\vec{a}_2^* + \gamma\vec{a}_3^*$

*Exemple* : suivant  $\vec{L}_1$

$$\begin{aligned}c_{\vec{k}}(\vec{L}_1) &= 1 \\ \Rightarrow \vec{k}\cdot\vec{L}_1 &= 2n_1\pi \quad n_1 \text{ entier} \\ \Rightarrow \vec{k}\cdot N_1\vec{a}_1 &= 2n_1\pi \\ \Rightarrow 2\pi\alpha N_1 &= 2n_1\pi \\ \Rightarrow \alpha &= \frac{n_1}{N_1}\end{aligned}$$

En itérant pour les autres directions :

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1}\vec{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2}\vec{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3}\vec{a}_3^*$$

On peut choisir les  $N$  valeurs possibles de  $\vec{k}$  dans la première zone de Brillouin.

- on écrit  $\psi$ , vecteur propre commun à  $\mathcal{H}$  et  $\hat{T}_{\vec{R}}$  sous la forme :  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

$$\begin{aligned}\hat{T}_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} \\ &= u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\end{aligned}$$

D'autre part,  $\hat{T}_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$

$$\Rightarrow u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

*Récapitulons* : Théorème de Bloch

Fonctions propres dans le cas d'un potentiel périodique :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$u_{\vec{k}}(\vec{r})$  est périodique de période la maille du cristal

$\vec{k}$  est donné par les règles B.V.K (3D).

Autrement dit,  $\vec{k}$  s'exprime en fonction des vecteurs primitifs du réseau réciproque,

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1}\vec{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2}\vec{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3}\vec{a}_3^*$$

$$\text{Pour } \vec{R} \in \text{RD}, \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Il y a  $N_1 \times N_2 \times N_3 = N$  valeurs de  $\vec{k}$  utiles si le cristal a un volume correspondant à  $N$  mailles, que l'on peut prendre dans la 1ZB).

#### 4.1.4 Périodicité

Dans ce paragraphe, nous étudions les propriétés qui découlent du théorème de Bloch : l'équation vérifiée par  $u_{\vec{k}}$  et les propriétés de périodicité de l'énergie dans l'espace des  $\vec{k}$  qui permettent de ramener l'étude des solutions à la (première) zone de **Brillouin**.

— Equation satisfaite par les  $u_{\vec{k}}$

$$\left[ \frac{P^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \varepsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Action de l'opérateur  $\vec{P}$  sur la fonction de Bloch :

$$\begin{aligned} \vec{P}[u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}] &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\vec{P}[u_{\vec{k}}(\vec{r})] + u_{\vec{k}}(\vec{r})[\vec{P}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}] \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}[(\vec{P} + \hbar\vec{k})u_{\vec{k}}(\vec{r})] \\ P^2[u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}] &= \vec{P}\left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}[(\vec{P} + \hbar\vec{k})u_{\vec{k}}(\vec{r})]\right] \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}[(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2u_{\vec{k}}(\vec{r})] \\ &\quad (\text{expression de la forme : } \vec{P}[f(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}] = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}[(\vec{P} + \hbar\vec{k})f(\vec{r})]) \end{aligned}$$

L'équation de Schrodinger se réécrit donc :

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[ \frac{(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \varepsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \\ \text{D'où : } \left[ \frac{(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \varepsilon_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

C'est l'équation aux valeurs propres restreinte aux fonctions  $u_{\vec{k}}$ .

- Comme nous le verrons par la suite, on peut classer les solutions en différentes catégories, par exemple, la méthode des liaisons fortes garde "la mémoire" des orbitales atomiques comme en physique moléculaire, avec la combinaison linéaire des orbitales atomiques. De manière générale, on peut associer un indice  $n$  à chacune de ces classes et ainsi noter les énergies  $\varepsilon_{\vec{k},n}$ . Cette classification est telle qu'à l'intérieur de chaque classe de solution, à chaque valeur de  $\vec{k}$  correspond une seule valeur de l'énergie.

*Théorème :* si  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque,

$$\varepsilon_{\vec{k}+\vec{G},n} = \varepsilon_{\vec{k},n}$$

Le spectre des valeurs propres est périodique dans l'espace réciproque, il suffit de l'étudier dans une maille particulière de l'espace réciproque, la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin.

*Démonstration :*

$$\begin{aligned} \left[ \frac{(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k},n}(\vec{r}) &= \varepsilon_{\vec{k},n} u_{\vec{k},n}(\vec{r}) \\ \left[ \frac{[\vec{P} + \hbar(\vec{k} + \vec{G})]^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}+\vec{G},n}(\vec{r}) &= \varepsilon_{\vec{k}+\vec{G},n} u_{\vec{k}+\vec{G},n}(\vec{r}) \end{aligned}$$

On pose :

$$u_{\vec{k}+\vec{G},n}(\vec{r}) = e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} v(\vec{r})$$

On applique le même genre de raisonnement que ci-dessus pour les fonctions de la forme  $\vec{P}[f(\vec{r})e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}]$ .

$$\begin{aligned} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \left[ \frac{(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] v(\vec{r}) &= \varepsilon_{\vec{k}+\vec{G},n} v(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \\ \Rightarrow \left[ \frac{(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] v(\vec{r}) &= \varepsilon_{\vec{k}+\vec{G},n} v(\vec{r}) \end{aligned}$$

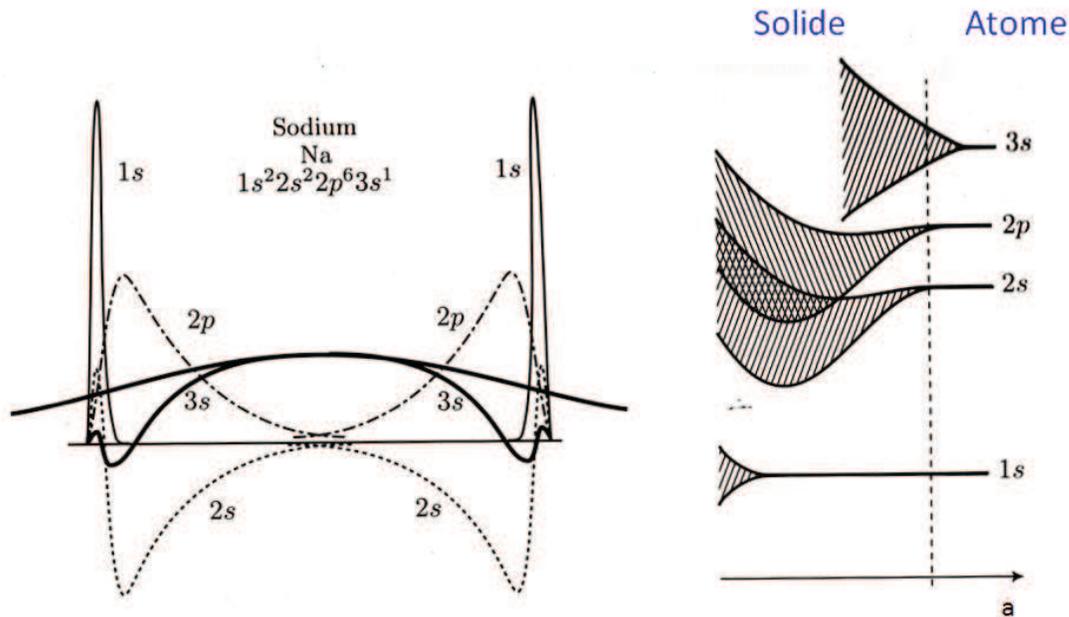
$v(\vec{r})$  et  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  sont des solutions de l'équation aux valeurs propres associées à la même valeur de  $\vec{k}$ . A l'intérieur d'une classe de solution donnée, l'unicité de la solution impose donc l'égalité des deux valeurs propres :

$$\varepsilon_{\vec{k}+\vec{G},n} = \varepsilon_{\vec{k},n} \quad \text{CQFD}$$

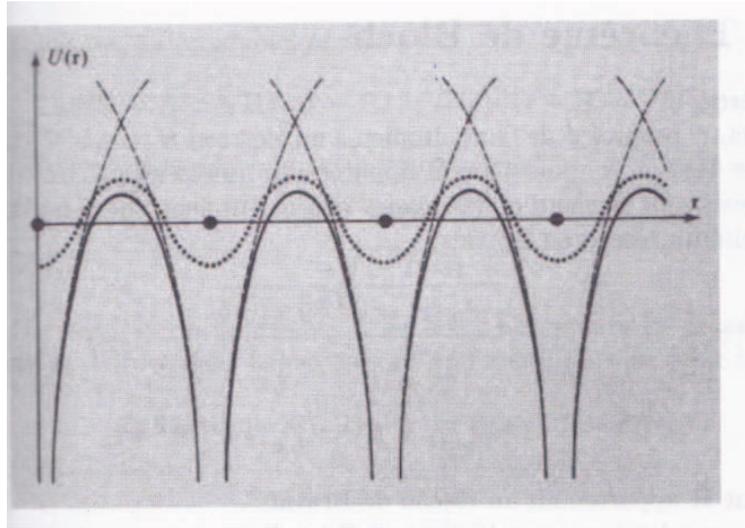
Du point de vue des énergies,  $\vec{k}$  et  $\vec{k} + \vec{G}$  sont équivalents.

## 4.2 Méthodes d'approximation pour les structures de bandes : considérations générales

Les caractéristiques de la structure de bandes dépendent essentiellement du rapport entre la distance interatomique  $a$  et le rayon  $r$  des couches atomiques considérées.



- $a \gg 2r$  : c'est le cas de l'atome isolé, avec des niveaux d'énergie discrets  $\varepsilon_n$  (dégénérescence  $g_n$ ). Tous les atomes ont le même spectre d'énergie, pour  $N$  atomes, chaque niveau a donc une dégénérescence dite macroscopique à cause du facteur  $N$ ,  $Ng_n$ . Dans la suite, on prend  $g_n = 1$ .
- $a/2r \searrow$  : les sauts des électrons d'un atome au voisin deviennent possibles : la dégénérescence macroscopique est levée, chaque niveau  $\varepsilon_n$  se décompose en une série de  $N$  niveaux discrets, très rapprochés ; une bande apparaît donc ; les différentes bandes sont bien séparées les unes des autres et chaque bande provient d'un niveau atomique bien déterminé. C'est une approche inspirée de la physique moléculaire (L.C.A.O), appelée liaisons fortes. Les niveaux atomiques individuels gardent en quelque sorte une trace de leur identité.
- $a/2r \lesssim 1$  : dans ce cas les différentes bandes d'origine atomique se recouvrent et se mélangent, c'est une hybridation à l'échelle d'un nombre d'atomes macroscopique. Le transfert d'un électron d'un site à l'autre est plus facile. Dans le cas limite  $r \gg a$  les électrons sont soumis à un potentiel attractif uniforme et on retrouve l'approximation des électrons libres du chapitre 2. Dans le cas intermédiaire, une faible modulation périodique du potentiel apparaît que l'on traite en perturbation. C'est l'approche des électrons quasi-libres. Les caractéristiques de la structure de bandes dépendent essentiellement du rapport entre la distance interatomique  $a$  et le rayon  $r$  des couches atomiques considérées.



*La courbe en pointillés serrés est la correction périodique du potentiel atomique due au potentiel des atomes voisins*

Dans la pratique, le modèle de liaisons fortes s'applique au cas des électrons de valence des isolants, aux couches  $d$ , caractérisées par un faible rayon atomique, des métaux de transition. Le modèle des électrons quasi-libres décrit bien, au contraire, le cas des métaux où les électrons délocalisés viennent des couches  $s$  des atomes, tels que les alcalins (Li, Na, K) et les alcalino-terreux (Mg, Ca).

## 4.3 Approximation des liaisons fortes

### 4.3.1 Chaîne linéaire de $N$ atomes

On reprend le cas de la chaîne 1D de période  $a$ , de longueur  $L$  et on considère des orbitales atomiques dont le rayon est faible par rapport à la distance inter-atomique.

On considère un niveau atomique noté "0", non dégénéré, avec la fonction d'onde atomique  $|\phi_0\rangle$  qui est un état propre pour l'atome isolé, associé à l'énergie  $\varepsilon_0$ . On cherche à comprendre comment on passe d'un niveau  $N$  fois dégénéré pour le solide à une bande d'énergies dans ce cas, où le recouvrement entre orbitales atomiques est faible.

Si les atomes de la chaîne étaient infiniment séparés, les fonctions propres  $\phi_n(\vec{r}) = \phi_0(\vec{r} - n\vec{a})$  seraient les états propres du problème.

— On cherche une fonction propre sous la forme :

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle$$

Ceci sous-entend que l'électron est assez fortement lié aux atomes pour chercher  $|\psi\rangle$  sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques  $|\phi_n\rangle$ .

— On cherche  $|\psi\rangle$  sous la forme d'une fonction de Bloch.

$$\begin{aligned}\psi_k(x) &= u_k(x)e^{ikx} \\ \psi_k(x+a) &= u_k(x+a)e^{ik(x+a)} \\ &= u_k(x)e^{ik(x+a)} \\ &= e^{ika}\psi_k(x)\end{aligned}$$

$$\boxed{\psi_k(x+a) = e^{ika}\psi_k(x)}$$

$$\begin{aligned}\sum_n c_n \phi_0(x+a-na) &= e^{ika} \sum_n c_n \phi_0(x-na) \\ \sum_n c_n |\phi_{n-1}\rangle &= e^{ika} \sum_n c_n |\phi_n\rangle \\ \sum_{n'} c_{n'+1} |\phi_{n'}\rangle &= e^{ika} \sum_n c_n |\phi_n\rangle \\ \sum_n c_{n+1} |\phi_n\rangle &= e^{ika} \sum_n c_n |\phi_n\rangle\end{aligned}$$

En supposant que le **recouvrement des orbitales entre voisins soit suffisamment faible** pour que  $\phi_n$  soit une base, on obtient :

$$\boxed{\begin{aligned}c_{n+1} &= e^{ika} c_n \\ c_n &= e^{ikna} c_0\end{aligned}}$$

— **Liaisons fortes**

On suppose que les  $|\phi_n\rangle$  vérifient les conditions suivantes :

$$\begin{aligned}\langle \phi_m | \phi_n \rangle &= \delta_{nm} \\ \langle \phi_m | \mathcal{H} | \phi_n \rangle &= \varepsilon'_0 \quad \text{si } m = n \\ &= -t \quad \text{si } m = n \pm 1 \\ &= 0 \quad \text{sinon}\end{aligned}$$

Nous revenons à l'équation de Schrodinger,

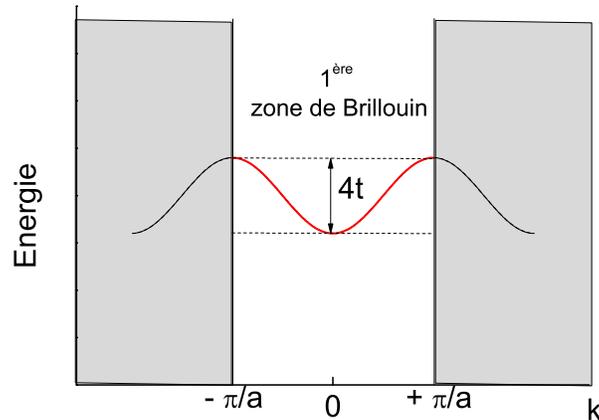
$$\begin{aligned}\mathcal{H} |\psi_k\rangle &= \varepsilon_k |\psi_k\rangle \\ \mathcal{H} \sum_m c_m |\phi_m\rangle &= \varepsilon_k \sum_m c_m |\phi_m\rangle\end{aligned}$$

En multipliant à gauche par  $\langle \phi_n |$  :

$$\begin{aligned}-t c_{n-1} + \varepsilon'_0 c_n - t c_{n+1} &= \varepsilon_k c_n \\ -t c_n e^{-ika} + \varepsilon'_0 c_n - t c_n e^{ika} &= \varepsilon_k c_n\end{aligned}$$

$$\boxed{\varepsilon_k = \varepsilon'_0 - 2t \cos(ka)}$$

On voit apparaître une bande d'énergie de largeur  $4t$ , centrée autour de la valeur de  $\varepsilon'_0$  qui diffère peu de la valeur  $\varepsilon_0$  de l'énergie pour l'orbitale considérée dans l'atome isolé. Plus l'intégrale  $t$  est élevée, ce qui correspond à un recouvrement entre orbitales plus grand qui rend le saut des électrons d'un atome à l'autre plus facile, plus la bande est large.



— **Remplissage des bandes :**

En schéma de zone réduite (*ie* réduite à la première zone de Brillouin), l'écart entre deux valeurs de  $k$  consécutives est  $\frac{2\pi}{L}$ . Sachant qu'il y a deux états de spin pour la

fonction d'onde totale, le nombre total d'états dans la bande est :  $2 \frac{\frac{2\pi}{L}}{\frac{2\pi}{L}} = 2N$  sachant que  $L = Na$ . Le degré de remplissage de la bande à  $T = 0$ , donc la position du niveau de Fermi, dépendent donc du nombre d'électrons à distribuer. S'il y a deux électrons par atome pour l'orbitale considérée, la bande est complètement remplie ; s'il y a un seul électron par atome, la bande est à moitié remplie.

— Ce qui vient d'être fait pour un niveau d'énergie peut être repris pour tous les niveaux. A chaque niveau atomique  $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots$ , correspond une bande d'énergie permise de largeur  $4t_0, 4t_1, \dots$ , centrée en  $\varepsilon'_0, \varepsilon'_1, \dots$ . On comprend ainsi mieux l'indice  $n$  introduit pour  $u_{\vec{k},n}$  puisque pour un vecteur  $\vec{k}$  donné, correspondent plusieurs bandes d'énergie.

— Il faut se souvenir que cette approche n'est valable que si les bandes d'énergie ne se recouvrent pas.

— La relation de dispersion  $\varepsilon(k)$  est parabolique au voisinage des extrema, donc des bords de bande. On peut alors écrire :

$$\varepsilon(k) = \text{Cte} + \frac{\hbar^2(k - k_{\text{bord}})^2}{2m^*}$$

On a une relation qui rappelle celle des électrons libres, surtout en centre de zone mais ce n'est plus la masse des électrons qui intervient mais un paramètre associé à la courbure de la bande (c.a.d. à la dérivée seconde de l'énergie par rapport à  $k$ ) qui a

la dimension d'une masse, que l'on appelle la masse effective. On voit immédiatement que la masse effective peut-être positive ou négative!!!

*Calculer la masse effective en fonction de  $t$  dans le cas précédemment étudié.*

— Généralisation au cas d'une base non orthonormée : On pourra montrer que

$$\varepsilon(k) = \frac{\epsilon'_0 - 2t \cos ka}{\sum_n \langle \phi_n | \phi_m \rangle e^{ik(n-m)a}}$$

On voit bien que  $\varepsilon(k)$  est une fonction périodique de période  $G = \frac{2\pi}{a}$

### 4.3.2 Cas général d'un réseau cristallin 3D

On reprend le même raisonnement que précédemment ; on choisit un état atomique  $|\phi_0\rangle$  correspondant à un niveau non dégénéré pour simplifier et on cherche une solution qui soit une combinaison linéaire des états propres atomiques indépendants qui forment une base de l'espace des états quand on se restreint aux bandes issues de ces niveaux atomiques, ce qui suppose implicitement la validité de l'approximation des liaisons fortes.

$$|\psi\rangle = \sum_{\text{sites } n} c_{\vec{R}_n} |\phi_n\rangle$$

où

$$\phi_n(\vec{r}) = \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

donc

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\text{sites } n} c_{\vec{R}_n} \phi_n(\vec{r}) = \sum_{\text{sites } n} c_{\vec{R}_n} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

—  $\psi$  est une fonction de Bloch et s'écrit sous la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{a}_3^*$$

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

On en déduit :

$$\begin{aligned} \sum_n c_{\vec{R}_n} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n + \vec{R}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_n c_{\vec{R}_n} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n) \\ \sum_m c_{\vec{R}_m + \vec{R}} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_m) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_n c_{\vec{R}_n} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n) \\ \sum_n c_{\vec{R}_n + \vec{R}} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \sum_n c_{\vec{R}_n} \phi_0(\vec{r} - \vec{R}_n) \end{aligned}$$

Donc,

$$\text{Pour tous les vecteurs } \vec{R} \text{ du réseau direct, } c_{\vec{R}_n + \vec{R}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} c_{\vec{R}_n} \text{ ou } c_{\vec{R}_m} = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} c_{\vec{R}_n}$$

— Modèle de liaisons fortes :

$$\begin{aligned} \langle \phi_m | \phi_n \rangle &= \delta_{nm} \\ \langle \phi_m | \mathcal{H} | \phi_n \rangle &= \varepsilon'_0 \quad \text{si } \vec{R}_m = \vec{R}_n \\ &= -t \quad \text{si } m \text{ et } n \text{ sites proches voisins (p.v.)} \\ &= 0 \quad \text{sinon} \end{aligned}$$

— Valeurs propres associées à  $\psi_{\vec{k}}$

$$\begin{aligned} \mathcal{H} | \psi_{\vec{k}} \rangle &= \varepsilon_{\vec{k}} | \psi_{\vec{k}} \rangle \\ \sum_m c_{\vec{R}_m} \mathcal{H} | \phi_m \rangle &= \varepsilon_{\vec{k}} \sum_m c_{\vec{R}_m} | \phi_m \rangle \end{aligned}$$

En multipliant à gauche par  $\langle \phi_n |$  :

$$\begin{aligned} \sum_m c_{\vec{R}_m} \langle \phi_n | \mathcal{H} | \phi_m \rangle &= \varepsilon_{\vec{k}} \sum_m c_{\vec{R}_m} \langle \phi_n | \phi_m \rangle \\ -t \sum_{m \text{ p.v. } n} c_{\vec{R}_m} + \varepsilon'_0 c_{\vec{R}_n} &= \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{R}_n} \end{aligned}$$

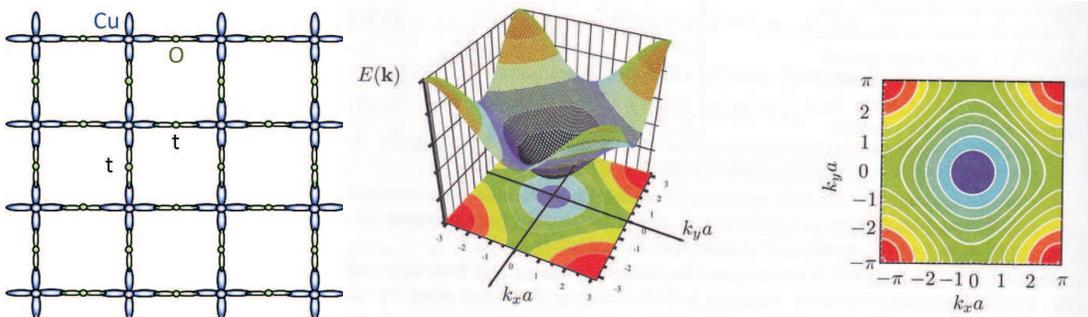
$$\varepsilon_k = \varepsilon'_0 - t \sum_{m \text{ p.v. } n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}$$

— Exemple : Réseau carré 2D, les cuprates supraconducteurs : voir TD

Les propriétés des cuprates supraconducteurs sont pilotées par le dopage des plans CuO<sub>2</sub> : l'empilement de ces plans diffère d'un composé à l'autre, ce qui donne naissance à de nombreux composés, une véritable famille. Dans ces plans CuO<sub>2</sub>, le recouvrement des orbitales atomiques 2p de l'oxygène avec les orbitales 3d du cuivre joue un rôle essentiel pour les propriétés électroniques. D'un caractère isolant, on peut passer à un métal en dopant en trous ou électrons ces bandes. Une approche simple consiste à introduire une intégrale de saut (de recouvrement),  $t$ , qui permet au porteur de passer de site en site. Etant donnée la symétrie plan carré,  $t$  sera le même pour un saut suivant  $x$  ou  $y$ .

En appliquant la formule précédente, on montre aisément (voir T.D) que :

$$\varepsilon(k) = \varepsilon'_0 - 2t (\cos k_x a + \cos k_y a)$$

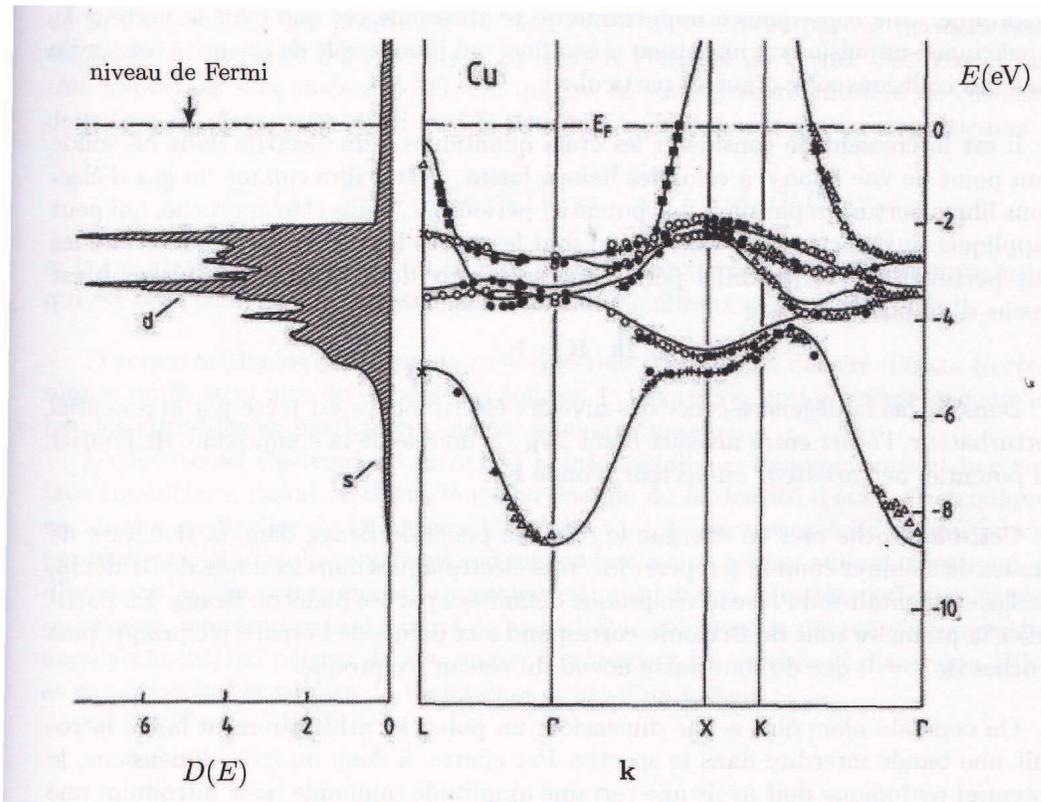


— *remplissage des bandes* : Nous avons vu que dans la première zone de Brillouin, il y avait  $N$  valeurs de  $\vec{k}$  permises. La première bande d'énergie va donc, compte tenu du spin, pouvoir accommoder  $2N$  électrons.

