



# PHYSIQUE DE LA MATIÈRE

*Du solide aux nanomatériaux*

Polycopié du cours donné par

**Pietro CORTONA**

à CentraleSupélec





# Table des matières

<b>1</b>	<b>Structure des cristaux</b>	<b>7</b>
1.1	Introduction . . . . .	7
1.2	Réseau de Bravais . . . . .	7
1.2.1	Définition . . . . .	7
1.2.2	Maille primitive . . . . .	8
1.2.3	Motifs . . . . .	9
1.2.4	Coordonnées réduites . . . . .	9
1.2.5	Procédure d'identification d'un réseau de Bravais . . . . .	9
1.2.6	Maille de Wigner-Seitz . . . . .	10
1.2.7	Maille primitive et maille conventionnelle . . . . .	10
1.3	Réseau Réciproque . . . . .	11
1.3.1	Définition . . . . .	11
1.3.2	Propriétés du réseau réciproque . . . . .	12
1.3.3	Zone de Brillouin . . . . .	12
1.3.4	Plans réticulaires, réseau réciproque et indices de Miller . . . . .	13
1.4	Notions de symétrie et de classification des structures cristallines . . . . .	14
	<b>Compléments du chapitre 1</b>	<b>18</b>
1A	Complément A : Quelques exemples de structures cristallines . . . . .	18
<b>2</b>	<b>Diffusion - Diffraction</b>	<b>21</b>
2.1	Diffusion simple par un ensemble de diffuseurs . . . . .	22
2.1.1	Introduction . . . . .	22
2.1.2	Champ diffusé par un diffuseur ponctuel. . . . .	22
2.1.3	Champ diffusé par un ensemble de diffuseurs ponctuels . . . . .	22
2.1.4	Diffusion par un atome. Facteur de forme atomique . . . . .	24
2.2	Détermination d'une structure par diffraction de rayons X . . . . .	25
2.2.1	Diffraction par un cristal : formulation de von Laue . . . . .	25
2.2.2	Diffraction par un cristal : formulation de Bragg . . . . .	26
2.2.3	Facteur de structure en termes de facteurs de forme atomiques . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Cristal fini : conditions aux limites de Born - von Karman (BvK)</b>	<b>29</b>
3.1	Introduction . . . . .	29
3.2	Fonctions d'onde électroniques . . . . .	29
3.2.1	Fonctions d'onde électroniques à une dimension . . . . .	30
3.2.2	Fonctions d'onde électroniques à deux ou trois dimensions . . . . .	30
3.2.3	Fonctions de Bloch . . . . .	31
3.2.4	Deux propriétés des fonctions de Bloch . . . . .	32
3.3	Vibrations du réseau cristallin . . . . .	33
3.3.1	Cristal monoatomique . . . . .	33
3.3.2	Cristal pluri-atomique . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Vibrations du réseau cristallin : les phonons</b>	<b>35</b>
4.1	Introduction . . . . .	35
4.2	L'approximation harmonique . . . . .	35
4.3	Approximation harmonique : propriétés de symétrie . . . . .	36

4.3.1	Système arbitraire . . . . .	36
4.3.2	Cristal monoatomique . . . . .	36
4.4	Vibrations d'un cristal monoatomique 1D . . . . .	37
4.4.1	Équations du mouvement . . . . .	37
4.4.2	Modes propres de vibration, relation de dispersion, vitesse du son . . . . .	39
4.5	Vibrations d'un cristal monoatomique 3D . . . . .	40
4.5.1	Équations du mouvement . . . . .	40
4.5.2	Limite du continuum élastique . . . . .	43
4.5.3	Polarisation des modes propres . . . . .	43
4.6	Généralisation : cristaux avec plusieurs atomes par maille primitive . . . . .	43
4.7	Quantification des niveaux énergétiques des modes normaux : les phonons . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Chaleur spécifique : contribution des vibrations atomiques</b> . . . . .	<b>47</b>
5.1	Introduction . . . . .	47
5.2	Énergie interne et chaleur spécifique : expressions générales . . . . .	47
5.3	Chaleur spécifique à des températures élevées . . . . .	49
5.4	Chaleur spécifique à basse température . . . . .	49
<b>6</b>	<b>Électrons dans les métaux. Modèle du gaz d'électrons libres</b> . . . . .	<b>51</b>
6.1	Le modèle de Drude. Propriétés électriques des métaux . . . . .	52
6.1.1	Introduction. Description du modèle . . . . .	52
6.1.2	Conductivité électrique . . . . .	52
6.2	Le modèle de Sommerfeld. Propriétés thermiques des solides . . . . .	53
6.2.1	Introduction . . . . .	53
6.2.2	Niveaux d'énergie d'un électron libre . . . . .	53
6.2.3	Densité d'états. Condition aux limites périodique de Born-von Karman . . . . .	54
6.2.4	Énergie de Fermi . . . . .	55
6.2.5	Energie et capacité calorifique des électrons . . . . .	55
6.2.6	Critique du modèle . . . . .	57
<b>7</b>	<b>Niveaux électroniques dans un potentiel périodique</b> . . . . .	<b>59</b>
7.1	Introduction . . . . .	59
7.2	Propriétés générales . . . . .	60
7.2.1	L'approximation des électrons indépendants . . . . .	60
7.2.2	Les conditions aux limites . . . . .	60
7.2.3	Théorème de Bloch . . . . .	61
7.2.4	Démonstration du théorème de Bloch . . . . .	61
7.2.5	L'équation (7.11) vue de près . . . . .	62
7.2.6	Remplissage des bandes - Distinction métal isolant . . . . .	63
7.3	Modèle des électrons presque libres . . . . .	64
7.3.1	Introduction . . . . .	64
7.3.2	Rappel sur la théorie des perturbations stationnaires des états non-dégénérés . . . . .	64
7.3.3	Application aux électrons presque libres . . . . .	65
7.3.4	Calcul des niveaux d'énergie en présence de dégénérescence . . . . .	66
7.3.5	Origine physique de la bande interdite . . . . .	67
<b>8</b>	<b>Conductivité électrique dans les métaux et les semiconducteurs</b> . . . . .	<b>69</b>
8.1	Introduction . . . . .	69
8.2	Conduction électrique : modèle de Sommerfeld . . . . .	69
8.2.1	Rappel : dynamique d'une particule libre . . . . .	69
8.2.2	Conductivité dans le modèle de Sommerfeld . . . . .	70
8.3	Dynamique des électrons en présence d'un potentiel périodique . . . . .	70
8.3.1	Quasi-impulsion . . . . .	70
8.3.2	Vitesse . . . . .	71
8.3.3	Masse effective . . . . .	71
8.3.4	Notion de trou . . . . .	72
8.4	Semiconducteurs . . . . .	73
8.4.1	Loi d'action de masse . . . . .	73

8.4.2	Semiconducteur intrinsèque . . . . .	75
8.4.3	Semiconducteur extrinsèque . . . . .	75
<b>9</b>	<b>Défauts dans les cristaux</b>	<b>79</b>
9.1	Introduction . . . . .	79
9.2	Défauts ponctuels . . . . .	79
9.2.1	Concentration . . . . .	79
9.2.2	Lacune dans un métal . . . . .	80
9.2.3	Lacune dans un cristal ionique . . . . .	80
9.2.4	Diffusion des lacunes . . . . .	81
9.2.5	Interstitiels . . . . .	82
9.3	Défauts linéaires : dislocations . . . . .	82
9.3.1	Le glissement . . . . .	82
9.3.2	La cission réduite est très faible . . . . .	82
9.3.3	Dislocation coin et dislocation vis . . . . .	83
9.3.4	Vecteur de Burgers . . . . .	84
9.4	Défauts 2D . . . . .	85
9.4.1	Joint de grain et sous-joints . . . . .	85
9.4.2	Surface libre . . . . .	86
<b>10</b>	<b>Supraconductivité</b>	<b>89</b>
10.1	Découverte de la supraconductivité . . . . .	89
10.2	Résistivité nulle ou tout simplement résistivité très petite ? . . . . .	91
10.3	Densité de courant critique ou champ magnétique critique ? . . . . .	92
10.4	Conducteur parfait dans un champs électromagnétique lentement variable . . . . .	92
10.5	Supraconducteur dans un champs électromagnétique lentement variable - Effet Meissner - Equations de London . . . . .	94
10.6	Diamagnétisme parfait . . . . .	96
10.7	Thermodynamique d'un supraconducteur . . . . .	97



# Chapitre 1

## Structure des cristaux

### 1.1 Introduction

La compréhension au niveau microscopique des propriétés de la matière condensée a véritablement débuté dans les années 20, une fois établis les principes de la mécanique quantique. Les premiers succès ont été obtenus dans l'étude des solides cristallins. A partir des années 70, les propriétés des cristaux parfaits étant assez bien comprises d'une part, les outils théoriques et de calcul appropriés à l'étude des systèmes désordonnés devenant progressivement disponibles d'autre part, une attention de plus en plus grande a été portée à l'étude des solides partiellement ou totalement désordonnés, voire à la physique des liquides. Néanmoins, le *cristal parfait*, c'est-à-dire le solide constitué d'atomes disposés d'une façon périodique dans l'espace, continue à être le modèle incontournable permettant l'explication de nombreux phénomènes ainsi que l'élaboration de théories aptes à décrire systèmes plus réalistes. L'existence d'une périodicité introduit une simplification considérable du problème à traiter. On aura occasion de le constater lorsqu'on étudiera les propriétés de vibration des cristaux ainsi que leurs propriétés électroniques. L'objectif de ce chapitre est d'introduire les principales notions nécessaires à la description et à l'exploitation des propriétés de symétrie translationnelle d'un cristal parfait.

### 1.2 Réseau de Bravais

La caractérisation complète des propriétés de symétrie translationnelle d'un cristal parfait se fait en spécifiant son réseau de Bravais.

#### 1.2.1 Définition

Par définition, un réseau de Bravais est un ensemble de points, appelés *nœuds*, dont les positions sont données par :

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

où les  $n_i$  sont des nombres entiers relatifs et les  $\mathbf{a}_i$  sont trois vecteurs indépendants (donc ils n'appartiennent pas au même plan). Ces vecteurs sont appelés *vecteurs primitifs*. On remarquera que, mis à part la demande d'indépendance linéaire, ils ne sont pas soumis à d'autres restrictions particulières. Notamment, ils ne sont pas nécessairement orthogonaux et leurs modules peuvent prendre des valeurs arbitraires<sup>1</sup>.

L'ensemble des nœuds du réseau est invariant dans une translation de vecteur  $n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ . A l'évidence, un tel réseau ne peut correspondre qu'à un cristal infini. En pratique, les cristaux ont évidemment une taille finie. En fonction des propriétés à étudier, il peut alors être nécessaire de prendre en compte des corrections liées à la taille finie ou à la présence d'interfaces. Néanmoins, dans des nombreuses situations, ces effets sont négligeables. On travaillera donc systématiquement –sauf mention contraire explicite– avec

---

1. On a défini ici le réseau de Bravais à partir d'un réseau de points. On désigne parfois l'ensemble des vecteurs de la forme donnée par l'Eq. 1.1 ou l'ensemble des translations qui y sont associées sous le nom de réseau de Bravais. Le contexte permet d'éviter toute confusion.

des cristaux infinis. Un deuxième type d'écart au modèle du cristal parfait est la présence d'atomes de nature chimique différente (appelés impuretés) ou bien d'arrangement spatial différent (atomes interstitiels, dislocations par exemple), on parle alors de défauts.

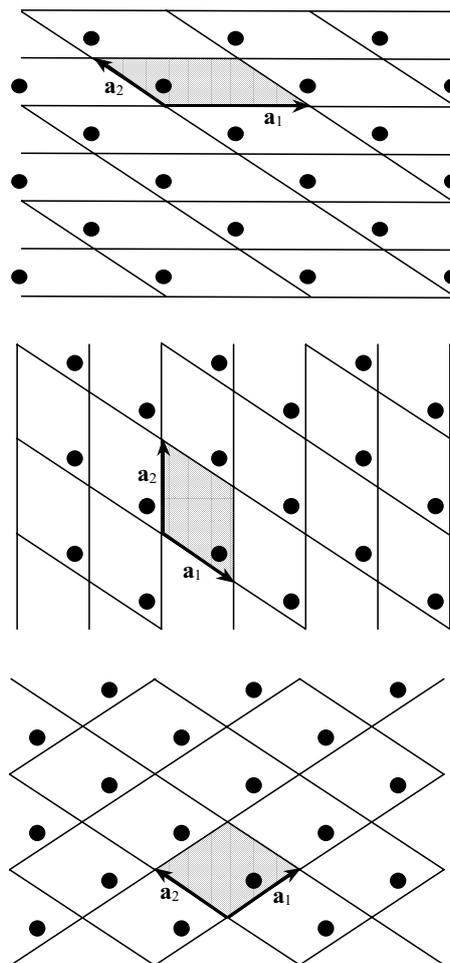
Une propriété importante du réseau de Bravais est qu'il peut être construit à partir de différents vecteurs primitifs. Cela est illustré sur la figure 1.1 dans le cas d'un réseau 2D. Cela conduit à souhaiter avoir une définition du réseau de Bravais qui ne dépende pas d'un choix particulier de vecteurs de base. On peut montrer qu'une définition équivalente est :

**Un réseau de Bravais est un ensemble de nœuds qui se superpose sur lui-même (invariant) lorsque l'on effectue une translation amenant l'un des points du réseau sur n'importe quel autre point du réseau.**

A l'aide de cette définition, il est facile de "voir" immédiatement si un réseau de points est un réseau de Bravais. Ainsi, on peut voir que l'ensemble des sommets d'un réseau 2D hexagonal (nid d'abeille) ne constitue pas un réseau de Bravais.

### 1.2.2 Maille primitive

On appelle maille primitive un volume de l'espace qui remplit tout l'espace (sans recouvrements) lorsqu'il est reproduit par translation suivant tous les vecteurs du réseau de Bravais. Il s'en suit qu'une maille primitive contient exactement un nœud du réseau de Bravais. Il est important de noter que le choix d'une maille primitive n'est pas unique comme l'illustre la figure ci-dessous :

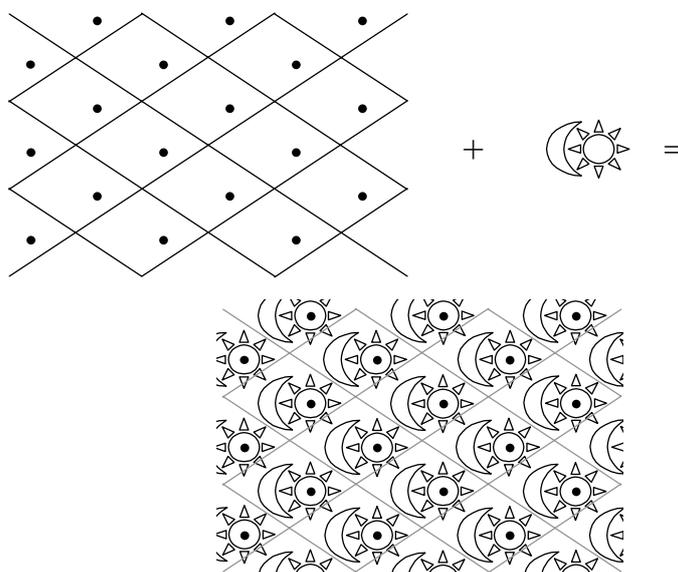


**Figure 1.1** – Différents choix possibles d'une maille primitive et de vecteurs primitifs pour un réseau de Bravais à deux dimensions

Un exemple de maille primitive est le volume contenant les points de coordonnées  $x\mathbf{a}_1 + y\mathbf{a}_2 + z\mathbf{a}_3$  avec  $0 \leq x, y, z < 1$ . Il est aisé de calculer le volume d'une maille primitive sur ce cas particulier. Il est donné par  $v = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)$ . Ce volume  $v$  est le même quelle que soit la forme de la maille primitive puisque l'on peut écrire que si  $n$  est le nombre de points du réseau de Bravais par unité de volume, on a forcément  $nv = 1$ . On parle de maille multiple pour désigner les mailles qui comportent plusieurs nœuds.

### 1.2.3 Motifs

Le réseau de Bravais ne décrit pas complètement un cristal : il ne caractérise que sa périodicité. Il reste à spécifier ce que contient chaque maille primitive. Le contenu d'une maille primitive est appelé le *motif* (ou la *base*) de la maille et doit être identique pour toutes les mailles primitives du cristal. La répétition périodique du motif selon toutes les translations associées aux vecteurs du réseau de Bravais donne la *structure cristalline*.



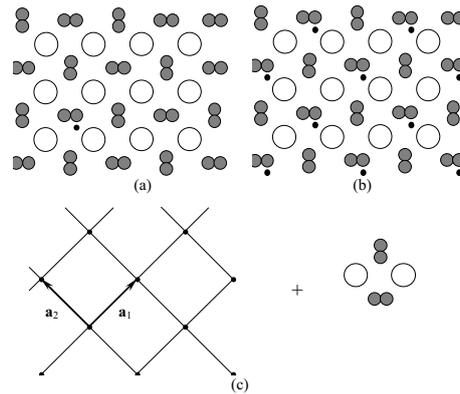
**Figure 1.2** – Structure cristalline = réseau de Bravais + motif. Le motif (croissant de lune + soleil) est reproduit par translation. Sa position à l'intérieur d'une maille primitive est toujours la même et peut être choisie arbitrairement. Sur la figure, le nœud de la maille est situé au centre du soleil.

### 1.2.4 Coordonnées réduites

Dans les cas concrets, à l'intérieur d'une maille primitive on trouve un ou plusieurs atomes et on spécifie le motif en donnant les positions de ces atomes. A ce but, on utilise le plus souvent des coordonnées définies en termes de la base constituée par un ensemble de vecteurs primitifs. On parle alors de *coordonnées réduites*.

### 1.2.5 Procédure d'identification d'un réseau de Bravais

Lorsque l'on part d'une structure périodique et que l'on cherche à déterminer le réseau de Bravais, on peut adopter la démarche systématique suivante. Premièrement, on choisit un point au hasard (Fig. 1.3 (a)). On cherche alors tous les points qui sont dans le même environnement que le point de départ (Fig. 1.3 (b)), cela fournit le réseau de Bravais. On peut alors définir des vecteurs primitifs (Fig. 1.3 (c)) et ainsi trouver une maille primitive. Il ne reste plus qu'à identifier le motif à l'intérieur de la maille primitive.

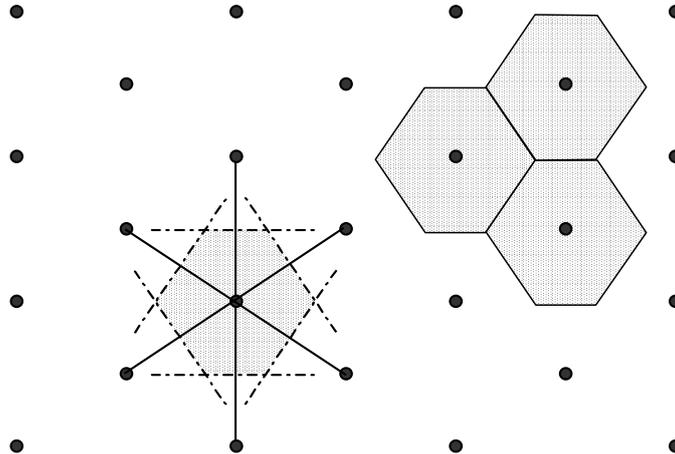


**Figure 1.3** – Détermination du réseau de Bravais, de la maille primitive et du motif. (a) : réseau cristallin 2D contenant deux types d'atomes. Pour déterminer le réseau de Bravais, on place arbitrairement un nœud puis tous les autres nœuds qui lui sont équivalents. (b) : réseau de nœuds obtenu. (c) permet de déterminer une maille primitive. Il s'agit ici d'un réseau carré. L'ensemble des atomes appartenant à une maille constitue le motif.

### 1.2.6 Maille de Wigner-Seitz

Pour définir la maille de Wigner-Seitz, on commence par considérer un nœud particulier du réseau de Bravais. La maille de Wigner-Seitz est alors, par définition, le volume constitué des points qui sont plus proche de ce nœud que de tous les autres nœuds du réseau de Bravais. Puisque pour tout point de l'espace, on peut définir un plus proche voisin parmi les points du réseau de Bravais, tout point appartient nécessairement à une maille de Wigner-Seitz<sup>2</sup>. La maille de Wigner-Seitz permet donc de remplir tout l'espace. Une propriété remarquable de cette maille est de posséder toutes les symétries du réseau de Bravais. Cela résulte du fait qu'elle est définie sans faire référence à aucun vecteur particulier.

On peut construire la maille de Wigner-Seitz en traçant les plans médiateurs entre le point initial et tous ses voisins. Le plus petit volume fermé convexe contenant ce point est la maille de Wigner-Seitz.



**Figure 1.4** – Construction de la cellule de Wigner-Seitz pour un réseau 2D. La cellule de Wigner-Seitz permet aussi de paver la plan et sa forme reflète les symétries du réseau de Bravais.

### 1.2.7 Maille primitive et maille conventionnelle

La maille primitive n'est pas toujours aisée à visualiser. Il est souvent pratique de travailler avec une maille multiple de géométrie plus simple. Cette maille multiple est appelée **maille conventionnelle**. Un exemple

<sup>2</sup>. A l'exception des points qui sont équidistants de plusieurs points du réseau de Bravais. Ces points forment la frontière d'une maille de Wigner Seitz

est montré dans la figure ci-dessous (Fig. 1.5) qui représente les mailles conventionnelle et primitive d'un réseau cubique centré.

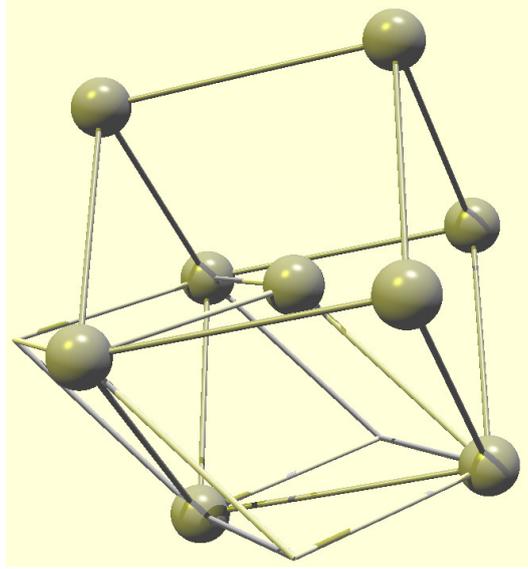


Figure 1.5 – Maille conventionnelle (cube) et maille primitive (rhomboèdre) d'un réseau cubique centré.

## 1.3 Réseau Réciproque

Le réseau réciproque joue un rôle fondamental dans de nombreuses situations en physique des cristaux. Par exemple, il apparaît d'une façon très naturelle lorsqu'on étudie la réponse d'un cristal à une onde incidente (électromagnétique ou particulaire, voir chapitre suivant). Son importance (et son existence même) est due à la périodicité des cristaux.

### 1.3.1 Définition

Toute fonction de la position, décrivant une propriété observable d'un cristal, doit avoir la périodicité du réseau de Bravais. C'est le cas, par exemple, de la densité d'électrons ou du potentiel électrostatique à l'intérieur du cristal. Si  $\varphi(\mathbf{r})$  est une telle fonction, on doit donc avoir :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (1.2)$$

pour tout vecteur  $\mathbf{R}$  appartenant au réseau de Bravais.

Par analogie au cas unidimensionnel, admettons qu'une telle fonction peut se développer en série de Fourier :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} C(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.3)$$

On a alors :

$$\sum_{\mathbf{K}} C(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{K}} C(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} \quad (1.4)$$

$$\sum_{\mathbf{K}} C(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} (e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} - 1) = 0 \quad (1.5)$$

Par conséquent, si  $C(\mathbf{K}) \neq 0$  :

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (1.6)$$

Essayons de déterminer les vecteurs d'onde  $\mathbf{K}$  qui satisfont l'équation ci-dessus. A cette fin, écrivons-les en termes de trois vecteurs indépendants obtenus à partir des vecteurs primitifs du réseau de Bravais :

$$\mathbf{K} = c_1 \mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3 + c_2 \mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1 + c_3 \mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2 \quad (1.7)$$

L'éq.(1.6) est satisfaite si :

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m \quad (1.8)$$

$m$  étant un entier quelconque. Puisque

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.9)$$

on obtient :

$$c_i = \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3} l_i \quad (1.10)$$

où  $l_i$  sont des entiers relatifs arbitraires. Si on définit :

$$\boxed{\mathbf{a}_1^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{a}_2^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{a}_3^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3}} \quad (1.11)$$

les solutions de l'Eq. (1.6), qu'on indiquera par  $\mathbf{G}$ , sont données par :

$$\boxed{\mathbf{G} = l_1 \mathbf{a}_1^* + l_2 \mathbf{a}_2^* + l_3 \mathbf{a}_3^*} \quad (1.12)$$

Puisque les coefficients  $l_i$  sont des entiers relatifs arbitraires, l'ensemble des vecteurs  $\mathbf{G}$  constitue un réseau de Bravais (dont les  $\mathbf{a}_i^*$  sont des vecteurs primitifs) qui est appelé le **réseau réciproque** (RR) du réseau de Bravais de départ.

En conclusion :

- Le développement de Fourier d'une fonction ayant la périodicité d'un réseau de Bravais ne peut contenir que des ondes dont le vecteur d'onde appartient au réseau réciproque du réseau de départ
- Eq. (1.11) permet de déterminer le RR d'un réseau de Bravais quelconque à partir de la connaissance d'un ensemble de vecteurs primitifs de ce dernier. Une définition équivalente du réseau réciproque, qui présente l'avantage d'être indépendante du choix des vecteurs primitifs, est fournie par l'Eq. (1.6), que nous réécrivons ici :

$$\boxed{e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1} \quad (1.13)$$

- Lorsqu'on calcule le RR d'un réseau de Bravais, on fait souvent référence à ce dernier comme le **réseau direct**. On remarquera que les vecteurs primitifs du réseau direct et les vecteurs correspondants du réseau réciproque satisfont les relations :

$$\boxed{\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3} \quad (1.14)$$

L'éq. (1.14) constitue une troisième caractérisation possible du réseau réciproque.

### 1.3.2 Propriétés du réseau réciproque

- On peut noter que le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau de Bravais de départ.
- On peut définir une maille primitive du réseau réciproque de la même façon qu'on l'a fait pour le réseau de Bravais. Son volume est égal à  $v^* = (2\pi)^3/v$ , où  $v$  est le volume de la maille primitive du réseau directe :  $v = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3$ .

### 1.3.3 Zone de Brillouin

Par définition, la première zone de Brillouin est la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque. On verra qu'elle joue un rôle particulier dans l'analyse des propriétés des solides. Comme on l'a vu, une maille de Wigner-Seitz possède toutes les symétries du réseau. La zone de Brillouin a donc toutes les symétries du réseau réciproque.

### 1.3.4 Plans réticulaires, réseau réciproque et indices de Miller

#### Plans réticulaires et réseau réciproque

On peut définir des plans dans le réseau de Bravais, appelés plans réticulaires, de la façon suivante. Considérons trois points du réseau de Bravais non alignés. On peut, à l'aide de ces trois points, définir deux vecteurs qui déterminent un plan. De par les propriétés du réseau de Bravais, sur ce plan se trouve un nombre infini de nœuds : il s'agit, en fait, d'un réseau de Bravais 2D. Etant donné un réseau 3D, il est possible de trouver un très grand nombre de plans réticulaires ayant des orientations différentes<sup>3</sup>. L'un des intérêts du réseau réciproque est de permettre de repérer aisément les différents plans du réseau de Bravais.

Considérons un vecteur  $\mathbf{G}$  arbitraire du réseau réciproque. Nous avons vu que l'équation :

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m \quad (1.15)$$

est satisfaite pour tous les vecteurs  $\mathbf{R}$  du réseau de Bravais avec des valeurs appropriées de l'entier relatif  $m$ . On peut écrire le vecteur  $\mathbf{G}$  sous la forme du produit d'un vecteur unitaire  $\hat{\mathbf{G}}$  et de la norme du vecteur  $G = |\mathbf{G}|$ . L'équation précédente se met alors sous la forme :

$$\hat{\mathbf{G}} \cdot \mathbf{R} = m \frac{2\pi}{G}. \quad (1.16)$$

L'équation  $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r} = d$  est l'équation d'un plan situé à une distance  $d$  de l'origine et perpendiculaire au vecteur unitaire  $\hat{\mathbf{n}}$ . On voit ainsi que l'ensemble des points du réseau de Bravais qui satisfont à (1.16) pour une valeur donnée de  $m$ , sont situés sur un plan perpendiculaire au vecteur  $\mathbf{G}$  du réseau réciproque. Puisque l'éq. 1.16 est valable pour tous les vecteurs  $\mathbf{R}$ , on voit également que *le réseau de Bravais peut être considéré comme un ensemble de plans perpendiculaires à  $\mathbf{G}$* . Chaque plan est caractérisé par la valeur de  $m$ . En outre, en conséquence des propriétés du réseau de Bravais, la distance entre deux plans consécutifs est toujours la même. Indiquons-la par  $d$ . Il n'est pas difficile de se rendre compte que si, parmi tous les vecteurs du réseau réciproque colinéaires à  $\mathbf{G}$ , on choisit le plus court :

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^* \quad (1.17)$$

on a :

$$d = 2\pi/|\mathbf{G}_{hkl}| \quad (1.18)$$

Les trois entiers  $h, k, l$  sont **premiers entre eux** (puisque le vecteur  $\mathbf{G}$  est le plus court). Ils sont appelés **indices de Miller** de la famille de plans.

Afin de nous rendre compte que l'éq. (1.18) est valable, considérons le plan passant par l'origine et un de deux plans qui lui sont les plus proches. Soit  $m_1$  l'entier caractérisant ce dernier. On a alors :  $d = m_1 \frac{2\pi}{G}$ . Or, si on choisit  $\mathbf{G} = \mathbf{G}_{hkl}$ ,  $m_1$  doit être égale à 1 parce que, si cela n'était pas le cas, l'éq. (1.16) serait satisfaite par  $\mathbf{G}/m_1$  contrairement à l'hypothèse que  $\mathbf{G}_{hkl}$  est le vecteur le plus court.

#### Indices de Miller

On peut définir d'une façon différente (mais équivalente) les indices de Miller. Considérons l'intersection d'un plan réticulaire avec les axes repérés par les trois vecteurs primitifs du réseau de Bravais. Dans la figure ci-dessous, par exemple, les intersections du plan sont respectivement  $(3,2,2)$ . Les inverses de ces nombres sont  $(1/3, 1/2, 1/2)$ . Le triplet de nombres entiers  $(h, k, l)$  dans le même rapport est appelé indices de Miller du plan. Sur cet exemple, les indices de Miller sont notés  $(233)$ .

Il est facile d'établir l'origine de cette règle en adoptant le point de vue précédent. Considérons un plan réticulaire appartenant à la famille caractérisée par le vecteur  $\mathbf{G}_{hkl}$ . Soit  $\mathbf{r} = p\mathbf{a}_1$  l'intersection de ce plan avec l'axe  $a_1$ ,  $\mathbf{r} = q\mathbf{a}_2$  celle avec l'axe  $a_2$  et  $\mathbf{r} = r\mathbf{a}_3$  celle avec l'axe  $a_3$ . On aura alors :  $\mathbf{G}_{hkl} \cdot p\mathbf{a}_1 = 2\pi m$ . Puisque  $\mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi$ , on obtient  $ph = m$ , donc  $h = m/p$ . Procédant de la même façon pour les autres deux directions, on a  $k = m/q$  et  $l = m/r$ . Il s'ensuit que :

$$h : k : l = \frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} \quad (1.19)$$

3. Il existe un nombre infini d'orientations possibles des plans réticulaires.

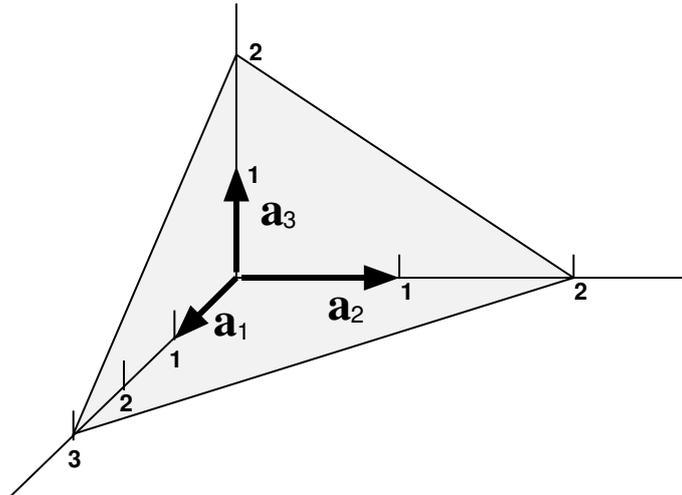


Figure 1.6 – Indices de Miller. Ce plan coupe les axes  $(a_1, a_2, a_3)$  en  $3, 2, 2$ .

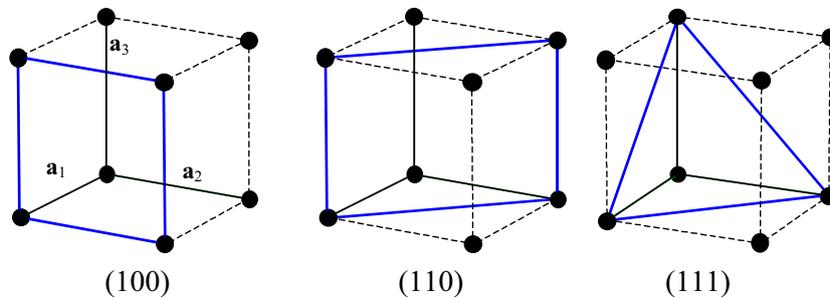


Figure 1.7 – Indices de Miller de quelques plans importants d'un cristal cubique.

## 1.4 Notions de symétrie et de classification des structures cristallines

La symétrie translationnelle d'un cristal est complètement décrite par son réseau de Bravais. Il a été prouvé qu'ils existent en tout **14 réseaux de Bravais différents** (5 en 2D). Ils sont montrés dans la Fig. (1.8).

Bien évidemment, dans la plupart des cas, un cristal possède aussi d'autres éléments de symétrie : rotations autour d'un axe donné, plans de réflexions, inversion, etc. L'ensemble des opérations de symétrie d'un objet quelconque constitue un *groupe* au sens mathématique<sup>4</sup>. L'ensemble de toutes les opérations de symétrie d'un cristal donné s'appelle le *groupe d'espace* du cristal.

Dans le cas des objets ayant une taille finie, les molécules par exemple, mais, en général, les objets qui nous entourent dans notre vie quotidienne, tous les éléments de symétrie (axes, plans, etc.) doivent avoir un point en commun, point qui reste immobile lorsqu'une opération de symétrie quelconque est appliquée à l'objet. Pour cette raison, on appelle les groupes de symétrie des objets finis *groupes ponctuels de symétrie*. Combien de groupes ponctuels de symétrie existe-il ? Un nombre infini. Pour s'en rendre compte, il suffit de penser qu'il peut y avoir symétrie par rotation d'un angle  $2\pi/n$  autour d'un axe où  $n$  est un entier quelconque. Mais que se passe-t-il si on essaie de déterminer le groupe ponctuel de symétrie d'un cristal ? Dans ce cas, certaines restrictions sont imposées par l'existence de la symétrie translationnelle. Par exemple, considérant les rotations autour d'un axe, on s'aperçoit que seules les rotations de  $2\pi/2, 2\pi/3, 2\pi/4$  et  $2\pi/6$  (et leurs multiples) sont des opérations de symétrie possibles. On appelle *groupes cristallographiques* les groupes ponctuels constitués d'opérations de symétrie compatibles avec l'invariance translationnelle des cristaux. Ils existent en tout **32 groupes cristallographiques**.

Si, au lieu de considérer une structure cristalline quelconque (constituée, rappelons-le, d'un réseau de Bravais + un motif), on porte notre attention sur les seuls réseaux de Bravais, on trouve que leur symétrie

4. La "produit" de deux éléments du groupe est définie comme l'application successive de deux opérations de symétrie.

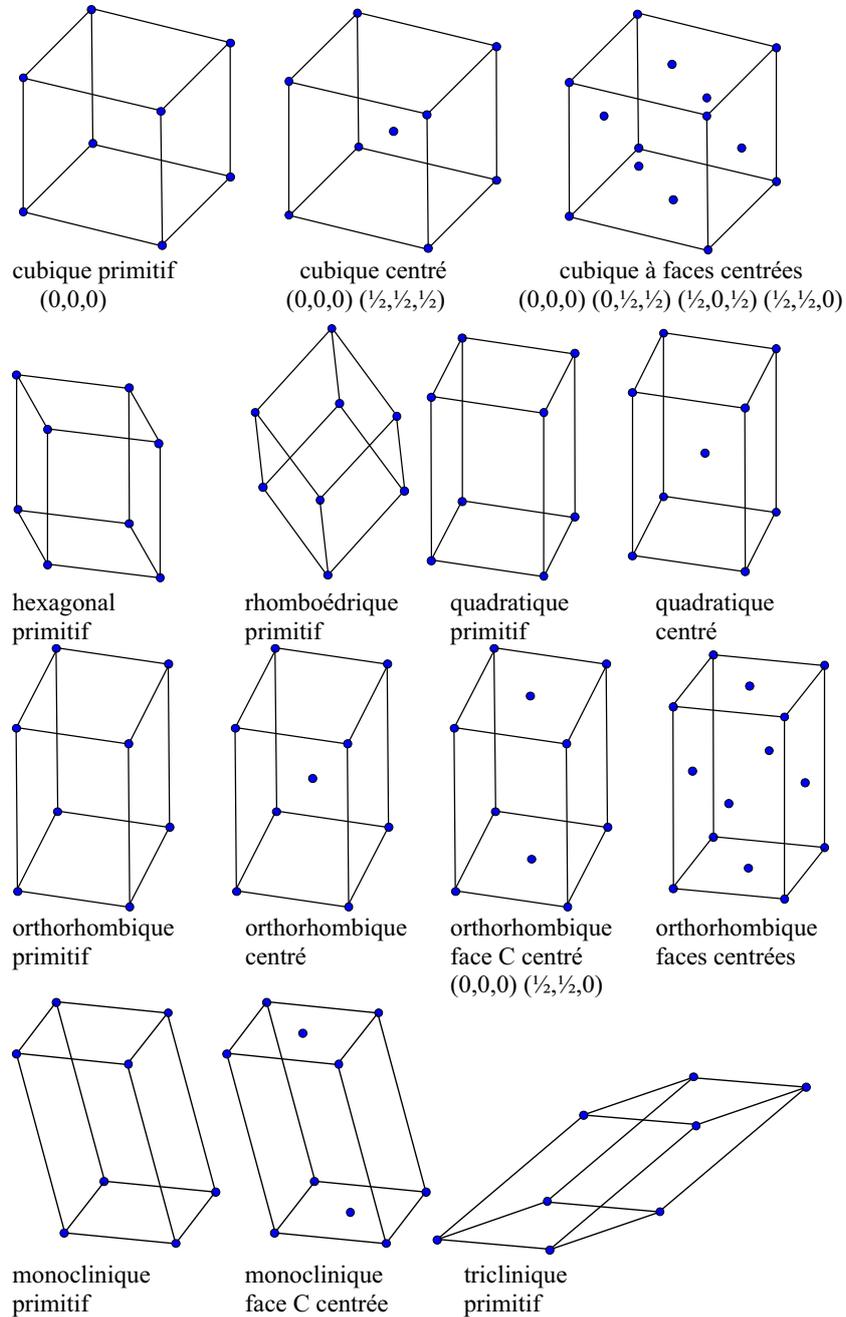
est décrite par sept groupes cristallographiques. On parle de **7 systèmes cristallins**, appelés triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétragonal, cubique, trigonal et hexagonal. Ils sont montrés dans la Fig. (1.9).

Est-ce qu'en combinant les opérations de symétrie du groupe cristallographique avec l'ensemble de translations du réseau de Bravais on obtient l'ensemble de toutes les opérations de symétrie d'un cristal donné, c'est-à-dire son groupe d'espace ? La réponse est : parfois oui, parfois non. En d'autres termes, on n'obtient pas le nombre totale des groupes d'espace en énumérant les combinaisons possibles des groupes cristallographiques avec les réseaux de Bravais (on obtiendrait 72). Cela est dû au fait qu'une structure cristalline peut être invariante lorsqu'elle est soumise à une opération de symétrie constituée par une translation d'un vecteur qui n'appartient pas au réseau de Bravais suivie d'une réflexion dans un plan (*plan de glissement*, "glide plane" en anglais) ou d'une rotation autour de l'axe repéré par le vecteur de translation (*axe de glissement*, "screw axis", en anglais). En prenant en compte ces nouvelles possibilités, on trouve que **le nombre totale des groupes d'espace est 230**.

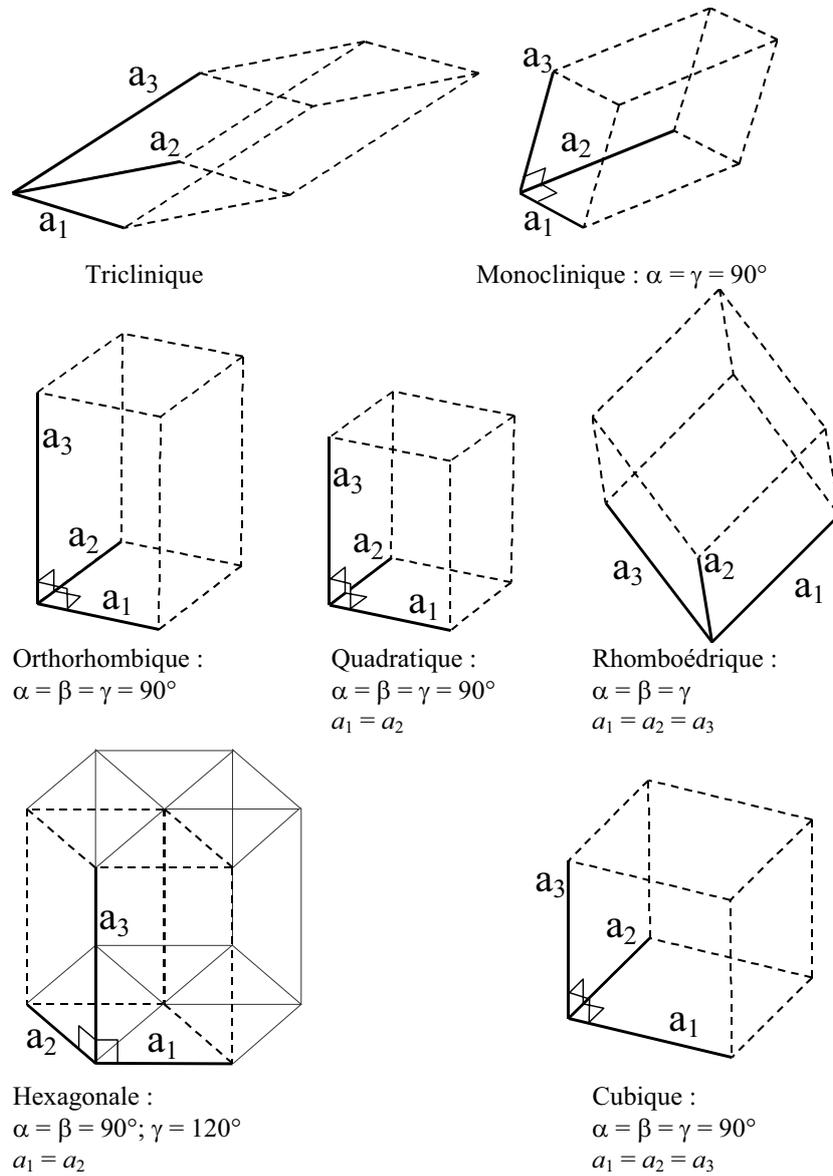
Comme on le voit, tout cela est bien compliqué. Dans notre cours on n'aura affaire qu'aux structures les plus simples. C'est donc avec ces structures qu'il sera important d'acquérir une certaine familiarité. Néanmoins, il est bien de se souvenir de la discussion ci-dessus : les cristaux présentant les propriétés les plus intéressantes et les plus utiles ne sont pas nécessairement les plus simples. Lorsque vous vous proposerez d'exploiter ces propriétés pour vos propres fins, il vous sera peut-être utile de savoir que le 230 groupes d'espace ont été étudiés en détails et que toutes les informations les concernant se trouvent dans la littérature spécialisée.