Si on considère un élément monovalent, tel que le sodium Na ( $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^1$ ), qui aura tendance à libérer un électron par atome, la bande ne sera qu'à moitié remplie à  $T = 0$  et la présence d'états non occupés proches en énergie permettra d'exciter les électrons. On trouve donc que le sodium est un métal. Ce raisonnement a ses limites : il existe de nombreux solides divalents qui sont des métaux comme c'est le cas pour les alcalino-terreux (Be, Mg, Ca). L'erreur majeure dans ce raisonnement vient du fait que les bandes d'énergie consécutives se recouvrent et qu'ainsi, l'approche "liaisons fortes" simple que l'on vient de développer, qui ne prend en compte qu'un type d'orbitale atomique par bande, n'est plus valable.

#### 4.4 Pourquoi le cuivre est-il rouge ?

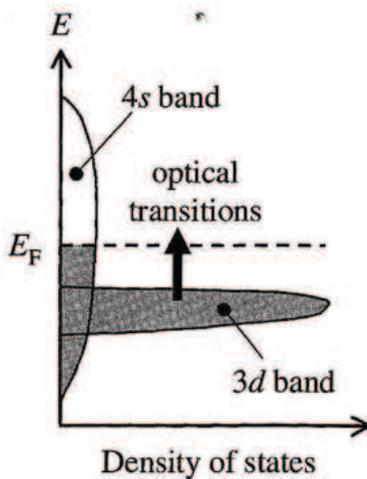
Les propriétés du cuivre sont, comme pour tous les éléments, régies par celles des électrons des couches externes. Ce sont les électrons des couches  $3d$  et  $4s$  qui jouent pour le cuivre un rôle important. Les 5 orbitales atomiques  $3d$  donnent naissance à 5 bandes que l'on peut traiter avec un modèle de liaisons fortes. Sur la figure ci-dessous, on voit bien que ces bandes restent étroites. Par contre la bande  $4s$  est plus proche de celle obtenue avec un modèle d'électrons libres. Les électrons situés au niveau de Fermi occupent la bande  $4s$ , comme indiqué sur la figure ci-dessous.



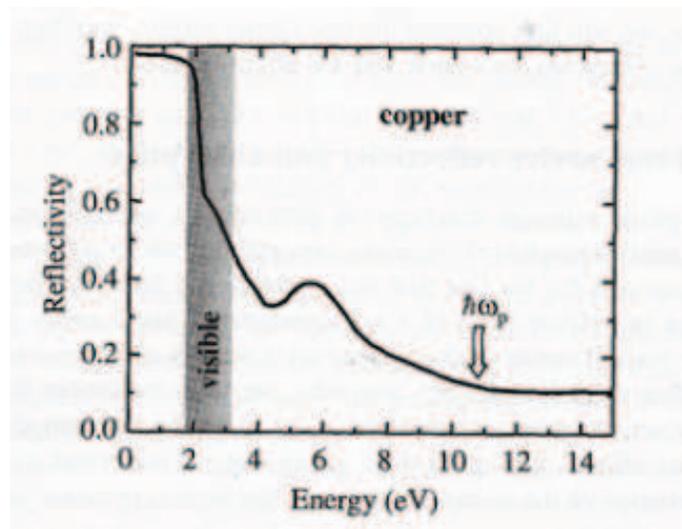
On a donc un schéma de bandes avec une bande  $3d$  entièrement remplie et une bande  $4s$

d'allure parabolique. Pour une bande étroite, la densité d'états en énergie est plus élevée (pour un nombre d'électrons donné, la bande d'énergie disponible est plus faible). Une autre façon de le voir est de considérer la dispersion de l'énergie en fonction de  $\vec{k}$ . Elle est faible, donc il y a beaucoup d'états pour une tranche  $\delta\varepsilon$  donnée (la densité d'états dans l'espace des  $\vec{k}$  est une constante). Les transitions optiques se font avec un vecteur  $\vec{k}$  pour l'électron qui reste quasi-constant. Sous l'effet de la lumière, on peut faire transiter les électrons de la bande 3d vers les états inoccupés de la bande 4s. Il existe un seuil en dessous duquel les photons ne sont pas absorbés : le matériau est alors parfaitement réfléchissant.

*Vous pouvez maintenant, à l'aide des diagrammes simplifiés ci-dessous, interpréter pourquoi le cuivre est rouge.*



**Fig. 7.4** Schematic density of states for the 3d and 4s bands of a transition metal such as copper.



## 4.5 Dynamique des électrons de Bloch

### 4.5.1 Cas particulier : approche liaison forte 1D

$$\varepsilon(k) = \varepsilon'_0 - 2t \cos ka$$

De manière générale, au voisinage d'un extremum de bande, situé au point  $k_0$ , on peut écrire :

$$\begin{aligned} \varepsilon(k) &\simeq \varepsilon(k_0) + \frac{1}{2}(k - k_0)^2 \frac{d^2\varepsilon}{dk^2}(k_0) \quad (\text{dérivée première nulle}) \\ &= \varepsilon(k_0) + \frac{\hbar^2(k - k_0)^2}{2m^*} \end{aligned}$$

où on introduit la masse effective  $m^*$  :

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2\varepsilon}{dk^2}(k_0)}$$

En centre de zone, la masse est positive (concavité positive).

En bord de zone, la masse est négative, de même module.

On notera que rien n'indique que c'est la masse de l'électron.  $m^* \propto 1/t$  est liée à la géométrie de la bande et traduit donc l'influence du réseau sur l'électron.

La fonction d'onde générale d'un électron s'exprime sous la forme d'un paquet d'ondes,

$$\psi(x) = \sum_{\delta k} u_k(x) e^{ikx}$$

La vitesse de groupe s'écrit :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk} = \frac{1}{\hbar} 2ta \sin ka$$

On remarquera que la vitesse est nulle en centre de zone, comme attendu, mais aussi en bord de zone  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ , ce qui correspond à l'idée que deux ondes se superposent pour les points équivalents  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  pour donner naissance à une onde stationnaire non propagative, comme on le verra dans le modèle des électrons presque libres.

## 4.5.2 Vitesse de groupe - Impulsion cristalline

### vitesse

On généralise le résultat obtenu à 1D :

$$\vec{v}_k^n = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k \varepsilon_n(\vec{k})$$

pour la bande d'indice  $n$  considérée.

### impulsion

Contrairement au modèle des électrons libres, la quantité de mouvement (ou impulsion)  $\vec{P}$  n'est plus égale à  $\hbar\vec{k}$ .

Une onde de Bloch  $\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  n'est généralement pas un état propre de l'impulsion :

$$\langle \psi | \vec{P} | \psi \rangle = \hbar\vec{k} + \langle u_{\vec{k}} | \vec{P} | u_{\vec{k}} \rangle$$

où le deuxième terme n'a aucune raison d'être nul.

$\hbar\vec{k}$  est appelé **moment cristallin** ou **impulsion cristalline**.

### 4.5.3 Équations du mouvement - Masse effective

#### Réponse à une force extérieure

On considère une bande  $n$  et un électron de Bloch de vecteur d'onde  $\vec{k}$ .

On suppose que la force extérieure exercée sur les électrons est lentement variable dans l'espace (uniformité) et dans le temps (approximation adiabatique) afin d'éviter les transitions inter-bandes.

$$\delta\varepsilon_n = \vec{F} \cdot \vec{v}_{\vec{k}}^n dt = \vec{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) dt$$

D'autre part :

$$\delta\varepsilon_n = \frac{d\varepsilon_n}{dt} dt = \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon_n \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} dt$$

On en déduit :

$$\boxed{\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}}$$

La **réponse à une force** extérieure lentement variable dans l'espace et dans le temps est égale à la **dérivée du moment cristallin** (et non à la dérivée de  $m\vec{v}$ ).

#### Masse effective

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{v}}{dt} &= \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \frac{d}{dt} \varepsilon_n(\vec{k}) \\ &= \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \left[ \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon_n \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} \right] \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \frac{dv_\alpha}{dt} &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k_\alpha} \sum_\beta \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial k_\beta} \frac{dk_\beta}{dt} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_\beta \frac{\partial^2 \varepsilon_n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} F_\beta \end{aligned}$$

On a donc une expression tensorielle, avec un tenseur de masse effective défini par :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \left( \frac{1}{m_{\alpha\beta}^*} \right) \vec{F}$$

Ce tenseur est symétrique, chacun des éléments est donné par :

$$\boxed{\frac{1}{m_{\alpha\beta}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_n}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}}$$

#### 4.5.4 Conductivité électrique dans un cristal

Contribution de la bande  $n$  à la densité de courant électrique :

$$\vec{j} = \frac{-e}{V} \sum_{\vec{k} \text{ occupés}} \vec{v}(\vec{k}) = -\frac{e}{V\hbar} \sum_{\vec{k} \text{ occupés}} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k})$$

—  $\vec{\mathcal{E}} = \vec{0}$  :

Raisonnons sur le cas 1D :  $\varepsilon_n(\vec{k})$  est paire donc les dérivées en  $\vec{k}$  et  $-\vec{k}$  sont opposées. Ces états correspondent aux mêmes énergies, leur poids est identique dans la sommation.

Donc

$$\vec{j} = \vec{0}$$

—  $\vec{\mathcal{E}} \neq \vec{0}$

En appliquant l'équation du mouvement pour un état de Bloch obtenue précédemment avec  $\vec{F} = -e\vec{\mathcal{E}}$ ,

$$\delta\vec{k} = -e\vec{\mathcal{E}} \Delta t / \hbar$$

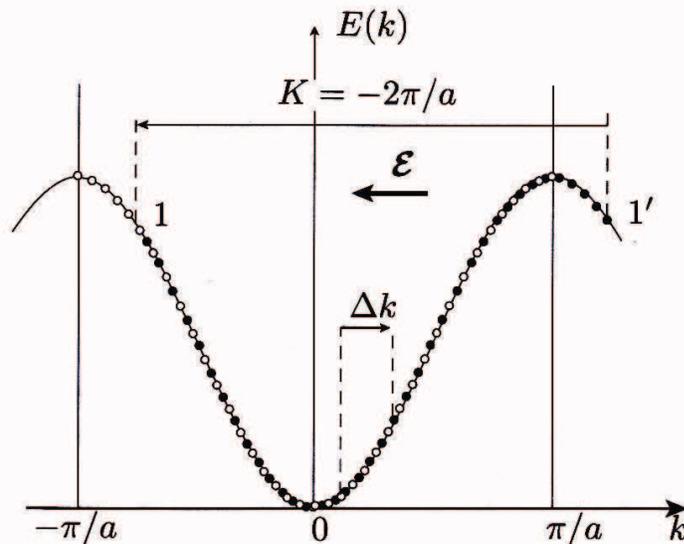
*Cas d'une bande partiellement remplie :  $\vec{j} \neq \vec{0}$*

La sommation précédente n'est plus symétrique sur tous les  $\vec{k}$  et les états occupés bougent. Le courant est alors non nul.

*Cas d'une bande complètement remplie :  $\vec{j} = \vec{0}$*

Les états de bord de zone que l'on pousse en dehors de la zone de Brillouin sont équivalents par une translation d'un vecteur du réseau réciproque à ceux qui ont été supprimés. Une fois opérée la translation, on voit que l'on se retrouve dans un schéma de bande pleine, symétrique en  $\vec{k}$ . Le courant total est donc nul

Une bande pleine ne peut conduire le courant



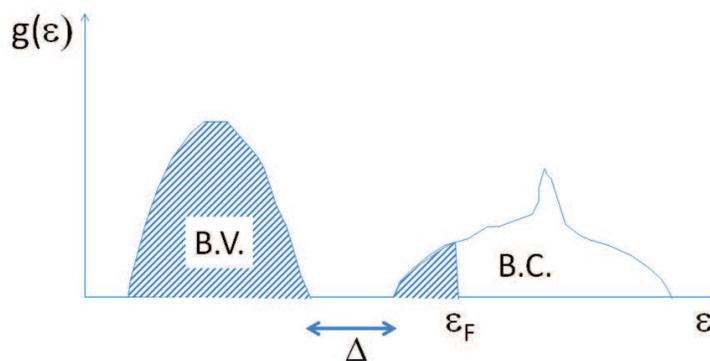
## 4.6 Classification des solides

Les solides présentent des bandes d'énergie successives séparées par des bandes interdites. Le remplissage se faisant par énergie croissante, les propriétés seront fixées par la situation du dernier électron à  $T = 0$ . L'approche est identique à celle du chapitre 2, simplement la relation de dispersion  $\varepsilon(k)$  n'est plus parabolique. Seuls les électrons au voisinage du niveau de Fermi vont fixer les propriétés du gaz d'électrons.

On a vu que remplir complètement une bande n'était pas un évènement rare et c'est ce caractère, bandes complètement remplies et bandes complètement vides ou bandes partiellement remplies, qui fixe les propriétés électroniques des différents solides. On passe ainsi du conducteur à l'isolant avec des cas intermédiaires, comme celui du semi-conducteur et du semi-métal. Il y a deux catégories de bandes : les bandes "profondes" (ce sont les bandes de plus basse énergie) qui sont complètement remplies à  $T = 0$  et à toute température en raison de leur éloignement par rapport au niveau de Fermi et la ou les deux bandes au **voisinage du niveau de Fermi**. On parle de **bande de conduction** qui contient des états dont l'énergie peut être supérieure à l'énergie de Fermi et de **bande de valence** dont tous les états sont en dessous du niveau de Fermi.

### Cas du conducteur

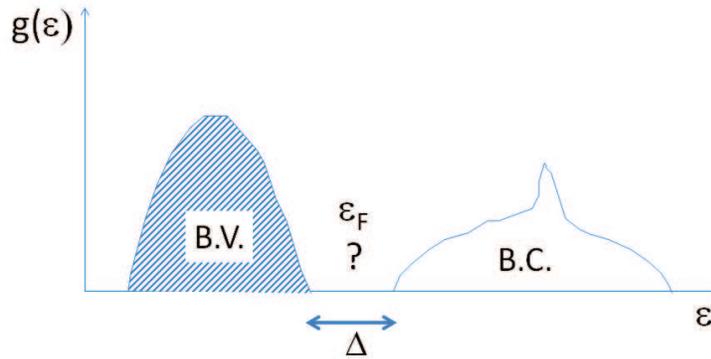
C'est le cas où le niveau de Fermi tombe dans une bande permise. Il existe donc des états inoccupés à  $T = 0$  dont l'énergie est infiniment proche des états occupés.



Ces états sont disponibles pour la conduction électrique sous l'effet d'un champ électrique même d'amplitude très faible. Comme déjà signalé, dans le cas des alcalins, la bande  $s$  supérieure ( $2s$  pour Li,  $3s$  pour Na) est à moitié remplie. Ils sont conducteurs. Les bandes plus basses sont complètement remplies.

### Cas de l'isolant

La bande de valence est entièrement remplie à  $T = 0$ , la bande de conduction est vide, la largeur de la bande interdite est de l'ordre de plusieurs eV, **le niveau de Fermi tombe dans la bande interdite**.



La probabilité d'avoir un électron dans la bande de conduction est extrêmement faible, elle est donnée par la queue haute énergie de la statistique de Fermi-Dirac qui n'est autre qu'une statistique de Maxwell Boltzmann. La probabilité pour un électron de passer de la bande de valence à la bande supérieure est  $e^{-\frac{\Delta}{2kT}}$  qui est extrêmement faible.

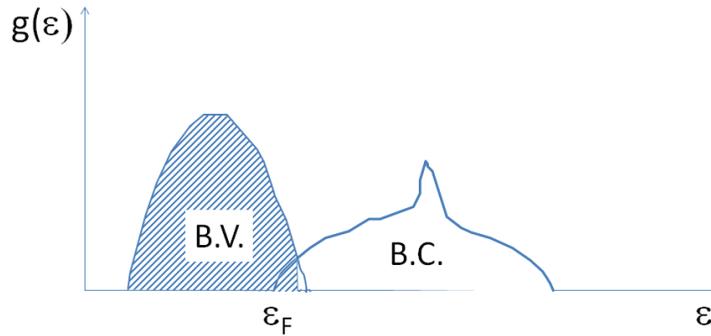
La variation de la conductivité  $\sigma \sim n_c e^2 \tau / m$  (voir chapitre suivant) est dominée par la variation du nombre d'électrons  $n_c \sim e^{-\frac{\Delta}{2kT}}$  dans la bande de conduction -nous verrons plus loin d'où vient le facteur 2 au dénominateur ! La résistivité croît exponentiellement quand on baisse la température, la conductivité est exponentiellement faible, les résistances des isolants sont en général de l'ordre du  $M\Omega$ , à comparer à la fraction d' $\Omega$  pour un conducteur.

### Cas du semi-conducteur

C'est en fait le même schéma mais la largeur de la bande interdite est plus petite, typiquement de l'ordre de l'eV. C'est le cas intermédiaire entre isolant et métal. Le niveau de Fermi tombe dans une bande interdite, comme dans le cas d'un isolant mais la largeur de la bande interdite est maintenant suffisamment faible pour que la conductivité à température ambiante ne soit pas complètement négligeable. C'est le cas de Ge ou Si. Un chapitre est dédié à ces composés dont les propriétés sont la clé de l'électronique de tous nos appareils courants. En fait c'est l'introduction contrôlée d'impuretés, facile en raison de leur position dans la classification périodique et qui diminue la valeur du gap, qui est à la base de toutes les applications. On abordera un exemple simple avec la jonction p-n (voir TD).

### Cas du semi-métal

Le niveau de Fermi tombe dans une bande permise mais dans une région de faible densité d'états. Les propriétés de ces conducteurs sont assez particulières, on les appelle semi-métaux. C'est le cas par exemple du bismuth (Bi).



## 4.7 Approximation des électrons quasi-libres

Pour les électrons de valence de certains métaux, on pourra considérer que le potentiel périodique est faible et peut donc être traité en perturbation. Dans la terminologie des liaisons fortes, ce cas correspond à des bandes larges, c'est-à-dire des intégrales de transfert élevées.

La fonction d'onde de l'électron est alors voisine d'une onde plane et la variation d'énergie, à une translation près correspondant à la correction du premier ordre, est semblable à celle des électrons libres. Il existe cependant une correction appréciable pour des valeurs de  $\vec{k}$  liées à la périodicité du cristal, les vecteurs du réseau réciproque, réduits à la première zone de Brillouin.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V(\vec{r}) \quad \text{où} \quad \mathcal{H}_0 = \frac{P^2}{2m}$$

où  $V$  est un potentiel faible (devant l'énergie cinétique) et périodique du réseau que l'on développera en série de Fourier. Les énergies des niveaux non perturbés sont donc :

$$\varepsilon^0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

Les fonctions propres associées sont :

$$\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

### 4.7.1 Chaîne 1D

On se restreint à la première zone de Brillouin.

L'énergie étant une fonction paire de  $k$ , il y a une dégénérescence dans les sous-espace ( $k$ ,  $-k$ ). Il faut alors traiter le problème en projetant le Hamiltonien sur ce sous espace, ce qui fait apparaître les éléments  $\langle k | \mathcal{H} | k \rangle$ ,  $\langle -k | \mathcal{H} | k \rangle$ ...

La matrice à diagonaliser dans ce sous espace s'écrit donc :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon^0(k) + V_{k,k} & V_{k,-k} \\ V_{-k,k} & \varepsilon^0(-k) + V_{-k,-k} \end{pmatrix}$$

avec :

$$V_{k,k} = V_{-k,-k} = \frac{1}{(\sqrt{L})^2} \int_L e^{-ikx} V(x) e^{ikx} dx = \frac{1}{L} \int_L V(x) dx = \tilde{V}_0$$

$$V_{k,-k} = \frac{1}{(\sqrt{L})^2} \int_L e^{-ikx} V(x) e^{-ikx} dx = \frac{1}{L} \int_L V(x) e^{-2ikx} dx = \tilde{V}_{2k}$$

$$V_{-k,k} = V_{k,-k}^* = \frac{1}{L} \int_L V(x) e^{2ikx} dx = \tilde{V}_{-2k}$$

$V$  étant périodique, les coefficients de Fourier  $\tilde{V}$  ne sont non nuls que lorsqu'ils coïncident avec ceux du développement en série de Fourier  $\hat{V}_{m2\pi/a}$  :

Démo :

$$\begin{aligned} V_{k,-k} &= \frac{1}{L} \int_L V(x) e^{-2ikx} dx \\ &= \frac{1}{L} \sum_{m=0}^{N-1} \int_{ma}^{(m+1)a} V(x) e^{-2ikx} dx \\ &= \frac{1}{L} \sum_{m=0}^{N-1} \int_0^a V(X+ma) e^{-2ik(X+ma)} dX \\ &= \frac{1}{L} \sum_{m=0}^{N-1} e^{-2ikma} \int_0^a V(X) e^{-2ikX} dX \\ &= \hat{V}_{2k} \frac{1 - e^{-2ikNa}}{1 - e^{-2ika}} \end{aligned}$$

Ce quotient n'est non nul que si  $ka = p\pi$ . Il vaut dans ce cas  $N$

Les coefficients  $\tilde{V}_{2k}$  et  $\tilde{V}_{-2k}$  ne sont donc non nuls que pour

$$2k = p \frac{2\pi}{a}$$

c'est-à-dire, puisque  $k$  est dans la première zone de Brillouin,  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ .

Deux cas se présentent donc :

- $k$  n'est **pas en bord de zone** ( $k \neq \pm \pi/a$ )

Les termes non diagonaux sont nuls ; il n'y a **pas de levée de dégénérescence** mais simplement une translation du niveau d'énergie de la quantité  $\hat{V}_0$

- $k = \pm \pi/a$

Equation aux valeurs propres :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon^0(k) + V_0 - \lambda & \hat{V}_{\frac{2\pi}{a}} \\ \hat{V}_{\frac{2\pi}{a}}^* & \varepsilon^0(k) + V_0 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

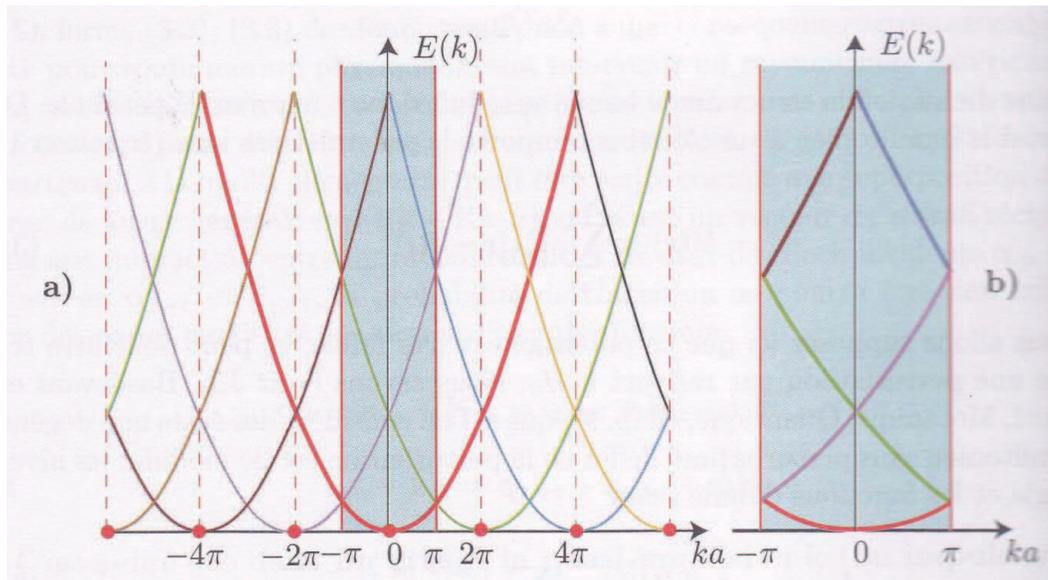
Les solutions sont :

$$\lambda = \varepsilon^0(k) + V_0 \pm |\hat{V}_{\frac{2\pi}{a}}|$$

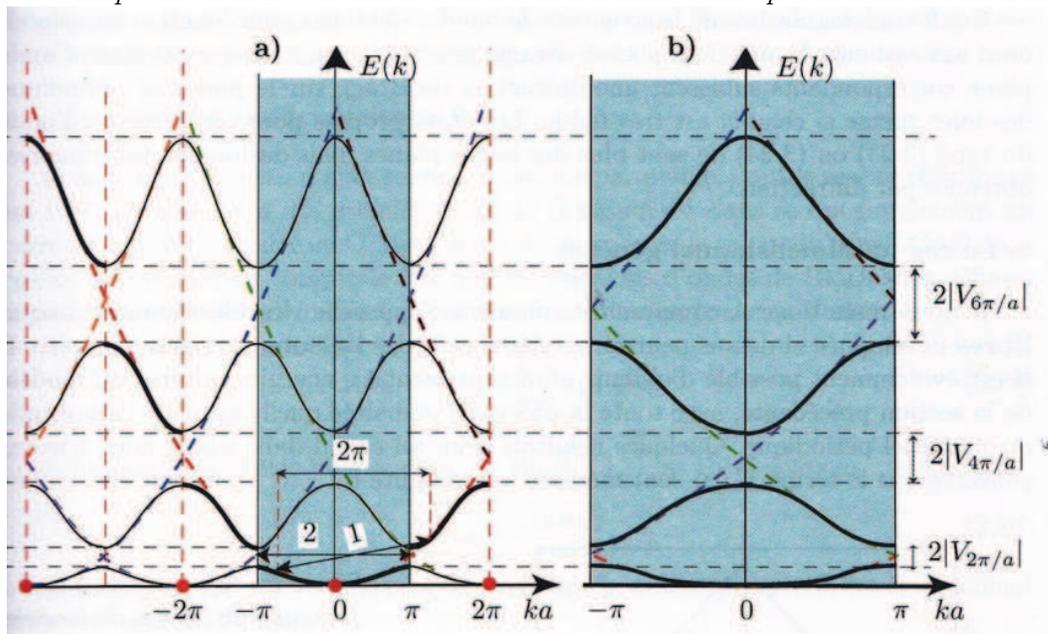
On voit qu'en **bord de zone de Brillouin, la dégénérescence est levée. Elle est associée au croisement de deux branches de  $\varepsilon(\vec{k})$ .**

On retiendra donc que si  $k$  n'est pas en bord de zone, seule une petite translation en énergie de la bande intervient. Par contre, lorsque la bande croise un bord de zone, la dégénérescence "non triviale" est levée, une bande d'énergie interdite apparaît.

En prenant en compte le deuxième ordre en perturbation, on peut montrer que les bandes d'énergie vont se courber pour arriver "perpendiculairement" au bord de zone, ici dans le cas de la chaîne, ces bords de zone dans le diagramme  $\varepsilon(k)$  sont tout simplement les droites d'équation  $k = \pm\pi/a$ .



*Dispersion en l'absence de perturbation, mais en prenant en compte la périodicité du réseau. Gauche : Schéma de zone étendue ; la relation parabolique  $\varepsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$  du chapitre 2 est translatée pour faire apparaître la périodicité du potentiel. On obtient donc une série de paraboles. Droite : Schéma de zone réduite à la première zone de Brillouin*



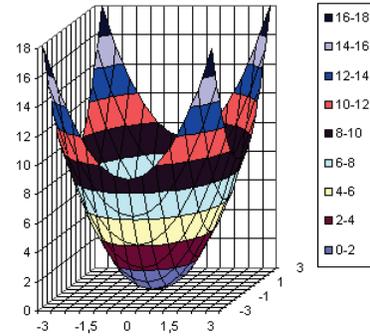
*Effet de la perturbation sur la dispersion des électrons libres.*

### 4.7.2 Cas à 2 dimensions, généralisation

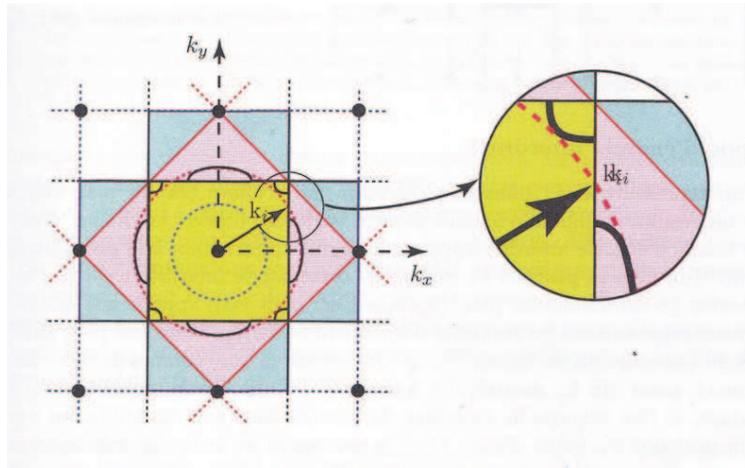
On peut reprendre le même type d'approches, en utilisant un potentiel périodique simplifié que l'on limite à ses premières composantes de Fourier selon  $x$  et  $y$  (on néglige les harmoniques) :

$$\mathcal{H} = \frac{P^2}{2m} + 2\hat{V}_{2\pi/a} \left( \cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} \right)$$

Lorsque le potentiel est nul, la surface  $\varepsilon^0(k_x, k_y) = \hbar^2 k^2 / 2m$  est un parabololoïde de révolution, les surfaces d'énergie constante sont des cercles; en présence d'un élément perturbateur, la dépendance en énergie sera modifiée au voisinage des bords de zone et il apparaît une discontinuité dans l'espace des  $k$  pour les courbes iso-énergie.



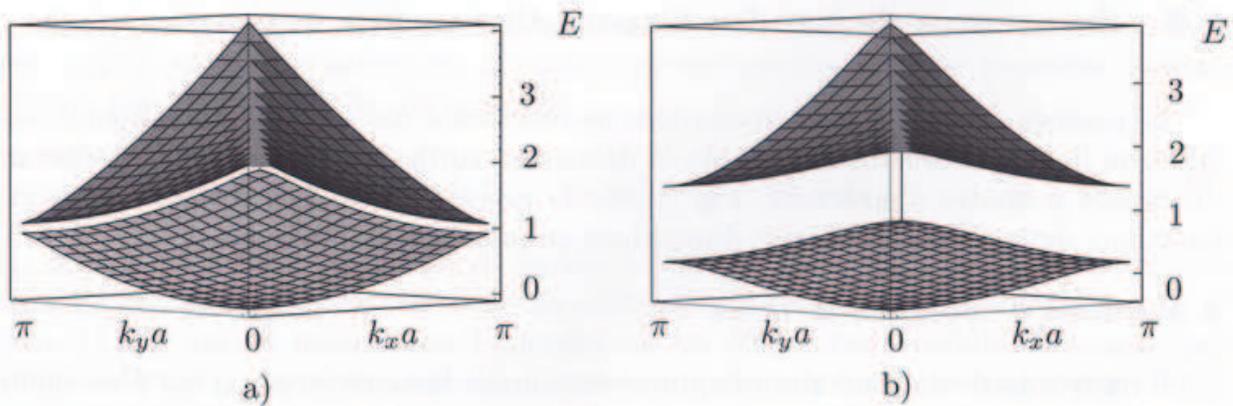
En représentation de zone étendue, ceci donne :



*les courbes iso-énergie sont des cercles loin des bords de la première zone de Brillouin. Lorsqu'un de ces cercles coupe les bords de zone, il est déformé comme indiqué sur la figure.*

Dans une direction particulière  $Ok$  du plan  $(k_x, k_y)$ , on trouve un résultat semblable à celui de la chaîne, une bande d'énergie interdite apparaît aux bords de la zone de Brillouin. Par contre selon la direction choisie dans l'espace des  $\vec{k}$ , la bande d'énergie interdite ne sera pas la même, on parle de gaps locaux (pour une direction de l'espace des  $\vec{k}$  donnée). Il n'y a pas forcément apparition d'une bande d'énergie interdite si on considère tout l'espace des  $\vec{k}$  car le maximum de la bande d'énergie inférieure peut être plus haut que le minimum de la bande d'énergie supérieure. La dimension 1 apparaît donc très particulière dans cette perspective; **en dimension supérieure à 1, un gap ne s'ouvre que si le potentiel perturbateur est suffisamment grand.**

L'interprétation de ces résultats est simple : lorsque deux vecteurs d'onde  $\vec{k}$  et  $\vec{k} + \vec{G}$  correspondent à la même énergie, il n'y a plus d'état. En fait il apparait une onde réfléchie puisque la condition de Bragg  $\delta\vec{k} = \vec{G}$  est remplie et donc une onde stationnaire, non propagative. Les bords de zone, toujours deux à deux distants d'un vecteur du réseau réciproque, sont appelés *plans de Bragg*.



La structure de bandes  $E_{\mathbf{k}}$  du modèle bidimensionnel (3.36) en schéma de zone réduite, pour un potentiel périodique faible (a) et fort (b). L'énergie  $E$  est donnée en unités de  $\epsilon_0 = (\hbar^2/2m_0)(\pi/a)^2$ .

## 4.8 Utilisation du rayonnement synchrotron pour la détermination des bandes dans les solides 2D : photoémission résolue en angle

Le principe consiste à mesurer l'énergie d'un photo-électron émis par un solide (effet photo-électrique) ainsi que sa direction.

On montre que l'on peut ainsi remonter à la composante parallèle au plan du  $\vec{k}$  de l'électron émis et à son énergie (négative) mesurée par rapport au niveau de Fermi.

Une telle méthode est nommée ARPES (Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy). Elle a connu un succès croissant dans les années 90 en raison, d'une part, de la découverte des cuprates supraconducteurs qui sont des métaux pour lesquels la conductivité est essentiellement bi-dimensionnelle donc pour lesquels un schéma de bande 2D s'impose et, d'autre part, par les développements techniques autour des synchrotrons de 3<sup>ème</sup> génération.

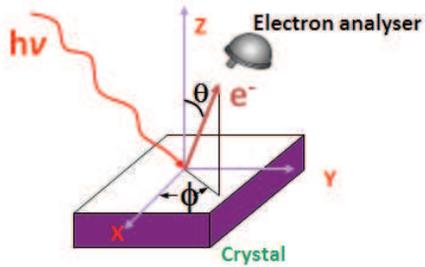
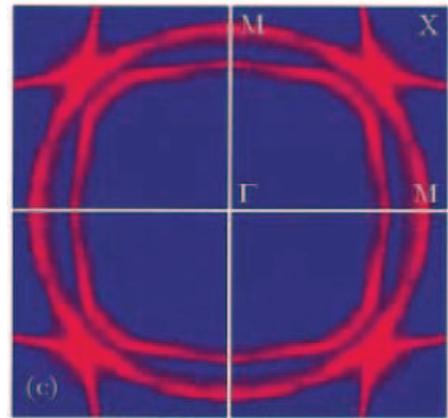
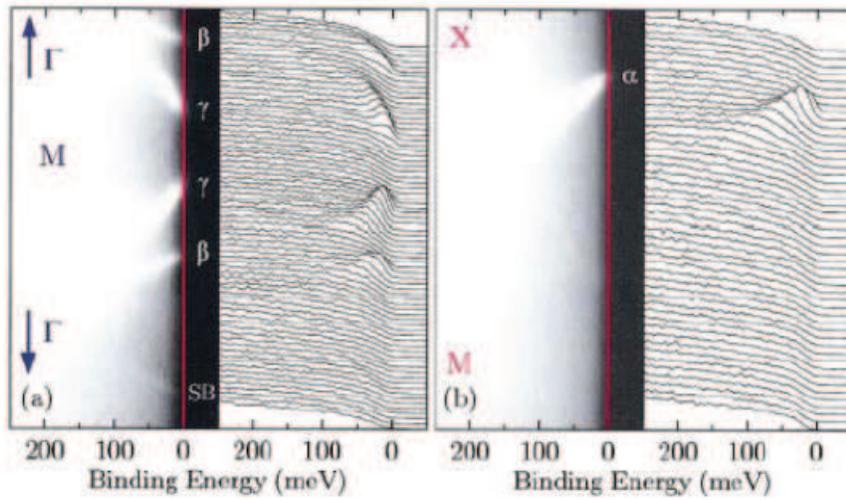


Schéma de principe d'un dispositif de photoémission



$Sr_2RuO_4$  cleaved at 180 K  
 $T = 10$  K  $h\nu = 28$  eV

Bandes d'énergie du composé bi-dimensionnel  $Sr_2RuO_4$

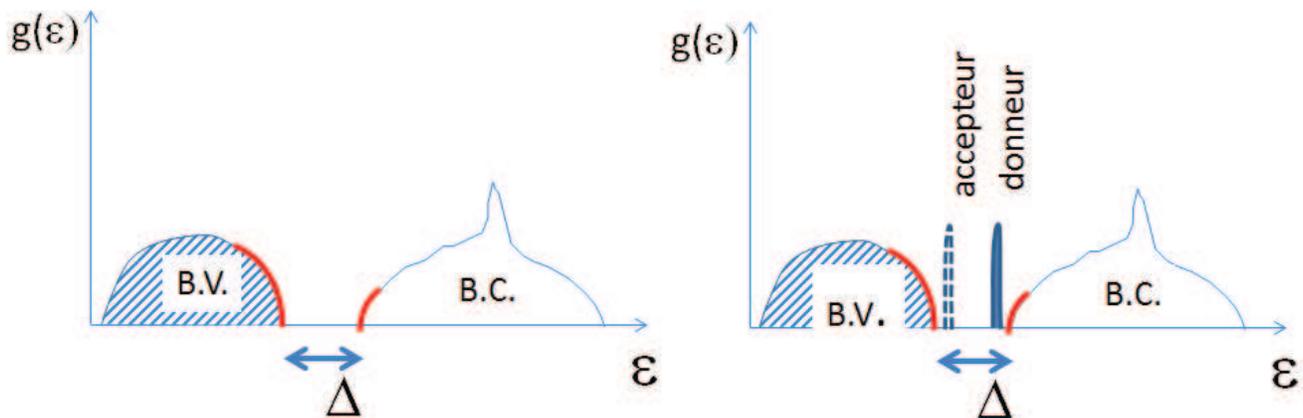


Dispersion de l'énergie en fonction de  $\vec{k}$  pour des directions remarquables de l'espace réciproque pour le composé bi-dimensionnel  $Sr_2RuO_4$

# Chapitre 5

## Les semi-conducteurs

Il y a deux grandes classes de semi-conducteurs, les semi-conducteurs intrinsèques qui font appel à une structure de bande dont les caractéristiques ont été données dans le chapitre précédent et les semi-conducteurs extrinsèques, où on introduit des états dans le gap en les dopant en impuretés. En général, ces impuretés sont suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas former une bande, on a donc un niveau d'énergie bien défini avec une dégénérescence égale au nombre d'impuretés (si chaque impureté cède ou capte un électron).



*Schéma de la densité d'états et du remplissage des bandes pour un semi-conducteur à  $T = 0$  : la bande de valence est pleine, la bande de conduction est vide.*

*Le semi-conducteur intrinsèque est représenté sur la figure de gauche : pour conduire le courant, il faut faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction.*

*Dans le cas d'un semi-conducteur extrinsèque (figure de droite), l'introduction d'impuretés "ad hoc", dont le niveau d'énergie se situe dans le gap, près d'une des deux bandes, permet un transfert d'électrons soit du niveau d'impuretés vers la bande de conduction (dopage n, bande d'impuretés en trait continu) soit de la bande de valence vers le niveau d'impureté (dopage p, bande d'impuretés en pointillé).*

NB : Pour bien étudier un semi-conducteur intrinsèque, il faut qu'il soit très pur. Nous verrons en TD qu'atteindre des niveaux d'impuretés suffisamment faibles est parfois impossible comme dans le cas du Si. De même, il faut extrêmement bien contrôler le dopage pour piloter

les propriétés comme nous allons le voir. Les succès de l'électronique au Silicium viennent de cette maîtrise à l'échelle industrielle et du faible coût du Silicium (le sable, SiO<sub>2</sub>.)

### 5.1 Les grandes familles de semi-conducteurs

On trouve des semi-conducteurs dans la colonne IV de la classification périodique ou dans les alliages "III-V" ou "II-VI" mélangeant les éléments de ces colonnes.

On notera que quand on passe d'une ligne à la suivante dans le tableau périodique, les atomes sont de plus en plus gros, les électrons périphériques sont de moins en moins liés à l'atome et peuvent se délocaliser plus facilement. Il y a très peu de semi-conducteurs à l'état d'éléments simples. Dans la colonne IV, on passe ainsi du germanium (Ge), qui est un semi-conducteur, à l'étain (Sn) et au plomb (Pb) qui sont des métaux.

		propriétés de semi-conducteur			
		IIIA	IVA	VA	VIA
		5	6	7	8
dopant de type p pour semi-conducteur		B	C	N	O
		Bore	Carbone	Azote	Oxygène
		2	2,5	3	3,5
		10,81	12,011	14,0067	15,9994
dopant de type n pour semi-conducteur		Al	Si	P	S
		Aluminium	Silicium	Phosphore	Soufre
		13	14	15	16
		1,5	1,8	2,1	2,5
		26,9815	28,086	30,9738	32,06
IIIB	IIIB	IIIB	IIIB	IIIB	IIIB
28	29	30	31	32	33
Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic
1,8	1,8	1,6	1,6	1,8	2
1,71	63,546	65,38	69,72	72,59	74,9216
46	47	48	49	50	51
Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Paladium	Argent	Cadmium	Indium	Etain	Antimoine
1,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9
106,4	107,868	112,4	114,82	118,69	121,75
78	79	80	81	82	83
Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
Platine	Or	Mercure	Thallium	Plomb	Bismuth
1,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9
5,09	196,967	200,59	204,37	207,2	208,98

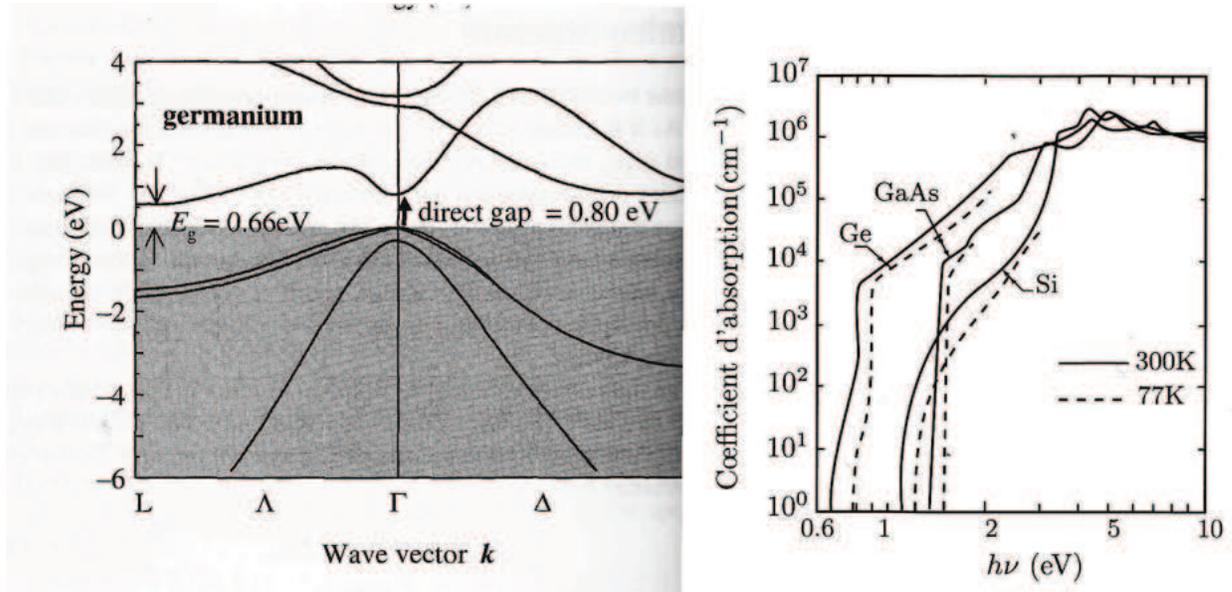
Le Bore est un dopant accepteur d'électrons, donc de type "p", le phosphore et l'Arsenic sont des dopants qui vont pouvoir céder un électron, donc de type "n".

#### 5.1.1 Éléments simples : Si, Ge

Ces semi-conducteurs ont une structure cristalline du type Blende, ZnS (ou diamant). Il s'agit d'un réseau c.f.c avec un motif à deux atomes. Les recouvrements d'orbitales se font entre atomes plus proches voisins, ce qui donne lieu à des orbitales pointant dans des directions correspondant à celles allant du centre vers les 4 sommets d'un tétraèdre. C'est le cas bien connu en chimie de la molécule CH<sub>4</sub>, on parle d'une hybridation sp<sup>3</sup>.

- **Structure de bandes** : on prend pour exemple le Germanium, Ge. Sur la figure ci-dessous, il faut bien remarquer que les relations de dispersion  $\epsilon(\vec{k})$  ne sont représentées que dans des directions particulières de l'espace des  $\vec{k}$  (voir le chapitre sur les structures de bandes 3D). En centre de zone, l'écart entre les deux bandes d'énergie est

de 0.80 eV. La valeur du gap caractéristique du semi-conducteur est en général plus petite, en effet la largeur de la bande interdite est plus faible dans d'autres parties de la première zone de Brillouin. Le plus petit écart en énergie est obtenu entre le point  $\Gamma$  et le point L, il vaut 0.66 eV, le gap est donc de 0.66 eV

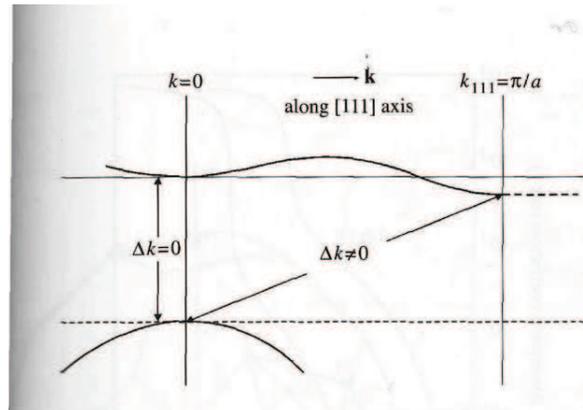


Gauche : structure de bande du germanium mettant en évidence la présence d'un gap direct et d'un gap indirect. Droite : l'absorption correspond au gap direct.

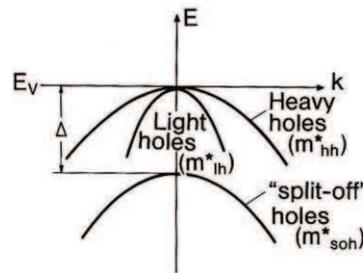
- **Transitions inter-bandes directes** : Ces semi-conducteurs présentent des transitions optiques qui ne peuvent se produire qu'à vecteur d'onde  $k$  constant car les photons correspondant à l'énergie nécessaire à la transition ont une impulsion négligeable par rapport aux variations de  $\hbar\vec{k}$  dans la première zone de Brillouin ; ce sont en général des transitions en centre de zone. Il faut une forte densité d'états en énergie pour avoir une probabilité de transition importante, donc deux parties plates pour la bande de valence et la bande de conduction en correspondance.

Ceci est illustré sur la figure donnant l'absorption optique, plus ou moins marquée, pour certaines valeurs de l'énergie correspondant à des portions de bandes plates en correspondance.

- **Transitions interbandes indirectes** : ce ne sont pas des transitions optiques ( $\Delta\vec{k} \neq 0$ ) : elles mettent souvent en jeu des phonons dont l'énergie, faible, et le vecteur d'onde se combinent avec ceux du photon pour satisfaire la conservation de l'énergie et de l'impulsion.



- Plusieurs bandes peuvent être tangentes au niveau du sommet de la bande de valence. Leurs courbures définissent les masses effectives respectives. On parle de trous lourds et de trous légers selon qu'ils appartiennent à l'une ou l'autre de ces bandes.



**Fig. 12.3.** Qualitative bandstructure of Si or Ge in the vicinity of the top of the valence band, including the effect of spin-orbit interaction.  $\Delta$  is the spin-orbit splitting

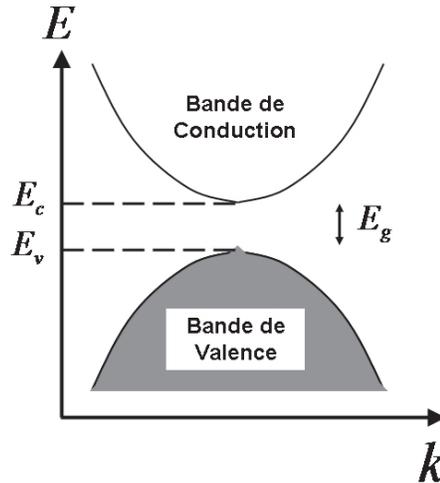
### 5.1.2 Composés III-V ; II-VI

Ce sont des alliages qui vont associer des éléments des colonnes III et V ou II et VI avec une hybridation  $sp^3$  et là aussi une structure cristalline de type blende.

- A la différence des semi-conducteurs simples, la plupart des composés III-V comme InAs, GaSb, InP, GaAs présente un gap direct et a de nombreuses applications optiques (L.E.D). GaP et AlSb présentent par contre un gap indirect.
- Exemple de composé II-VI : (Cd,Hg)Te.
- Notion d'exciton : par envoi d'un photon de longueur d'onde appropriée,  $h\nu$  on fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, on crée donc un trou dans la bande de valence, d'où une paire électron-trou. Dans GaAs, il y a peu de porteurs et les interactions électrostatiques entre l'électron et le trou ne sont que faiblement écrantées. On forme ainsi un état lié  $e^-$ -trou appelé exciton. On peut considérer ces excitons comme des bosons et réaliser, sous certaines conditions, une condensation de Bose-Einstein d'excitons dans les semi-conducteurs.

## 5.2 Densité de porteurs à l'équilibre thermique

### 5.2.1 Densité d'états électroniques en énergie



Avec un gap de l'ordre de l'eV pour un semi-conducteur intrinsèque, seul le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction vont jouer un rôle important. On peut donc utiliser une approximation parabolique pour les relations de dispersion, en introduisant les masses effectives correspondantes.

— *Bande de conduction*

En supposant les bandes isotropes donc un tenseur de masse effective diagonal (la même masse  $m_c^*$  dans toutes les directions de l'espace réciproque) puis, pour simplifier, un gap direct pour  $k = 0$  et en désignant par  $\varepsilon_c$  l'énergie au bas de la bande de conduction, la relation de dispersion pour la bande de conduction s'écrit :

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} + \varepsilon_c$$

En inversant la relation précédente et en utilisant la *densité d'états par unité de volume* dans l'espace des  $\vec{k}$  :

$$g(\vec{k}) = \frac{2}{8\pi^3} ,$$

le raisonnement est ensuite celui déjà répété plusieurs fois dans la première partie de ce cours, ce qui conduit à :

$$g_c(\varepsilon) = \frac{(2m_c^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2}$$

(par unité de volume)

— *Bande de valence*

On fait le même type d'approximation pour la bande de valence ; en désignant par  $\varepsilon_v$  l'énergie au sommet de la bande de valence, on peut écrire

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} + \varepsilon_v$$

Il faut bien noter que la masse effective des électrons  $m_v^*$  au sommet de la bande de valence est négative (on a un maximum d'énergie donc la concavité est tournée vers les énergies négatives ou, autre façon de le dire, la dérivée seconde  $\partial^2 \varepsilon / \partial^2 k^2$  est négative). On introduit assez artificiellement pour l'instant une autre masse effective, positive,  $m_t^* = -m_v^*$  qui est celle des trous correspondant à une lacune d'électron dans la bande de valence. Cette notion est précisée un peu plus loin. Ainsi,

$$\varepsilon = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_t^*} + \varepsilon_v$$

En utilisant la *densité par unité de volume* dans l'espace des  $\vec{k}$  :

$$g(\vec{k}) = \frac{2}{8\pi^3},$$

on peut écrire

$$g(\varepsilon)|d\varepsilon| = \frac{2}{8\pi^3} \times 4\pi k^2 |dk|$$

La présence des valeurs absolues dans ce changement de variable est justifiée par la variation décroissante de l'énergie en fonction de  $k$ . On en déduit

$$g_v(\varepsilon) = \frac{(2m_t^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} (\varepsilon_v - \varepsilon)^{1/2}$$

(par unité de volume)

## 5.2.2 Population des bandes (T)

— *Position du niveau de Fermi*

A  $T = 0$ , la bande de valence (B.V.) est complètement remplie et la bande de conduction (B.C.) est complètement vide. La discontinuité des énergies ne permet pas de tirer d'autre conclusion que : **le niveau de Fermi est entre la B.V. et la B.C.** On va démontrer qu'il se situe **au milieu** du gap. Pour cela, il faut calculer séparément le nombre d'électrons,  $n_c$ , dans la bande de conduction et le nombre de trous,  $n_t$  dans la bande de valence et utiliser la relation  $n_c = n_t$  (cas intrinsèque).