### Points clés

- ❶ Réseau de Bravais (vecteurs primitifs, maille primitive et conventionnelle, maille de Wigner-Seitz).
- ❷ Structures cristallines, motif.
- ❸ Réseau réciproque (définition, zone de Brillouin).
- ❹ Plans réticulaires, indices de Miller, distance entre plans réticulaires.



**Figure 1.8** – Les 14 réseaux de Bravais. Quand la maille est primitive, le nœud est placé à l'origine  $(0, 0, 0)$ . Une maille est dite centrée quand elle contient aussi un nœud à la position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Une maille est dite à faces centrées quand elle contient aussi les nœuds aux positions  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ . Une maille est dite à face C centrée quand elle contient aussi un nœud à la position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ .



**Figure 1.9** – Les 7 systèmes cristallins. Une maille est définie par la donnée des normes  $a_1, a_2, a_3$  des 3 vecteurs de translation et les angles  $\alpha = (\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ ,  $\beta = (\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1)$  et  $\gamma = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ .

# Compléments du chapitre 1

## 1A Complément A : Quelques exemples de structures cristallines

Dans ce complément sont brièvement décrites quelques simples structures cristallines. Des informations ultérieures concernant ces structures, ainsi que beaucoup d'autres exemples, peuvent être trouvés dans de nombreux sites internet. Dans celui-ci, par exemple :

[http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/Structure.html](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/Structure.html)

Une remarque concernant la nomenclature : la lettre A signifie que le cristal contient un seul type d'atomes ; B indique que deux types d'atomes sont présents en proportion égale (structures XY) ; C que le cristal contient deux types d'atomes et qu'une des deux espèces est deux fois plus nombreuse que l'autre (structures XY<sub>2</sub>) ; D est utilisé pour les structures X<sub>m</sub>Y<sub>n</sub> ; etc.

**Structure B1 (ou structure NaCl), fig. 1.10.** Les deux types d'atomes occupent les sites de deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC) de même paramètre de maille. Ces deux réseaux sont décalés de moitié de l'arête du cube. Exemples de composés qui – à température et pression ambiante – cristallisent dans cette structure sont la plupart des halogénures alcalins et la presque totalité des alcalino-terreux.

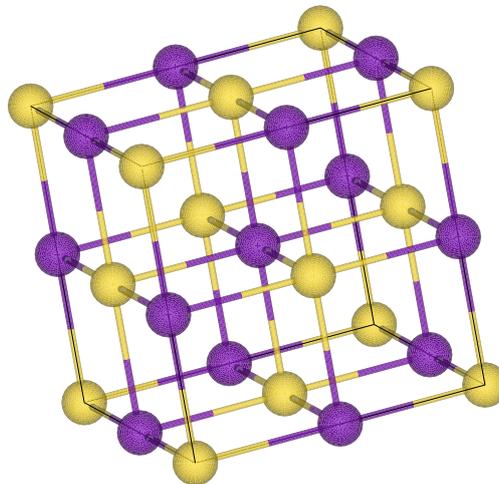


Figure 1.10 – Structure B1, couramment appelée “Structure NaCl”

**Structure B2 (ou structure CsCl), fig.1.11.** Les atomes de chaque type occupent les sites d'un réseau cubique simple (CS) de même paramètre de maille. Les deux réseaux sont décalés de moitié de la diagonale du cube. Exemples de composés qui – à température et pression ambiante – cristallisent dans cette structure sont trois halogénures alcalins lourds (CsCl, CsBr et CsI) et deux halogénures de thallium (TlCl et TlBr). En outre, les halogénures alcalins et les alcalino-terreux ayant la structure NaCl sous des conditions thermodynamiques normales se transforment dans cette structure lorsqu'ils sont soumis à une pression suffisamment élevée (plusieurs Gigapascal).

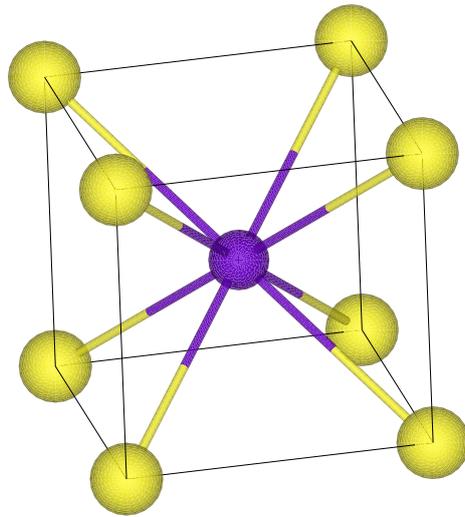


Figure 1.11 – Structure B2, couramment appelée “Structure CsCl”

**Structure B3 (ou structure Zinc blende), fig.1.12.** Les atomes de chaque type occupent les sites d’un réseau cubique faces centrées (CFC) de même paramètre de maille. Les deux réseaux sont décalés de  $1/4$  de la diagonale du cube. Il s’agit de la structure de nombreux semi-conducteurs, par exemple l’arséniure de gallium (GaAs) ou l’antimoniure d’indium (InSb).

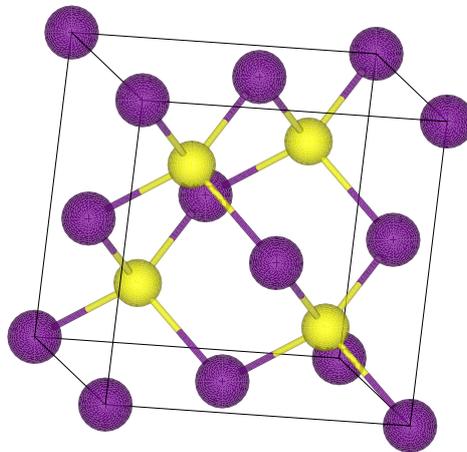
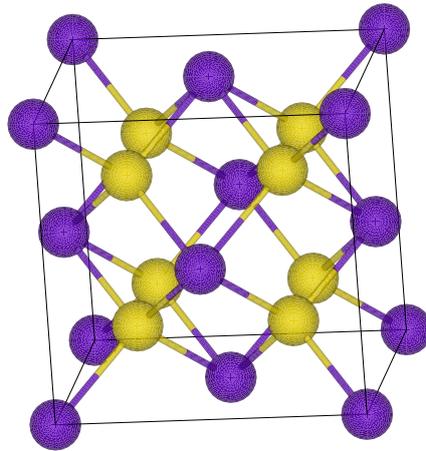


Figure 1.12 – Structure B3, couramment appelée “Structure Zinc Blende”

**Structure A4 (ou structure Diamant).** Elle est identique à la structure Zinc blende, mais tous les atomes sont du même type. Il s’agit de la structure non seulement du diamant (atomes de C), mais aussi du Si ou du Ge.

**Structure C1 (ou structure Fluorite) , fig.1.13.** C’est une structure du type  $XY_2$ . Les atomes de type X occupent les sites d’un réseau cubique faces centrées (CFC) de paramètre de maille  $a$ , tandis que ceux de type Y constituent un réseau cubique simple dont le paramètre de maille est  $a/2$ . La position relative des deux réseaux est montrée dans la figure. Exemples de composés qui cristallisent dans cette structure :  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $CdF_2$ ,  $HgF_2$ ,  $PbF_2$ .



**Figure 1.13** – Structure *C1*, couramment appelée “Structure Fluorite”

## Chapitre 2

# Diffusion - Diffraction

LA diffusion de la lumière est un phénomène qui se manifeste dans un grand nombre de situations physiques. Paradoxalement, il est souvent négligé. Ainsi, la loi de la propagation rectiligne de la lumière implique que l'on ne puisse voir de lumière que si l'on est face à la source lumineuse. Pourtant, il est possible de "voir" les faisceaux lumineux tels qu'un rayon de soleil car des particules en suspension diffusent une faible fraction de la lumière dans d'autres directions. De la même façon, d'après les lois de la réflexion de Descartes, on ne devrait pas voir le point d'impact d'un faisceau sur un miroir. Si le miroir était idéalement lisse, les lois de Descartes s'appliqueraient. En pratique, le miroir présente toujours une certaine rugosité qui est responsable de la diffusion de la lumière. De façon générale, on pourra retenir que l'existence de diffusion traduit l'hétérogénéité d'un milieu. La diffusion de la lumière *renseigne donc sur la structure du milieu*. De ce fait, ce phénomène est à la base de très nombreuses techniques expérimentales de caractérisation de la structure de la matière. L'imagerie médicale par échographie d'ondes ultrasonores, la détermination de la structure de cristaux par diffraction de rayons X ou de neutrons, la détection des fonds marins par des sonars, la recherche de nappes de pétrole par diffusion d'ondes élastiques (sismiques) dans le sol, la détermination de la masse végétale de la forêt amazonienne ou de l'épaisseur des calottes glaciaires par diffusion d'ondes radar sont autant de variantes de la même technique.

Le mécanisme responsable de la diffusion peut être décrit de la façon suivante. Une onde incidente sur un milieu induit des courants. Ces courants sont des sources secondaires qui rayonnent à leur tour un champ électromagnétique appelé champ diffusé. On appelle diffusion élastique la diffusion sans changement de fréquence (il existe d'autres mécanismes de diffusion avec changement de fréquence tels que l'effet Raman, l'effet Compton, la diffusion Brillouin notamment). La diffusion inélastique se produit par exemple pour des milieux non-linéaires. Elle peut aussi se produire pour des systèmes linéaires s'ils ne sont pas stationnaires <sup>1</sup>.

Dans ce qui suit, nous allons tout d'abord envisager la diffusion de la lumière par un électron dans le cadre d'une description classique. Ce problème correspond à la diffusion de la lumière pour un spectre allant de l'infrarouge lointain aux rayons X. Nous envisagerons ensuite le cas d'une molécule qui sera simplement traitée comme un ensemble d'électrons. Les effets d'interférence jouent alors un rôle important. On les décrit à l'aide d'une quantité essentielle : le facteur de diffusion (ou facteur de forme). On verra ensuite le cas particulier de la diffusion par des systèmes ordonnés. On parle alors plutôt de diffraction.

---

1. En effet, la forme la plus générale d'une relation linéaire entre un champ diffusé  $E_d(t)$  et un champ incident  $E_i(t)$  se met sous la forme  $E_d(t) = \int K(t, t') E_i(t') dt'$ . Pour un système physique stationnaire, l'opérateur  $K$  est nécessairement de la forme  $K(t - t')$  car la loi doit rester la même dans une opération de translation par rapport au temps  $t$ . Le champ diffusé est donc un produit de convolution du champ incident par un certain noyau  $K$  de sorte que l'on a  $E_d(\omega) = K(\omega) E_i(\omega)$ . Cette relation montre qu'il ne peut pas y avoir dans le champ diffusé de fréquence qui ne soit pas dans le champ incident. On voit ainsi qu'un système linéaire indépendant du temps donne nécessairement de la diffusion élastique. En revanche, un système linéaire dépendant du temps peut donner lieu à de la diffusion inélastique : c'est par exemple le cas de l'effet Doppler.

## 2.1 Diffusion simple par un ensemble de diffuseurs

### 2.1.1 Introduction

On considère de façon générale un ensemble de  $N$  diffuseurs. Différents systèmes correspondent à ce cas. On peut considérer la diffusion par les électrons d'une molécule ou d'un atome. On peut aussi considérer la diffusion par un ensemble d'atomes, chaque atome étant alors considéré comme un diffuseur ponctuel. On désigne par  $\mathbf{r}_j$  la position du  $j^{\text{ème}}$  diffuseur, qui est pratiquement constante pendant quelques périodes  $T = 2\pi/\omega$ . Même dans le cas d'électrons, la position est gelée sur une échelle de temps comparable à quelques périodes du champ incident. La particularité de la diffusion par un ensemble de diffuseurs tient aux interférences qui se produisent entre les ondes diffusées par chaque diffuseur. Si la longueur d'onde est nettement plus grande que la taille du système, alors les ondes diffusées sont toutes en phase. Le champ diffusé est alors la somme des champs diffusés, il est donc proportionnel à  $N$ , nombre de diffuseurs. Le flux d'énergie diffusé (ou intensité diffusée) est alors proportionnel à  $N^2$ . Si la taille du système devient comparable à la longueur d'onde incidente, les champs diffusés par les différents centres diffuseurs ne sont plus en phase. La répartition angulaire de l'intensité diffusée dépend alors de la façon dont les diffuseurs sont placés dans l'espace, c'est-à-dire de la structure du milieu diffusant. Ainsi, par exemple, dans le cas d'un cristal, les rayons X sont diffusés dans des directions particulières bien définies. Ces directions sont celles pour lesquelles les champs diffusés par les différents atomes interfèrent constructivement. Dans le cas de l'atmosphère, la diffusion de la lumière renseigne sur les fluctuations de densité, etc. Avant de poursuivre, il faut faire quelques remarques importantes.

- Le lien entre la structure du milieu et l'intensité de la diffusion dépend essentiellement des interférences des ondes diffusées. De ce fait, quelle que soit la nature de l'onde (acoustique, neutrons, électrons, photons), les mêmes considérations restent valables. Pour faire ressortir ce comportement général, nous allons noter l'onde  $\Psi$  et considérer que c'est une onde scalaire. L'aspect vectoriel du champ électromagnétique ne modifie pas fondamentalement les résultats.
- Dans tout ce qui suit, nous allons considérer que l'on est en régime de diffusion simple, c'est-à-dire que l'onde incidente n'est diffusée qu'une seule fois avant de sortir du milieu. Il est beaucoup plus difficile de remonter à la structure d'un milieu dans le cas de la diffusion multiple. Cette approximation est en particulier valable pour la diffusion des rayons X.
- On considère uniquement la diffusion élastique. Ce terme indique que l'énergie du photon n'est pas modifiée ce qui revient à dire que la diffusion se fait sans changement de fréquence.

### 2.1.2 Champ diffusé par un diffuseur ponctuel.

Considérons un diffuseur situé à l'origine. Soit  $\mathbf{r}$  le point d'observation. On peut écrire le champ diffusé en  $\mathbf{r}$  sous la forme du produit d'une onde sphérique et d'un facteur d'amplitude proportionnel au champ incident. Le champ diffusé s'écrit alors sous la forme :

$$\Psi_1(\mathbf{r})e^{-i\omega t} = S\Psi_{inc}(\mathbf{0})\frac{\exp\left[-i\omega\left(t - \frac{|\mathbf{r}|}{c}\right)\right]}{|\mathbf{r}|}. \quad (2.1)$$

Le facteur  $S$ , appelé *amplitude de diffusion*, dépend des caractéristiques du diffuseur. Notamment, pour un diffuseur ponctuel, il dépend de sa charge et de sa masse. Il dépend, en outre, de la direction de propagation de l'onde incidente et de l'onde diffusée.

### 2.1.3 Champ diffusé par un ensemble de diffuseurs ponctuels

On considère maintenant le cas d'un système constitué de plusieurs charges diffusant le rayonnement. On note  $S_j\Psi_{inc}$  l'amplitude de l'onde diffusée par la particule  $j$ . Le champ en  $\mathbf{r}$  s'écrit donc sous la forme :

$$\Psi_j(\mathbf{r})e^{-i\omega t} = S_j\Psi_{inc}(\mathbf{r}_j)\frac{\exp\left[-i\omega\left(t - \frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|}{c}\right)\right]}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|}. \quad (2.2)$$

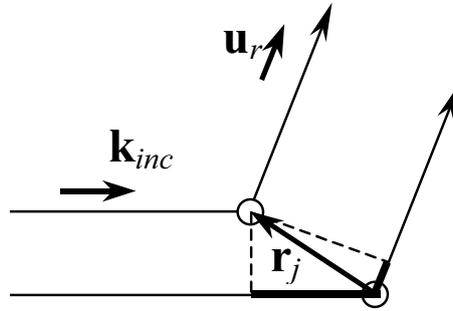
Il faut bien noter que dans cette expression on a négligé le champ incident sur la charge  $j$  dû aux autres charges : nous travaillons dans l'approximation de la diffusion simple. Dans le cas d'une onde plane incidente de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_{inc}$ ,  $\Psi_{inc}(\mathbf{r}) = \Psi_{inc} \exp(i\mathbf{k}_{inc} \cdot \mathbf{r})$ , la phase de l'onde diffusée est donnée par :

$$\exp[i\mathbf{k}_{inc} \cdot \mathbf{r}_j] \exp \left[ -i\omega \left( t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|}{c} \right) \right]. \quad (2.3)$$

Le premier terme correspond à la phase de l'onde incidente, le second à la différence de marche entre le diffuseur et le point d'observation. En développant au premier ordre la différence de marche  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|$ , ce qui est pertinent en *approximation du champ lointain*, on obtient :

$$\exp[i\mathbf{k}_{inc} \cdot \mathbf{r}_j] \exp \left[ -i\omega \left( t - \frac{r}{c} + \frac{\mathbf{u}_r \cdot \mathbf{r}_j}{c} \right) \right]. \quad (2.4)$$

Si l'on choisit l'origine des coordonnées au sein du système de  $N$  diffuseurs, le terme  $(\mathbf{k}_{inc} - \omega/c \mathbf{u}_r) \cdot \mathbf{r}_j$  représente le déphasage entre le champ diffusé par le  $j^{\text{ème}}$  diffuseur et le champ diffusé par un diffuseur qui serait placé à l'origine des coordonnées ainsi que le montre la figure. On voit que la dépendance angulaire de l'amplitude diffusée dépend des interférences entre les ondes diffusées par les différents diffuseurs.



**Figure 2.1** – Champ diffusé par le  $j^{\text{ème}}$  diffuseur. La différence de marche apparente sur la figure se traduit par des interférences des champs diffusés par les différents diffuseurs. Il en résulte que l'amplitude du champ diffusé dépend de la direction d'observation ainsi que de la structure du milieu.

Supposons, pour simplifier l'expression, que les amplitudes de diffusion  $S_j = S$  des champs diffusés par les différents diffuseurs soient les mêmes. Seules les phases varient, ce qui permet d'écrire le champ diffusé (en approximation de champ lointain) sous la forme :

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r})e^{-i\omega t} &= \sum_j \Psi_j(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \\ &= \frac{S}{r} \left\{ \sum_j \exp \left[ i \left( \mathbf{k}_{inc} - \frac{\omega}{c} \mathbf{u}_r \right) \cdot \mathbf{r}_j \right] \right\} \exp \left[ -i\omega \left( t - \frac{r}{c} \right) \right] \Psi_{inc}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

La somme est étendue aux  $N$  diffuseurs. On voit que l'on peut écrire le résultat sous la forme :

$$\Psi = S(\mathbf{q}) \frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{r} \Psi_{inc} \exp(-i\omega t). \quad (2.6)$$

Ceci fait apparaître la quantité  $S(\mathbf{q})$  qui s'écrit :

$$S(\mathbf{q}) = S \sum_j \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j] \quad (2.7)$$

où l'on a posé  $\mathbf{q} = -\mathbf{k}_{inc} + \omega/c \mathbf{u}_r$ . La valeur maximale du facteur  $S(\mathbf{q})$  est donc  $NS$ . Il apparaît clairement que lorsque  $\mathbf{q}$  a un module suffisamment faible pour que  $\exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] \approx 1$  quel que soit  $\mathbf{r}$  appartenant à l'ensemble des diffuseurs, tous les points du système rayonnent en phase. Le facteur de diffusion prend alors des valeurs maximales. Cette situation correspond au cas où

$$\mathbf{k}_{inc} \approx \frac{\omega}{c} \mathbf{u}_r.$$

Cette condition signifie que le point d'observation est dans la direction du rayonnement incident, on parle alors de *diffusion vers l'avant*. Ceci est valable pour tout type d'ondes et de diffuseurs. Il est très facile de vérifier cette propriété à l'aide d'un rayon de soleil ou d'un petit pointeur laser et de la poussière présente dans l'air. En observant la lumière diffusée dans des directions voisines de la direction avant, la diffusion est beaucoup plus forte que dans les autres directions. C'est notamment pour cela qu'il est si difficile de conduire avec un pare-brise poussiéreux lorsque l'on a le soleil couchant de face.