— *Calcul de  $n_c$ , nombre d'électrons dans la bande de conduction*

On suppose que la bande d'énergie s'étale entre  $\varepsilon_c$  et  $\varepsilon_{max}$ ,

$$n_c = \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_{max}} g_c(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon$$

Seul le bas de la bande de conduction contribue, car la fonction de Fermi-Dirac a une décroissance rapide; en effet, le niveau de Fermi se situe à quelques 1/10 eV du bas de la bande de conduction; pour les températures usuelles, la fonction de Fermi-Dirac se ramène donc à une exponentielle "Maxwell-Boltzmann". Ceci permet d'étendre la

sommation jusqu'à  $+\infty$ .

$$n_c \simeq \int_{\varepsilon_c}^{+\infty} g_c(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{\varepsilon_c}^{+\infty} \frac{(2m_c^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2} \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}} d\varepsilon$$

En effectuant le changement de variable  $\varepsilon' = \varepsilon - \varepsilon_c$

$$n_c = \int_0^{+\infty} \frac{(2m_c^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} (\varepsilon')^{1/2} \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon' - (\mu - \varepsilon_c)}{kT}}} d\varepsilon'$$

Le facteur "1" au dénominateur est négligeable car  $e^{\frac{\varepsilon_c - \mu}{kT}} \gg 1$ , d'où

$$n_c = \int_0^{+\infty} \frac{(2m_c^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} (\varepsilon')^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon'}{kT}} e^{-\frac{(\mu - \varepsilon_c)}{kT}} d\varepsilon'$$

En effectuant le changement de variable  $y = \frac{\varepsilon'}{kT}$ ,

$$n_c = \frac{(2m_c^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} e^{-\frac{(\mu - \varepsilon_c)}{kT}} (kT)^{3/2} \int_0^{+\infty} y^{1/2} e^{-y} dy$$

L'intégrale en  $y$  vaut  $\sqrt{\pi}/2$ , d'où, finalement :

$$n_c(T) = 2 \left( \frac{2\pi m_c^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_c - \mu}{kT}}$$

— Calcul de  $n_t$ , nombre de trous dans la bande de valence

Si  $n_v$  désigne le nombre d'électrons par unité de volume dans la bande de valence, le nombre de trous à la température  $T$  est donné par :

$$n_t(T) = n_v(0) - n_v(T) = \int_{\varepsilon_{min}}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon) [1 - f_{FD}(\varepsilon)] d\varepsilon \approx \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon) \left[ 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}} \right] d\varepsilon$$

Il faut noter qu'étendre la sommation du nombre d'électrons jusqu'à  $-\infty$  fait diverger les deux intégrales à calculer mais pas leur différence. Cette extension est valable car seul le haut de la bande de valence contribue de façon significative à cette différence, ce sont ces électrons qui sont susceptibles de passer dans la bande de conduction car  $\varepsilon_c - \varepsilon_v \gg kT$ .

Sachant que :

$$1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{kT}}}$$

Après calculs similaires à ceux menés pour la bande de conduction, on obtient :

$$n_t(T) = 2 \left( \frac{2\pi m_t^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu - \varepsilon_v}{kT}}$$

— "Loi d'action de masse"

$$n_c(T)n_t(T) = 4 \left( \frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_c^* m_t^*)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_g}{kT}}$$

Plus le gap  $\varepsilon_g$  est grand, plus il est difficile de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

**Il est important de noter que cette loi est valable quel que soit le semi-conducteur, qu'il soit intrinsèque ou extrinsèque. En effet, elle ne met en jeu que des calculs de population statistique pour les bandes de conduction et de valence.**

— *Cas du semi-conducteur intrinsèque*

Dans ce cas,  $n_c(T) = n_t(T) = n_i(T)$

On en déduit :

$$\mu(T) = \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_c}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \left( \frac{m_t^*}{m_c^*} \right)$$

A  $T = 0$ , le potentiel chimique est au milieu du gap.

A  $T \neq 0$ , le potentiel chimique se déplace sauf s'il y a égalité des masses effectives. Cette correction reste faible, de l'ordre de  $kT/\varepsilon_g$ .

*Calcul de  $n_c(T)$  et  $n_t(T)$*

Il est facile d'extraire  $n_c = n_t$  à partir de la loi d'action de masse.

$$n_c(T) = n_t(T) = n_i(T) = 2 \left( \frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_c^* m_t^*)^{3/4} e^{-\frac{\varepsilon_g}{2kT}}$$

On les écrit sous une forme du type Maxwell-Boltzmann, mais attention, ce n'est pas la valeur du gap qui est l'énergie pertinente mais la moitié et, de plus, le préfacteur dépend faiblement de la température si on le compare à la variation de l'exponentielle.

*cas intrinsèque :*

$$n_c(T) = n_t(T) = n_i = \sqrt{N_c(T)N_t(T)} e^{-\frac{\varepsilon_g}{2kT}}$$

$$N_c(T) = 2 \left( \frac{2\pi m_c^* kT}{h^2} \right)^{3/2} ; \quad N_t(T) = 2 \left( \frac{2\pi m_t^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

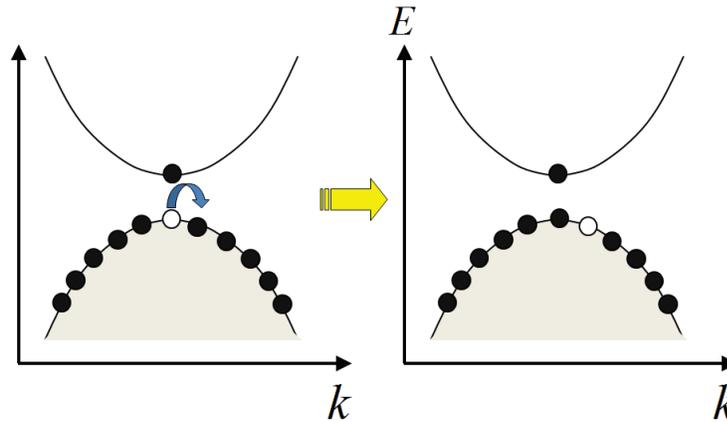
— *Données numériques : voir TD*

Typiquement, on a une paire e<sup>-</sup>- trou toutes les 10<sup>12</sup> mailles élémentaires à comparer aux métaux où ce nombre est de l'ordre de l'unité (un électron par cuivre, par exemple).

### 5.3 Dynamique des trous

Plutôt que de raisonner sur le déplacement des électrons dans la bande de valence lorsqu'il apparaît des états inoccupés à  $T \neq 0$  par migration d'électrons vers la bande de conduction,

il est plus commode de regarder le déplacement des trous laissés dans la bande de valence. La dynamique des électrons de la bande de valence se ramène à celle de trous par la correspondance absence d'électron  $\Leftrightarrow$  présence de trou.



Un trou est créé par excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Le déplacement des électrons dans la bande de valence correspond au mouvement du trou en sens opposé.

Le trou correspondant au départ d'un électron de vecteur d'onde  $\vec{k}_e$  a pour caractéristiques :

— **une charge**  $+e$

— **un vecteur d'onde opposé à celui de l'électron manquant :**

La symétrie  $\vec{r} \longleftrightarrow -\vec{r}$  conduit à une symétrie  $\vec{k} \longleftrightarrow -\vec{k}$ . Pour une bande pleine,  $\sum \vec{k} = \vec{0}$ .

S'il manque un électron de vecteur  $\vec{k}_e$ , la somme des vecteurs  $\vec{k}$  devient  $\sum_{\vec{k} \neq \vec{k}_e} \vec{k} = -\vec{k}_e$

— **une énergie opposée**

Dit ainsi, cela pourrait paraître choquant. En fait, l'absence d'un électron fait perdre globalement de l'énergie à la bande de valence par rapport au cas où celle-ci est pleine ( $T = 0$ ). Si on prend comme référence l'énergie de la bande de valence à  $T = 0$ , on voit qu'un trou a ainsi une énergie négative.

$$\varepsilon_t(\vec{k}_t) = E_{tot,e}(T) - E_{tot,e}(T = 0) = \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}_e} \varepsilon_e(\vec{k}) - \sum_{\vec{k}} \varepsilon_e(\vec{k}) = -\varepsilon_e(\vec{k}_e)$$

— **une masse**  $-m_{e,v}^*$

On a déjà défini la masse du trou par  $m_t^* = -m_{e,v}^*$ . Cette définition conduit à une masse des trous positive en haut de la bande de valence et à l'expression de la relation de dispersion électronique pour le haut de la B.V. :

$$\varepsilon_e = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_t^*} + \varepsilon_v$$

— de vitesse identique

On a  $\vec{v}_t = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon_t$  et  $\vec{v}_e = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon_e$   
avec  $\varepsilon_t(\vec{k}_t) = -\varepsilon_e(\vec{k}_e) = -\varepsilon_e(-\vec{k}_t)$ .

On en déduit l'égalité des vitesses

NB : en dérivant deux fois l'énergie par rapport aux composantes de  $\vec{k}$  on retrouverait que la masse effective du trou est opposée à celle de l'électron manquant.

## 5.4 Conduction dans un semi-conducteur intrinsèque

La conductivité dans un métal peut être calculée en utilisant le modèle de Drude ou, de manière plus rigoureuse, l'équation de Boltzmann. Cette dernière fait intervenir le temps de "vie" ou encore le temps moyen entre deux collisions pour les électrons au niveau de Fermi,  $\tau_F$ . Ainsi, pour un métal, la conductivité électrique est donnée par

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_F}{m^*}$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

On introduit la mobilité, qui est une grandeur caractéristique des porteurs

$$\mu_e = \frac{e\tau_F}{m^*} \quad (e > 0)$$

donc

$$\vec{j} = ne\mu_e \vec{E}$$

Pour un semi-conducteur, il y a deux types de porteurs donc deux contributions à la densité de courant. Les deux contributions ont le même signe (les électrons bougent dans le même sens qu'ils soient dans la bande de conduction ou dans la bande de valence où ils se déplacent en "sautant" d'état vacant en état vacant ; on peut aussi dire que les trous ont une charge opposée et partent dans une direction opposée sous l'effet d'un champ donc contribuent de la même façon au courant car ils ont une charge opposée). On écrit

$$\vec{j} = e(n_c\mu_e + n_t\mu_t)\vec{E}$$

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*} \quad \mu_t = \frac{e\tau_t}{m_t^*}$$

*Comment varie la mobilité ?*

La mobilité fait intervenir le produit de la section efficace de diffusion  $\Sigma$  et de la vitesse :

$$\frac{1}{\tau} \sim \Sigma \langle v \rangle$$

La section efficace de diffusion dans un **composé pur** est due aux **phonons**. Ceux-ci occupent une aire proportionnelle au carré de l'amplitude de vibration. S'agissant de modes harmoniques, on sait que le carré de l'amplitude de vibration est proportionnel à  $kT$  (équipartition de l'énergie)

Les porteurs obéissant à une statistique de type Maxwell Boltzmann,  $\langle v^2 \rangle \sim kT$ , on en déduit que :

$$\frac{1}{\tau} \sim T^{3/2}$$

La mobilité fait donc intervenir les masses effectives des électrons et des trous et varie en  $T^{-3/2}$ .

Ce terme est compensé par la variation en  $T^{3/2}$  de  $N_c(T)$  et  $N_t(T)$ , finalement :

$$\sigma \propto e^{-\frac{\epsilon q}{2kT}}$$

## 5.5 Semi-conducteurs dopés (extrinsèques)

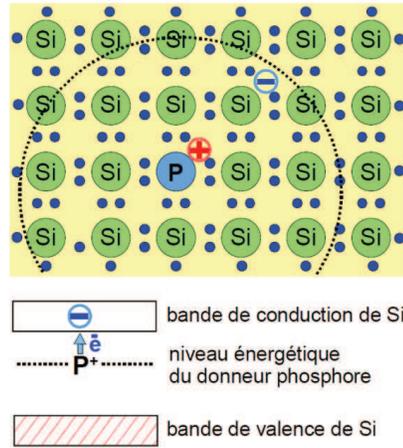
### 5.5.1 Dopage

Le nombre de porteurs dans le Silicium est de l'ordre de  $10^{16} \text{ m}^{-3}$ , à comparer à une concentration en atomes de Si  $\sim 10^{29} \text{ m}^{-3}$  (voir TD) ; se trouver dans un régime intrinsèque nécessiterait une purification à  $10^{-13}$  qui est impossible. Le cas du Germanium est plus favorable car le gap est plus petit et le nombre de porteurs dans la bande de conduction plus grand,  $\sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , ce qui permet d'atteindre le régime intrinsèque.

Par substitution d'impuretés, on peut moduler la concentration de porteurs et jouer sur les propriétés électroniques. Les atomes substitués, qui sont situés dans une colonne voisine de l'élément qui forme la matrice, adoptent la même configuration tétraédrique  $sp^3$ . Ils vont donc pouvoir céder un électron (dopage type  $n$ ) qui ira dans la bande de conduction s'ils ont un électron supplémentaire - c'est l'exemple du dopage du Si par le phosphore P ( $3s^2 3p^3$ ) - ou bien, de manière complètement symétrique, accepter un électron provenant de la bande de valence où ils créent un trou (dopage type  $p$ ), s'ils ont un électron de moins sur la couche périphérique.

La grandeur à considérer est l'énergie d'ionisation du dopant non pas à l'état d'élément comme on le ferait en physique atomique mais dans la matrice.

Ce problème est simple, il fait intervenir, par exemple pour le cas du *dopage n*, l'énergie électrostatique entre un ion positif et un électron. C'est le même problème que l'ionisation de l'atome d'hydrogène ( $E_{\text{ionisation}} = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \frac{1}{n^2} = 13,6 \text{ eV}$  si  $n = 1$ ). Dans le cas du semi-conducteur, les électrons écrantent le potentiel des ions, augmentant ainsi la constante diélectrique d'un facteur  $\sim 10$  et la masse effective est plus faible que celle de l'électron. Ainsi pour le cas du silicium,  $m_n^* = 0.3 m_e$  et  $\epsilon_{\text{Si}} = 11.7$ , l'énergie d'ionisation est  $(11.7)^2/0.3$  plus faible soit 30 meV.



L'énergie à fournir pour faire passer l'électron du dopant vers la bande de conduction est donc de l'ordre de quelques dizaines de meV ( $300\text{ K} \sim 25\text{ meV}$ ), le niveau d'énergie correspondant est très proche de la bande de conduction si on le compare à la valeur du gap  $\varepsilon_g$ . Pour le germanium, elle est seulement de 10 meV. Tous les dopants de ce dernier sont ionisés à température ambiante.

NB : on rappelle que les impuretés sont très éloignées spatialement les unes des autres, il n'y a donc pas de recouvrement d'orbitales entre elles et elles ne forment pas une bande ; on peut donc bien raisonner en termes de niveaux atomiques "habillés" comme nous venons de le faire.

### 5.5.2 Densité de porteurs

On étudie le cas d'un semiconducteur dopé  $n$ , donc le cas d'un niveau donneur.

On note  $n_D$  le nombre d'atomes donneurs par unité de volume et  $n_i$  le nombre de porteurs dans chacune des bandes dans le cas intrinsèque (sans dopage).

Il apparait trois régimes,

- un régime très basse température, dominé par l'ionisation progressive des impuretés dans lequel la probabilité d'exciter un électron de valence vers la bande de conduction est négligeable.
- un régime intermédiaire pour lequel toutes les impuretés sont ionisées mais la contribution des porteurs intrinsèques reste négligeable,  $n_c = n_D$ . Il s'agit du régime dit *extrinsèque*, généralement utilisé dans les applications, et pour lequel les propriétés du semi-conducteur sont principalement contrôlées par le taux de dopage.
- un régime haute température dans lequel la contribution des porteurs intrinsèques devient importante voire dominante à très haute température.

Comme dans le cas intrinsèque, il faut trouver une équation donnant le potentiel chimique. La loi d'action de masse reste valable car elle résultait d'une intégration sur les deux bandes. On a donc

$$n_c n_t = N_c N_t e^{-\frac{\varepsilon_g}{kT}}$$

- Parmi les  $n_D$  atomes donneurs (par unité de volume), certains sont ionisés en concentration  $n_D^+$ , les autres sont restés à l'état neutre, en concentration  $n_D^0$ . Si  $\varepsilon_D$  est l'énergie

du niveau donneur qui peut être occupé par 0 ou 1 électron de spin up ou down <sup>1</sup>

$$n_D^0 = n_D \frac{2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_D - \mu}{kT}\right)}{1 + 2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_D - \mu}{kT}\right)} \quad \text{d'où} \quad n_D^+ = n_D - n_D^0 = n_D \frac{1}{1 + 2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_D - \mu}{kT}\right)}$$

Les électrons dans la bande de conduction proviennent soit de la bande de valence, en nombre  $n_t$  ou du niveau donneur, en nombre  $n_D^+$ , donc

$$n_c = n_t + n_D^+$$

— On se propose de ne traiter que le cas où  $n_D^+ \gg n_t$

$$n_c = N_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \mu}{kT}\right) \quad \text{d'où} \quad \exp\frac{\mu}{kT} = \frac{n_c}{N_c} \exp\left(\frac{\varepsilon_c}{kT}\right)$$

D'autre part  $n_c \simeq n_D^+$  d'où, en insérant la valeur de  $\exp\frac{\mu}{kT}$ ,

$$n_c = n_D \frac{1}{1 + 2 \frac{n_c}{N_c} \exp\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_D}{kT}}$$

ce qui conduit à une équation du second degré :

$$n_c + 2 \frac{n_c^2}{N_c} \exp\left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_D}{kT}\right) = n_D$$

Ceci donne :

$$n_c = 2 n_D \left[ 1 + \sqrt{1 + 8 \frac{n_D}{N_c} e^{(\varepsilon_c - \varepsilon_D)/kT}} \right]^{-1} \quad (1)$$

qui décrit bien les deux premiers régimes.

— Dans l'autre régime (très haute  $T$ ), le nombre de porteurs est piloté par le transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction ; en raisonnant de manière analogue,

$$n_c = \frac{n_D}{2} \left[ 1 + \sqrt{1 + 4n_i^2(T)/n_D^2} \right] \quad (2).$$

Il faut donc distinguer trois régimes de température pour un dopage donné :

— basse température :  $kT \ll \varepsilon_c - \varepsilon_d$

Le terme exponentiel domine dans (1) :

$$n_c \approx \sqrt{\frac{n_D N_c}{2}} e^{-(\varepsilon_c - \varepsilon_d)/2kT} ; \quad \mu \approx \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_d}{2}$$

1. On néglige la possibilité d'une occupation par 2 électrons qui est fortement pénalisée par la répulsion coulombienne en entre ces deux électrons

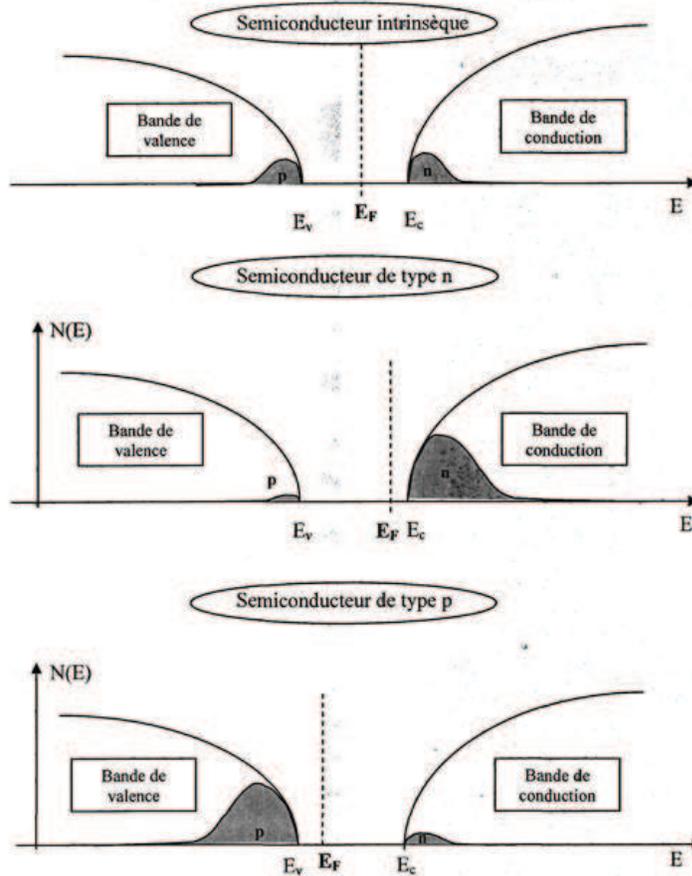
— température intermédiaire :

$$n_c = n_D$$

— haute température :  $n_i(T)$  domine dans (2)

$$n_c \approx n_i(T) = \sqrt{N_t N_c} e^{-\frac{\epsilon_g}{2kT}} \quad ; \quad \mu \approx \frac{\epsilon_c + \epsilon_v}{2}$$

Dans le régime intermédiaire, on retrouve bien  $n_c = n_D$  dans les deux cas (1) et (2) dans la limite des grandes et faibles températures respectivement. On peut montrer que dans ce régime intermédiaire, le potentiel chimique varie entre les deux valeurs extrêmes.



Les courbes en trait plein représentent les densités d'état en énergie,  $g(\epsilon) \sim \sqrt{\epsilon}$ , à un décalage d'origine près ; les zones grisées correspondent au nombre d'électrons qui n'est autre que le produit de  $g(\epsilon)$  par le facteur de Fermi-Dirac. Haut : cas intrinsèque : le nombre de trous dans la bande de valence est égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction. Milieu : semiconducteur de type  $n$  : les électrons de la bande de conduction viennent majoritairement du niveau donneur (impureté) dans un régime de température faible. Bas : semiconducteur de type  $p$ , mêmes considérations que pour le semiconducteur dopé  $n$

### 5.5.3 Conduction dans un semi-conducteur extrinsèque

Il existe deux sources de diffusion

- Les défauts cèdent ou captent un électron et deviennent donc des centres diffuseurs chargés pour les porteurs du semi-conducteur. C'est un processus de diffusion Rutherford ; on peut montrer que la section efficace de diffusion

$$\Sigma_{def} \propto \langle v \rangle^{-4}$$

D'où

$$\frac{1}{\tau_{def}} \propto \Sigma_{def} \langle v \rangle \propto \langle v \rangle^{-3} \propto T^{-3/2}$$

- les phonons, comme dans le cas intrinsèque qui dominant à haute température

$$\frac{1}{\tau_{ph}} \propto T^{3/2}$$

La mobilité fait donc apparaître deux régimes en  $T^{3/2}$  et  $T^{-3/2}$ .

## 5.6 Semi-conducteurs inhomogènes : transport

Lorsqu'un gradient de concentration en porteurs apparaît dans le volume du semi-conducteur, par exemple lorsque le dopage est inhomogène, il existe deux canaux de conduction :

- le premier, classique, sous l'effet d'un champ électrique.
- le deuxième associé au gradient de potentiel chimique dans le volume de l'échantillon donc à la variation du nombre de porteurs dont il dépend.

Pour une charge  $q$ , on écrit :

$$\vec{j}_q = \sigma \vec{\mathcal{E}} - qD \vec{\nabla} n$$

On parle de courant de **conduction** et de courant de **diffusion**. D'où les deux contributions qu'il faut sommer :

$$\begin{aligned} \vec{j}_e &= n_e e \mu_e \vec{\mathcal{E}} + eD_e \vec{\nabla} n_e \\ \vec{j}_t &= n_t e \mu_t \vec{\mathcal{E}} - eD_t \vec{\nabla} n_t \end{aligned}$$

$$D = \frac{kT}{m} \tau \quad (\text{loi d'Einstein})$$

soit

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q}$$

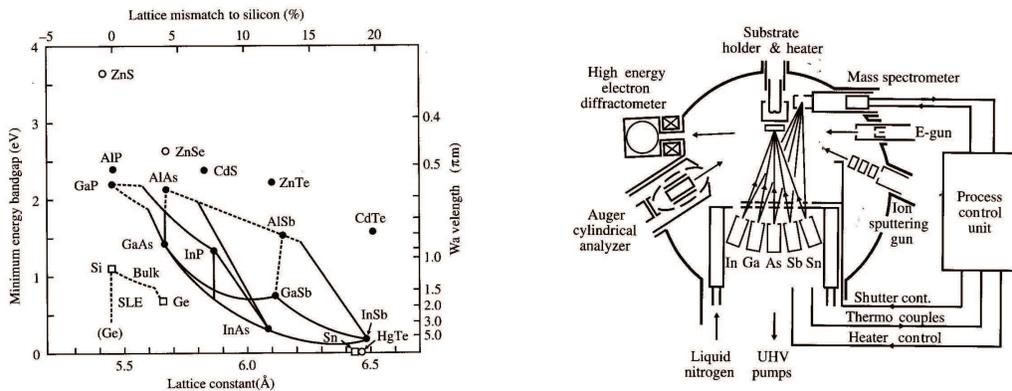
D'où finalement,

$$\begin{aligned} \vec{j}_e &= \mu_e [e n_e \vec{\mathcal{E}} + kT \vec{\nabla} n_e] \\ \vec{j}_t &= \mu_t [e n_t \vec{\mathcal{E}} - kT \vec{\nabla} n_t] \end{aligned}$$

## 5.7 Classification des applications

Les applications des semi-conducteurs sont la clé de toute notre électronique, de l'optoélectronique, de composants quantiques, de lasers à boîtes quantiques. C'est donc un domaine extrêmement vaste qui fait l'objet de cours complets dans les Masters d'ingénierie. Ceux qui souhaitent approfondir leurs connaissances dans ce domaine peuvent se reporter à l'ouvrage "Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques" par H. Mathieu et H. Fanet (Ed. Dunod). L'exemple de la jonction p-n est abordé en TD.

Le développement des semi-conducteurs fait appel à tout un volet technologique qui ouvre la voie à une ingénierie des structures de bande. Dans des bâtis où règne un vide poussé - on parle d'ultra-vide ( $10^{-9} Pa$ )- on peut faire croître des semi-conducteurs couche par couche et jouer sur le paramètre du réseau en changeant de support de dépôt, encore appelé substrat. Le diagramme ci-dessous donne des exemples d'alliage semi-conducteurs et leurs gaps.



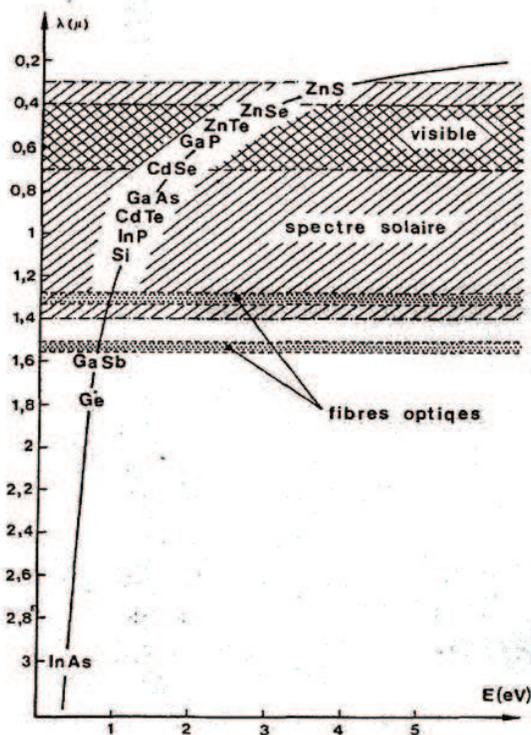
Gauche : valeur du gap en fonction du paramètre de maille pour des alliages semi-conducteurs.  
Droite : schéma d'un bâti ultra-vide pour la croissance épitaxiée par jet moléculaire.

Dans le domaine de l'optoélectronique, nous avons déjà souligné le rôle joué par les transitions directes donc les gaps directs. Selon le domaine de fréquence souhaité, on choisira tel ou tel semi-conducteur. Citons quelques exemples où les choix sont dictés par les types d'applications :

- *Fibres optiques* : Deux éléments sont à prendre en considération, le minimum de dispersion autour de  $1.3 \mu m$ , important pour la montée en fréquence dans les télécom et le minimum d'absorption à  $1.55 \mu m$ , important pour les transmissions longue distance. C'est cette dernière longueur d'onde qui est la plus utilisée dans les fibres pour les télécommunications. On utilise des diodes laser  $Ga_{1-x}In_xAs$  émettant pour cette longueur d'onde.
- *Détecteurs infrarouges*, utilisation de  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  : Les longueurs d'onde autour de  $10 \mu m$  correspondent au pic d'émission thermique du corps noir à  $300 K$  (pour retrouver ce résultat, pensez à la température du soleil  $\sim 6000 K$  qui correspond au visible), ce qui implique  $\epsilon_g = 100 meV$ . On détecte le courant photoinduit par le passage des porteurs de la bande de valence à la bande de conduction. On utilise  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ , avec  $x = 0.2$ . Pour détecter l'infrarouge stellaire, il faut travailler avec une longueur

d'onde autour de  $5 \mu\text{m}$  qui minimise l'absorption atmosphérique. De même pour détecter les jets en sortie de réacteurs, de moteurs. On utilise  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , avec  $x = 0.3$ .

- *Cellules pour lecteurs CD ou DVD* : Des diodes lasers détectent les variations de réflectivité du support : des creux sont gravés dans un sillon en spirale sur une couche de polycarbonate pour les CD-R ; pour les CD-RW ou les DVD-RAM, on utilise un autre support  $\text{AgInSbTe}$ , peu réfléchissant dans un état amorphe obtenu par une séquence chauffage à  $500^\circ\text{C}$  puis trempe, que l'on peut recristalliser par un recuit à  $200^\circ\text{C}$  ; on utilise pour cela un laser. L'élément limitant dans la densité de stockage est la taille minimum du spot du laser qui varie comme le carré de la longueur d'onde. Les CD utilisaient une diode laser infrarouge de longueur d'onde d'émission  $780 \text{ nm}$  avec un diamètre de spot de  $1.6 \mu\text{m}$ . Pour les premiers DVD à  $4.7 \text{ Go}$  par face, une diode laser rouge  $\text{AlGaInP}$  émettant à  $650 \text{ nm}$  était utilisée avec un spot de  $0.74 \mu\text{m}$ . Les DVDs à haute densité utilisent des lasers bleus  $\text{GaN}$ ,  $\lambda = 410 \text{ nm}$  qui réduit le spot à  $0.24 \mu\text{m}$ .
- Effet de champ électrique : voir en TD la jonction p-n. De manière générale, on peut jouer sur les densités de porteurs par l'application de champ électrique comme dans les "Field Effect Transistors" (F.E.T) dans lesquels on module le champ électrique en appliquant un potentiel à un métal appelé grille. C'est toute l'électronique de nos portes logiques dans les ordinateurs, téléphones portables, *etc.*





# Chapitre 6

## Propriétés magnétiques des matériaux

Le magnétisme est une propriété des électrons des solides. Les propriétés magnétiques de certains solides, en particulier le ferromagnétisme, jouent un rôle considérable dans notre quotidien et dans l'industrie (moteurs, transformateurs, enregistrement magnétique..). Le magnétisme des matériaux fournit aussi de nombreux systèmes modèles pour l'étude fondamentale des phénomènes de transition de phases, d'états quantiques originaux, des systèmes en interaction de manière générale. De nombreux aspects de ce chapitre ont donc déjà été abordés dans le cadre des cours de physique statistique ou de physique quantique.

### 6.1 Origine atomique du magnétisme

#### 6.1.1 Atomes isolés

Le magnétisme d'un atome provient essentiellement de ses électrons. On distingue une contribution orbitale et une contribution intrinsèque due à leur spin. Si  $\vec{L}$  désigne le moment orbital total des électrons et  $\vec{S}$  le spin total, le moment magnétique total de l'atome est

$$\vec{\mu} = - \left( \vec{L} + 2\vec{S} \right) \mu_B$$

où  $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.27 \times 10^{-24}$  A.m<sup>2</sup> est le magnéton de Bohr. Dans cette expression et dans toute la suite, les valeurs propres des opérateurs sont en unité  $\hbar$  (les valeurs propres de  $S^z$  sont  $\pm 1/2, \pm 1 \dots$ ). En raison du couplage spin orbite,  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  ne sont pas de bons nombres quantiques et la quantité conservée est  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . En projetant l'expression précédente sur  $\vec{J}$ , le moment magnétique de l'atome s'écrit

$$\vec{\mu} = -g_J \vec{J} \mu_B$$

où le facteur de Landé vaut

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Les règles de Hund donnent le remplissage des niveaux atomiques, c'est-à-dire les valeurs de  $S$ ,  $L$  et  $J$ , et donc la valeur du moment pour un atome. Les valeurs calculées et mesurées pour les atomes courants sont reproduites figure 6.1.

ion	shell	S	L	J	term	$p$	$p_{exp}$	ion	shell	S	L	J	term	$p_1$	$p_{exp}$	$p_2$
Ce <sup>3+</sup>	4f <sup>1</sup>	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{5}{2}$	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	2.54	2.51	Ti <sup>3+</sup> , V <sup>4+</sup>	3d <sup>1</sup>	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	1.55	1.70	1.73
Pr <sup>3+</sup>	4f <sup>2</sup>	1	5	4	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	3.58	3.56	V <sup>3+</sup>	3d <sup>2</sup>	1	3	2	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	1.63	2.61	2.83
Nd <sup>3+</sup>	4f <sup>3</sup>	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{9}{2}$	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	3.62	3.3–3.7	Cr <sup>3+</sup> , V <sup>2+</sup>	3d <sup>3</sup>	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	0.77	3.85	3.87
Pm <sup>3+</sup>	4f <sup>4</sup>	2	6	4	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	2.68	–	Mn <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>	3d <sup>4</sup>	2	2	0	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	0	4.82	4.90
Sm <sup>3+</sup>	4f <sup>5</sup>	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{5}{2}$	<sup>6</sup> I <sub>5/2</sub>	0.85	1.74	Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	3d <sup>5</sup>	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	<sup>6</sup> S <sub>5/2</sub>	5.92	5.82	5.92
Eu <sup>3+</sup>	4f <sup>6</sup>	3	3	0	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	0.0	3.4	Fe <sup>2+</sup>	3d <sup>6</sup>	2	2	4	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	6.70	5.36	4.90
Gd <sup>3+</sup>	4f <sup>7</sup>	$\frac{7}{2}$	0	$\frac{7}{2}$	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	7.94	7.98	Co <sup>2+</sup>	3d <sup>7</sup>	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{9}{2}$	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	6.63	4.90	3.87
Tb <sup>3+</sup>	4f <sup>8</sup>	3	3	6	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	9.72	9.77	Ni <sup>2+</sup>	3d <sup>8</sup>	1	3	4	<sup>3</sup> F <sub>4</sub>	5.59	3.12	2.83
Dy <sup>3+</sup>	4f <sup>9</sup>	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{15}{2}$	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	10.63	10.63	Cu <sup>2+</sup>	3d <sup>9</sup>	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	3.55	1.83	1.73
Ho <sup>3+</sup>	4f <sup>10</sup>	2	6	8	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	10.60	10.4	Zn <sup>2+</sup>	3d <sup>10</sup>	0	0	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0	0	0
Er <sup>3+</sup>	4f <sup>11</sup>	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{15}{2}$	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	9.59	9.5									
Tm <sup>3+</sup>	4f <sup>12</sup>	1	5	6	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	7.57	7.61									
Yb <sup>3+</sup>	4f <sup>13</sup>	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	4.53	4.5									
Lu <sup>3+</sup>	4f <sup>14</sup>	0	0	0	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0	0									

FIGURE 6.1 – Configuration électronique et terme spectral donnés par les règles de Hund pour les ions de terre rare (gauche) et les métaux de transition 3d (droite). Le moment effectif  $p = p_1 = g_J[J(J+1)]^{1/2}$  est la valeur théorique calculée qui est comparée aux valeurs expérimentales  $p_{exp}$ . Si l'accord est globalement satisfaisant pour les terres rares, il est mauvais pour les métaux 3d en raison du blocage du moment orbital. L'accord est bien meilleur en supposant  $L = 0$ , avec  $p_2 = S[S(S+1)]^{1/2}$ .

Certains atomes possèdent aussi un moment magnétique nucléaire utilisé dans les techniques de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ou IRM) mais ce moment très faible est négligeable devant la contribution électronique. Le moment nucléaire est quantifié par le magnéton nucléaire  $\mu_n = e\hbar/2m_p = \mu_B m_e/m_p$  diminué par rapport au magnéton de Bohr par le rapport des masses de l'électron et du proton soit un facteur de l'ordre de 1000. L'obtention des très basses températures par désaimantation adiabatique nucléaire utilise néanmoins la forte densité de moments nucléaires (dans le cuivre par exemple) et l'absence d'interaction entre ces moments.

### 6.1.2 Atomes dans la matière

Dans la matière la description précédente du magnétisme des atomes isolés doit être parfois adaptée, parfois radicalement revisitée. Nous citons ci-dessous quelques éléments principaux à prendre en compte.

- Dans les métaux, les semiconducteurs, une partie des électrons ne sont pas localisés autour des atomes mais se comportent comme des particules (presque) libres. Ces électrons contribuent eux aussi au magnétisme du matériau d'une manière très différente des électrons liés aux atomes. On a vu en TD l'exemple du paramagnétisme de Pauli des électrons libres. On parle dans ce cas de magnétisme *itinérant* par opposition au magnétisme *localisé* des électrons liés aux atomes. On notera que ces notions ne sont pas exclusives, un métal peut à la fois présenter du magnétisme localisé et itinérant,

bien qu'on les sépare dans les descriptions théoriques.

- Les liaisons chimiques dans la matière ont souvent un caractère ionique prononcé, comme dans les oxydes avec la forte électronégativité de l'oxygène. Par exemple dans l'oxyde de Fer,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , le fer se comporte comme  $\text{Fe}^{3+}$  et c'est la configuration électronique de cet ion qu'il faut considérer pour décrire le magnétisme, soit  $3d^5$  qui donne  $S = 5/2$  et non  $3d^6 4s^2$  pour l'atome de Fer qui donnerait  $S = 2$ . (voir figure 6.1 où le magnétisme des *ions* est référencé).
- Les atomes dans la matière ne sont pas isolés, ils subissent les champs électrostatiques dus aux charges des ions environnants. Ces champs dits *cristallins* peuvent modifier profondément la configuration électronique des atomes, c'est-à-dire les règles de Hund. C'est le cas en particulier pour les métaux de transition 3d dont les orbitales partiellement remplies (3d) sont relativement étendues et donc très sensibles aux atomes voisins. Les effets de champ cristallin dominent alors souvent le couplage spin-orbite (qui n'est pas très élevé pour ces éléments 'légers') et sont responsables de la levée de dégénérescence des orbitales d (figure 6.2). La troisième règle de Hund se retrouve alors violée. On a souvent une description correcte du magnétisme des ces ions dans la matière en considérant que  $L = 0$  -on parle de blocage ou *quench* du moment orbital- et donc  $J = S$  (voir figure 6.2).
- *Isolants de Mott* : Pour posséder un moment magnétique non nul, un ion doit avoir des couches électroniques partiellement remplies (sinon  $S = L = 0$ ). Or dans un modèle de liaisons fortes, on attend généralement dans ce cas un comportement métallique avec une bande de conduction partiellement remplie (cas d'une orbitale atomique par maille élémentaire par exemple). Comment comprendre alors que de nombreux isolants, en particuliers des oxydes, sont magnétiques? C'est dans ces cas, l'interaction répulsive coulombienne entre électrons qui localise les électrons sur les atomes et empêche la métallicité (dans l'espace des  $\vec{k}$ , l'interaction coulombienne ouvre un gap dans la bande de conduction). Les cuprates qui contiennent des plans  $\text{CuO}_2$  qui devraient être métalliques dans le modèle sans interaction (voir TD) sont ainsi isolants et antiferromagnétiques à basse température. On retrouve un caractère métallique, voire supraconducteur, par dopage.

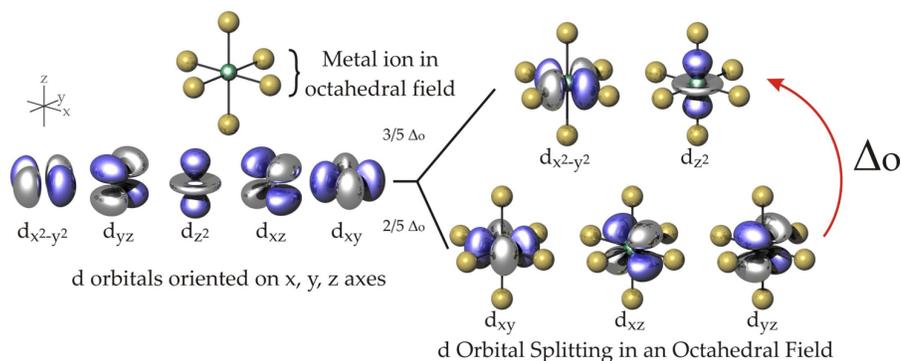


FIGURE 6.2 – Levée de dégénérescence des orbitales d des métaux de transition dans un environnement octaédrique par le champ cristallin.

## 6.2 Différents comportements magnétiques

On caractérise un système magnétique de volume  $V$  contenant  $N$  moments magnétiques  $\vec{\mu}_i$ , localisés ou itinérants, par son aimantation

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i = n \langle \vec{\mu} \rangle$$

où  $n = N/V$  est la densité de moments. L'aimantation s'exprime en A/m. On distingue différents comportements magnétiques selon la réponse  $M$  à un champ magnétique appliqué  $H$ .

### 6.2.1 Paramagnétisme

L'état paramagnétique est caractérisé par une aimantation *induite* dans le même sens que le champ appliqué. En champ faible, dans le régime linéaire, on a donc

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad \text{avec} \quad \chi > 0$$

où  $\chi$  est la susceptibilité magnétique (grandeur sans dimension). L'aimantation est purement induite, elle est nulle en champ nul.  $\chi > 0$  implique que le matériau est attiré par un aimant.

-*magnétisme itinérant* : Dans un modèle d'électrons libres, le spin des électrons de conduction proche du niveau de Fermi conduit à un comportement paramagnétique faible et peu dépendant de la température, dit de Pauli, avec (voir TD)

$$\chi_P = \mu_0 g(E_F) \mu_B^2$$

-*magnétisme localisé d'une assemblée d'atomes sans interaction* :

Pour un atome de moment total  $J$  soumis à une induction  $\vec{B} = B\vec{z}$ , l'interaction Zeeman

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

lève la dégénérescence des  $2J + 1$  niveaux électroniques. La fonction de partition pour un atome s'écrit

$$Z = \sum_{J_z=-J}^J e^{-\beta g_J \mu_B B J_z} = \sum_{J_z=-J}^J e^{-(\frac{y}{J}) J_z} = \frac{\sinh \left[ (2J+1) \frac{y}{2J} \right]}{\sinh \left( \frac{y}{2J} \right)}$$

avec

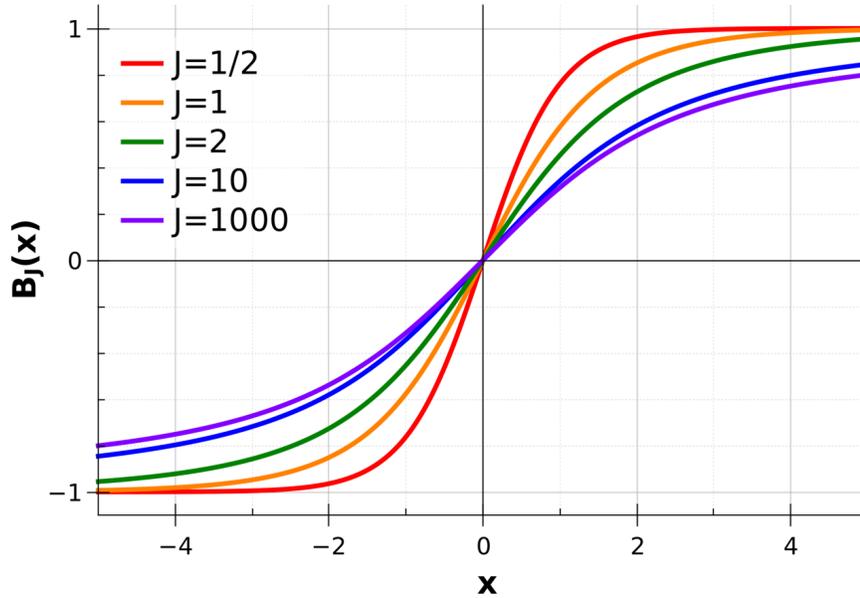
$$y = \beta g_J J \mu_B B = \frac{g_J J \mu_B B}{k_B T}$$

qui est le rapport de l'énergie magnétique sur l'énergie thermique.

L'énergie libre par unité de volume du système d'atomes isolés de densité  $n$  est  $F = -\frac{n}{\beta} \ln Z$ .

On en déduit l'aimantation

$$M = - \left( \frac{\partial F}{\partial B} \right)_T = n g_J J \mu_B \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial y}$$

FIGURE 6.3 – Fonction de Brillouin  $\mathcal{B}_J$  pour différentes valeurs du moment angulaire  $J$ .

Paramagnétisme des moments localisés sans interaction :

$$\vec{M} = M_s \mathcal{B}_J(y) \vec{z}$$

où  $M_s = n g_J \mu_B J$  est l'aimantation à saturation (aimantation maximale)

$y = \frac{g_J J \mu_B B}{k_B T}$  le rapport des énergies magnétique et thermique

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

la fonction de Brillouin pour la valeur de spin total  $J$

Pour tout  $J$ , la fonction de Brillouin est monotone croissante et tend asymptotiquement vers -1 et 1 pour  $x \rightarrow -\infty$  et  $x \rightarrow +\infty$  (voir figure 6.3). On notera que pour un spin 1/2,  $\mathcal{B}_{1/2}(x) \equiv \tanh(x)$ .

Pour  $x \ll 1$ , en utilisant  $\coth(x) \sim \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$ , le développement de la fonction de Brillouin s'écrit

$$\mathcal{B}_J(x) \sim \frac{J+1}{3J}x$$

On en déduit dans la limite des bas champs et/ou hautes températures ( $y \ll 1$ ), la loi de Curie  $M = \chi H$  avec :

$$\chi = \frac{C}{T} > 0$$

où  $C = \mu_0 \frac{np_{eff}^2 \mu_B^2}{3k_B}$  est la constante de Curie et  $p_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)}$  le moment effectif.

Les matériaux qui suivent parfaitement cette loi jusqu'à basse température sont rares. Il faut éloigner le plus possible les ions magnétiques pour limiter leurs interactions magnétiques, comme dans les sels paramagnétiques (sels de terre rare ou de métal de transition) utilisés pour le refroidissement par désaimantation adiabatique.

C'est par contre le premier terme du développement haute température de la susceptibilité de tous les matériaux à magnétisme localisé.

### 6.2.2 Diamagnétisme

Le diamagnétisme est caractérisé par une aimantation *induite* dans le sens *opposé* au champ appliqué, soit  $\vec{M} = \chi \vec{H}$  avec  $\chi < 0$ , ce qui implique que le matériau est repoussé par un aimant.

-*magnétisme itinérant* : Le champ magnétique a aussi un effet sur la trajectoire des électrons de conduction. Cette contribution *orbitale* est le diamagnétisme de Landau qui s'ajoute au paramagnétisme de Pauli. Dans un modèle d'électrons libres, sans couplage spin-orbite,  $\chi_L = -\chi_P/3$  et la susceptibilité totale reste paramagnétique.

Le diamagnétisme des métaux est faible et peu dépendant de la température. On notera cependant l'exception des supraconducteurs où l'effet Meissner d'expulsion du champ magnétique conduit à un fort diamagnétisme avec  $\chi = -1$ .

-*Diamagnétisme atomique de Larmor* :

Tous les atomes présentent un diamagnétisme faible et indépendant de la température dû, dans une vision classique, à la légère modification des orbitales atomiques induite par un champ appliqué. La susceptibilité de Larmor associée est  $\chi_{dia} \simeq -\mu_0 n \frac{e^2}{6m_e} Zr^2$  où  $r$  est la taille typique de l'orbitale considérée.

### 6.2.3 Aimantation spontanée - Interaction d'échange

Certains matériaux présentent à l'inverse une aimantation *spontanée*, c'est-à-dire une aimantation non nulle en l'absence de champ magnétique. Ce comportement nécessite une mise en ordre spontanée des moments magnétiques individuels et donc une interaction entre les moments. Si  $J$  est l'amplitude de cette interaction on attend typiquement une transition vers un état magnétique ordonné pour  $T < J/k_B$  lorsque les fluctuations thermiques sont suffisamment faibles. Selon le signe et le nombre d'interactions en jeu, l'ordre de la phase basse température magnétique pourra être plus ou moins complexe de ferromagnétique, à antiferromagnétique<sup>1</sup>, ferrimagnétique, ou encore héliomagnétique. Dans tous les cas, à haute température  $T > J/k_B$ , le matériaux revient dans une phase paramagnétique.

L'origine de l'interaction magnétique est longtemps restée mystérieuse. On peut penser naturellement à l'interaction magnétostatique entre les moments magnétiques. Un moment  $\vec{\mu}_1$

1. Dans le cas antiferromagnétique, l'aimantation totale est nulle. On peut cependant décomposer le système en deux sous réseaux possédant chacun une aimantation spontanée de type ferromagnétique, les aimantations des sous-réseaux étant opposées.

créé un champ magnétique dipolaire

$$\vec{B}_1(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left( \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}) \vec{r} - \vec{\mu}_1 \right)$$

à une distance  $\vec{r}$  qui interagit avec le moment  $\vec{\mu}_2$  porté par l'atome voisin. Cependant l'énergie Zeeman associée  $E = -\vec{\mu}_2 \cdot \vec{B}_1(\vec{r}_{12})$  est au mieux de quelques Kelvin. L'interaction dipolaire ne peut rendre compte de l'existence d'aimant (ferromagnétique) à température ambiante ou supérieure que nous utilisons quotidiennement.

### Interaction d'échange

L'interaction pertinente est beaucoup plus subtile et repose étrangement sur les principes profonds de la mécanique quantique, en particulier le principe de Pauli et l'antisymétrie de la fonction d'onde à deux particules fermioniques. C'est une interaction formelle entre les spins (et non les moments) mais elle traduit en fait l'interaction coulombienne entre les électrons, ce qui explique qu'elle peut être très élevée. C'est Heisenberg qui compris cette interaction et la généralisa dans ce qu'on appelle le Hamiltonien de Heisenberg :

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

qui décrit les interactions entre les spins d'atomes localisés. On utilise ici la notation  $\vec{S}$  pour éviter toute confusion avec l'interaction d'échange  $J_{i,j}$  mais il peut s'agir du moment angulaire total  $J$  si la contribution orbitale n'est pas nulle.

L'interaction  $J_{i,j}$  est toujours à très courte portée, limitée typiquement aux premiers voisins car elle met en jeu le recouvrement des orbitales des atomes  $i$  et  $j$ . Elle peut s'étendre légèrement (2ème ou 3ème voisin) par le mécanisme de super-échange qui fait intervenir un ou plusieurs atomes intermédiaires non magnétiques. C'est le cas par exemple de l'interaction magnétique cuivre-cuivre dans les plan  $\text{CuO}_2$  des cuprates qui fait intervenir les liaisons Cu-O-Cu.

Le signe et l'amplitude des interactions d'échange (ou super-échange) sont très variables selon les liaisons entre atomes.  $J_{i,j}$  est dite ferromagnétique si elle positive (avec la convention de signe choisie ici pour l'hamiltonien de Heisenberg) car elle tend à aligner les spins donc les moments dans une même direction, et antiferromagnétique dans le cas  $J_{i,j} < 0$ .

### Principe du mécanisme d'échange

Pour comprendre l'origine de cette interaction, on revient au problème de l'interaction entre 2 électrons :

$$\mathcal{H} = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

où  $V$  est le potentiel de Coulomb.

Soit  $\phi_a(\vec{r}_1)$  et  $\phi_b(\vec{r}_2)$  les parties spatiales des fonctions d'ondes des électrons 1 et 2 sans interaction. On construit la fonction d'onde  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  à 2 particules à partir de ces états. Pour des fermions,  $\psi$  doit être antisymétrique par échange des particules. Deux choix sont alors possibles :

- On construit une partie spatiale de la fonction d'onde symétrique ( $\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) + \phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)$ ). Il faut alors que la partie spin soit antisymétrique, soit l'état singulet de spin ( $S=0$ ),  $|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$ . On note  $\psi_S$  la fonction d'onde globale correspondante et  $E_S = \langle\psi_S|\mathcal{H}|\psi_S\rangle$  son énergie.
- On construit une partie spatiale antisymétrique et dans ce cas la partie spin doit être symétrique (état triplet  $S=1$ ,  $|\uparrow\uparrow\rangle$ ,  $|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$ , ou  $|\downarrow\downarrow\rangle$ ). On note  $\psi_T$  la fonction d'onde globale correspondante et  $E_T$  son énergie.

On cherche à écrire un hamiltonien effectif dont les énergies propres sont  $E_S$  et  $E_T$  respectivement pour les états singulet et triplet. L'opérateur  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  est bien adapté pour cela, puisque ses vecteurs propres sont justement les états à deux spins singulet et triplet avec respectivement pour valeur propre  $-3/4$  et  $1/4$ . On peut donc écrire

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

On retrouve l'hamiltonien de Heisenberg à 2 spins en posant  $J = J_{12} = J_{21} = (E_S - E_T)/2$  et en prenant  $\frac{1}{4}(E_S + 3E_T)$  comme référence d'énergie.

## 6.3 Matériaux Ferromagnétiques

On cherche ici à décrire le ferromagnétisme d'un matériau à moments localisés<sup>2</sup> éventuellement soumis à une induction extérieure  $\vec{B}_a$  :

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_i g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B}_a$$

### 6.3.1 Champ moyen

On peut ré-écrire l'Hamiltonien précédent sous la forme

$$\mathcal{H} = - \sum_i (-g\mu_B \vec{S}_i) \cdot \left( \vec{B}_a - \sum_j \frac{2J_{i,j}}{g\mu_B} \vec{S}_j \right)$$

pour faire apparaître une interaction effective entre le moment  $i$  et un champ effectif

$$\vec{B}_i^{eff} + \vec{B}_a = - \sum_j \frac{2J_{i,j}}{g\mu_B} \vec{S}_j + \vec{B}_a$$

Dans le traitement *champ moyen*, (1) on néglige les fluctuations des spins pour ne conserver que leur valeur moyenne,  $\vec{S}_j \rightarrow \langle\vec{S}_j\rangle$  et (2) on suppose que tous les sites sont équivalents  $\langle\vec{S}_j\rangle = \langle\vec{S}\rangle$  pour tout  $j$ .