### 2.1.4 Diffusion par un atome. Facteur de forme atomique

Un premier exemple d'ensemble de charges est un atome. Dans ce cas particulier, on écrit l'amplitude du champ diffusé sous la forme :

$$\Psi = S f_{at}(\mathbf{q}) \frac{e^{ikr}}{r} \Psi_{inc} \exp(-i\omega t) \quad (2.8)$$

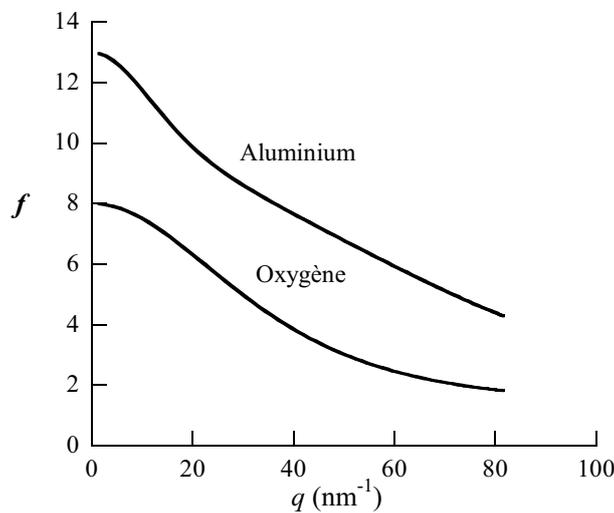
où l'amplitude  $f_{at}(\mathbf{q})$ , qui s'appelle facteur de forme atomique<sup>2</sup>, est donnée par

$$f_{at}(\mathbf{q}) = \sum_j \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j] \quad (2.9)$$

où la somme porte sur l'ensemble des électrons de l'atome.

*Le facteur de forme atomique est donc le rapport entre l'amplitude diffusée par l'atome dans une direction donnée et l'amplitude qui serait diffusée dans cette même direction par un électron situé à l'origine.*

On remarque que dans la direction avant ( $\mathbf{q} = 0$ ), le facteur atomique est égal au nombre d'électrons de l'atome. La contribution du noyau à la diffusion est négligeable du fait de sa masse. En effet, l'amplitude du mouvement induit par le champ excitateur varie comme l'inverse de la masse. La figure 2.2 représente la dépendance du facteur de forme atomique par rapport au module du vecteur d'onde  $q$ .



**Figure 2.2** – Facteur de forme atomique d'un atome d'oxygène et d'un atome d'aluminium. Notons qu'en  $q = 0$ , on a  $f = Z$ .

L'expression du facteur de structure donnée dans l'éq. (2.9) est une expression classique. En mécanique quantique les électrons occupent les différentes positions dans l'espace avec une densité de probabilité qu'on obtient en prenant le module carré de la fonction d'onde. Si on raisonne en termes d'électrons indépendants, la somme des densités de probabilité de présence donne la densité d'électrons du système. C'est en termes de cette dernière quantité qu'il faudra exprimer le facteur de forme. Du point de vue formel, la transition

2. Il est parfois appelé facteur de diffusion atomique

au cas quantique se fait en remplaçant la somme sur la distribution discrète de charges par une intégrale sur tout l'espace<sup>3</sup>

$$f_{at}(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d^3r \quad (2.10)$$

On a obtenu ainsi un résultat très important qu'il faudra retenir :

*Le facteur de forme atomique est égal à la transformée de Fourier de la densité d'électrons de l'atome*

## 2.2 Détermination d'une structure par diffraction de rayons X

### 2.2.1 Diffraction par un cristal : formulation de von Laue

La discussion de la section précédente s'applique non seulement aux atomes, mais également à tout système de taille finie dont les diffuseurs élémentaires sont les électrons. Un cristal peut toujours être considéré comme un arrangement périodique de diffuseurs ayant une taille finie, chaque diffuseur étant constitué par un motif du cristal<sup>4</sup>. Le facteur de forme d'un motif est appelé **facteur de structure**. On l'indique d'habitude par  $F$ . On verra ci-dessous que, tandis que le facteur de forme atomique est une fonction continue de  $\mathbf{q}$ ,  $F$  est non nul seulement pour des valeurs discrètes du vecteur de diffusion. C'est pour cette raison qu'en général on parle *du* facteur de forme atomique, tandis qu'on emploie le pluriel pour *les* facteurs de structure.

En conséquence de la périodicité du cristal, il apparaît des directions particulières pour lesquelles on observe des pics d'intensité. Cela résulte des conditions d'interférence constructive. La détermination des directions de diffusion permet de remonter à la structure cristalline. Le lien entre la structure périodique et l'existence de directions discrètes de diffusion peut s'établir en utilisant la relation de transformée de Fourier entre l'amplitude de diffusion et la densité d'électrons.

Puisque le cristal est périodique, la densité d'électrons s'écrit sous la forme d'une série de Fourier :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.11)$$

où les vecteurs d'onde  $\mathbf{G}$  sont les vecteurs du réseau réciproque du cristal. Les coefficients  $\rho_{\mathbf{G}}$  de la série de Fourier se calculent comme d'habitude par intégration sur une période du cristal. L'amplitude de l'onde diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité de charge. On sait par ailleurs que la transformée de Fourier d'une exponentielle complexe  $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$  est une distribution de Dirac  $\delta(\mathbf{q} - \mathbf{G})$ .

Ce résultat indique que la lumière est diffusée - on dit alors diffractée - dans un ensemble de directions particulières  $\mathbf{k}_d = \omega/c\mathbf{u}_r$  satisfaisant l'égalité  $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ , c'est-à-dire :

$$\boxed{\mathbf{k}_d = \omega/c\mathbf{u}_r = \mathbf{k}_{inc} + \mathbf{G}.} \quad (2.12)$$

Cette équation donne la condition générale de diffraction : c'est la loi de Bragg sous forme vectorielle. Remarquons que les coefficients  $\rho_{\mathbf{G}}$  sont donnés par :

$$\rho_{\mathbf{G}} = \int_{\text{maille primitive}} \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.13)$$

Il s'agit des facteurs de structure du cristal. On a abouti donc au résultat suivant :

3. On voit que les équations 2.9 et 2.10 sont équivalentes si la densité est celle d'un ensemble d'électrons dont les positions sont parfaitement définies :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

4. Rappelons que, d'une façon général, "motif" est tout ce qui se trouve dans une maille primitive du cristal. Seulement la densité d'électrons donnera une contribution non négligeable à la diffusion.

*Les facteurs de structure du cristal sont non nuls seulement en correspondance des vecteurs du réseau réciproque du cristal.*

Nous avons parlé de diffusion dans le début du cours puis de diffraction à propos de l'interaction des rayons X avec un cristal. On peut se demander s'il existe une différence fondamentale entre diffusion et diffraction. Il s'agit en fait surtout d'une habitude de langage. Le phénomène physique de base est le même : il s'agit de l'excitation de courants par une onde incidente. L'onde diffusée ou diffractée résulte du rayonnement de ces courants induits. Lorsque le système éclairé est ordonné, on parle généralement de diffraction. On parle ainsi de diffraction de rayons X par un cristal ou de diffraction de la lumière par un réseau optique ou par le bord d'une fente. On parle de diffusion lorsque le système éclairé est désordonné : diffusion par un nuage, par une mousse, etc. Enfin, dans le cas d'une petite particule (voire d'un atome), on parle de diffusion alors que l'on parle de diffraction pour le cas d'une petite ouverture dans un écran. La raison est purement historique. Encore une fois, il n'y a pas de différence de nature des phénomènes : le seul phénomène physique sous-jacent est le rayonnement par un système de sources secondaires.

## 2.2.2 Diffraction par un cristal : formulation de Bragg

Dans la description de Bragg du phénomène de la diffraction, on considère le cristal comme un ensemble de plans réticulaires parallèles. L'onde diffusée peut alors être pensée comme le résultat de la réflexion spéculaire de l'onde incidente sur ces plans.

La justification de ce point de vue est immédiate si on se sert de la formulation de von Laue précédemment discutée. On a vu que l'amplitude de diffusion est non nulle seulement dans certaines directions discrètes définies par :

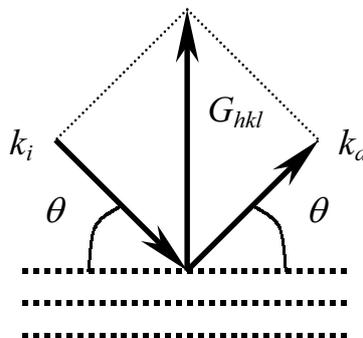
$$\mathbf{q} = -\mathbf{k}_{inc} + \mathbf{k}_d = \mathbf{G}, \quad (2.14)$$

Il suffit alors de se rappeler qu'on est en train de considérer la diffusion élastique (ce qui implique  $|\mathbf{k}_{inc}| = |\mathbf{k}_d|$ ) et que chaque vecteur du réseau réciproque est perpendiculaire à une famille de plans réticulaires. L'interprétation de Bragg est illustrée dans la fig. (2.3). A partir de cette figure il est aisé d'établir la relation :

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta = |\mathbf{G}| \quad (2.15)$$

On écrit ensuite  $\mathbf{G}$  sous la forme :  $\mathbf{G} = n\mathbf{G}_{hkl}$ , où  $\mathbf{G}_{hkl}$  est le plus court parmi tous les vecteurs du réseau réciproque colinéaires à  $\mathbf{G}$ ,  $hkl$  sont les indices de Miller de la famille de plans et  $n$  est un entier positif. On arrive à l'expression finale de la *condition de réflexion de Bragg* en se rappelant la liaison entre  $\mathbf{G}_{hkl}$  et la distance entre les plans consécutifs de la famille :  $2\pi/|\mathbf{G}_{hkl}| = d_{hkl}$ . On obtient :

$$\boxed{2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda} \quad (2.16)$$



**Figure 2.3** – Illustration de la loi de Bragg vectorielle reliant les vecteurs d'onde incident, diffracté et le vecteur du réseau réciproque  $\mathbf{G}$  normal aux plans réticulaires sur lesquels se produit la réflexion.

### 2.2.3 Facteur de structure en termes de facteurs de forme atomiques

Nous avons vu que l'amplitude de l'onde diffusée est proportionnelle au coefficient de Fourier de la densité électronique  $\rho_{\mathbf{G}}$  et que ce dernier coïncide avec le facteur de structure  $F(\mathbf{G})$ . On sait que pour calculer les coefficients de Fourier d'une fonction périodique, on doit intégrer sur une période, c'est-à-dire sur une maille primitive du réseau de Bravais. L'amplitude de diffusion dans une direction  $\mathbf{q} = \mathbf{G}$  est donc proportionnelle à :

$$\rho_{\mathbf{G}} = \int_{\text{maille primitive}} \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

En première approximation, on peut considérer la densité du cristal comme la superposition des densités des atomes qui le composent. Calculer l'intégrale (2.17) devient alors équivalent à calculer :

$$\rho_{\mathbf{G}} = \sum_A \int_{\text{tout l'espace}} \rho_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.18)$$

où la somme porte sur tous les atomes constituant un motif et  $\mathbf{r}_A$  et  $\rho_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)$  sont les positions et les densités de ces atomes.

On obtient ainsi :

$$F(\mathbf{G}) = \rho_{\mathbf{G}} = \sum_A f_A(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_A) \quad (2.19)$$

où  $f_A(\mathbf{G})$  est le facteur de forme atomique associé à l'atome A et donné par :

$$f_A(\mathbf{G}) = \int \rho_A(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.20)$$

On voit que le facteur de structure peut éventuellement s'annuler pour certaines valeurs des vecteurs du réseau réciproque du fait des interférences entre différents atomes appartenant à une même maille. De la sorte, certaines des directions de diffraction permises par la structure du réseau de Bravais peuvent avoir une amplitude nulle. Dans ce cas, on parle d'*extinction systématique*. On en verra un exemple en exercice.

#### Points clés

- ❶ Diffusion et interférences, facteur de forme atomique, facteurs de structure.
- ❷ Diffraction : formulation de von Laue et formulation de Bragg.



## Chapitre 3

# Cristal fini : conditions aux limites de Born - von Karman (BvK)

### 3.1 Introduction

DANS de nombreuses situations il est nécessaire de tenir compte des dimensions finies du cristal. Ceci est le cas, par exemple, si on souhaite normaliser les fonctions d'onde ou s'il faut faire une somme sur les états électroniques lors d'un calcul de l'énergie de cohésion d'un cristal. La question se pose alors de comment terminer le cristal, ce qui revient à se demander quelles conditions aux limites adopter. La réponse est simple si on s'intéresse aux propriétés du massif, c'est-à-dire aux propriétés qui ne dépendent pas (ou pratiquement pas) des caractéristiques de la surface du cristal. Un exemple d'une telle propriété est la compressibilité. Les distances inter-atomiques sont un autre exemple. Celles-ci sont modifiées par la présence de la surface, mais ces changements sont significatifs seulement pour les distances entre paires d'atomes proches de la surface. Il suffit que ces atomes soient localisés quelques plans réticulaires loin de la surface pour que les distances entre paires équivalents d'atomes deviennent pratiquement identiques.

Lorsqu'on s'occupe des propriétés du massif, la forme du cristal n'a aucune importance. On choisit alors un échantillon ayant la même forme que la maille primitive du cristal. Plus précisément : une fois qu'on a choisi trois vecteurs primitifs du réseau de Bravais,  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ , ceux-ci déterminent un parallélépipède qui est une maille primitive du cristal. L'échantillon fini de cristal est alors supposé occuper la région de l'espace déterminée par les trois vecteurs  $N_1\mathbf{a}_1, N_2\mathbf{a}_2, N_3\mathbf{a}_3$ . Il est donc constitué par  $N = N_1N_2N_3$  mailles primitives, avec  $N$  de l'ordre du nombre d'Avogadro et  $N_1, N_2, N_3$  nombres entiers très grands.

En outre, puisque les propriétés du massif ne dépendent pas des caractéristiques de la surface, elles sont indépendantes des conditions aux limites qu'on décide d'adopter. Il est alors raisonnable de choisir les plus faciles à utiliser du point de vue des mathématiques. Celles-ci sont les conditions aux limites périodiques de Born - von Karman. Ces conditions aux limites présentent un avantage ultérieur : elles sont celles qui rendent le cristal fini plus similaire au cristal infini. Par exemple, des ondes progressives peuvent se propager dans le cristal fini avec conditions aux limites de BvK, tandis qu'elles ne le pourraient pas si d'autres conditions aux limites étaient adoptées.

Dans le cadre de notre cours, on utilisera les conditions aux limites de BvK lors de l'étude des états électroniques et des vibrations des atomes autour de leurs positions d'équilibre. On détaillera ces deux cas dans les sections qui suivent.

### 3.2 Fonctions d'onde électroniques

Faisons, d'abord, une remarque préliminaire : les fonctions d'onde électroniques, à différence de la densité d'électrons, ne sont pas observables. Elles ne sont donc pas obligatoirement périodiques avec la périodicité du réseau de Bravais.

### 3.2.1 Fonctions d'onde électroniques à une dimension

Considérons un cristal 1D de paramètre du réseau  $a$ . Soient  $R_i = ia$  et  $G_m = m\frac{2\pi}{a}$  ( $i, m = 0, \pm 1, \dots, \pm\infty$ ) les vecteurs du réseau de Bravais et du réseau réciproque respectivement. Considérons, à présent, une portion finie du cristal, par exemple les  $N$  mailles primitives comprises entre  $R_0$  et  $R_N$ . Les conditions aux limites de BvK pour la fonction d'onde d'un électron appartenant au cristal s'expriment de la façon suivante :

$$\psi(x + Na) = \psi(x) \quad (3.1)$$

La fonction d'onde est alors périodique avec période  $Na$ . Elle peut donc être développée en série de Fourier ou, en utilisant la terminologie de la physique des solides, en ondes planes avec des vecteurs d'onde qui sont les vecteurs du réseau réciproque du réseau de Bravais 1D de paramètre  $Na$ . Soient  $q_l = l\frac{2\pi}{Na}$ ,  $l = 0, \pm 1, \dots, \pm\infty$ , ces vecteurs d'onde. On a alors :

$$\psi(x) = \sum_l c_l e^{iq_l x} \quad (3.2)$$

Considérons les vecteurs  $q_l$  appartenants à la première Zone de Brillouin du cristal infini et indiquons-les par  $k_n$  :

$$k_n = \frac{n}{N} \frac{2\pi}{a}, \quad n = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} \quad (3.3)$$

On peut réécrire  $\psi(x)$  de la façon suivante :

$$\psi(x) = \sum_l c_l e^{iq_l x} = \sum_n \sum_m c_{n,m} e^{i(k_n + G_m)x} = \sum_n e^{ik_n x} \sum_m c_{n,m} e^{iG_m x} \quad (3.4)$$

Si on pose :

$$u_n(x) = \sum_m c_{n,m} e^{iG_m x} \quad (3.5)$$

on a que  $u_n(x)$  est une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais du cristal infini :

$$u_n(x) = u_n(x + a) \quad (3.6)$$

On aboutit alors au résultat suivant :

À 1D, l'expression générale d'une fonction qui satisfait les conditions aux limites de BvK est la suivante :

$$\psi(x) = \sum_n u_n(x) e^{ik_n x} \quad (3.7)$$

avec  $k_n$  appartenant à la première Zone de Brillouin et  $u_n(x)$  ayant la périodicité du réseau de Bravais du cristal. Les vecteurs d'onde  $k_n$  admissibles (c'est-à-dire compatibles avec les conditions aux limites de BvK) sont donnés dans l'équation 3.3

### 3.2.2 Fonctions d'onde électroniques à deux ou trois dimensions

Le résultat que nous venons d'obtenir à une dimension est valable aussi en à deux ou trois dimensions, comme nous allons le vérifier. En 3D les conditions aux limites de Born - von Karman s'écrivent :

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.8)$$

où  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  sont les vecteurs primitifs du réseau de Bravais et  $N_1, N_2, N_3$  des entiers très grands (avec  $N = N_1 N_2 N_3 \sim 10^{23}$ ).

On fait donc l'hypothèse que la fonction d'onde est périodique avec une périodicité qui est décrite par un "super-réseau" dont le volume de périodicité est  $N_1 N_2 N_3 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3 = Nv$ , où  $v$  est le volume de la maille primitive du cristal. Cela implique que la fonction peut se développer en série de Fourier :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.9)$$

et que seuls les vecteurs du réseau réciproque du super-réseau (qu'on a indiqués par  $\mathbf{q}$ ) entrent dans le développement. Si on appelle  $\mathbf{b}_i^*$  les vecteurs primitifs du réseau réciproque du super-réseau, il est facile d'établir la relation avec les  $\mathbf{a}_i^*$  :

$$\mathbf{b}_1^* = \frac{1}{N_1} \frac{\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3}{v} = \frac{1}{N_1} \mathbf{a}_1^* \quad \mathbf{b}_2^* = \frac{1}{N_2} \frac{\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1}{v} = \frac{1}{N_2} \mathbf{a}_2^* \quad \mathbf{b}_3^* = \frac{1}{N_3} \frac{\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2}{v} = \frac{1}{N_3} \mathbf{a}_3^* \quad (3.10)$$

Cela implique que l'éq. (3.9) peut se réécrire sous la forme :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} c_{(\mathbf{k}+\mathbf{G})} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.11)$$

où  $\mathbf{k}$  est un vecteur dans une maille primitive donnée du réseau réciproque du cristal. Si on choisit, par exemple, celle déterminée par  $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*$  et  $\mathbf{a}_3^*$ , on aura :

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{a}_3^* \quad n_i = 1, \dots, N_i \quad (3.12)$$

D'habitude, au lieu de la maille ci-dessus, on choisit *la première Zone de Brillouin*. C'est ce que nous ferons dans la suite. Indépendamment de ce choix, nous remarquons que *le nombre de vecteurs  $\mathbf{k}$  admissibles est exactement égale à  $N$* , le nombre de mailles primitives du cristal. Nous remarquons aussi que l'équation ci-dessus peut s'écrire :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{(\mathbf{k}+\mathbf{G})} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

où  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  est une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais (puisque  $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$ ) :

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad \forall \mathbf{R}$$

Nous avons ainsi généralisé le résultat précédemment obtenu dans le cas 1D :

*L'expression générale d'une fonction qui satisfait les conditions aux limites de BvK est la suivante :*

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.14)$$

*avec  $\mathbf{k}$  appartenant à la première Zone de Brillouin et  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  ayant la périodicité du réseau de Bravais du cristal.*

### 3.2.3 Fonctions de Bloch

**Définition 1** *Les fonctions s'écrivant comme un produit d'une onde plane et d'une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais :*

$$\psi(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{où} \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3.15)$$

*s'appellent fonctions de Bloch.*

Le résultat de la section précédente peut alors se réformuler en disant que *la plus générale fonction qui satisfait les conditions aux limites de BvK est une combinaison linéaire de fonctions de Bloch.*

Il est évident que les fonctions de Bloch satisfont la propriété suivante :

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

D'autre part, il est aisé de montrer que toute fonction satisfaisant l'équation 3.16 est une fonction de Bloch. En effet :

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}) \\ e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Par conséquent,

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r})$$

est une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais et  $\psi(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  est une fonction de Bloch. Il s'ensuit que la définition suivante est une définition alternative de fonction de Bloch :

**Définition 2** *Les fonctions telles que :*

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

*pour tous les vecteurs  $\mathbf{R}$  appartenant à un réseau de Bravais, s'appellent **fonctions de Bloch.***

### 3.2.4 Deux propriétés des fonctions de Bloch

Définissons préalablement les **opérateurs de translation**. Dans l'espace des fonctions d'onde l'opérateur de translation associé au vecteur  $\mathbf{d}$  est défini par :

$$T_{\mathbf{d}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{d}) \quad (3.18)$$

Les opérateurs de translation sont des **opérateurs unitaires**. Rappelons qu'un opérateur  $U$  est unitaire s'il préserve le produit scalaire :

$$\langle U\phi|U\psi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle \quad (3.19)$$

Il s'ensuit que, pour un opérateur unitaire  $U$ , l'opérateur inverse est égal au conjugué hermitien et les valeurs propres sont des nombres complexes de module 1 :

$$U^{-1} = U^\dagger \quad (3.20)$$

$$U\psi(\mathbf{r}) = u\psi(\mathbf{r}) \quad \rightarrow \quad |u| = 1 \quad (3.21)$$

La première propriété des fonctions de Bloch est une conséquence immédiate des équations 3.17 et 3.18 :

*Les fonctions de Bloch sont fonctions propres des opérateurs de translation associés à tous les vecteurs  $\mathbf{R}$  du réseau de Bravais avec valeurs propres  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ .*

La seconde est la suivante :

*Deux fonctions de Bloch ayant les vecteurs d'onde  $\mathbf{k}_1$  et  $\mathbf{k}_2$  qui ne diffèrent pas pour un vecteur du réseau réciproque ( $\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 \neq \mathbf{G}$ ) sont orthogonales.*

Démonstration :

$$\langle\psi_{\mathbf{k}_1}|\psi_{\mathbf{k}_2}\rangle = \langle\psi_{\mathbf{k}_1}|T_{\mathbf{R}}^{-1}T_{\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}_2}\rangle = \langle T_{\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}_1}|T_{\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}_2}\rangle = e^{i(\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_1)\cdot\mathbf{R}}\langle\psi_{\mathbf{k}_1}|\psi_{\mathbf{k}_2}\rangle \quad (3.22)$$

Si  $\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 \neq \mathbf{G}$ , l'équation ci-dessus implique que :

$$\langle\psi_{\mathbf{k}_1}|\psi_{\mathbf{k}_2}\rangle = 0 \quad (3.23)$$

*Remarque* : les vecteurs d'onde des fonctions de Bloch qui entrent dans l'équation 3.14 appartiennent à la première Zone de Brillouin. Ils ne diffèrent donc pas d'un vecteur du réseau réciproque. Par conséquent, les fonctions de Bloch dans l'équation 3.14 sont orthogonales entre elles.