Sous ces hypothèses, l'opérateur champ effectif  $\vec{B}_i^{eff}$  est remplacé par le *champ moyen moléculaire*

$$\vec{B}_m = \langle\vec{B}_i^{eff}\rangle = - \frac{2zJ}{g\mu_B} \langle\vec{S}\rangle$$

2. Le ferromagnétisme dans le cas itinérant est abordé succinctement à la fin du TD2. En introduisant une interaction  $U$  entre spins, le modèle de Stoner prévoit une divergence de la susceptibilité et un état ferromagnétique si  $Ug(E_F)/2 > 1$  où  $g(E_F)$  est la densité d'états au niveau de Fermi.

en supposant ici pour simplifier les notations qu'un spin n'interagit qu'avec ses  $z$  premiers voisins avec la même interaction d'échange  $J$ . Pour une densité  $n$  de moments localisés,  $\vec{M} = -ng\mu_B\langle\vec{S}\rangle$  d'où

$$\vec{B}_m = \lambda\vec{M} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{2zJ}{n(g\mu_B)^2}$$

Si la constante de champ moléculaire  $\lambda$  est positive ( $J > 0$ ), le champ moléculaire tend à aligner chaque spin dans le sens de l'aimantation du matériau, donc tend à stabiliser un état ferromagnétique.

Chaque spin  $i$  (ils sont tous équivalents dans l'hypothèse champ moyen) est décrit par le hamiltonien

$$\mathcal{H}_i = -(-g\mu_B\vec{S}_i) \cdot (\vec{B}_{tot})$$

avec  $\vec{B}_{tot} = \vec{B}_a + \lambda\vec{M}$ . On est donc revenu formellement au problème déjà traité du paramagnétisme de moments localisés sans interaction, en remplaçant le champ appliqué par le champ total effectif  $\vec{B}_{tot}$  :

$$\vec{M} = M_s\mathcal{B}_S \left[ \frac{g\mu_B S}{k_B T} (B_a + \lambda M) \right] \vec{z} \quad (6.1)$$

Cette équation définit implicitement l'aimantation  $\vec{M} = M\vec{z}$  du système de spins en interaction pour tout champ appliqué et toute température, dans l'hypothèse de champ moyen.

### 6.3.2 Etat ferromagnétique

Montrer l'existence d'une phase ferromagnétique, revient à montrer l'existence d'une solution non nulle de l'équation 6.1 en l'absence de champ appliqué (aimantation spontanée) dans le cas  $J > 0$ .

En posant  $m = M/M_s$ , l'équation 6.1 s'écrit

$$m = \mathcal{B}_S \left( \frac{z2JS^2}{k_B T} m \right) = f(m) \quad (6.2)$$

que l'on résout facilement graphiquement (voir figure 6.4). Deux cas se présentent selon la pente à l'origine de la fonction  $f$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial m} \right|_{m=0} = \frac{z2JS^2}{k_B T} \frac{S+1}{3S} = \frac{T_c}{T} \quad \text{en posant} \quad T_c = \frac{z2JS(S+1)}{3k_B}$$

- si  $\partial f/\partial m|_{m=0} < 1$  ( $T > T_c$ ), la seule solution est  $m = 0$  et la phase n'est pas ferromagnétique
- si  $\partial f/\partial m|_{m=0} > 1$  ( $T < T_c$ ), une aimantation spontanée est possible et le paramètre  $T_c$  apparaît comme la température de transition magnétique vers l'état ferromagnétique.

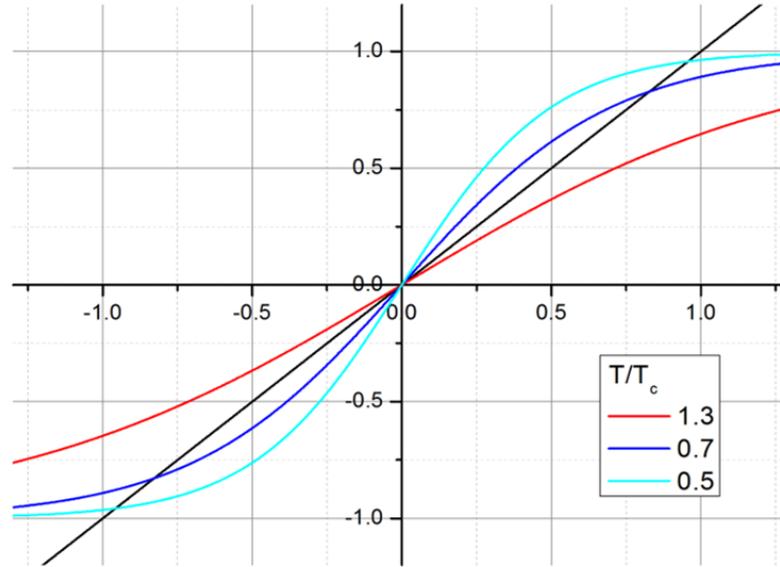


FIGURE 6.4 – Résolution graphique de l'équation 6.2.

Graphiquement, on voit que l'on passe continument de  $M = 0$  à  $M \neq 0$  à  $T_c$  et en abaissant la température  $M$  augmente progressivement jusqu'à sa valeur à saturation  $M_s$  ( $m \rightarrow 1$ ).  $M$  est le *paramètre d'ordre* de la transition ferromagnétique.

-comportement pour  $T \lesssim T_c$

Dans ce cas,  $m \ll 1$  et en développant la fonction de Brillouin au 3<sup>e</sup> ordre, on obtient

$$m \simeq \frac{T_c}{T} m - \alpha m^3$$

où  $\alpha(S, T_c/T) \sim \alpha(S)$ . Finalement, on prévoit que l'aimantation s'annule à  $T_c$  suivant la loi

$$M \propto \sqrt{T_c - T}$$

Cette dépendance est caractéristique du traitement champ moyen. En réalité, on observe plutôt une loi du type  $(T_c - T)^\beta$ . Dans cette gamme de température les fluctuations de spin sont dominantes et on ne peut pas espérer que le champ moyen donne une réponse correcte mais aller au-delà demande des efforts théoriques importants. Il apparaît que l'exposant critique  $\beta$  dépend entre autres de la dimensionnalité  $d$  du système et de la symétrie du paramètre d'ordre. Pour  $d = 3$  dans le cas ferromagnétique sans anisotropie que l'on a traité ici, on trouve numériquement  $\beta \sim 0.367^3$ .

-comportement basse température  $T \ll T_c$ ,  $M \sim M_s$

Les excitations à partir de l'état fondamental ferromagnétique ( $M = M_s$ ) sont les modes collectifs appelés *ondes de spin* qui ont été traités en TD. Les quasiparticules associées à ces

3. on retrouve l'exposant champ moyen  $\beta = 1/2$  pour  $d \geq 4$

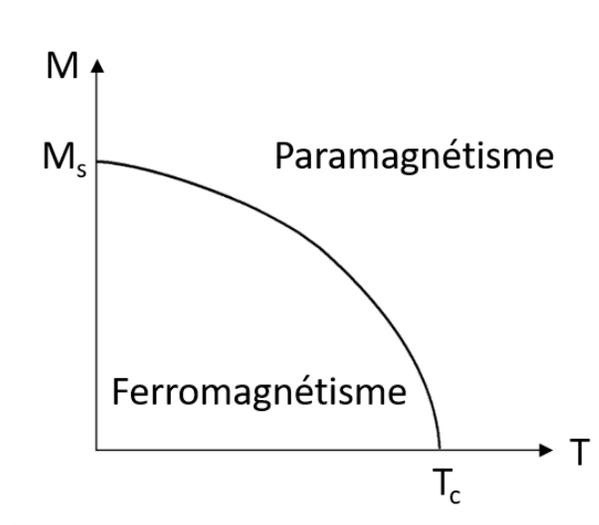


FIGURE 6.5 – Diagramme de phase d'un matériau ferromagnétique. A basse température l'écart à l'aimantation à saturation est donné par la loi de Bloch.

ondes sont des bosons appelés *magnons*. La population de ces états excités par la statistique de Bose-Einstein conduit à la loi de Bloch

$$M = M_s(1 - \gamma T^{3/2})$$

### 6.3.3 Etat paramagnétique

En chauffant un aimant au-dessus de sa température de transition, on retrouve un comportement paramagnétique avec uniquement la possibilité d'induire une aimantation par un champ appliqué.

Pour  $T \gg T_c$ , l'aimantation est faible et on peut faire un développement limité de la fonction de Brillouin dans l'équation 6.1 :

$$M \simeq M_s \frac{S+1}{3S} \left( \frac{g\mu_B S}{k_B T} (B_a + \lambda M) \right) = \frac{C}{T} H_a + \frac{\lambda C}{T} M$$

où  $C$  est la constante de Curie introduite section 6.2.1.

En posant  $\theta = \lambda C$ , on obtient l'expression de la susceptibilité valable pour  $T \gg \theta$

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} > 0$$

- Cette loi dite de *Curie-Weiss* généralise la loi de Curie ( $\theta = 0$ ) et s'étend aussi au cas d'interactions antiferromagnétiques ( $\theta < 0$ ). Dans ce dernier cas, on notera que la susceptibilité ne diverge pas à  $\theta$ . L'étude de la susceptibilité paramagnétique haute température d'un système nous renseigne donc sur la nature des interactions.
- En champ moyen, on a exactement  $\theta = \lambda C = \frac{z2JS(S+1)}{3k_B} = T_C$ . Dans les expériences, ces grandeurs peuvent être différentes.

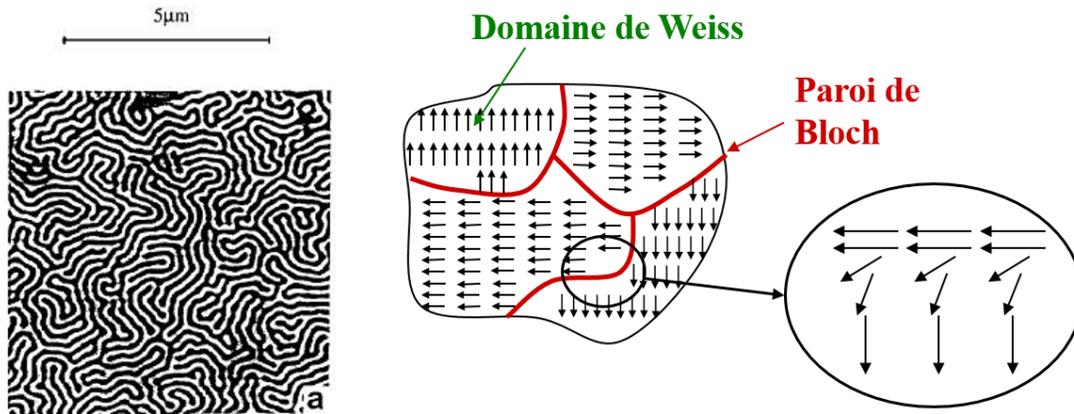


FIGURE 6.6 – *A gauche, domaines de Weiss dans un film de Cobalt vus par microscopie à force magnétique. Les zones noires et blanches correspondent à des domaines où l'aimantation est orientée perpendiculairement au film, positivement ou négativement. A droite, représentation schématique des domaines de Weiss et de la rotation des spins dans une paroi de domaine.*

- La loi de Curie-Weiss est une approximation haute température. Plus précisément elle donne correctement les deux premiers termes du développement haute température de la susceptibilité

$$\chi = \frac{C}{T} \left( 1 + \frac{\theta}{T} \right) + O(1/T^3)$$

(les termes suivants ne sont pas ceux du développement de la loi de Curie-Weiss).

### 6.3.4 Ferromagnétisme macroscopique

A l'échelle macroscopique le comportement d'un aimant ne se réduit pas à la description microscopique précédente. Nous ne faisons ici qu'effleurer le sujet qui dépasse largement le cadre de ce cours (voir option Supraconductivité et Magnétisme).

Quand on refroidit un aimant sous sa température critique, il se forme généralement des domaines de Weiss (figure 6.6). Dans chacun de ces domaines, les moments s'organisent comme on l'a décrit, mais d'un domaine à l'autre l'orientation de l'aimantation spontanée varie. On notera que dans l'équation 6.2, si  $m$  est solution,  $-m$  l'est aussi : dans la description microscopique rien n'impose la direction, ni l'orientation de l'aimantation spontanée. En pratique les orientations de l'aimantation dans les domaines sont en nombre fini, dictées par l'anisotropie magnéto-cristalline (qui provient en partie du couplage spin-orbite). Le moment magnétique macroscopique d'un aimant refroidi sous  $T_c$  (en l'absence de champ extérieur) est donc généralement nul, même s'il y a bien une aimantation spontanée qui apparaît à l'échelle microscopique des domaines ! Il faudra aimanter une première fois le matériaux pour qu'il devienne un aimant permanent.

La création de domaines permet de réduire le champ rayonné par l'aimant (l'énergie démagnétisante) mais nécessite la création de parois de domaines qui coûtent de l'énergie d'échange et d'anisotropie. Le mouvement des parois et la croissance des domaines en présence d'un

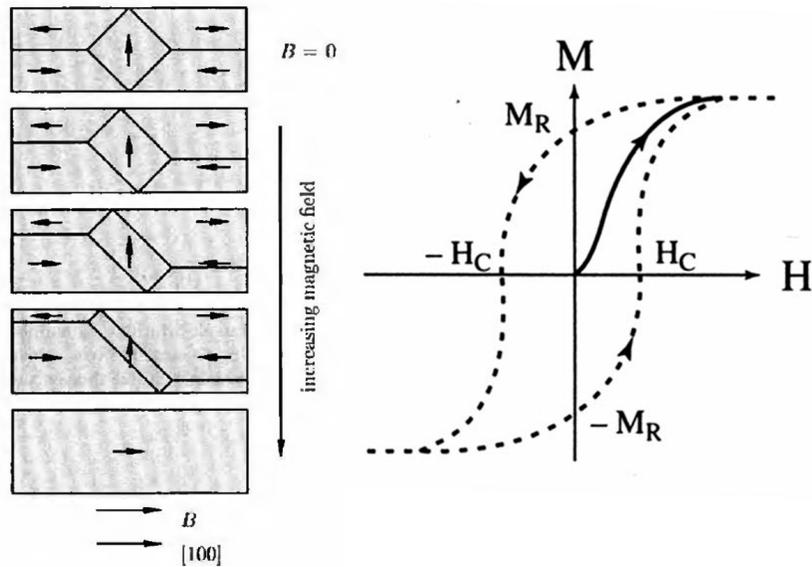


FIGURE 6.7 – Evolution des domaines lors de l'application d'un champ magnétique et cycle d'hystérésis d'un ferromagnétique. La courbe continue est la courbe de première aimantation, lorsque l'aimant est refroidi en champ nul pour la première fois sous sa température critique.

champ magnétique extérieur sont à l'origine du cycle d'hystérésis caractéristique d'un aimant (figure 6.7).

L'étude et le contrôle de la dynamique des parois est un domaine de recherche très actif, avec d'importantes applications dans le stockage magnétique de l'information.



# Chapitre 7

## Supraconductivité

Ce chapitre est destiné à donner une courte introduction sur la supraconductivité. Il est par certains aspects complémentaire de l'option "Supraconductivité et Magnétisme". L'étudiant intéressé pourra aussi se reporter au livre d'H. Alloul "Physique des électrons dans les solides" (Ed. Polytechnique) auquel certaines illustrations de ce chapitre sont empruntées. La supraconductivité est la propriété qu'ont certains métaux de passer dans un état de résistance rigoureusement nulle  $R = 0$  en dessous d'une température  $T_c > 0$ . Il s'agit d'une véritable transition de phase, en dessous d'une certaine température critique  $T_c$ .

### 7.1 Introduction et historique

#### 7.1.1 Les grandes étapes

- Dewar liquéfie l'hydrogène à 20 K (1898).
- Développement d'un programme de cryogénie entre 1882 et 1908 à Leiden, première liquéfaction de l'hélium en 1908.
- Mesure de la résistance de métaux aussi purs que possible : "distillation" du mercure puis refroidissement.
- La découverte historique de K. Onnes (1911).
- L'effet Meissner : expulsion du champ d'un supraconducteur (1933).
- Observation de la capacité calorifique typique (voir TD).
- Théorie BCS (Bardeen Cooper Schrieffer) (1957) : condensation de paires supraconductrices.
- Effet Josephson (1962) : effet tunnel de paires.
- Découverte des supraconducteurs à haute température critique (1986)

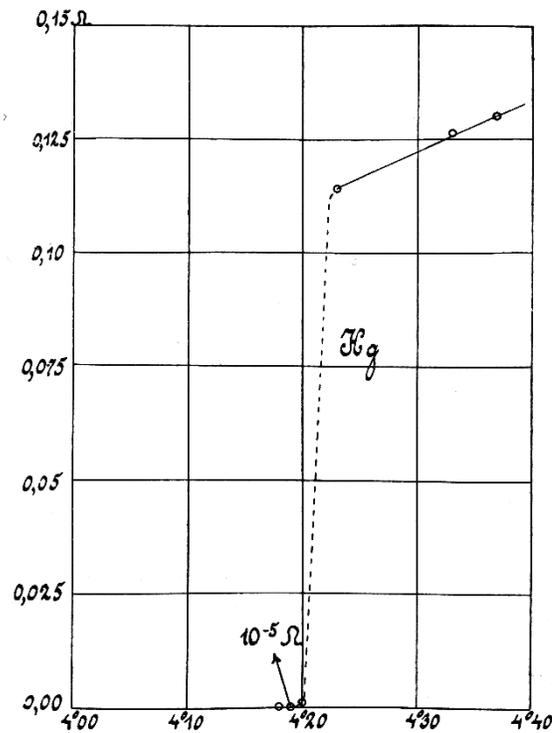
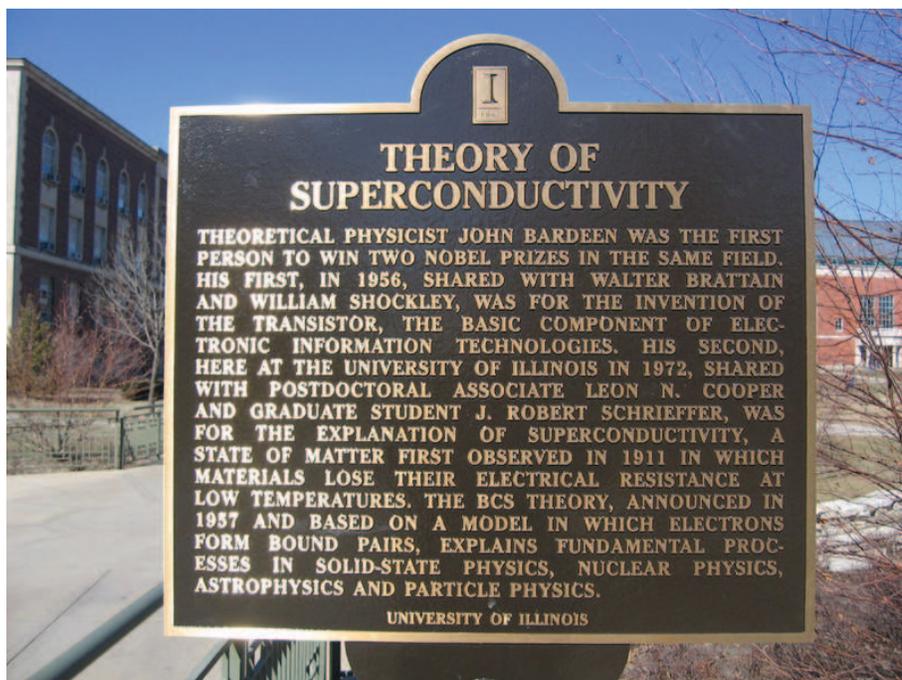
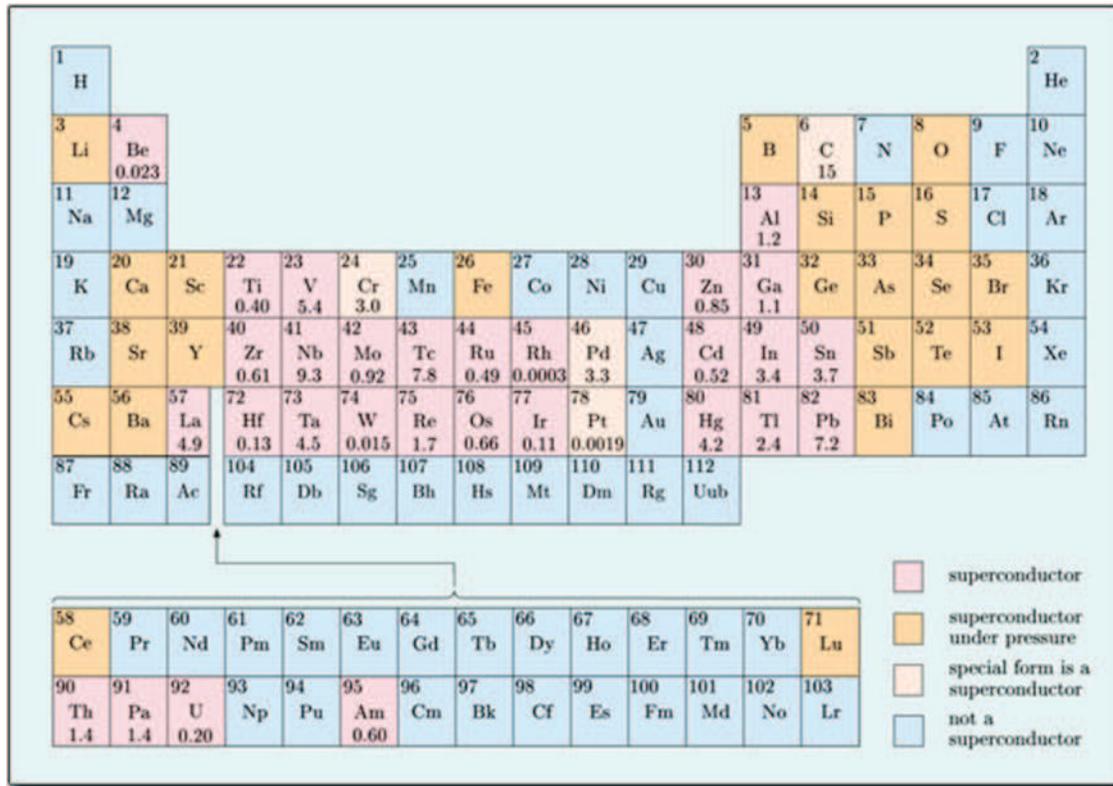


FIGURE 7.1 – Découverte de la supraconductivité par K. Onnes dans le mercure.





### 7.1.2 Grande diversité de matériaux supraconducteurs

— Métaux élémentaire :

Métal	Nb	Pb	Al	W
$T_c$ (K)	9.2	7.19	1.18	0.012

— Les bons métaux tels que les métaux nobles (le cuivre (Cu), l'argent (Ag), l'or (Au)), les alcalins (Li, Na, K), le platine (Pt) ne sont pas supraconducteurs.

Les métaux magnétiques tels que Ni, Co ne sont pas supraconducteurs.

— Composés et alliages métalliques : NbTi : le fil supraconducteur le plus utilisé ; Nb<sub>3</sub>Sn, Nb<sub>3</sub>Ge, certains alliages amorphes tels que AuSi, SnCu.

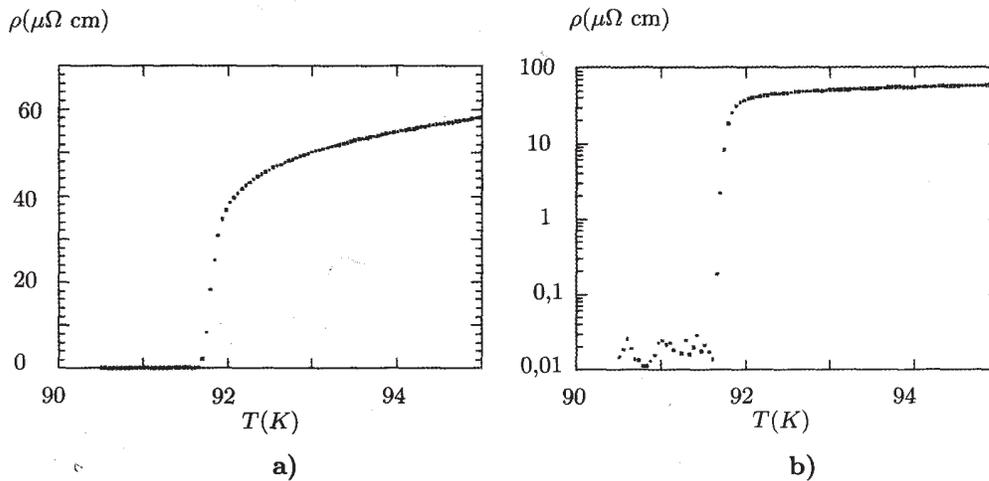
— Certaines molécules organiques.

— Oxydes supraconducteurs à haute température critique découverts en 1986 : ce sont des cuprates dont la brique de base est le plan CuO<sub>2</sub> ;  $30\text{ K} \leq T_c \leq 150\text{ K}$ .

## 7.2 Propriétés des supraconducteurs

### 7.2.1 Résistivité et flux

#### Résistivité Flux, effets en champ

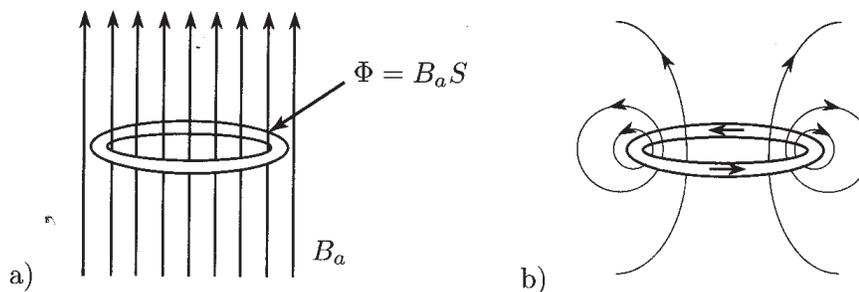


Transition supraconductrice de  $YBa_2Cu_3O_7$ ,  $T_c \sim 91.5 K$ .

Tout circuit ayant une résistance nulle est non dissipatif. Le courant ne s'atténue donc pas. En effet, si on considère une boucle de résistance  $R$ , d'inductance  $L$ , le courant, en l'absence de source s'atténue selon l'équation :

$$Ri + L \frac{di}{dt} = 0 \quad i = i(t=0) e^{-\frac{R}{L}t}$$

La constante de temps est  $\frac{L}{R}$  qui tend vers l'infini quand  $R \rightarrow 0$ .



L'anneau supraconducteur s'oppose à la variation de flux. La fem induite crée un courant qui ne s'atténue pas car la résistance est nulle. Le champ à l'intérieur de l'anneau est maintenu pour maintenir le flux constant.