### 3.3 Vibrations du réseau cristallin

#### 3.3.1 Cristal monoatomique

Le réseau de Bravais d'un cristal monoatomique est constitué des *positions d'équilibre* des atomes. Ces derniers en général sont déplacés de leurs positions d'équilibre à cause de l'agitation thermique. Si nous indiquons par  $\mathbf{R}'$  la position instantanée de l'atome dont la position d'équilibre est  $\mathbf{R}$  (nous raisonnons ici en termes classiques), nous pouvons définir un vecteur déplacement  $\mathbf{u}$  par :

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{u} \quad (3.24)$$

Pour étudier les vibrations du réseau cristallin il faut donc déterminer la variation du vecteur déplacement  $\mathbf{u}$  en fonction du temps pour tous les atomes du cristal, c'est-à-dire déterminer la fonction  $\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)$  de la variable discrète  $\mathbf{R}$  et du temps.

Comme dans le cas des fonctions d'onde électroniques, le problème se pose de tenir compte des dimensions finies du cristal. La solution est la même : les conditions aux limites de BvK, qui, dans le cas présent, prennent la forme :

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \mathbf{u}(\mathbf{R} + N_i \mathbf{a}_i, t) \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.25)$$

Comme auparavant,  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  sont trois vecteurs primitifs du cristal et  $N = N_1 N_2 N_3$  est le nombre de mailles primitives. Pour un échantillon 3D macroscopique,  $N$  est de l'ordre du nombre d'Avogadro et  $N_1, N_2,$  et  $N_3$  sont séparément très grands. On peut alors affirmer que :

*L'expression la plus générale d'une fonction  $\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)$  satisfaisant les conditions aux limites de BvK est la suivante :*

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (3.26)$$

*où les vecteurs  $\mathbf{k}$  sont ceux qui sont donnés dans l'eq. 3.12 ou des vecteurs équivalents dans la première Zone de Brillouin.*

Pour se convaincre que cela est vrai, il suffit de considérer une fonction continue  $\phi(\mathbf{r}, t)$  qui satisfait les conditions aux limites de BvK et qui est identique à, par exemple, la composante  $x$  de  $\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)$ , lorsque  $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ . On a alors :

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.27)$$

où

$$B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = B_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_1, t) \quad \forall \mathbf{R}_1 \in \text{Réseau de Bravais} \quad (3.28)$$

Il s'ensuit que :

$$u_x(\mathbf{R}, t) = \phi(\mathbf{R}, t) = \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}, t) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (3.29)$$

En outre, l'eq. 3.28 implique que  $B_{\mathbf{k}}$  a la même valeur pour tout  $\mathbf{R}$ .  $B_{\mathbf{k}}$  ne dépend donc que de  $t$  :

$$u_x(\mathbf{R}, t) = \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}(t) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (3.30)$$

et coïncide avec la composante  $x$  du vecteur  $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}(t)$  qui apparaît dans l'eq. 3.26. Procédant de la même façon pour les composantes  $y$  et  $z$ , on arrive à la conclusion que ce qui a été affirmé dans la partie encadrée est vrai.

#### 3.3.2 Cristal pluri-atomique

La discussion ci-dessus demande seulement de petites modifications pour être adaptée au cas pluri-atomique. Supposons que la maille primitive du cristal contienne  $p$  atomes dont les positions sont spécifiées par les vecteurs  $\boldsymbol{\tau}_j, j = 1, \dots, p$ . Ces vecteurs pourront être donnés en utilisant les coordonnées réduites :

$$\boldsymbol{\tau}_j = x_{j1} \mathbf{a}_1 + x_{j2} \mathbf{a}_2 + x_{j3} \mathbf{a}_3 \quad x_{j1}, x_{j2}, x_{j3} \in [0, 1[ \quad (3.31)$$

Un déplacement arbitraire des atomes du cristal à l'instant  $t$  pourra alors être spécifié par une fonction définie en  $p$  points de chaque maille primitive au lieu qu'en un seul :

$$\mathbf{u}(\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}, t) \quad \text{où } \mathbf{R} \in \text{Réseau de Bravais} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{\tau} \in \{\boldsymbol{\tau}_1, \dots, \boldsymbol{\tau}_p\} \quad (3.32)$$

Les conditions aux limites de BvK s'écrivent comme auparavant :

$$\mathbf{u}(\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}, t) = \mathbf{u}(\mathbf{R} + N_i \mathbf{a}_i + \boldsymbol{\tau}, t) \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.33)$$

et l'expression la plus générale de  $\mathbf{u}(\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}, t)$  s'écrit :

$$\mathbf{u}(\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{A}_{\mathbf{k}}(\boldsymbol{\tau}, t) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (3.34)$$

En pratique, cela signifie que le vecteur  $\mathbf{A}_{\mathbf{k}}$  est différent pour chaque type d'atome. Cela devient explicite en écrivant  $\mathbf{u}(\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}, t)$  comme un ensemble de  $p$  fonctions dépendantes seulement de  $\mathbf{R}$  et de  $t$  :

$$\mathbf{u}_j(\mathbf{R}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{A}_{j,\mathbf{k}}(t) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad j = 1, \dots, p \quad (3.35)$$

### Points clés

- ❶ Conditions aux limites de Born von Karman
- ❷ Expression générale d'une fonction d'onde électronique satisfaisant les conditions aux limites de BvK
- ❸ Fonctions de Bloch et leurs propriétés
- ❹ Expression générale des déplacements atomiques pour les cristaux mono- et pluri-atomiques.

# Chapitre 4

## Vibrations du réseau cristallin : les phonons

### 4.1 Introduction

L'objet de ce chapitre est l'étude des vibrations des atomes d'un cristal autour de leurs positions d'équilibre. Ces vibrations sont principalement la manifestation de l'« agitation thermique », mais peuvent aussi être produites par des collisions avec des particules (neutrons, par exemple) ou par interaction avec le champ électromagnétique (typiquement avec des ondes dont les fréquences se situent dans l'infrarouge). Nous les étudierons d'abord du point de vue classique. Nous verrons notamment que le mouvement vibratoire le plus général s'exprime comme une superposition de *modes normaux*. Nous verrons ensuite que l'énergie de ces modes est quantifiée, ce qui est analogue à la quantification des modes du champ électromagnétique. Par analogie aux photons, nous appellerons *phonons* les quanta d'énergie des modes normaux.

L'étude des vibrations atomiques, aussi bien dans les solides que dans les molécules, se fonde sur une approximation connue comme *approximation adiabatique* ou *approximation de Born-Oppenheimer*. L'idée qui est à la base de cette approximation est la suivante. Puisque les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons, ils se déplacent lentement par comparaison avec ces derniers. On peut supposer alors que les électrons adaptent instantanément leur fonction d'onde à chaque nouvelle configuration des positions nucléaires. Autrement dit, la fonction d'onde électronique est solution d'une équation de Schrödinger dans laquelle le potentiel est généré par les noyaux considérés comme des charges occupant des positions fixées dans l'espace. L'énergie correspondante est fonction de ces positions et joue le rôle de potentiel d'interaction inter-atomique lors de l'étude des mouvements des noyaux.

### 4.2 L'approximation harmonique

Considérons  $N$  particules interagissantes qui effectuent de petites oscillations autour d'une position d'équilibre en l'absence de champs extérieurs. Les positions d'équilibre sont spécifiées par les vecteurs  $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$  tandis que  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  représentent les positions des particules à l'instant  $t$ . On pose :

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n + \mathbf{u}_n \quad n = 1, \dots, N \quad (4.1)$$

$$\mathbf{r}_n = (x_{n1}, x_{n2}, x_{n3}) \quad \mathbf{R}_n = (X_{n1}, X_{n2}, X_{n3}) \quad \mathbf{u}_n = (u_{n1}, u_{n2}, u_{n3}) \quad (4.2)$$

Faire l'approximation harmonique signifie remplacer le potentiel  $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  par son développement limité du deuxième ordre :

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) + \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N \sum_{i,j=1}^3 W_{ni,mj} u_{ni} u_{mj} \quad (4.3)$$

où :

$$W_{ni,mj} = \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial x_{ni} \partial x_{mj}} \right]_{\mathbf{r}_1=\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{r}_N=\mathbf{R}_N} \quad (4.4)$$

## 4.3 Approximation harmonique : propriétés de symétrie

### 4.3.1 Système arbitraire

Les  $N$  particules de la section précédente peuvent aussi bien être les atomes d'une molécule que d'un solide. Dans un cas comme dans l'autre, la matrice  $W_{ni,mj}$  est symétrique :

**Propriété 1 :**

$$\boxed{W_{ni,mj} = W_{mj,ni}} \quad (4.5)$$

En outre, puisque le système à l'équilibre doit rester à l'équilibre si on effectue une translation, la propriété suivante est aussi valable :

**Propriété 2 :**

$$\boxed{\sum_{m=1}^N W_{ni,mj} = \sum_{n=1}^N W_{ni,mj} = 0} \quad (4.6)$$

En effet, pour une translation du système, on a  $\mathbf{u}_n = \mathbf{d} \forall n$ , où  $\mathbf{d}$  est un vecteur arbitraire. La force agissant sur un atome arbitraire étant donnée par :

$$F_{ni} = - \sum_{m=1}^N \sum_{j=1}^3 W_{ni,mj} d_j = - \sum_{j=1}^3 d_j \sum_{m=1}^N W_{ni,mj} \quad (4.7)$$

$F_{ni} = 0$  implique  $\sum_{m=1}^N W_{ni,mj} = 0$ .

### 4.3.2 Cristal monoatomique

Si le système est un cristal monoatomique, alors deux autres propriétés sont également valables. Dans ce cas, les positions d'équilibre des atomes sont les nœuds d'un réseau de Bravais et les indices  $n$  et  $m$  représentent un triplet d'indices :  $n = (n_1, n_2, n_3)$ ,  $m = (m_1, m_2, m_3)$  :

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (4.8)$$

Si on pose :

$$\mathbf{R}_{-n} = -\mathbf{R}_n = -n_1 \mathbf{a}_1 - n_2 \mathbf{a}_2 - n_3 \mathbf{a}_3 \quad (4.9)$$

la troisième propriété est la suivante :

**Propriété 3 :**

$$\boxed{W_{ni,mj} = W_{-ni,-mj}} \quad (4.10)$$

Il s'agit d'une conséquence du fait que tout réseau de Bravais est symétrique par inversion ( $I : \mathbf{R} \rightarrow -\mathbf{R}$ )<sup>1</sup>. On doit alors avoir que l'augmentation d'énergie due au déplacement de l'atome  $n$  de  $\mathbf{u}_n$  et de l'atome  $m$  de  $\mathbf{u}_m$  doit être égal à celui qu'on a si on déplace l'atome  $-n$  de  $-\mathbf{u}_n$  et l'atome  $-m$  de  $-\mathbf{u}_m$  :

$$W_{ni,mj} u_{ni} u_{mj} = W_{-ni,-mj} (-u_{ni}) (-u_{mj}) = W_{-ni,-mj} u_{ni} u_{mj} \Rightarrow W_{ni,mj} = W_{-ni,-mj} \quad (4.11)$$

En outre, et c'est celle-ci la quatrième propriété,  $W_{ni,mj}$  est symétrique par échange des indices  $i$  et  $j$  :

1. Nous utilisons ici  $I$  pour indiquer l'opérateur inversion. Celle-ci est la notation courante en théorie des groupes, où l'identité est indiquée par  $E$ .

**Propriétés 4 et 5 :**

$$\boxed{W_{ni,mj} = W_{nj,mi}} \quad (4.12)$$

Pour se convaincre que cela est vrai, on peut appliquer au cristal deux opérations de symétrie : d'abord l'inversion  $I$  et ensuite la translation  $T_{\mathbf{R}_n+\mathbf{R}_m}$ . On obtient :

$$(T_{\mathbf{R}_n+\mathbf{R}_m}I)\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_m \quad ; \quad (T_{\mathbf{R}_n+\mathbf{R}_m}I)\mathbf{R}_m = \mathbf{R}_n \quad (4.13)$$

Cela implique :

$$\boxed{W_{ni,mj} = W_{mi,nj}} \quad (4.14)$$

et, puisque  $W$  est symétrique :

$$W_{ni,mj} = W_{nj,mi} \quad (4.15)$$

Nous sommes maintenant prêts à étudier les vibrations d'un réseau cristallin en approximation harmonique.

## 4.4 Vibrations d'un cristal monoatomique 1D

### 4.4.1 Équations du mouvement

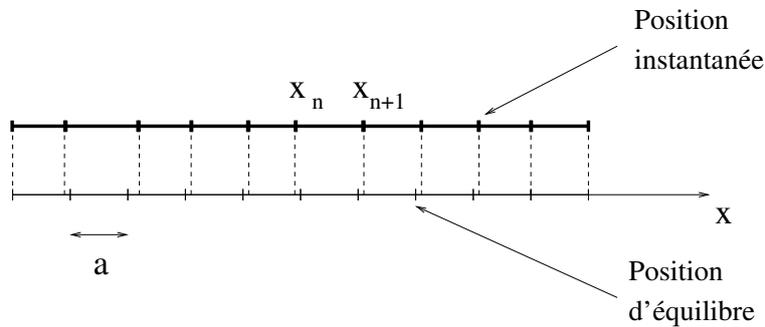
On considère un cristal monoatomique 1D de paramètre de réseau  $a$ . Soit  $R_n = na$  les positions d'équilibre des atomes,  $M$  leur masse et  $r_n = R_n + u_n$  les positions instantanées (fig. 4.1). L'énergie potentielle d'interaction est donnée par  $U(\dots r_{-1}, r_0, r_1 \dots)$  qui, en approximation harmonique devient :

$$\begin{aligned} U(\dots r_{-1}, r_0, r_1 \dots) &= U(\dots R_{-1}, R_0, R_1 \dots) + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r_n \partial r_m} \right)_{\dots r_i=R_i \dots} u_n u_m \\ &= U(\dots R_{-1}, R_0, R_1 \dots) + \frac{1}{2} \sum_{n,m} W_{n,m} u_n u_m \end{aligned} \quad (4.16)$$

Remarquons que, en utilisant la propriété 2, on peut réécrire cette énergie potentielle de la façon suivante :

$$U(\dots r_{-1}, r_0, r_1 \dots) = U(\dots R_{-1}, R_0, R_1 \dots) - \frac{1}{4} \sum_{n,m} W_{n,m} (u_n - u_m)^2 \quad (4.17)$$

Il apparaît alors que, si  $W_{n,m} < 0$ , les atomes  $n$  et  $m$  contribuent à l'énergie potentielle comme s'ils étaient connectés par un « ressort » de constante de rigidité  $K = -W_{n,m}$  et longueur à repos égale à la distance entre les deux atomes quand ils occupent leurs positions d'équilibre.



**Figure 4.1** – Cristal 1D. Ici le cristal a été orienté selon l'axe  $x$ . On a ainsi :  $R_n \equiv X_n$ ,  $r_n \equiv x_n$ .

Les équations du mouvement des atomes du cristal se déduisent indifféremment de l'éq. 4.16 ou de l'éq. 4.17 :

$$M\ddot{u}_n(t) = - \sum_m W_{n,m} u_m \quad (4.18)$$

Il s'agit d'un système de  $N$  équations couplées. Remarquons, cependant, qu'à cause de la symétrie du système, ces équations sont identiques.

L'expression générale des déplacements atomiques donnée dans l'éq. 3.35 dans le cas présent devient :

$$u(R_n, t) = \sum_k A_k(t) e^{ikR_n} \quad (4.19)$$

que l'on peut réécrire de la façon suivante :

$$u_n(t) = \sum_k A_k(t) e^{ikna} \quad (4.20)$$

Rappelons que les conditions aux limites de BvK impliquent que les vecteurs d'onde admissibles sont (voire eq. 3.3) :

$$k_i = \frac{i}{N} \frac{2\pi}{a}, \quad i = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} \quad (4.21)$$

En remplaçant l'éq. 4.20 dans l'éq. 4.18 on obtient :

$$M \sum_k \ddot{A}_k(t) e^{ikna} = - \sum_k \sum_m W_{n,m} A_k(t) e^{ikma} \quad (4.22)$$

$$\sum_k \left[ M \ddot{A}_k(t) + \left( \sum_m W_{n,m} e^{-ik(n-m)a} \right) A_k(t) \right] = 0 \quad (4.23)$$

ce qui implique :

$$M \ddot{A}_k(t) + \left( \sum_m W_{n,m} e^{-ik(n-m)a} \right) A_k(t) = 0 \quad (4.24)$$

Remarquons que  $W_{n,m}$  dépend seulement de la différence  $n - m$  et que l'équation ci-dessus est identique pour toute valeur de  $n$ . Nous pouvons ainsi écrire :

$$\ddot{A}_k(t) + D(k) A_k(t) = 0 \quad (4.25)$$

où

$$D(k) = \frac{1}{M} \sum_{m=-\infty}^{\infty} W_{0,m} e^{ikma} \quad (4.26)$$

ayant posé  $n = 0$ . La quantité  $D(k)$  est réelle (puisque  $W_{0,m}$  est réelle) et positive<sup>2</sup>. Elle est appelée **matrice dynamique**. Dans le cas présent il s'agit juste d'un nombre, le terme « matrice » deviendra justifié lorsqu'on sera à dimension supérieure à 1 ou lorsqu'on aura plus qu'un atome par maille primitive.

Le système d'équations couplées 4.18 a été donc transformé dans un ensemble de  $N$  équations (il y en a une pour chaque valeur de  $k$ ) indépendantes (4.25). Chacune d'elles est l'équation d'un oscillateur harmonique dont la solution générale est :

$$A_k(t) = B_{k,1} e^{-i\omega t} + B_{k,2} e^{i\omega t} \quad (4.27)$$

où

$$\omega = \sqrt{D(k)} \quad (4.28)$$

En remplaçant l'éq. 4.27 dans l'éq. 4.20, on obtient pour  $u_n(t)$  :

$$u_n(t) = \sum_k \left[ B_{k,1} e^{i(kna - \omega t)} + B_{k,2} e^{i(kna + \omega t)} \right] \quad (4.29)$$

Le mouvement vibratoire général des atomes est donc une superposition d'ondes progressives et régressives qui se propagent dans le cristal.

---

2. Il s'agit d'une conséquence du fait que le développement limité a été fait autour d'un minimum. On doit alors avoir :

$$\frac{1}{2} \sum_{n,m} W_{n,m} u_n u_m = \frac{N}{2} \sum_m W_{0,m} u_0 u_m > 0$$

En prenant  $u_m(t) = \sum_k A_k(t) e^{ikma}$  on a :

$$\frac{N}{2} A_k^2(t) \sum_m W_{0,m} e^{ikma} > 0 \implies \sum_m W_{0,m} e^{ikma} = MD(k) > 0$$

## 4.4.2 Modes propres de vibration, relation de dispersion, vitesse du son

### Modes propres (modes normaux) de vibration

En mécanique classique, lorsque toutes les particules d'un système vibrent avec la même fréquence autour de leurs positions d'équilibre, on parle de *mode propre* (ou *mode normal*) de vibration. Dans la section précédente il a été montré que les modes propres de vibration d'un cristal 1D ont la forme d'ondes qui se propagent dans le cristal :

$$u_n(t) = u_0 e^{i(kna - \omega t)} \quad \text{ou} \quad u_n(t) = u_0 e^{i(kna + \omega t)} \quad (4.30)$$

et que le mouvement vibratoire général est une superposition de modes propres. Il y a  $N$  vecteurs d'onde compatibles avec les conditions aux limites de BvK ( $N =$  nombre de mailles primitive du cristal). On obtient donc  $N$  ondes progressives et  $N$  ondes régressives. Puisque cependant  $\omega(k) = \omega(-k)$  et une onde progressive en direction  $k$  est la même chose qu'une onde régressive en direction  $-k$ , on dit que le cristal possède  $N$  modes normaux de vibration.

### Relation de dispersion

La fréquence des modes propres de vibration dépend de leur vecteur d'onde. La fonction  $\omega(k)$  s'appelle *relation de dispersion*. Si la relation de dispersion était linéaire, la vitesse de phase  $v_s$  associée à tous les modes propres serait la même. Un « signal », c'est-à-dire un paquet d'onde, se propagerait dans le cristal sans déformation : le cristal serait alors un milieu non dispersif. Par contre, la relation de dispersion n'est pas linéaire. Par conséquent, *le cristal est un milieu dispersif*.

Nous pouvons rendre plus explicite la relation de dispersion que nous avons trouvée.

Réécrivons d'abord  $D(k)$  de la façon suivante :

$$D(k) = \frac{1}{M} \left[ W_{0,0} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} W_{0,m} \cos(kma) \right] \quad (4.31)$$

Puisque (propriété 2) :

$$\sum_m W_{0,m} = 0 \quad \Rightarrow \quad W_{0,0} = - \sum_{\substack{m=-\infty \\ m \neq 0}}^{\infty} W_{0,m} = -2 \sum_{m=1}^{\infty} W_{0,m} \quad (4.32)$$

Nous avons :

$$D(k) = 2 \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{W_{0,m}}{M} [\cos(kma) - 1] \right\} = -4 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{W_{0,m}}{M} \sin^2 \left( \frac{1}{2} kma \right) \quad (4.33)$$

Nous obtenons ainsi l'équation qui relie la pulsation  $\omega$  au vecteur d'onde  $k$  du mode normal et aux constantes de force  $W_{0,m}$  :

$$\omega = \sqrt{D(k)} = 2 \sqrt{\sum_{m=1}^{\infty} -\frac{W_{0,m}}{M} \sin^2 \left( \frac{1}{2} kma \right)} \quad (4.34)$$

### Limite du continuum élastique, vitesse de propagation du son

Un cas limite particulièrement intéressant est celui d'une *longueur d'onde grande par rapport au paramètre du réseau*. La structure discrète du réseau cristallin devient alors « invisible » aux ondes qui se propagent : le cristal se comporte comme un *continuum élastique*. La théorie que nous avons développée fournit alors les bases microscopiques de la théorie de l'élasticité.

Quand la longueur d'onde devient grande,  $k \rightarrow 0$ . On a alors<sup>3</sup> :

$$\sin^2\left(\frac{1}{2}kma\right) \approx \left(\frac{1}{2}kma\right)^2 \quad (4.35)$$

$$\omega \approx |k|a \sqrt{\sum_{m=1}^{\infty} -\frac{W_{0,m}}{M}m^2} \quad (4.36)$$

La pulsation est maintenant proportionnelle au module du vecteur d'onde et tend à zéro lorsque  $k$  tend à zéro : dans cette situation limite, le cristal a perdu le caractère dispersif. Les ondes se propagent avec une vitesse  $c$  donnée par :

$$c = a \sqrt{\sum_{m=1}^{\infty} -\frac{W_{0,m}}{M}m^2} \quad (4.37)$$

Puisqu'il s'agit de la vitesse de propagation d'ondes de compression et décompression dans un milieu élastique, on identifie  $c$  avec la *vitesse de propagation du son* dans le cristal.

### Cristal avec interactions entre les seuls plus proches voisins

Si seulement les interactions entre plus proches voisins sont non négligeables, les équations précédentes se simplifient. Pour la relation de dispersion on a :

$$\omega = 2 \sqrt{-\frac{W_{0,1}}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \right| \quad (4.38)$$

et pour la vitesse du son :

$$c = a \sqrt{-\frac{W_{0,1}}{M}} \quad (4.39)$$

Le graphique de la relation de dispersion est montré dans la figure 4.2<sup>4</sup>. (Les abscisses sont en unités de  $1/a$ ; les ordonnées en unités de  $2\sqrt{-\frac{W_{0,1}}{M}}$ .)

## 4.5 Vibrations d'un cristal monoatomique 3D

### 4.5.1 Équations du mouvement

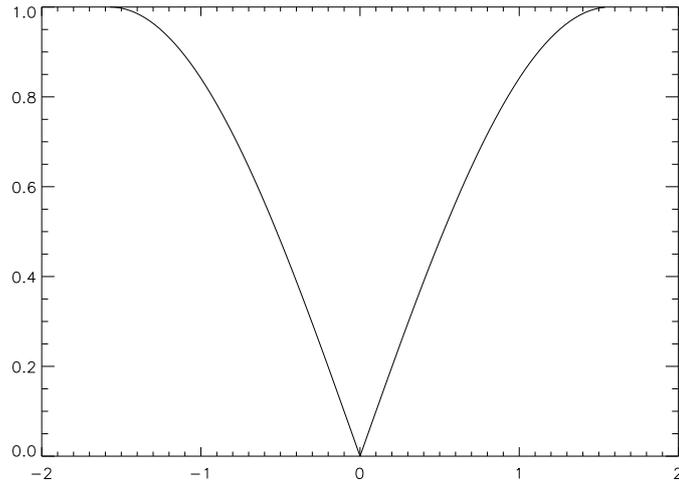
Le cas 3D peut être traité en analogie parfaite avec le cas 1D. Puisque l'approche qui est couramment utilisée est cependant légèrement différente, nous suivrons cette fois-ci cette deuxième méthode, qui consiste à chercher tout de suite les modes normaux de vibrations.

L'expression de l'énergie potentielle à utiliser est celle donnée dans l'éq. 4.3 :

$$U(\dots \mathbf{r}_n \dots \mathbf{r}_m \dots) = U(\dots \mathbf{R}_n \dots \mathbf{R}_m \dots) + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \sum_{i,j=1}^3 W_{ni,mj} u_{ni} u_{mj} \quad (4.40)$$

3. Puisque la série contient un nombre infini de termes,  $m$  peut être arbitrairement grand. Il ne faut pas oublier cependant que les  $W_{0,m}$  décroissent très rapidement avec la distance entre les atomes concernés, ce qui fait qu'on peut négliger les interactions au delà d'un certain ordre de voisins.

4. En principe, les vecteurs d'onde constituent un ensemble discret. Le graphique de  $\omega(k)$  est donc plutôt un ensemble de points qu'une ligne continue. Il ne faut pas oublier cependant que le nombre de points  $k$  est égal au nombre de mailles primitives du cristal qui, pour un échantillon macroscopique, est très grand (de l'ordre du nombre d'Avogadro dans le cas 3D). En pratique on ne peut donc pas faire la différence avec une ligne continue, qui constitue d'ailleurs le graphique correct lorsque les dimensions de l'échantillon tendent à l'infini.



**Figure 4.2** – Relation de dispersion lorsque seulement les interactions entre plus proches voisins sont non négligeables (Eq.(4.38))

qu'on peut éventuellement réécrire de la façon suivante<sup>5</sup> :

$$U(\dots \mathbf{r}_n \dots \mathbf{r}_m \dots) = U(\dots \mathbf{R}_n \dots \mathbf{R}_m \dots) - \frac{1}{4} \sum_{n,m} \sum_{i,j=1}^3 W_{ni,mj} (u_{ni} - u_{mi})(u_{nj} - u_{mj}) \quad (4.41)$$

Les équations du mouvement deviennent :

$$M\ddot{u}_{ni}(t) = - \sum_m \sum_{j=1}^3 W_{ni,mj} u_{mj} \quad (4.42)$$

Cherchons des modes normaux ayant la forme :

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}_n, t) = \mathbf{A} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n - \omega t)} \quad (4.43)$$

Le vecteur  $\mathbf{A}$  s'appelle **vecteur polarisation** du mode normal. On obtient :

$$-M\omega^2 A_i = - \sum_m \sum_{j=1}^3 W_{ni,mj} A_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)} \quad (4.44)$$

Comme dans le cas 1D, cette équation est la même pour toutes les valeur de  $n$ . On pose  $n = 0$  et on introduit la **matrice dynamique**  $D$  :

$$\omega^2 A_i = \sum_{j=1}^3 D_{ij} A_j \quad (4.45)$$

$$D_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{M} \sum_m W_{0i,mj} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (4.46)$$

L'équation 4.45 peut se réécrire de la façon suivante :

$$\sum_{j=1}^3 (D_{ij} - \omega^2 \delta_{ij}) A_j = 0 \quad (4.47)$$

5. La propriété 2 implique que :

$$\sum_m W_{ni,mj} u_{ni} u_{nj} = \sum_n W_{ni,mj} u_{mi} u_{mj} = 0$$

ce qui montre que :

*On détermine les fréquences de modes normaux et les vecteurs de polarisation en diagonalisant la matrice dynamique.*

Puisque cette dernière est une matrice réelle (voir section suivante) et symétrique (à cause de la propriété 4, éq. 4.12), pour chaque valeur de  $\mathbf{k}$  on trouve trois valeurs propres réels  $\lambda_s$  et trois vecteurs propres  $\mathbf{A}_s$  orthogonaux :

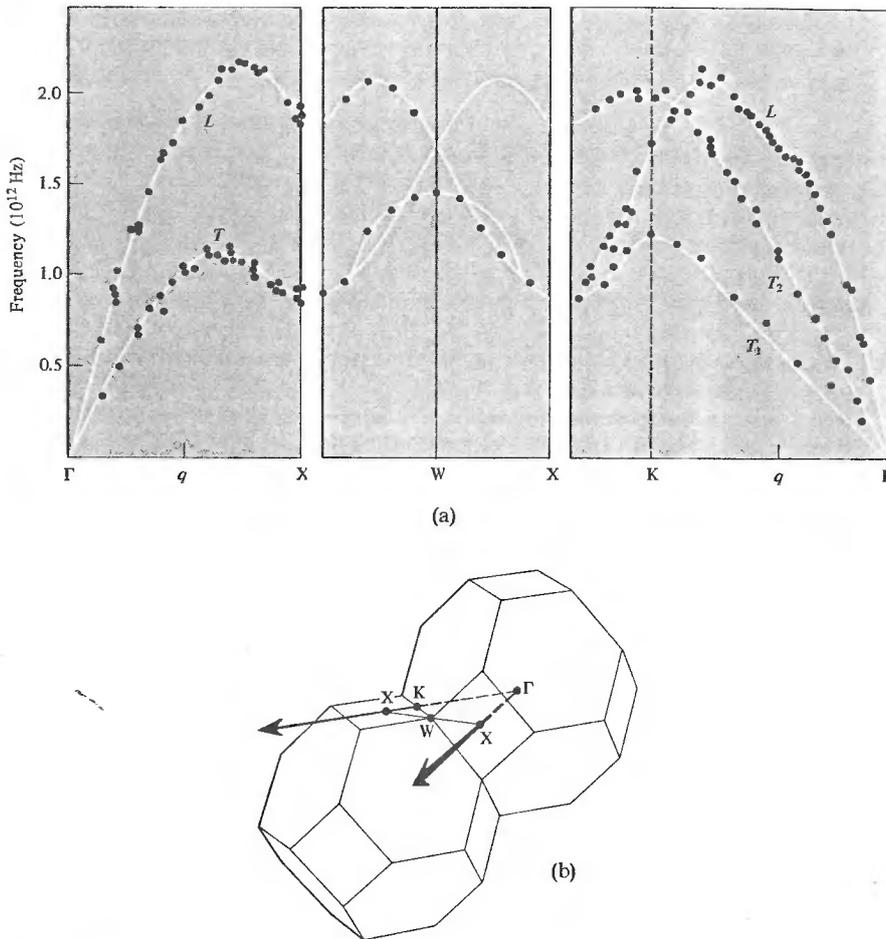
$$\mathbf{A}_s(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{A}_{s'}(\mathbf{k}) = \delta_{ss'} \quad s, s' = 1, 2, 3 \quad (4.48)$$

En outre,  $D_{ij}(\mathbf{k})$  est définie positive. Par conséquent :  $\lambda_s > 0$  et on obtient les pulsations par :

$$\omega_s(\mathbf{k}) = \sqrt{\lambda_s(\mathbf{k})} \quad (4.49)$$

*On a trois valeurs de  $\omega$  pour chaque valeur de  $\mathbf{k}$  : la relation de dispersion est une fonction à plusieurs valeurs, elle a trois branches.*

Un exemple de relation de dispersion pour un cristal monoatomique réel (le plomb) est montré dans la fig. 4.3.



**Figure 4.3** – Relation de dispersion du plomb (copie d'une figure du chap. 22 de l'ouvrage d'Ashcroft et Mermin, *Solid State Physics*). Le réseau cristallin du plomb est CFC.

Nous avons trouvé  $3N$  modes normaux de vibration. Dans le cas 1D il y en avait  $N$  et il est évident qu'en 2D nous en trouverions  $2N$ . Comme dans le cas 1D, un mouvement vibratoire arbitraire des atomes du cristal peut s'exprimer comme une combinaison linéaire des modes normaux.

### 4.5.2 Limite du continuum élastique

Comme dans le cas 1D, il est intéressant d'analyser la limite de grande longueur d'onde. Cette fois-ci, cependant, nous ne disposons pas d'une expression explicite de  $\omega(\mathbf{k})$ . Il faut donc fonder nos considérations sur l'expression de la matrice dynamique.

$$\begin{aligned}
 D_{ij}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{M} \sum_m W_{0i,mj} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} \\
 &= \frac{1}{2M} \sum_m W_{0i,mj} (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} - 2) \\
 &= \frac{1}{M} \sum_m W_{0i,mj} [\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m) - 1] \\
 &= -\frac{2}{M} \sum_m W_{0i,mj} \sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m\right)
 \end{aligned} \tag{4.50}$$

Ceci montre que  $D$  est réelle comme nous l'avions anticipé. Dans la limite de longueur d'onde grande on a :

$$\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m\right) \approx \left(\frac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m\right)^2 \tag{4.51}$$

$$D_{ij}(\mathbf{k}) \approx -\frac{k^2}{2M} \sum_m W_{0i,mj} (\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{R})^2 \quad \text{où} \quad \hat{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}}{k} \tag{4.52}$$

On peut alors écrire :

$$\boxed{\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})k} \tag{4.53}$$

où les  $c_s$  sont les racines carrées des valeurs propres de la matrice :

$$-\frac{1}{2M} \sum_m W_{0i,mj} (\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{R})^2 \tag{4.54}$$

Comme dans le cas 1D, dans la limite de longueur d'onde grande, le cristal perd le caractère dispersif et la relation de dispersion devient linéaire. Remarquons que, le cristal étant un milieu anisotrope, *la vitesse des ondes élastiques dépend de la direction de propagation*. Remarquons aussi que, pour les trois branches, lorsque  $k \rightarrow 0$ ,  $\omega_s(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ .

### 4.5.3 Polarisation des modes propres

Nous avons vu qu'en diagonalisant la matrice dynamique on trouve trois fréquences  $\omega_s(\mathbf{k})$  pour chaque vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . Associé à chaque fréquence il y a un vecteur propre qui indique la polarisation du mode, c'est-à-dire la direction de déplacement des atomes lorsqu'ils vibrent selon ce mode. Si la direction de propagation de l'onde élastique est arbitraire, le vecteur de polarisation  $\mathbf{A}_s$  peut avoir une orientation quelconque par rapport à  $\mathbf{k}$ . Néanmoins, si l'onde élastique se propage selon une direction de symétrie élevée, un axe de symétrie par rotation d'ordre 3, 4, 6, par exemple, on peut montrer que le vecteur de polarisation est soit parallèle, soit perpendiculaire à la direction de propagation. On parle alors de **mode longitudinal** ou de **mode transverse**. Si le cristal présente de nombreuses directions de symétrie, puisque  $\omega_s(\mathbf{k})$  est une fonction continue dans la Zone de Brillouin, lorsque la propagation se fait en direction arbitraire le vecteur de polarisation n'est pas loin d'être parallèle ou perpendiculaire à cette direction. C'est la raison pour laquelle on maintient la nomenclature « mode longitudinal » et « mode transverse » même si cela n'est pas vrai strictement parlant.

## 4.6 Généralisation : cristaux avec plusieurs atomes par maille primitive

Le cas d'un cristal 1D avec deux atomes par maille primitive sera discuté en détail dans une PC. On verra que la relation de dispersion présente deux branches, une complètement similaire à celles rencontrées

jusqu'ici, l'autre présentant une caractéristique nouvelle : lorsque  $k$  tend à zéro,  $\omega(k)$  ne s'annule pas. Son graphique ressemblera à celui montré dans la fig. 4.4. Il s'agit d'une propriété générale : chaque atome additionnel dans la maille primitive introduit une branche ayant cette propriété.

En trois dimension se vérifie la même chose. Seulement chaque atome contribuera avec trois branches au lieu d'une.

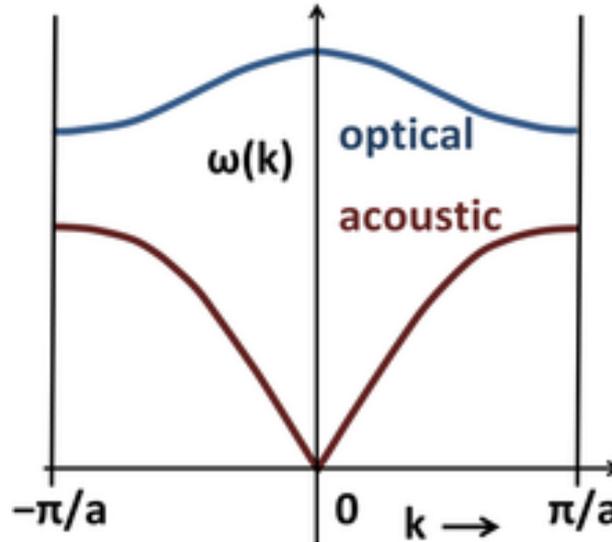


Figure 4.4 – Relation de dispersion dans le cas d'un cristal diatomique 1D

On appelle les branches de la relation de dispersion pour lesquelles :

$$|\mathbf{k}| \rightarrow 0 \quad \Longrightarrow \quad \omega(\mathbf{k}) \rightarrow 0 \quad (4.55)$$

*branches acoustiques*, les autres (pour une raison qui sera discutée pendant la PC) *branches optiques*.

On retiendra donc le résultat suivant (valable également à dimension inférieure après avoir remplacé le 3 avec 1 ou 2 :

*Un cristal 3D ayant  $n$  atomes dans la maille primitive possède 3 branches acoustiques et  $3n - 3$  branches optiques.*

## 4.7 Quantification des niveaux énergétiques des modes normaux : les phonons

En principe il faudrait résoudre le problème aux valeurs propres pour le hamiltonien :

$$H = \sum_n \left( -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{u}_n}^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N \sum_{i,j=1}^3 W_{ni,mj} u_{ni} u_{mj} \quad (4.56)$$

où nous avons écrit le Hamiltonien pour les cas d'un cristal 3D monoatomique et omis la constante  $U(\dots \mathbf{R}_n \dots)$ . Cependant, nous avons vu que, dans le cas classique, les équations du mouvement se découpent et deviennent équivalentes à celles d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants. Ceci peut se voir comme le résultat d'un changement de variables : le remplacement des déplacements atomiques  $u_n$  par les  $A(k)$ , qui sont associées à un déplacement collectif des atomes du cristal. Il est « intuitif » que ce même découplage pourra se faire avec le Hamiltonien quantique (voir Ashcroft et Mermin, *Solid State Physics*, appendice L, pour une déduction rigoureuse de ce résultat). Pour ce qui concerne les vibrations, un cristal 3D ayant  $n$  atomes dans la maille primitive, deviendra alors équivalent à un ensemble de  $3nN$  oscillateurs harmoniques de fréquences  $\omega_s(\mathbf{k})$ ,  $s = 1, \dots, n$ . Les niveaux énergétiques du cristal seront alors

donnés par :

$$E = \sum_{\mathbf{k}s} \left( n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \quad (4.57)$$

Cette expression des niveaux énergétiques nous permettra, dans le chapitre suivant, de déduire l'expression de la contribution vibrationnelle à la chaleur spécifique d'un cristal.

Le nombre quantique  $n_{\mathbf{k}s}$  nous dit quelle est la contribution du mode normal  $\mathbf{k}s$  à l'énergie vibrationnelle du cristal. Alternativement, il nous informe sur l'état d'excitation de l'oscillateur harmonique  $\mathbf{k}s$ , ou encore il nous dit combien de quanta d'énergie sont associés à cet oscillateur. La situation est complètement analogue à celle rencontrée lors de l'étude du corps noir, quand on a eu affaire aux quanta d'énergie des modes normaux du champ électromagnétique. Dans ce cas-là, nous avons appelés « photons » le quanta du champ électromagnétique. Dans le cas présent,

*nous appellerons **phonons** les quanta d'énergie vibrationnelle.*

Dans le prochain chapitre, nous allons utiliser l'expression des niveaux énergétiques des modes normaux afin d'obtenir l'expression de la contribution des vibrations réticulaires à la chaleur spécifique d'un cristal.