Si l'on fait varier l'excitation magnétique  $H_a (= B_a/\mu_0)$

$$e = -\frac{d\phi}{dt} = -S\frac{dB_a}{dt} = -L\frac{di}{dt} \quad \text{car } R = 0$$

Un courant est créé lorsqu'on annule le champ :

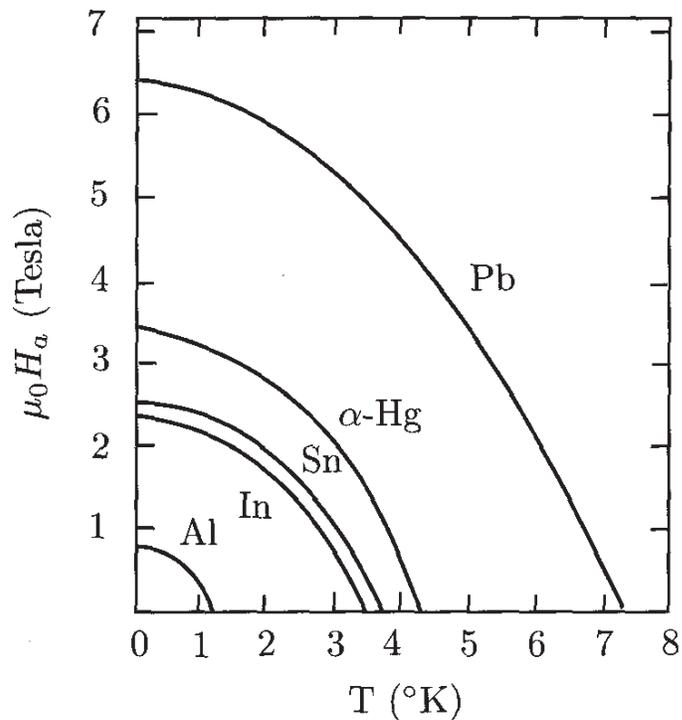
$$I = -S \frac{\delta B_a}{L} \quad \text{loi de Lenz}$$

Un supraconducteur est du point de vue du transport électrique un conducteur parfait ; il présente des propriétés d'écrantage parfait en raison de sa résistance nulle.

### 7.2.2 Champ critique, courant critique

Lorsque le supraconducteur est soumis à une excitation magnétique  $H$  plus élevée qu'un champ critique  $H_c$ , il y a une transition vers l'état normal.

De manière corrélée, au delà d'une certaine densité de courant  $j_c$ , le supraconducteur revient à son état de métal normal résistif. Ordre de grandeur  $j_c \sim 10^6$  A/cm<sup>2</sup>.



*Champ critique de quelques métaux simples supraconducteurs*

### 7.2.3 Propriétés magnétiques

#### Effet Meissner : expulsion du champ par le supraconducteur

L'induction magnétique à l'intérieur d'un supraconducteur massif est nulle dans la limite des faibles inductions (voir ci-dessous) :  $\vec{B} = \vec{0}$  (à l'exception des effets de bord qui sont similaires à l'effet de peau mais ici pour des champs statiques). Il y a une différence majeure par rapport à un métal parfait : si le supraconducteur est soumis à une induction magnétique quand on le refroidit sous sa température critique, il expulse le champ magnétique. Un conducteur parfait non supraconducteur maintiendrait le flux constant et n'expulserait pas le champ. C'est une des signatures caractéristiques de la supraconductivité.

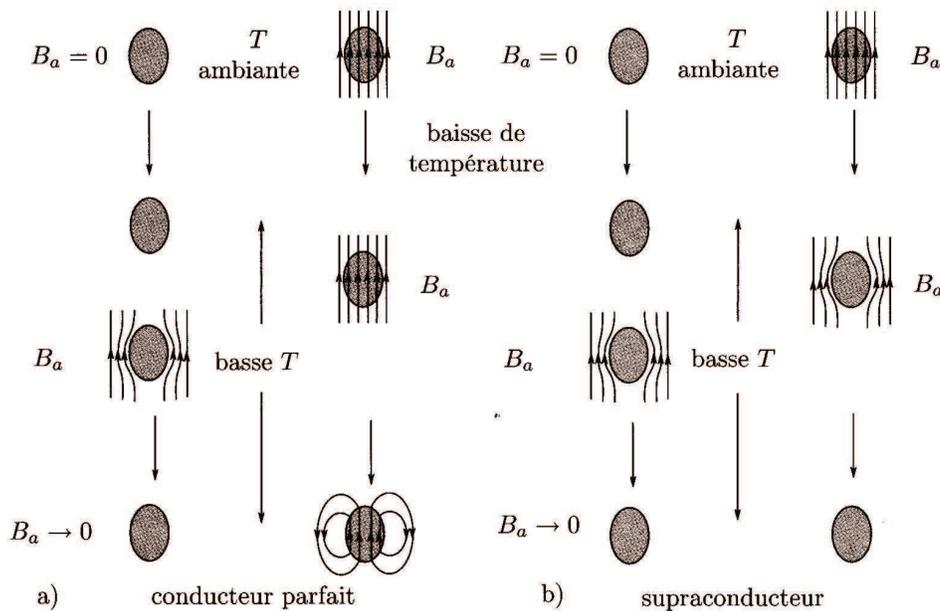


Figure 6.

**a)** Lignes de flux magnétique pour un conducteur parfait refroidi en champ nul, application d'une induction  $B_a$  pour  $T < T_c$  et réduction de  $B_a$  à zéro (à gauche). Application de  $B_a$  au dessus de  $T_c$  refroidissement, en présence de  $B_a$  et suppression de  $B_a$  (à droite).  
**b)** Mêmes séquences pour un supraconducteur. Dans ce cas le champ est expulsé au dessous de  $T_c$  quelle que soit l'histoire magnéto-thermique de l'échantillon. L'état obtenu à basse température est réversible. (D'après Rose-Innes and Rhoderick, pp. 18-20).

On a :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H}_a + \vec{M})$$

Sachant que  $\vec{M} = \chi\vec{H}_a$

$$\vec{B} = \vec{0} \Rightarrow \chi = -1$$

Le supraconducteur a une susceptibilité diamagnétique considérable ; elle est comparable en module à celle des composés ferromagnétiques (aimants, supports d'enregistrement magnétique...). C'est le seul composé à présenter une telle susceptibilité négative, ce qui est utilisé dans tous les laboratoires pour établir qu'un composé est supraconducteur.

## Susceptibilité et courbes d'aimantation

On distingue deux types de supraconducteurs selon l'effet d'un champ magnétique :

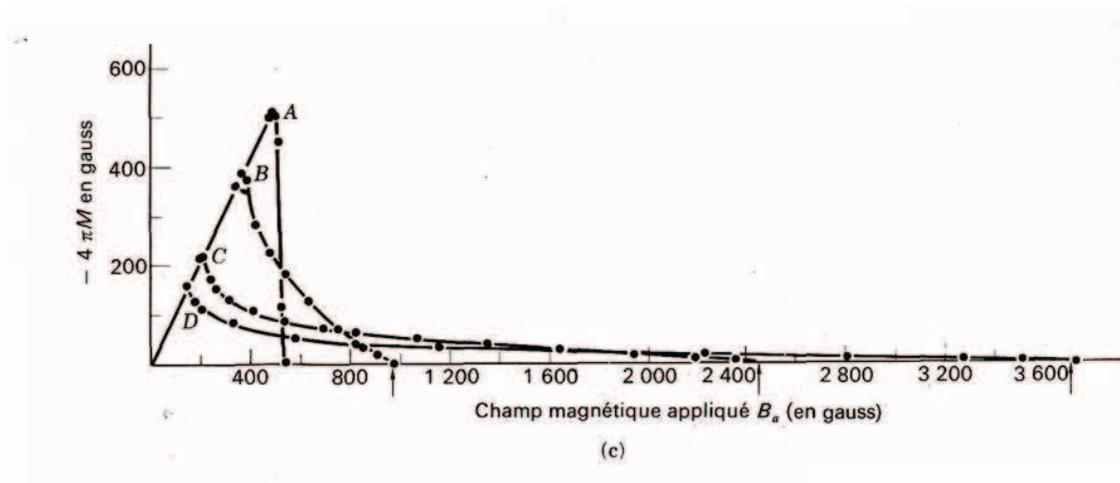


FIGURE 7.2 – Aimantation d'un supraconducteur Pb : In soumis à une excitation magnétique  $\vec{H}_a$ . En augmentant la teneur en In, on passe continuellement d'un supraconducteur de type I (Pb pur, cas A), à un supra de type II (cas B, C, D).

## — Type I :

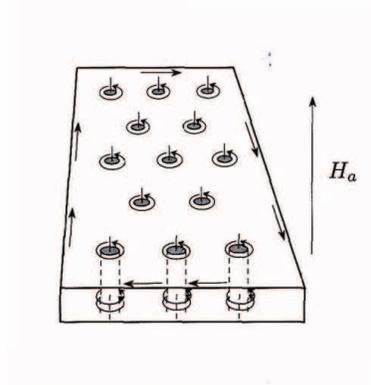
Cas A sur la figure 7.2

Le supraconducteur passe, pour un champ critique  $H_c$ , d'un état où l'induction est nulle ( $M = -H_a$ ;  $\chi = -1$ ) à un état normal pour lequel la susceptibilité redevient une susceptibilité de Pauli,  $10^6$  fois plus faible.

## — Type II :

Cas B, C, D sur la figure 7.2

Au delà d'un champ seuil  $H_{c1}$ , le champ pénètre sous forme de canaux cylindriques, appelés vortex car des courants circulent à la surface des cylindres. L'apparition progressive d'une induction à l'intérieur du supraconducteur est synonyme d'une diminution progressive de l'aimantation. Elle disparaît complètement pour un champ  $H_{c2}$ . C'est ce champ critique qui conditionne les applications pour les bobines supraconductrices ; typiquement les fils utilisés actuellement dans les bobines, de type II, ont un champ critique de l'ordre de la vingtaine de Teslas. C'est ce qui limite le champ produit car le fil est soumis à son propre champ. Avec les oxydes à haute température critique, on pourrait imaginer fabriquer des bobines avec un champ plus fort ( $H_{c2} \sim 100$  T) mais le matériau est une céramique pour laquelle il est difficile de fabriquer un fil. Il en existe, sous forme de rubans, mais pas encore "bobinable".

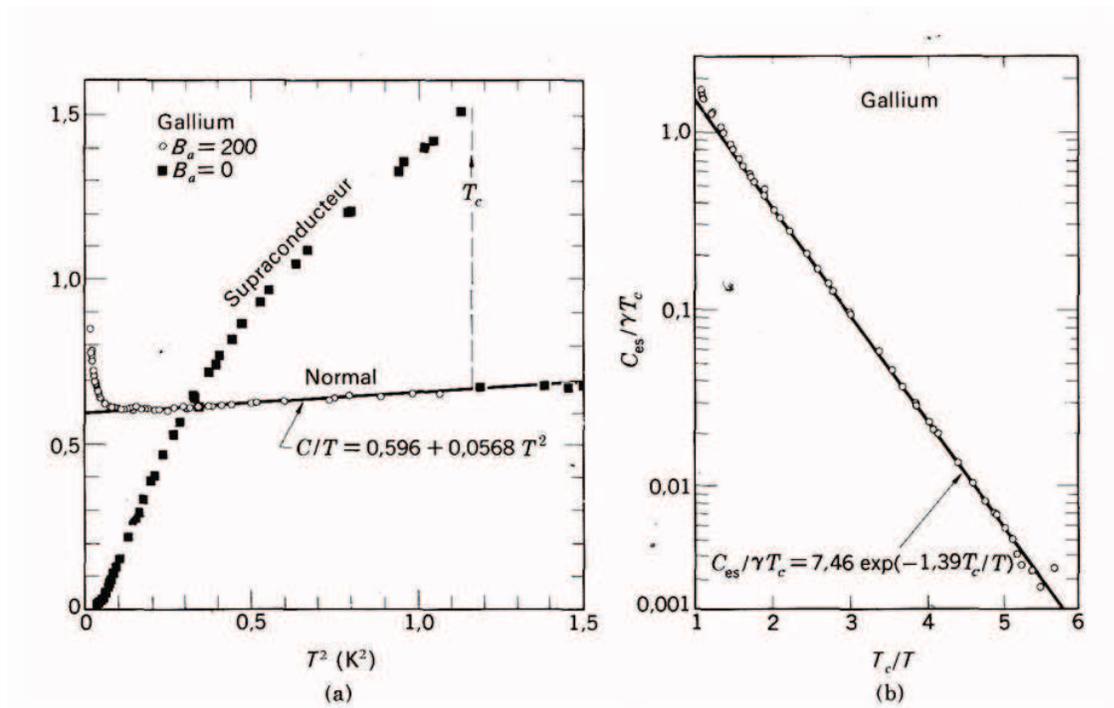


Pénétration du champ sous forme de vortex dans un supra de type II. Le flux du champ à l'intérieur de chaque vortex est quantifié et vaut un quantum de flux

$$\phi_0 = \frac{h}{2e}.$$

#### 7.2.4 Propriétés liées aux excitations de l'état supraconducteur

A la transition  $T_c$ , un gap, noté  $2\Delta$  s'ouvre au niveau de Fermi. Le matériau considéré a une énergie plus basse dans l'état supraconducteur que dans son état normal. On retrouve ainsi une physique de gap avec la nécessité de fournir une énergie suffisante pour exciter des électrons dans l'état supraconducteur. Par analogie avec les semi-conducteurs où on passait de la B.V. à la B.C., on passe ici de la phase supraconductrice à la phase normale.



Gauche : variation de la capacité calorifique au voisinage de la transition (comportement critique). Au dessus de la transition, on retrouve un comportement de métal normal.

*Droite : tracé basse température mettant en évidence l'existence d'un gap.*

Dans la théorie BCS,

$$\frac{2\Delta}{kT_c} = 3.52$$

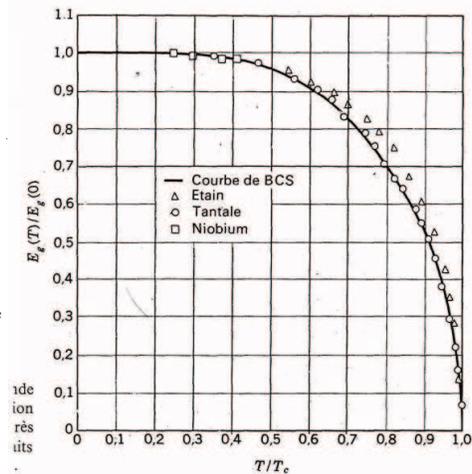
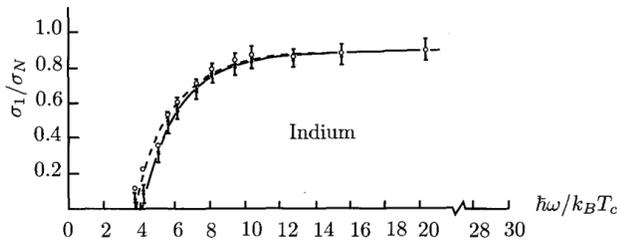
### Capacité calorifique

L'étude du pic à la transition supraconductrice est abordée en TD.

A basse température, la capacité calorifique a un comportement dominé par la présence d'un terme en  $\exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)$

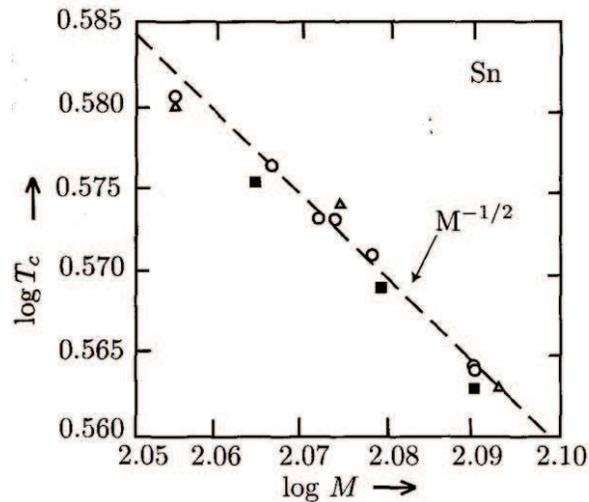
### Absorption

En partant de la formule BCS, on voit immédiatement que l'énergie du gap correspond à une longueur d'onde seuil dans l'infrarouge lointain ou les micro-ondes. Le seuil d'absorption permet de suivre la variation du gap en fonction de la température. La courbe dont l'allure est donnée ci-dessous est quasi-universelle pour tous les supraconducteurs "classiques".



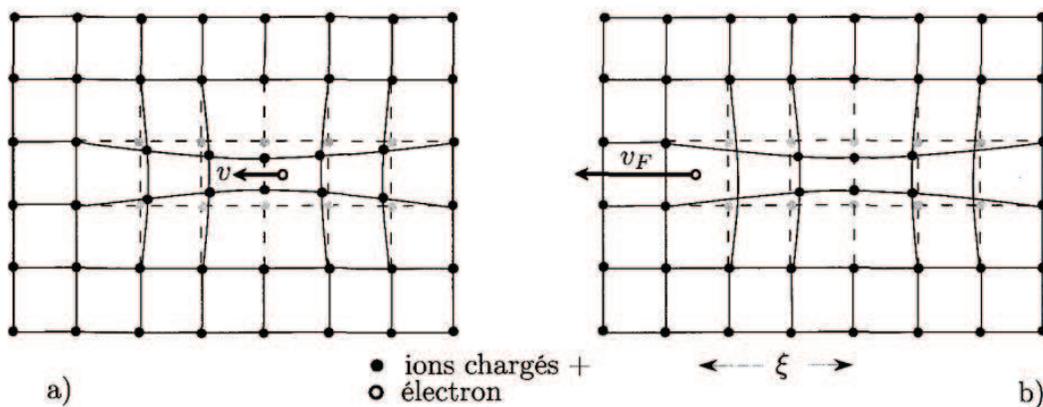
## 7.3 Origine microscopique de la supraconductivité

### 7.3.1 Effet isotopique



$T_c$  en fonction de la masse des isotopes de l'étain, Sn. Cette influence de la masse des ions, à structure électronique équivalente, montre l'importance du réseau cristallin. Ce sont les phonons qui jouent un rôle de premier plan dans le mécanisme de la supraconductivité.

### 7.3.2 Interaction attractive due aux phonons (qualitatif)



### 7.3.3 Pourquoi des paires de Cooper ?

Le petit modèle qualitatif développé ci-dessus indique l'origine de l'interaction attractive. Nous supposons qu'elle existe effectivement, ceci dit l'existence d'un potentiel attractif ne suffit pas pour stabiliser un état lié de paire.

L'idée initiale du problème posé par Bardeen à son étudiant Cooper était le suivant : considérons deux électrons que l'on rajoute à un gaz d'électrons de niveau de Fermi  $\varepsilon_F$ . Ces deux électrons ont une interaction attractive. Quelle est la fonction propre de ces deux électrons et l'énergie propre ?

— On prend une **base complète** pour la paire : produit d'ondes planes

$$\phi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} = e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1} \times e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}_2}$$

— On effectue un changement de variables : **problème à 2 corps** en mécanique classique

$$\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad \text{masse fictive } \mu = \frac{m}{2}$$

Alors, en posant

$$\vec{K} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad \text{et} \quad \vec{k} = \frac{\vec{k}_1 - \vec{k}_2}{2}$$

$$\phi_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} = \phi_{\vec{K}, \vec{k}} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \times e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

L'énergie cinétique correspondante s'écrit :

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}_1^2 + \vec{k}_2^2) = \frac{\hbar^2}{4m}\vec{K}^2 + \frac{\hbar^2}{m}\vec{k}^2$$

On reconnaît le découplage entre mouvement du centre de masse et mouvement d'une particule fictive de masse  $\mu = \frac{m}{2}$ .

— Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (7.1)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{4m}\Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{m}\Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}) \quad (7.2)$$

$$(7.3)$$

On a donc un hamiltonien à variables séparables  $\vec{R}$  et  $\vec{r}$ . L'hamiltonien en  $\vec{R}$  est celui d'une particule libre, le centre de masse, l'hamiltonien en  $\vec{r}$  fait intervenir le potentiel d'attraction entre les deux électrons.

— Les solutions sont donc de la forme

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \phi(\vec{r}) \quad (7.4)$$

$$E_{tot} = \frac{\hbar^2}{4m}\vec{K}^2 + \varepsilon \quad (7.5)$$

$$(7.6)$$

Si on cherche l'état d'énergie minimum, on est conduit à choisir  $\vec{K} = \vec{0}$ , ce qui correspond à une énergie du centre de masse de la paire qui est nulle.

On a donc  $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$  pour les deux électrons de la paire.

- La partie la plus difficile est celle qui consiste à démontrer que la paire peut avoir une énergie inférieure à  $2\varepsilon_F$  (voir par exemple H. Alloul "Physique des électrons dans les solides" (Ed. Polytechnique) ). On démontre ainsi que la mer de Fermi est déstabilisée car l'ajout de deux électrons amène à des états plus stables en énergie. La théorie BCS consiste à traiter le problème de l'instabilité par rapport au métal normal dans son ensemble et non pas pour deux électrons particuliers.

On montre ainsi que

$$\Delta = 2\hbar \omega_D \exp \left[ - \frac{1}{V_0 g_n(\varepsilon_F)} \right]$$

La présence d'une exponentielle indique bien que l'on ne peut pas traiter le problème en perturbation.  $V_0$  représente la transformée de Fourier en  $\vec{k}$  de  $V(\vec{r})$  que l'on suppose indépendante de  $\vec{k}$  et  $\omega_D$  est la pulsation de Debye des phonons.  $g_n(\varepsilon_F)$  est la densité d'états au niveau de Fermi du métal normal.

### 7.3.4 Fonction d'onde macroscopique

En présence de mouvement d'ensemble des paires ( $\vec{K} \neq 0$ ), la fonction d'onde des paires s'écrit :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \phi(\vec{r}) \quad (7.7)$$

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}'} \phi_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \quad (7.8)$$

$$(7.9)$$

Traiter rigoureusement la fonction d'onde BCS est d'un niveau M2, on peut cependant en donner une approche simplifiée :

On sait que le courant de particules (en l'absence de champ magnétique) se définit en mécanique quantique par :

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2m} \text{Re} \left[ \Psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Psi \right) \right]$$

Si on raisonne sur le centre de masse d'une paire de Cooper donnée, on voit que le courant de paires s'écrit tout simplement  $\hbar \vec{K}$ , ce qui n'est pas une surprise car on a une fonction d'onde de particule libre.

En inversant le raisonnement précédent, on voit que le courant dans un supraconducteur sans champ magnétique appliqué est associé au même vecteur  $\vec{K}$  pour toutes les paires. On définit une fonction d'onde BCS pour l'ensemble des paires, donc normalisée non pas à la valeur 1 mais à la valeur du nombre d'électrons dans la phase supraconductrice. On introduit donc le nombre d'électrons supraconducteurs par unité de volume,  $n_s$  ; la fonction d'onde globale sommée sur toutes les paires dont le centre de masse est situé en  $\vec{R}$  s'écrit :

$$\Psi_{BCS}(\vec{R}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \phi_0$$

où  $\phi_0$  est la sommation des fonctions  $\phi(\vec{r})$  pour toutes les paires, en l'absence de courant. Finalement, en introduisant  $n_s$ ,

$$\Psi_{BCS}(\vec{R}) = \sqrt{n_s} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}}$$

La fonction d'onde BCS s'écrit donc sous la forme d'un produit d'un terme de phase  $e^{i\theta}$  par un terme de densité de paires.

Il existe une relation de phase entre les paires de Cooper à des positions différentes. Cette relation de phase n'existe pas dans un métal où le libre parcours moyen est de l'ordre de 1 à 10 nm. On peut ainsi faire dans un supraconducteur une optique cohérente.

*On peut retrouver une bonne cohérence de phase dans un métal ordinaire, à condition d'être à suffisamment basse température,  $T < 1$  K, et de prendre des circuits de petite taille, typiquement micrométrique. On parle alors de physique mésoscopique.*

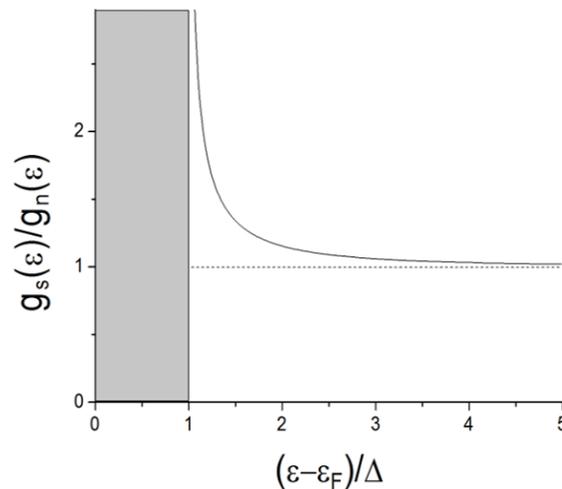
### 7.3.5 Densité d'états en énergie des excitations

A  $T = 0$ , les électrons dans la phase supraconductrice, sont dans un état intriqué de paires d'électrons. La théorie BCS montre que les excitations de cette phase sont proches d'états électroniques simples décrits par la statistique de Fermi-Dirac avec une densité d'états en énergie pour  $\varepsilon > \varepsilon_F$  donnée par

$$g_s(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\sqrt{(\varepsilon - \varepsilon_F)^2 - \Delta^2}} g_n(\varepsilon_F)$$

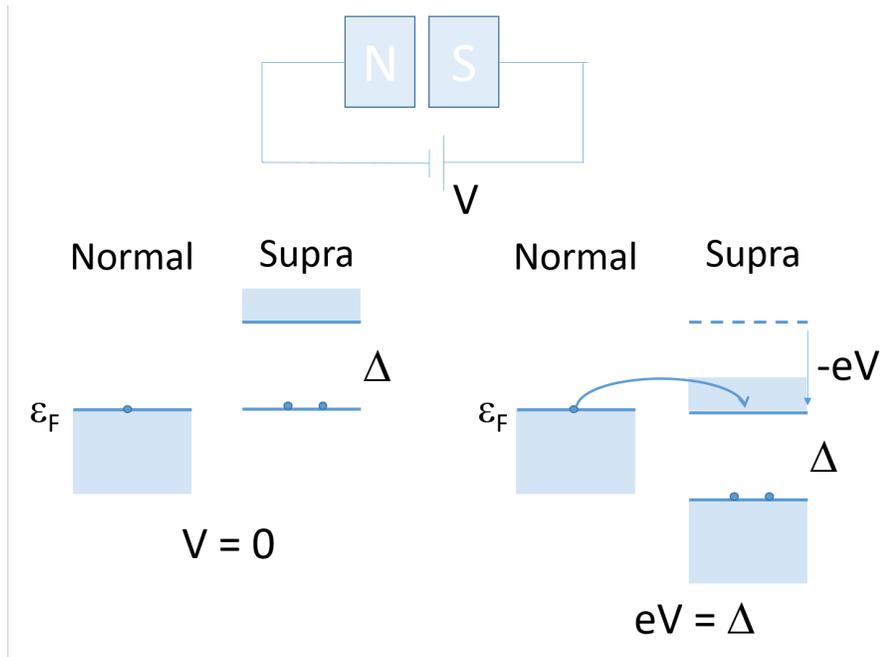
Dans cette expression, valable pour des énergies de l'ordre de  $\varepsilon_F$  (on rappelle que  $\Delta \ll \varepsilon_F$ ), on approxime la densité d'états électroniques dans la phase normale à  $g_n(\varepsilon_F)$ .