### Points clés

- ❶ Approximation harmonique.
- ❷ Modes propres de vibration.
- ❸ Relation de dispersion.
- ❹ Limite du continuum élastique, vitesse du son.
- ❺ Modes acoustiques et modes optiques. Polarisation des modes.
- ❻ Phonons.



# Chapitre 5

## Chaleur spécifique : contribution des vibrations atomiques

### 5.1 Introduction

Lorsqu'on discute les expériences qui, au début du 20e siècle, ont montré les défaillances de la Physique Classique et la nécessité d'introduire une nouvelle physique, la Mécanique Quantique, on parle du corps noir, de l'effet photoélectrique, de l'effet Compton... On oublie souvent de dire que la dépendance par rapport à la température de la chaleur spécifique des solides est aussi inexplicable dans un cadre classique. En fait, il s'agit d'un problème tout à fait analogue à celui du corps noir, la différence marquante entre les deux cas étant que les modes normaux du champ électromagnétique dans une cavité sont en nombre infini (ce qui conduit à la "catastrophe ultraviolette"), tandis que dans le cas des vibrations du réseau cristallin le nombre de modes est fini. Dans ce chapitre nous montrerons que la Mécanique Quantique permet d'expliquer la dépendance par rapport à  $T$  de la chaleur spécifique. Nous montrerons aussi que **les phonons** (les quanta d'énergie vibrationnelle) **sont des bosons**. En cela, ils sont semblables aux photons. Une discussion très claire de l'analogie chaleur spécifique des cristaux - corps noir se trouve dans la section finale du chapitre 23 de l'ouvrage d'Ashcroft et Mermin *Solid State Physics*. La lecture de cette section est bien évidemment vivement recommandée.

### 5.2 Énergie interne et chaleur spécifique : expressions générales

On rappelle que l'énergie interne  $\bar{E}$  d'un système quelconque à température  $T$  est donnée par l'expression suivante :

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (5.1)$$

où la fonction partition  $Z$  est donnée par :

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (5.2)$$

et la somme porte sur tous les micro-états du système (voir cours de Physique I).

On rappelle aussi qu'un système de  $M$  particules en interaction, effectuant de petites oscillations autour de leurs positions d'équilibre respectives, est équivalent à un ensemble de  $3M$  oscillateurs harmoniques indépendants. Les fréquences caractéristiques de ces oscillateurs sont, en général, différentes et le facteur 3 dépend de la dimension de l'espace : pour un système bi-dimensionnel on aurait  $2M$ , tandis qu'on aurait tout simplement  $M$  à 1 dimension.

Le résultat qu'on vient de mentionner est un résultat de Physique Classique. On peut cependant l'utiliser d'une façon directe dans le cas quantique : afin d'écrire l'énergie d'un micro-état  $r$  du système, il suffit

d'utiliser l'expression quantique des niveaux énergétiques de l'oscillateur harmonique. On obtient ainsi :

$$E_r = \sum_{i=1}^{3M} \left( n_i^r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (5.3)$$

où  $n_i^r$  est le nombre quantique qui caractérise l'état de l' $i$ -ème oscillateur lorsque le système est dans le micro-état  $r$ .

Si le système est un cristal, l'expression ci-dessus se réécrit de la façon suivante :

$$E_r = \sum_{\mathbf{k}s} \left( n_{\mathbf{k}s}^r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\mathbf{k}s} \quad (5.4)$$

où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde et  $s$  est l'indice de branche. Adoptant, comme d'habitude, les conditions aux limites de Born-von Karman, le nombre de valeurs admissibles de  $\mathbf{k}$  est égal à  $N$ , le nombre de mailles primitives du cristal. Quant à  $s$ , il varie entre 1 et  $3n$ ,  $n$  étant le nombre d'atomes dans une maille primitive.

Afin d'obtenir l'énergie interne et la chaleur spécifique, il faut d'abord élaborer l'expression de  $Z$  :

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}s} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}s}} \sum_r e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}s} n_{\mathbf{k}s}^r \hbar \omega_{\mathbf{k}s}} \\ &= e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}s} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}s}} \sum_r \prod_{\mathbf{k}s} e^{-\beta n_{\mathbf{k}s}^r \hbar \omega_{\mathbf{k}s}} = e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}s} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}s}} \prod_{\mathbf{k}s} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega_{\mathbf{k}s}} \\ &= e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}s} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}s}} \prod_{\mathbf{k}s} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}s}}} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Ensuite on peut calculer  $\bar{E}$  :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_{\mathbf{k}s} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}s} + \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\mathbf{k}s} \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}s}}) \\ &= \sum_{\mathbf{k}s} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}s} + \sum_{\mathbf{k}s} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}s} e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}s}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}s}}} = \sum_{\mathbf{k}s} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}s} + \sum_{\mathbf{k}s} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}s}}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}s}} - 1} \end{aligned} \quad (5.6)$$

En conclusion, l'énergie interne d'un cristal à température  $\mathbf{T}$  est donnée par (en approximation harmonique) :

$$\boxed{\bar{E} = E_{eq} + \sum_{\mathbf{k}s} \left( \bar{n}_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\mathbf{k}s}} \quad (5.7)$$

où on a ajouté à l'énergie associée aux vibrations l'énergie du **cristal statique**  $E_{eq}$ . La quantité  $\bar{n}_{\mathbf{k}s}$ , qui représente le **nombre moyen de phonons** du type  $\mathbf{k}s$  excités à température  $T$ , est donnée par :

$$\boxed{\bar{n}_{\mathbf{k}s} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}s}} - 1}} \quad (5.8)$$

Ceci prouve que les phonons se comportent comme **un ensemble de bosons en nombre indéterminé**. En d'autres termes ils obéissent à la statistique de Bose-Einstein avec un potentiel chimique  $\mu = 0$ . En cela ils sont similaires aux photons (voir cours de Physique I).

On est finalement en mesure d'écrire l'expression générale de la **chaleur spécifique** (capacité thermique par unité de volume) d'un cristal en approximation harmonique. Elle est la suivante :

$$\boxed{c_V = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}s}}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}s}} - 1}} \quad (5.9)$$

### 5.3 Chaleur spécifique à des températures élevées

Cette situation limite est définie par la condition :

$$\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}}{k_B T} \ll 1 \quad (5.10)$$

pour **toutes** les fréquences  $\omega_{\mathbf{k}s}$ .

Par exemple, dans le cas du plomb,  $\omega_{\mathbf{k}s} \leq 2,2 \times 10^{12}$  Hz. Puisque  $\frac{\hbar}{k_B} \cong 7,6 \times 10^{-12}$  K·sec, on a :

$$\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}}{k_B} \leq 17K \quad \implies \quad \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}}{k_B T} \leq 0,05 \quad \text{si} \quad T = 300 \text{ K.}$$

En supposant l'hypothèse ci-dessus vérifiée, on peut effectuer un développement limité de l'expression générale de la chaleur spécifique et retenir juste le premier terme :

$$c_V = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}s}} - 1} \quad \longrightarrow \quad c_V = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \hbar\omega_{\mathbf{k}s} \frac{k_B T}{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}}$$

On obtient ainsi :

$$c_V = 3 \frac{nN}{V} k_B \quad (5.11)$$

où  $N$  est le nombre de mailles primitives du cristal et  $n$  est le nombre d'atomes par maille primitive.

L'équation 5.11 n'est rien d'autre que la **loi de Dulong et Petit** de la physique classique : la contribution de chaque oscillateur harmonique à la chaleur spécifique est égale à  $3k_B$  indépendamment de la température du système. Comme on vient de le voir, ce résultat est approximativement valable lorsque la température est suffisamment élevée.

### 5.4 Chaleur spécifique à basse température

Remplaçons d'abord la somme sur les vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  dans l'expression de la chaleur spécifique par une intégrale :

$$c_V = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}s}} - 1} \quad \longrightarrow \quad c_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\text{Zone de Brillouin}} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} d\mathbf{k} \quad (5.12)$$

Nous avons utilisé le fait que les vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  satisfaisant les conditions aux limites de Born-von Karman sont distribués d'une façon uniforme avec une densité  $\frac{V}{(2\pi)^3}$ .

Dans la limite de basse température, on néglige tous les modes pour lesquels on a :

$$\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}s}}{k_B T} \gg 1 \quad (5.13)$$

Si le cristal possède des branches optiques de vibration, on pourra donc les négliger et ne tenir compte que des branches acoustiques. En outre, seulement la partie de ces dernières correspondant aux fréquences les plus petites donnera une contribution non négligeable. Cela arrive lorsqu'on est en proximité du centre de la Zone de Brillouin, c'est-à-dire lorsque  $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$ . Pour ces vecteurs d'onde  $\omega_s(\mathbf{k})$  est presque linéaire. En tenant compte de cela, on fera donc les trois approximations suivantes (qui définissent ce qu'on entend par limite de basse température) :

1. on néglige les branches optiques éventuelles ;
2. on suppose  $\omega_s(\mathbf{k})$  linéaire :  $\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})k$  ;
3. on remplace l'intégration sur la première Zone de Brillouin par une intégration sur tout l'espace.

L'expression de la chaleur spécifique devient ainsi :

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\text{tout l'espace}} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k}{e^{\beta \hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k} - 1} d\mathbf{k} \quad (5.14)$$

Il est aisé à présent de montrer que la chaleur spécifique, dans ce cas limite, est proportionnelle à  $T^3$ . Il faut d'abord passer aux coordonnées sphériques :

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\text{tout l'espace}} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k^3}{e^{\beta \hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k} - 1} dk d\Omega \quad (5.15)$$

et ensuite faire le changement de variable :  $x = \beta \hbar c_s k$ . On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int_{\text{toutes les directions}} \frac{d\Omega}{(2\pi)^3} \frac{1}{\beta^4 (\hbar c_s)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \left\{ \sum_s \int_{\text{toutes les directions}} \frac{d\Omega}{(2\pi)^3} \frac{1}{[c_s(\hat{\mathbf{k}})]^3} \right\} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \end{aligned} \quad (5.16)$$

Puisque :

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \quad (5.17)$$

si on pose :

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int_{\text{toutes les directions}} \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{[c_s(\hat{\mathbf{k}})]^3} \quad (5.18)$$

on arrive au résultat final :

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\pi^2}{10} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} = \frac{2}{5} \pi^2 k_B \left( \frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \quad (5.19)$$

#### Remarques

1. Dans le cadre de l'approximation harmonique, qui est en amont de la théorie des vibrations du réseau cristallin telle que nous l'avons développée, l'équation ci-dessus donne l'expression **exacte** de la contribution vibrationnelle à la chaleur spécifique d'un cristal à basse température. Dans la section précédente nous avons obtenu un résultat similaire pour les températures élevées. A des températures intermédiaires il n'est pas possible de procéder d'une façon analytique sans introduire des approximations ultérieures. Il faut alors développer des modèles : c'est le cas des modèles d'Einstein et de Debye qui seront brièvement discutés en PC.
2. Dans le cas d'un isolant, il s'agit de la seule contribution non négligeable à la chaleur spécifique. Par contre, si le cristal est un métal, la contribution électronique (qui décroît d'une façon linéaire avec  $T$ ) devient dominante à très basse température.
3. L'expression obtenue dépend d'une seule caractéristique physique du cristal : **la valeur de  $c$** . Cette dernière s'obtient en prenant la **moyenne sphérique** de  $\frac{1}{[c_s(\hat{\mathbf{k}})]^3}$  (Eq. 5.18), où  $c_s(\hat{\mathbf{k}})$  est **la vitesse de propagation du son** dans la direction  $\hat{\mathbf{k}}$ . On n'oubliera pas à ce propos que un cristal est un milieu anisotrope...
4. La remarque précédente rend assez intuitif le fait que la valeur de  $c$  peut être mise en relation avec les constantes élastiques du cristal. En mesurant celles-ci et la chaleur spécifique d'une façon indépendante, on peut vérifier la validité de la théorie que nous venons de décrire.

## Chapitre 6

# Électrons dans les métaux. Modèle du gaz d'électrons libres

L'objectif de ce chapitre est de fournir une première approche des propriétés thermiques, électriques, mécaniques et optiques des métaux. Historiquement, ces propriétés n'ont pu être comprises que lorsque la mécanique quantique a fourni un cadre permettant d'obtenir une vision globale des phénomènes. La théorie de la physique du solide a réellement débuté dans les années 30 et a connu un essor considérable pendant une quarantaine d'années qui a abouti à la compréhension de la plupart des propriétés observées. Ces progrès ont permis de dépasser le stade de l'observation et de la compréhension pour aborder la phase de la conception de matériaux nouveaux (tels que des alliages, des matériaux fibrés, etc) qui sont partout autour de nous. L'étape suivante, en préparation dans les laboratoires, est celle des métamatériaux qui sont constitués de structures nanométriques. Ce sont par exemple des couches alternées de matériaux différents dont l'épaisseur est de quelques nanomètres (quelques atomes). On peut ainsi piéger des électrons dans l'une des couches réalisant ainsi ce que l'on appelle un puits quantique. Les niveaux d'énergie de l'électron dépendent alors de l'épaisseur de la couche. Ce type d'approche permet de réaliser une véritable ingénierie des niveaux quantiques d'énergie. On utilise cela pour faire des détecteurs ou des lasers.

L'une des principales caractéristiques de la physique de la matière condensée, lorsqu'on la compare aux gaz, est la complexité. D'une part, on ne peut plus négliger les interactions entre atomes comme on le fait pour le gaz parfait. D'autre part, puisque l'on ne peut pas réduire le système à une collection de petits systèmes traités indépendamment, il faut considérer un système ayant un très grand nombre de charges (électrons ou noyaux). Il est donc nécessaire d'introduire des approximations pour pouvoir traiter les problèmes posés.

L'un des aspects du problème est de passer d'une description microscopique aux propriétés macroscopiques. Pour cela, la physique statistique nous donne les outils pour effectuer cette transition. Nous sommes ainsi en mesure de modéliser la capacité calorifique des solides. Un autre aspect du problème est de trouver les niveaux d'énergie du système. La physique statistique est impuissante si l'on ne dispose pas au préalable d'un modèle décrivant les niveaux d'énergie du système. Or, un modèle microscopique complet d'un gramme de matière condensée implique de considérer environ  $10^{23}$  atomes qui sont tous en interaction. Il est donc indispensable de décrire le système par un modèle simplifié. Une démarche possible consiste à construire les modèles les plus simples permettant de rendre compte des mesures. Si un modèle échoue, alors seulement on cherche à introduire quelques caractéristiques supplémentaires du système étudié afin de mieux modéliser son comportement. Ainsi, ce cours va présenter les différents modèles qui ont été introduits pour rendre compte des propriétés par niveau de complexité croissante. La démarche alternative consisterait à partir d'une formulation rigoureuse du problème et à effectuer des approximations pour la simplifier. Cela conduirait à un exposé très formel qui masquerait les phénomènes physiques et dépasserait le niveau de ce cours.

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord le modèle de Drude qui repose sur la physique classique. On verra qu'il permet de rendre compte de la conductivité d'un métal et de plusieurs autres propriétés (celles-ci seront traitées en TD). On étudiera ensuite la contribution des électrons aux propriétés thermiques. On verra que, dans ce cas, la mécanique classique échoue complètement. On introduira alors une description quantique très simple des électrons et on utilisera la physique statistique pour obtenir la contribution de ces derniers à l'énergie thermique et à la capacité calorifique du cristal. Enfin, on conclura en discutant les

limites de ces modèles. Le cours suivant est consacré à une description plus fine de la structure électronique.

## 6.1 Le modèle de Drude. Propriétés électriques des métaux

### 6.1.1 Introduction. Description du modèle

L'une des caractéristiques principales des métaux est la forte conductivité électrique. Le modèle de Drude a été introduit pour rendre compte de cette propriété. Bien que reposant sur une description purement classique du mouvement des électrons, ce modèle permet de rendre compte de plusieurs propriétés des métaux : conductivité électrique (et donc loi d'Ohm), conductivité thermique, effet Hall. Son aptitude à rendre compte de plusieurs phénomènes très différents est la raison pour laquelle ce modèle a connu un grand succès. Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Le système est assimilé à un ensemble de  $n$  électrons par unité de volume placés dans un milieu uniforme chargé positivement de sorte que l'ensemble soit neutre. Les électrons sont des particules ponctuelles de masse  $m$  et de charge  $-e$  sans interaction entre elles.
- on peut décrire classiquement le mouvement des électrons.
- les électrons subissent des collisions telles que la vitesse moyenne après collision est nulle. La probabilité de subir une collision entre  $t$  et  $t + dt$  est donnée par  $dt/\tau$ . La quantité  $\tau$ , appelée **temps de relaxation** a un caractère phénoménologique et est la quantité clé du modèle.

On peut discuter physiquement ces différentes approximations. En toute rigueur, les électrons devraient être décrits par une fonction d'onde qui se doit d'être antisymétrique dans l'échange de deux particules. Ceci rend le problème pratiquement insoluble si l'on ne fait pas d'approximations. Se ramener à un seul électron est déjà une très forte approximation. Négliger les interactions entre électrons est possible car les charges positives du fond continu réalisent un écrantage. L'utilisation de la mécanique classique peut se justifier à l'aide du théorème d'Erhenfest. Les collisions auxquelles sont soumis les électrons étaient aux yeux de Drude les collisions avec les noyaux du réseau cristallin. On verra qu'il n'en est rien. La principale source de collision est ce qu'on appelle les collisions électrons-phonons. À très basse température, la source dominante de collisions sont les défauts de la structure. Dans ce cadre, la conséquence des collisions peut se résumer par la présence d'une force de frottement visqueux de type  $-\mathbf{v}/\tau$  où  $\mathbf{v}$  représente la vitesse de l'électron et  $\tau$  est le temps moyen entre deux collisions consécutives.

### 6.1.2 Conductivité électrique

Sous sa forme locale, la loi d'Ohm relie le vecteur densité de courant au champ électrique :

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (6.1)$$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique. Par définition, le vecteur densité de courant s'écrit sous la forme

$$\mathbf{j} = n(-e)\mathbf{v}, \quad (6.2)$$

où  $\mathbf{v}$  est la vitesse moyenne des électrons. En l'absence de champ électrique, il n'y a pas de courant de sorte que la vitesse moyenne est nulle. On peut calculer la composante non nulle de la vitesse induite par le champ électrique en appliquant le principe fondamental de la dynamique à un électron :

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{m\mathbf{v}}{\tau} - e\mathbf{E} \quad (6.3)$$

Cette équation conduit, en régime stationnaire, à une vitesse moyenne  $\mathbf{v} = \frac{-eE\tau}{m}$ . On en tire l'expression de la conductivité électrique :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (6.4)$$

Dans cette expression, la masse et la charge sont connues ainsi que  $n$ , le nombre d'électrons de valence par unité de volume. On peut donc déduire le temps  $\tau$  d'une mesure de résistance électrique<sup>1</sup>. L'ordre de

1. Il est facile de montrer qu'un fil de longueur  $l$  et de section  $S$  a une résistance  $R = l/\sigma S$

grandeur de ce temps est la dizaine de femtosecondes ( $1\text{fs} = 10^{-15}\text{ s}$ ). On trouve expérimentalement 19 fs pour du cuivre et 28 fs pour de l'argent. La démarche de Drude fut alors d'évaluer la distance moyenne parcourue entre deux collisions. Il supposa, ce qui est incorrect comme on le verra plus loin, que le théorème de l'équipartition de l'énergie s'applique de sorte que  $1/2 m\mathbf{v}^2 = 3/2 kT$ . Pour une température de 300 K, on trouve alors une vitesse de  $6.4 \times 10^4 \text{ms}^{-1}$ . Cela conduit à des libres parcours moyens de 1,3 nm pour un temps  $\tau$  de 20 fs. Cet ordre de grandeur suggère que les collisions sont dues aux chocs avec les atomes du réseau. Ce résultat est plausible mais ne résiste pas à une analyse plus poussée. Un premier argument contre cette interprétation est, par exemple, le fait qu'à la température de 73 K, le temps  $\tau$  passe de 19 fs à 210 fs pour le cuivre et de 28 fs à 200 fs pour l'argent. Cette dépendance du temps de collisions par rapport à la température n'est pas compatible avec une origine associée à des collisions électron-atome ou électron-impureté. Si l'origine des collisions n'est pas précisée dans ce modèle, il n'en demeure pas moins qu'il permet de rendre compte de la loi d'Ohm et introduit un paramètre qui permet de caractériser la plupart des matériaux. De plus, il permet de rendre compte correctement de l'effet Hall et qualitativement de la conductivité thermique ainsi que des propriétés de conduction électrique en régime dépendant du temps et des propriétés optiques.

## 6.2 Le modèle de Sommerfeld. Propriétés thermiques des solides

### 6.2.1 Introduction

Alors que les propriétés électriques des métaux sont assez bien modélisées par le modèle de Drude, il lui est impossible d'expliquer le comportement de la capacité calorifique. Dans le cadre du modèle d'un gaz d'électrons libres, on prédit une énergie cinétique de  $\frac{3}{2}kT$  par électron et par conséquent, une capacité calorifique de  $\frac{3}{2}Nk$  pour un ensemble de  $N$  électrons. Ce résultat est environ 100 fois supérieur à ce qui est observé à température ambiante. De surcroît, alors que le modèle classique prédit une capacité calorifique constante, il s'avère que la capacité calorifique due aux électrons croît linéairement avec la température.

L'origine de l'échec du modèle de Drude a été comprise lorsque le principe d'exclusion de Pauli a été découvert. C'est Sommerfeld qui a alors appliqué ce principe au cas des électrons et qui a été en mesure de rendre compte du comportement thermique des électrons. Il s'agit donc d'une manifestation à l'échelle macroscopique d'un effet purement quantique.