Cette densité d'états a l'allure suivante :

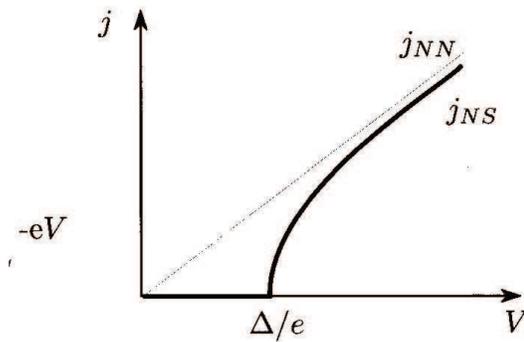


La théorie BCS prévoit donc qu'il n'y a pas d'états excités d'énergie  $< \varepsilon_F + \Delta$  et que l'énergie minimale à fournir pour créer une excitation est  $2\Delta$  puisqu'il faut exciter les 2 électrons d'une paire.

Par effet tunnel (STM), nous avons vu que l'on peut sonder la densité d'états en énergie. On peut faire le schéma suivant :



La caractéristique tunnel N-S tunnel correspondante a l'allure suivante :



Et la dérivée du courant par rapport à la tension est reliée à la densité d'états :

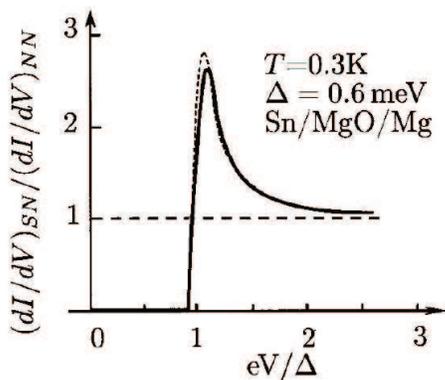


Figure 10.  
Conductance tunnel en fonction de  $V$  obtenue pour une jonction Mg/MgO/Sn à  $T = 0.3K$ . La mesure expérimentale en trait plein est en très bon accord avec la forme calculée à partir de la densité d'états de BCS (en pointillés) (D'après I. Giaver, H.R. Hart et K. Megerle, *Phys. Rev.* **126**, 941 (1962). Accord © American Physical Society (APS)).

# Annexe A

## Dynamique des électrons

### A.1 Introduction physique aux phénomènes de transport

Par définition, lorsqu'il y a transport d'énergie, par exemple sous forme de chaleur, de charge - c'est le courant électrique -, le métal n'est plus en équilibre. La distribution de Fermi-Dirac qui suppose un système en équilibre est mise en défaut.

*Ne pas confondre régime permanent où le transport est constant dans le temps et équilibre où il n'y a pas de transport. C'est une différence que vous connaissez bien : électrocinétique en régime permanent et électrostatique*

Nous introduisons deux traitements de ce problème avec des degrés plus ou moins prononcés de rigueur. Le premier traitement est celui originalement dû à Drude (1900) qui relève d'une approche type théorie cinétique des gaz. On introduit ainsi un temps moyen entre deux collisions, appelé temps de relaxation. Nous donnons ensuite un support physique à ces collisions. Nous abordons ensuite la transposition de ce modèle classique au cas plus rigoureux où la distribution des vitesses à l'équilibre n'est pas Maxwellienne mais régie par la distribution de Fermi-Dirac ; ainsi, nous abordons un traitement général pour le comportement hors d'équilibre d'un système, l'équation de Boltzmann.

#### A.1.1 Phénoménologie de Drude

##### (a) Hypothèses

Un peu moins de trois ans après la découverte de l'électron, Drude proposa, pour expliquer les propriétés du métal, d'utiliser l'idée d'un gaz d'électrons, libres de se déplacer au milieu des ions de coeur positifs. Malgré sa précocité par rapport aux notions de mécanique quantique et de physique statistique, c'est une approche très féconde et physiquement très riche. En restant fidèle à cet esprit :

- un électron va subir des collisions, originalement Drude supposait qu'il s'agissait de diffusion par les ions du réseau cristallin. Nous gardons cette idée de collision sans en préciser la nature, c'est là une modélisation microscopique qui est très difficile à décrire, même de nos jours .
- La moyenne du temps passé entre deux collisions est notée  $\tau$ , la probabilité par unité de temps qu'il y ait une collision est donc  $\tau^{-1}$ .

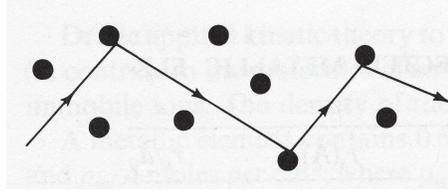


FIGURE A.1 – Schéma des collisions sur des particules ; en fait ces particules peuvent être des quasi-particules (phonons,...)

- Entre deux collisions, l'électron est soumis aux seules forces extérieures, par exemple celles dues à un champ électrique associé à une différence de potentiel aux bornes du métal quand on veut calculer la conductivité électrique ; il n'y a aucune interaction  $e^- - e^-$  ou  $e^- - \text{ion}$ . C'est l'approximation des électrons indépendants et de l'électron libre.
- Les collisions sont instantanées ; elles produisent un changement de vitesse des électrons. Ces collisions sont responsables de la mise à l'équilibre des électrons qui après un choc oublient complètement leur passé et repartent avec une vitesse dont le module est celui qui correspond à l'équilibre

### (b) Calcul de la conductivité électrique

Nous nous bornons dans ce cours à une application au calcul de la conductivité électrique ; d'autres exemples seront traités en TD :

Après le choc (i), pris comme origine des temps, la vitesse de l'électron (charge  $-e$ ,  $e > 0$ ) s'écrit :

$$\vec{v}_i(t) = \vec{v}_i(t=0) - \frac{e\vec{\mathcal{E}}t}{m}$$

$$\langle \vec{v}_i(t) \rangle = \langle \vec{v}_i(t=0) \rangle - \frac{e\vec{\mathcal{E}}\tau}{m}$$

Les vitesses après les chocs sont non nulles mais n'ont aucune direction préférentielle. La moyenne vectorielle est donc nulle  $\langle \vec{v}_i(t=0) \rangle = 0$ .

D'où :

$$\langle \vec{v}_i(t) \rangle = -\frac{e\vec{\mathcal{E}}\tau}{m}$$

La vitesse moyenne est une constante quel que soit le choc, on la note  $\langle \vec{v} \rangle$  ; on désigne par  $n$  le nombre d'électrons par unité de volume, le courant volumique s'écrit :

$$\vec{j} = -ne\langle \vec{v} \rangle = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{\mathcal{E}}$$

C'est la loi d'Ohm :

$$\vec{j} = \sigma \vec{\mathcal{E}}$$

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

**La conductivité est d'autant plus élevée que l'intervalle de temps entre collisions est plus**

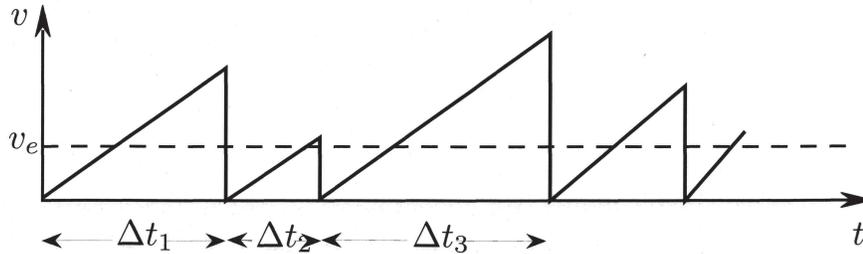


FIGURE A.2 – Accroissement de la composante de la vitesse antiparallèle au champ électrique entre 2 chocs. La vitesse initiale est en moyenne nulle.

grand.

(c)  $\tau$  : un temps de relaxation !

Une autre approche, qui conduit au même résultat, est instructive pour la suite de ce paragraphe.

Soit  $\vec{F}$  la force à laquelle l'électron est soumis, considérons l'intervalle de temps  $[t, t + dt]$ .

La probabilité pour un électron de subir une collision pendant le temps  $dt$  est  $dt/\tau$ .

Si  $\langle \vec{v}(t) \rangle$  est la vitesse moyenne d'un électron à l'instant  $t$ , on doit considérer deux familles d'électrons :

- la fraction des électrons qui ont subi une collision entre  $t$  et  $t + dt$ . Ils ont une contribution nulle (à l'ordre  $dt$ ) à la vitesse moyenne à l'instant  $t + dt$ .
- la fraction  $(1 - dt/\tau)$  des électrons qui n'ont pas subi de collision entre  $t$  et  $t + dt$ .

Leur vitesse à l'instant  $t + dt$  est  $\vec{v}(t + dt) = \vec{v}(t) + \vec{F}(t)dt/m$ .

Leur contribution à la vitesse moyenne est donc

$$\langle \vec{v}(t + dt) \rangle = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) \left(\langle \vec{v}(t) \rangle + \frac{\vec{F}(t)dt}{m}\right)$$

Finalement, à l'ordre 1 en  $dt$  :

$$\langle \vec{v}(t + dt) \rangle - \langle \vec{v}(t) \rangle = \frac{\vec{F}(t)dt}{m} - \frac{dt}{\tau} \langle \vec{v}(t) \rangle$$

soit

$$\boxed{m \frac{d\langle \vec{v}(t) \rangle}{dt} = -m \frac{\langle \vec{v}(t) \rangle}{\tau} + \vec{F}(t)}$$

Le premier terme du membre de droite n'est autre qu'une force de frottement et  $\tau$  apparaît comme la constante de temps de retour à l'équilibre ou, ce qui revient au même, pour établir un régime stationnaire. On donne ainsi à  $\tau$  le nom de temps de relaxation.

Ce terme de frottement correspond bien à la loi d'Ohm comme image de la dissipation d'énergie (sous forme de chaleur) par "frottement des électrons".

(d) **Ordre de grandeur de  $\tau$** 

Pour le cuivre métallique :

Le cuivre cristallise dans un réseau cubique à faces centrées de maille cubique  $a = 3,61 \text{ \AA}$  et la bande de conduction contient un électron par atome de cuivre ;

on en déduit  $n = 4a^{-3} = 8,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$  ;

La conductivité du cuivre est  $\sigma = 6,5 \cdot 10^7 \text{ \Omega}^{-1}\text{m}^{-1}$ , d'où  $\tau = 3 \cdot 10^{-14}$  à  $10^{-15} \text{ s}$ .

Un électron subit un nombre énorme de collisions par seconde, à température ambiante.

A 77 K,  $\tau$  est typiquement multiplié par 10.

On peut calculer la vitesse moyenne, elle est de l'ordre du mm/s, ce qui est très faible comparé à la vitesse de Fermi qui est de l'ordre de  $10^6 \text{ m/s}$ .

*Petit retour historique sur Drude : Les électrons sont des particules classiques et possèdent donc une énergie cinétique moyenne :*

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

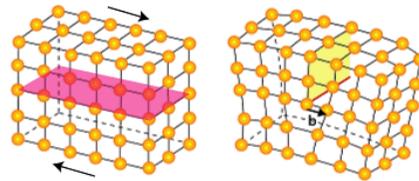
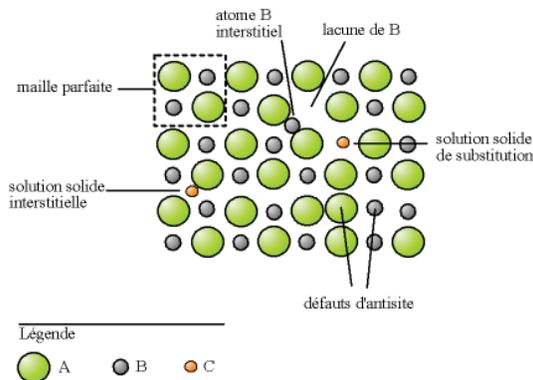
la vitesse quadratique moyenne à température ambiante est donc de  $\sim 10^5 \text{ m/s}$  et le libre parcours moyen de l'électron  $v\tau \sim 0.1 - 1 \text{ nm}$ , ce qui correspond bien à la distance inter-ions dans le métal et conférerait une bonne cohérence à l'image de Drude de particules subissant des collisions sur les ions du réseau. De nos jours, on sait préparer des métaux assez purs et à des très basses températures,  $T \lesssim 1 \text{ K}$ , on peut atteindre des valeurs de l'ordre du cm pour les libres parcours moyen, soit  $10^8$  distances interatomiques. Ceci prouve bien que les électrons ne rebondissent pas sur les ions comme le pensait Drude

### A.1.2 Origine des collisions

Les "collisions" ou encore les processus de diffusion traduisent les écarts au modèle d'électrons presque libres. Le fondement de ce modèle est associé à la périodicité du potentiel, donc du réseau cristallin. Tout écart à cette périodicité est donc à l'origine de ces collisions donc du terme de frottement.

On peut donc distinguer plusieurs sources à ce terme :

- les impuretés de substitution, les lacunes
- les défauts du réseau cristallin : notons que ces défauts sont souvent à l'origine des différences de propriétés mécaniques pour un métal donné : le cuivre du plombier recuit ou non



*dislocation dans un cristal : un plan supplémentaire apparaît*

*défauts ponctuels dans un cristal*

- les vibrations du réseau cristallin : elles sont quantifiées en phonons, voir cours de physique statistique ; les phonons apparaissent comme des quasi-particules représentant, comme c'est souvent le cas, les excitations d'un système, ici le réseau d'ions. On parle alors de façon imagée mais très féconde de diffusion ("choc") électron-phonon.

Alors que les deux premières sources de diffusion sont indépendantes de la température, la densité de phonons dans un solide dépend fortement de la température. Elle décroît fortement lorsque la température décroît pour s'annuler au zéro absolu. Le temps de collision associé aux vibrations de réseau croît donc quand  $T$  diminue et la conductivité augmente. **La résistance d'un métal croît quand la température augmente.**

### Loi de Matthiessen

Pour des processus de diffusion d'origines indépendantes, les probabilités de "collision" s'additionnent. Ces probabilités varient comme l'inverse du temps entre deux collisions, le taux de collision global s'écrit :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{def}} + \frac{1}{\tau_{ph}(T)} + \dots$$

Selon la température, en général, un des processus de diffusion, celui qui a le plus petit  $\tau$  domine.

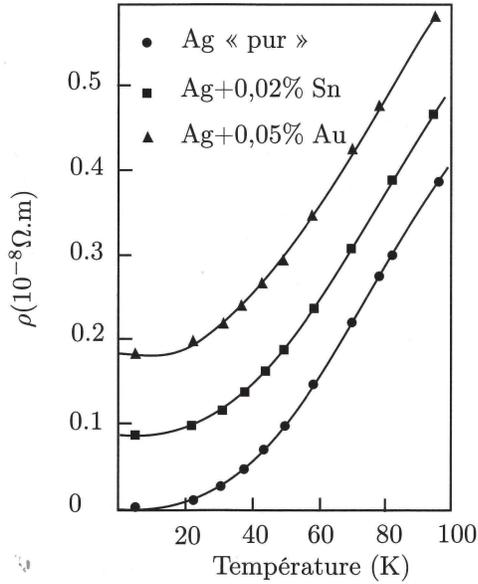
A basse température, les impuretés/défauts dominent, alors qu'à haute température ce sont les vibrations de réseau qui dominent.

Ceci est illustré dans les deux figures ci-dessous.

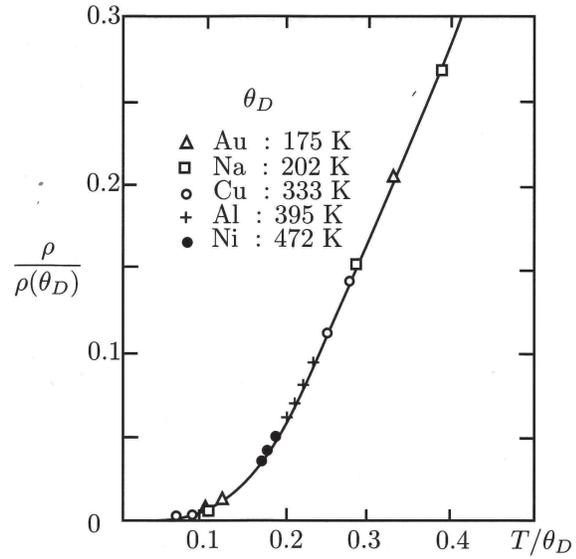
- La résistance d'un métal tend vers une constante à basse température dominée par la concentration en impuretés/défauts ; plus le métal est impur, plus la résistivité est grande.
- La densité de phonons à haute température est fonction d'une température caractéristique de chaque métal, la température de Debye ( $\sim$  qqs 100 K), la résistivité a un comportement quasi-universel en fonction de  $T/\theta_D$

**Note historique :** *C'est en essayant de traquer les propriétés des métaux au voisinage de  $T = 0$  que fut développé le premier liquéfacteur d'hélium par K. Onnes, à Leiden ( $T = 4,2$  K à pression ambiante ;  $1,2$  K à une pression correspondant à un vide primaire). Il eut l'idée de prendre le métal le plus pur possible, un métal que l'on peut distiller facilement pour le purifier, le mercure. Il trouva que le mercure avait un comportement étonnant qu'il dénomma "super" conducteur. La supraconductivité était née (1911).*

Cette description a des limitations, notamment lorsque le taux de diffusion dépend du vecteur d'onde.



Résistivité de l'argent en fonction de  $T$  pour différents taux d'impuretés



L'universalité de la variation de  $\rho$  normalisée par  $\rho(\theta_D)$  en fonction de  $T/\theta_D$  indique que pour  $T \gtrsim 0.1 \theta_D$ , la résistance d'un métal est dominée par les phonons.

## A.2 Transport électronique dans un gaz de fermions : équation de Boltzmann

Les électrons sont entraînés par les forces extérieures. En l'absence de collisions  $\sim$  frottements, leur quantité de mouvement croîtrait indéfiniment. C'est l'existence de collisions entre particules, sur les défauts ou sur les parois qui limite la vitesse ou la quantité de mouvement de ces particules.

### A.2.1 Entraînement (approche classique)

Les électrons sont soumis à une force d'entraînement et éventuellement à un gradient de densité. Sous l'effet de cette force, l'électron repéré à l'instant  $t$  par un point de l'espace des phases classique  $(\vec{r}, \vec{p})$  sera à l'instant  $t + dt$  repéré par  $(\vec{r}', \vec{p}')$  :

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{v} dt$$

$$\vec{p}' = \vec{p} + \vec{F} dt$$

Si  $f$  représente la densité de probabilité dans l'espace des phases,

$$f(\vec{r}', \vec{p}', t') d\vec{r}' d\vec{p}' = f(\vec{r}, \vec{p}, t) d\vec{r} d\vec{p}$$

D'après le théorème Liouville :

$$d\vec{r}' d\vec{p}' = d\vec{r} d\vec{p}$$

ce qui conduit à :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = 0}$$

### A.2.2 Collisions

L'équation obtenue précédemment repose sur la conservation du nombre de particules. Les collisions subies peuvent changer leur nombre dans le volume élémentaire considéré. On écrit alors :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}}$$

C'est l'équation de Boltzmann.

L'approximation d'un temps de relaxation pour décrire les effets des collisions consiste à supposer que le retour à l'équilibre de la fonction de distribution s'exprime par une exponentielle de temps caractéristique  $\tau$ , dans la lignée du modèle de Drude ;

Ainsi

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = -\frac{f - f^0}{\tau}$$

L'équation de Boltzmann se réécrit sous la forme :

$$f = f^0 - \tau \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f + \mathcal{O}(F^2) \right)$$

### A.2.3 Linéarisation

On se place dans le cas où la force extérieure ne perturbe que faiblement le gaz d'électrons. On linéarise l'équation précédente, au premier ordre en  $F$  pour  $f - f^0$ , on peut remplacer  $f$  par  $f^0$  dans le terme d'entraînement :

$$f = f^0 - \tau \left( \frac{\partial f^0}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f^0 + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f^0 \right)$$

En régime stationnaire,

$$\frac{\partial f^0}{\partial t} = 0,$$

donc

$$\boxed{f = f^0 - \tau (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f^0 + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f^0)} \quad (1)$$

Cette approche est absolument générale et pas seulement limitée au cas d'une distribution de Fermi-Dirac

### A.2.4 Calcul des coefficients de transport pour un gaz d'électrons

En l'absence de champ magnétique,  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ . La vitesse de groupe des électrons est donnée par la relation :

$$\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon$$

Cette relation se généralise aux cas plus généraux que le modèle d'électrons libres. Un équilibre local s'instaure dans le solide. On peut alors définir une température locale  $T(\vec{r})$  et un potentiel chimique local (puisque la densité varie localement) :

$$f^0(\vec{k}, \vec{r}) = f_{\text{F.D.}}(\varepsilon_{\vec{k}}, \mu(\vec{r}), T(\vec{r}))$$

Cette expression n'a de sens que si les variations de  $T(\vec{r})$  ou  $\mu(\vec{r})$  sont très faibles à l'échelle de la longueur d'onde électronique, c'est à dire la longueur d'onde de Fermi, typiquement la fraction de nm.

En dérivant soigneusement la fonction de Fermi-Dirac, on obtient :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{\vec{r}} f^0 &= \left( -\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \right) \left( \vec{\nabla}_{\vec{r}}(\mu) + \frac{\varepsilon - \mu}{T} \vec{\nabla}_{\vec{r}}(T) \right) \\ \vec{\nabla}_{\vec{p}} f^0 &= \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \vec{v}_{\vec{k}} \end{aligned}$$

On peut ensuite reporter dans l'équation de Boltzmann ces deux quantités.

L'expression générale est très rarement utilisée car elle fait intervenir à la fois un gradient de potentiel chimique, un gradient de température et une force extérieure. Ces cas sont étudiés séparément, on obtient ainsi le pouvoir thermoélectrique, la conductivité thermique, la conductivité électrique, autant de propriétés des métaux qui ouvrent la voie aux applications.

**Calcul de la conductivité électrique** On suppose que le métal est à l'équilibre thermique et que son potentiel chimique est fixé (nombre d'électrons constant).

L'équation de Boltzmann se simplifie considérablement, toutes les dérivées par rapport aux variables d'espace étant nulles. On note  $-e$  la charge de l'électron et  $g(\varepsilon)$  la densité d'états totale en énergie.

$$f = f^0 + e\tau \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{v} \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \quad (2)$$

Le terme correctif modifie la surface de Fermi, en se reportant à l'équation (1), on peut aussi écrire

$$f = f^0 + e\tau \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f^0$$

avec

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{\vec{p}} &= \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \\ f &= f^0 + \frac{e}{\hbar} \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f^0 \end{aligned}$$

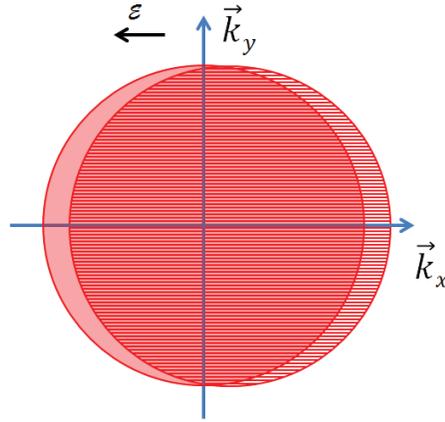


FIGURE A.3 – L'application d'un champ électrique  $\vec{\mathcal{E}}$  décale la sphère de Fermi de  $\delta\vec{k} = -\frac{e\tau\vec{\mathcal{E}}}{\hbar}$

d'où

$$f(\vec{k}) = f^0\left(\vec{k} + \frac{e}{\hbar}\tau\vec{\mathcal{E}}\right)$$

Ceci revient à translater la surface de Fermi le long du champ appliqué ; la distribution des vitesses n'est plus isotrope et la moyenne vectorielle des vitesses n'est plus nulle, un courant apparaît.

Pour calculer le courant total dans le solide  $\vec{J}$ , il faut sommer sur toutes les vitesses :

$$\vec{j} = -\frac{e}{V} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}}$$

ou bien dans une approximation continue :

$$\vec{j} = -\frac{e}{V} \int_{\vec{k}} g(\vec{k}) f_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} d\vec{k}$$

Le terme en  $f^0$  de l'équation (1) ne donne pas de contribution au courant car  $f^0(\vec{k}) = f^0(-\vec{k})$  ; ceci est bien normal car sans champ électrique, le courant est nul. Finalement,

$$\vec{j} = -\frac{e}{V} \int_{\vec{k}} g(\vec{k}) e\tau (\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{v}) \vec{v} \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} d\vec{k}$$

et en passant à une sommation sur les énergies,

$$\vec{j} = -\frac{e}{V} \int e\tau (\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{v}) \vec{v} g(\varepsilon) \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$

La densité de courant s'écrit donc :

$$\vec{j} = -\frac{e}{V} \int e\tau (\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{v}) \vec{v} g(\varepsilon) \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$

**Qu'avons-nous gagné par rapport au modèle de Drude ?** Nous savons que  $\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}$  est piquée

au voisinage du niveau de Fermi. Seuls les électrons au voisinage du niveau de Fermi vont pouvoir contribuer au courant, ceci n'apparaissait pas du tout dans la formulation de Drude.

A  $T = 0$ ,  $\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}$  est une fonction de Dirac et le courant volumique se réécrit :

$$j = \frac{e^2 \tau_F}{3V} v_F^2 g(\varepsilon_F) \mathcal{E} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \tau_F}{mV} \varepsilon_F g(\varepsilon_F) \mathcal{E}$$

Sachant que  $g(\varepsilon_F) = 3N/2\varepsilon_F$ , la conductivité s'écrit donc :

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau_F}{m}$$

Elle fait réapparaître la totalité des électrons mais la valeur de  $\tau$  ne fait intervenir que **les électrons au niveau de Fermi**.

Nous avons ici mis en place un formalisme qui peut être repris dans le cadre de modèles plus poussés de structure électronique (théorie des bandes) ; il suffit de connaître la densité d'états dans l'espace des  $\vec{k}$  au voisinage du niveau de Fermi.

De plus cette équation de Boltzmann est absolument générale ; nous l'avons appliquée au cas du transport de charges dans les métaux mais on peut l'utiliser pour tout phénomène de transport.

Enfin, signalons que nous avons supposé  $\tau$  indépendant de  $\varepsilon$ , ceci est une approximation et nous avons encore une fois un effet de moyenne. Toute la difficulté réside dans le calcul de  $\tau$ , qui nécessite un traitement plus poussé des probabilités de diffusion ou encore, dans une autre terminologie, des sections efficaces de diffusion.