La démarche reste néanmoins extrêmement simple. Nous allons tout d'abord calculer les niveaux d'énergie des électrons libres. Ceci fait, nous serons en mesure de connaître le nombre moyen d'occupation de chaque état à l'aide de la statistique de Fermi-Dirac. On peut alors en déduire l'énergie du système  $E$  puis la capacité calorifique  $c_v = \partial E / \partial T$ .

### 6.2.2 Niveaux d'énergie d'un électron libre

Afin de trouver l'énergie d'un électron libre, il faut trouver les valeurs propres de l'équation de Schrödinger correspondante. Puisque l'électron est libre, le potentiel  $V$  qui lui est appliqué est nul. L'équation de Schrödinger stationnaire s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (6.5)$$

La solution de cette équation est de la forme  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ . Il en résulte que l'énergie est donnée par

$$E = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}. \quad (6.6)$$

Pour un cristal de volume  $\mathcal{V}$ , la condition de normalisation de la densité de probabilité donne :

$$\int |\Psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = 1, \quad (6.7)$$

de sorte que la fonction d'onde s'écrit  $\psi(\mathbf{r}) = 1/\sqrt{\mathcal{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ . Un état électronique est donc caractérisé par un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , une énergie  $\hbar^2\mathbf{k}^2/2m$ , un état de spin et une fonction d'onde  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 1/\sqrt{\mathcal{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ . Les états d'énergie fixée sont dégénérés puisqu'il existe plusieurs vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  ayant le même module et donc la même énergie. Pour pouvoir effectuer un calcul de l'énergie du système, il va falloir sommer sur tous les états du système. Il faut donc connaître la densité d'états du système.

### 6.2.3 Densité d'états. Condition aux limites périodique de Born-von Karman

La densité d'états peut se calculer de deux façons différentes. Soit on applique le résultat admis en première année dans le cadre de l'approximation classique. Soit on passe par la densité d'états dans l'espace des  $k$  qui peut être obtenue de façon élémentaire comme on le verra. Il faut alors connaître la relation de dispersion pour pouvoir remonter à la densité d'états en énergie. Cette deuxième méthode est générale alors que la première est restreinte aux particules placées dans un potentiel constant.

#### Calcul de la densité d'états pour une particule libre

On sait alors que le nombre d'états est donné par le volume de l'espace des phases associé à une particule divisé par  $h^3$ . Le volume de l'espace des phases correspondant aux états d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$  est le volume de la coquille sphérique de rayon  $p = \hbar k = \sqrt{2mE}$  et d'épaisseur  $dp = \hbar dk$ . On trouve ainsi, en prenant en compte un facteur 2 dû à la dégénérescence de spin :

$$g(E) = \frac{\mathcal{V} 8\pi p^2}{h^3} \frac{dp}{dE} = \frac{8\pi \mathcal{V} \sqrt{2m}^{3/2} \sqrt{E}}{h^3} \quad (6.8)$$

#### Calcul de la densité d'états à partir de la relation de dispersion

Pour le cas particulier à une dimension, on a :

$$g(E) = g(k) \frac{dk}{dE} \quad (6.9)$$

Dans le cas 3D avec une symétrie sphérique, on a :

$$g(E) = g(k) 4\pi k^2 \frac{dk}{dE} \quad (6.10)$$

La densité d'états est connue dès lors que l'on a calculé  $g(k)$  d'une part, et que l'on connaît la relation de dispersion qui permet de calculer  $dk/dE$  d'autre part. On va voir que le calcul de  $g(k)$  est élémentaire. Il en ressort que la relation de dispersion contient toute l'information sur la densité d'états et, par conséquent, sur toutes les propriétés thermodynamiques du milieu.

Afin de calculer la densité d'états  $g(k)$ , une façon de procéder consiste à écrire que la fonction d'onde s'annule aux bords du cristal ce qui conduit à des solutions de type sinus, caractéristiques d'ondes stationnaires. Une deuxième façon de procéder consiste à imaginer que le cristal est reproduit périodiquement de sorte que si un électron sort en  $x = L_x$ , il rentre en  $x = 0$ . La condition aux limites que l'on doit écrire est alors une condition de périodicité appelée condition de Born-von Karman

$$\psi(x) = \psi(x + L_x) \quad (6.11)$$

La solution générale est alors de la forme  $\exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)]$  avec  $k_x = p2\pi/L_x, k_y = q2\pi/L_y, k_z = r2\pi/L_z$  où  $p, q, r$  sont des entiers. Pour un problème à une dimension, on peut aisément compter le nombre d'états dans l'intervalle  $dk_x$  : il est donné par  $L_x dk_x / 2\pi$ . En trois dimensions, le nombre de vecteurs d'ondes dont les composantes sont comprises entre  $k_x$  et  $k_x + dk_x, k_y$  et  $k_y + dk_y, k_z$  et  $k_z + dk_z$  est donné par

$$\frac{dk_x dk_y dk_z \mathcal{V}}{8\pi^3} \quad (6.12)$$

Cette façon de compter peut sembler artificielle. D'une part, on considère une forme particulière : un parallélépipède, d'autre part, on périodise le cristal. On peut comprendre intuitivement que la forme n'influe pas sur le nombre d'états pourvu que le nombre d'états soit très grand. La forme exacte du cristal n'étant alors qu'un effet de bord. La démonstration rigoureuse sort du cadre de ce cours. Le deuxième aspect a priori surprenant est la condition de périodicité de Born von-Karman. En fait, le résultat ainsi obtenu est strictement le même que celui que l'on trouve en raisonnant sur un cristal fini. L'intérêt de raisonner avec la condition de Born von Karman est qu'il est souvent plus pratique de travailler avec des solutions qui sont des ondes planes propagatives qu'avec des ondes stationnaires. Le résultat (6.12) fournit la densité d'états dans l'espace des  $k$ . En prenant en compte la dégénérescence de spin et en utilisant la relation de dispersion qui relie le vecteur d'onde à l'énergie(6.6), on retrouve la densité d'états (6.8).

### 6.2.4 Énergie de Fermi

La conséquence du principe d'exclusion de Pauli est d'interdire aux électrons de s'assembler sur les niveaux de basse énergie. De ce fait, l'énergie totale du système augmente considérablement. On appelle énergie de Fermi  $E_F$ , l'énergie de l'électron le plus énergétique à température nulle. Pour trouver cette valeur, il suffit d'écrire que le système de volume  $\mathcal{V}$  contient  $N$  électrons. Cela conduit à<sup>2</sup>

$$N = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{16\pi\mathcal{V}\sqrt{2}m^{3/2}E_F^{3/2}}{3h^3} \quad (6.13)$$

d'où l'on tire l'énergie de Fermi. Le calcul est plus direct dans l'espace des  $k$ . En définissant le vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  comme étant le vecteur d'onde de l'état le plus énergétique on obtient immédiatement

$$N = 2\frac{4}{3}\pi k_F^3 \frac{\mathcal{V}}{8\pi^3} = \frac{\mathcal{V}}{3\pi^2} k_F^3. \quad (6.14)$$

$$\boxed{k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{\mathcal{V}}\right)^{\frac{1}{3}}} \quad (6.15)$$

Les ordres de grandeur caractérisant les électrons au niveau de Fermi sont assez surprenants. Pour les exprimer, on note que le seul paramètre dépendant du matériau est le rapport  $N/\mathcal{V}$ . Il est plus commode d'introduire le rayon  $r_S$  d'une sphère de volume égal à  $\mathcal{V}/N$  et de l'exprimer en fonction du rayon de l'atome de Bohr  $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0.529$  angströms. Pour la plupart des métaux, le rapport  $r_S/a_0$  varie entre 2 et 6. Exprimé dans ces unités, le vecteur d'onde de Fermi vaut

$$k_F = \frac{3.63}{r_S/a_0} 10^{10} \text{ m}^{-1}, \quad (6.16)$$

l'énergie de Fermi vaut

$$E_F = \frac{50.1}{(r_S/a_0)^2} \text{ eV}, \quad (6.17)$$

et la vitesse de Fermi  $v_F = k_F/m$  vaut

$$v_F = \frac{4.2}{r_S/a_0} 10^6 \text{ ms}^{-1} \quad (6.18)$$

En comparant les énergies et vitesses d'un électron thermique (i.e. en supposant l'équipartition de l'énergie) et d'un électron de Fermi, on voit que la vitesse passe de  $10^5 \text{ ms}^{-1}$  à  $10^6 \text{ ms}^{-1}$ . Il est plus parlant d'exprimer l'énergie de Fermi en termes de température équivalente définie par  $T_F = E_F/k$ . L'énergie d'un électron thermique est typiquement 300 K tandis que la température de Fermi est de l'ordre de quelques  $10^4$  K. Nous allons voir dans ce qui suit les conséquences de cela pour les propriétés thermiques des matériaux.

### 6.2.5 Énergie et capacité calorifique des électrons

Nous allons calculer dans cette section la contribution des électrons à la capacité calorifique des métaux. Nous en donnerons tout d'abord une estimation qui mettra en lumière les phénomènes physiques mis en jeu et le rôle crucial du principe de Pauli. Nous effectuerons ensuite un calcul plus précis.

#### Estimation de la capacité calorifique

Nous avons signalé plus haut que la capacité calorifique mesurée expérimentalement est environ 100 fois plus faible que celle que prédit un calcul basé sur l'équipartition de l'énergie. La raison est la suivante. Pour qu'un électron puisse participer à la capacité calorifique, il faut qu'il puisse recevoir de l'énergie. Lorsque

2. On utilise ici le nombre d'occupation des états donné par la statistique de Fermi-Dirac à 0 K : 1 si l'énergie est inférieure au potentiel chimique, 0 si l'énergie est supérieure au potentiel chimique. Le potentiel chimique à 0 K est appelé énergie de Fermi

la température est de l'ordre de 300 K, l'ordre de grandeur typique de l'énergie que l'électron peut recevoir est environ  $kT$  avec  $T = 300$  K. Cette énergie est très faible si on la compare à l'énergie de Fermi qui est de l'ordre de  $10^4 k$ . Il en résulte que les électrons occupant les niveaux fondamentaux ne peuvent pas être excités car il n'y a pas d'états libres susceptible de les accueillir. De ce fait, seuls les électrons situés au voisinage du niveau de Fermi peuvent participer. On peut alors faire une estimation de la capacité calorifique. Un électron donne une contribution de  $3k/2$ . Les électrons susceptibles de participer sont ceux qui sont situés au voisinage du niveau de Fermi sur une largeur de l'ordre de  $kT$ , soit  $g(E_F)kT$ . La capacité calorifique résultant est alors d'environ  $c_v = \frac{3}{2}g(E_F)k^2T$ . On voit que la capacité calorifique varie linéairement avec la température. Le résultat exact à l'ordre 2 en  $kT/E_F$  est donné par

$$c_v = \frac{\pi^2}{3}k^2Tg(E_F). \quad (6.19)$$

En résumé, les électrons occupant les niveaux profonds ne peuvent pas être excités et ne peuvent donc pas participer aux échanges d'énergie.

### Calcul de la capacité calorifique

La première étape est le calcul de l'énergie du système des  $N$  électrons. Elle s'écrit, en termes de la densité d'états et du nombre moyen d'occupation de chaque état (donné par la statistique de Fermi-Dirac), de la façon suivante :

$$E = \int_0^\infty E'g(E')\frac{1}{\exp(\frac{E'-\mu}{kT}) + 1}dE' \quad (6.20)$$

Le calcul de l'intégrale ne peut s'effectuer que lorsqu'on connaît le potentiel chimique. Celui-ci se déduit de la relation qui exprime le fait que le solide contient  $N$  électrons :

$$N = \int_0^\infty g(E')\frac{1}{\exp(\frac{E'-\mu}{kT}) + 1}dE' \quad (6.21)$$

Le calcul peut se faire en utilisant une formule (connue sous le nom de développement de Sommerfeld) permettant d'évaluer les intégrales :

$$\int_0^\infty f(E')\frac{1}{\exp(\frac{E'-\mu}{kT}) + 1}dE' \approx \int_0^\mu f(E')dE' + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2f'(\mu) \quad (6.22)$$

On exploite également le fait que  $\mu$  diffère de  $E_F$  pour des termes du deuxième ordre par rapport à  $T/T_F$  et on en tire finalement les relations :

$$E = \int_0^{E_F} E'g(E')dE' + E_F[(\mu - E_F)g(E_F) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2g'(E_F)] + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2g(E_F) \quad (6.23)$$

$$N = \int_0^{E_F} g(E')dE' + [(\mu - E_F)g(E_F) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2g'(E_F)] \quad (6.24)$$

De la deuxième équation, on tire l'expression du potentiel chimique. On note tout d'abord que la première intégrale dans le membre de droite vaut  $N$ . On en déduit alors directement :

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\frac{g'(E_F)}{g(E_F)} \quad (6.25)$$

$$= E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (6.26)$$

On a utilisé le résultat  $g'(E_F)/g(E_F) = 1/2E_F$  qui découle du fait que la densité d'états est de la forme  $g(E) = C\sqrt{E}$  d'après l'équation (6.8). Par ailleurs, on observe que le terme entre crochets de l'éq. 6.23 s'annule de sorte que l'énergie s'écrit :

$$E = \int_0^{E_F} E'g(E')dE' + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2g(E_F). \quad (6.27)$$

Par dérivation par rapport à  $T$ , on retrouve le résultat annoncé à l'éq. 6.19 donnant la capacité calorifique.

### 6.2.6 Critique du modèle

Un modèle relativement simple permet donc de rendre compte des propriétés électriques et thermiques des électrons dans les métaux. Toutefois, il reste de très nombreux faits expérimentaux qui ne peuvent pas être expliqués de cette façon. Pour pouvoir en rendre compte, il va falloir raffiner le modèle.

- Le modèle n'explique pas l'origine des collisions subies par les électrons.
- L'expression de la capacité calorifique qui en résulte prédit la dépendance linéaire par rapport à la température, mais la valeur du coefficient n'est pas correct.
- Les propriétés optiques des métaux non alcalins ne sont pas décrites correctement par ce modèle.

En outre :

- Le modèle ne donne pas de prescription pour savoir combien d'électrons de conduction fournit chaque atome.
- Le modèle ne permet pas de prédire si un milieu est conducteur, semiconducteur ou isolant.

#### Points clés

- ❶ Modèle de Drude : hypothèses et limites. Conductivité électrique.
- ❷ Modèle de Sommerfeld : énergie moyenne et capacité calorifique (Équation de Schrödinger, fonction d'onde et énergie d'un électron libre, densité d'états, Statistique de Fermi-Dirac, Énergie de Fermi)



# Chapitre 7

## Niveaux électroniques dans un potentiel périodique

### 7.1 Introduction

DANS le chapitre précédent, nous avons montré que l'on rend compte de certaines propriétés électriques et thermiques des métaux à l'aide du modèle des électrons libres. Nous avons également souligné les limitations de ce modèle. Le chapitre présent est consacré à l'étude de l'influence de la structure cristalline sur les niveaux d'énergie des électrons. Nous déterminerons également la fonction d'onde associée à ces électrons. Nous amorcerons la discussion des conséquences de la structure périodique des solides sur leurs propriétés. Cette discussion sera poursuivie dans le chapitre suivant. Dans ce qui suit, nous allons étudier le spectre d'énergie des électrons dans un solide.

Dans un cristal, les énergies des électrons ne peuvent prendre que certaines valeurs permises appartenant à des intervalles appelés **bandes d'énergie**. Les bandes d'énergie permises sont séparées par des intervalles appelés **bandes interdites** (“**energy gaps**” ; en anglais). Il est possible de comprendre l'origine physique des bandes d'énergie de la façon suivante. Considérons un système constitué de  $N$  atomes suffisamment éloignés les uns des autres pour qu'il n'interagissent pas. Les niveaux d'énergie du système sont alors identiques à ceux des atomes qui le composent. Si certains atomes sont identiques, les niveaux auront la dégénérescence conséquente. Lorsque les atomes se rapprochent et leurs interactions deviennent non négligeables, la situation change. On a étudié en première année le cas de deux atomes d'hydrogène. On sait que, dans ce cas, les fonctions d'onde d'énergie la plus basse s'obtiennent (en première approximation) en prenant la combinaison linéaire symétrique et antisymétrique des fonctions d'onde de l'état fondamental de deux atomes. Il en résulte un niveau plus élevé (orbitale anti-liante) et un moins élevé (orbitale liante) : les interactions entre les atomes ont levé la dégénérescence. Dans le cas des atomes d'un cristal, l'interaction entre les  $N$  atomes conduit à une bande de niveaux approximativement centrée autour du niveau atomique qui lui a donné naissance. La largeur d'une bande est de l'ordre de l'électron-volt, tandis que le nombre  $N$  de niveaux est de l'ordre de  $10^{23}$ . L'écart entre deux niveaux est ainsi d'environ  $10^{-23}$  eV. Il s'agit donc de bandes d'énergie quasi-continues. De ce point de vue, on peut numérotter les bandes d'énergie en conservant les notations des niveaux atomiques. On parle ainsi des bandes  $s$ ,  $p$ ,  $d$  d'un cristal, en faisant référence aux états atomiques qui leur ont donné origine.

A partir de la discussion précédente, on peut se faire une idée du spectre d'énergie d'un solide de la façon suivante. Partant des niveaux discrets des atomes isolés, on obtient l'allure du spectre d'énergie en élargissant chaque niveau. Suivant la valeur de l'élargissement, les bandes qui s'obtiennent à partir de deux niveaux consécutifs peuvent se chevaucher ou pas. Lorsqu'ils se chevauchent, on passe à un spectre d'énergie continu. Lorsqu'ils ne se chevauchent pas, on est en présence d'intervalles d'énergie pour lesquels il n'existe pas d'états électroniques. On parle alors de bandes interdites.

Il est possible de comprendre l'origine de la structure de bandes en adoptant un point de vue très différent du précédent. Plutôt que de voir le cristal comme le résultat du regroupement de  $N$  atomes, on prend comme point de départ le modèle de Drude-Sommerfeld : en première approximation, on peut assimiler les électrons des couches externes à un gaz d'électrons libres. Le potentiel créé par l'ensemble des charges

positives et négatives est donc considéré comme assimilable à un potentiel uniforme. Comme on l'a déjà vu, ce modèle prédit un spectre d'énergie parabolique qui ne présente pas de bande interdite. Cela revient à ignorer totalement la présence des ions. Si les effets liés à leur présence ne sont pas trop forts, on peut en tenir compte par une méthode perturbative. C'est cette perturbation qui aura comme conséquence l'apparition des bandes interdites dans le spectre d'énergie.

Le premier point de vue est couramment appelé **modèle des liaisons fortes** : il est complètement analogue à l'approche suivie dans le cas des molécules. Ce point de vue sera étudié en PC. Le second modèle est appelé **modèle des électrons presque libres** : il s'agit d'une approche typique de la physique des solides, puisque les électrons y sont considérés comme complètement délocalisés. C'est le point de vue que nous adopterons dans ce chapitre. Avant cela, nous allons discuter les propriétés générales d'un système de particules indépendantes placées dans un potentiel périodique.

## 7.2 Propriétés générales

### 7.2.1 L'approximation des électrons indépendants

Dans le chapitre précédent, nous avons considéré les électrons comme "libres". En d'autres termes nous avons négligé tout effet sur les niveaux énergétiques lié à la périodicité du réseau cristallin. D'une façon cohérente, nous avons négligé aussi les interactions entre les électrons. Dans ce qui suit, nous allons abandonner la première restriction, mais nous garderons la seconde, c'est-à-dire nous nous placerons dans le cadre de l'**approximation des électrons indépendants**. A ce stade, une mise en garde s'impose : faire l'approximation des électrons indépendants, *ne signifie pas négliger les interactions entre les électrons*. Ces dernières sont prises en compte au moyen d'un *potentiel effectif*. La détermination de ce dernier, et la discussion des approximations qui ont été envisagées à cette fin, constitue en sujet en soi que nous n'avons pas la possibilité d'aborder ici. Il suffira de savoir qu'il s'agit d'un domaine de recherche encore bien actif et que les progrès qui ont été obtenus pendant les dernières 15-20 années sont ceux qui ont permis aux méthodes de calcul de rivaliser avec les méthodes expérimentales lors de la détermination des propriétés des matériaux.

Dans ce qui suit, nous ferons l'hypothèse que le potentiel effectif est connu. Si le système à étudier est un cristal parfait, le potentiel a la périodicité du cristal. Il s'agit donc de résoudre une équation de Schrödinger monoélectronique :

$$H\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (7.1)$$

dans laquelle le potentiel satisfait la condition  $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$  pour tous les vecteurs  $\mathbf{R}$  appartenant au réseau de Bravais.

### 7.2.2 Les conditions aux limites

Afin de poser correctement le problème à résoudre, il faut préciser les conditions aux limites auxquelles la fonction d'onde doit satisfaire. Puisque les solides réels ont une taille finie, il pourrait paraître naturel d'adopter les mêmes conditions aux limites que dans le cas atomique-moléculaire (annulation de la fonction d'onde à l'infini). Le problème est que nous sommes ici en train de considérer un modèle (celui du cristal parfait) et que ces conditions aux limites sont incompatibles avec l'hypothèse de périodicité de notre modèle. Ce qui nous vient en aide sont les considérations que nous avons déjà faites lorsque nous avons introduit le modèle du cristal parfait : les propriétés d'un échantillon macroscopique d'un matériau ne dépendent pas de la façon de laquelle l'échantillon se termine. Ceci, bien entendu, si on s'intéresse aux propriétés du "massif". On pourra donc adopter les conditions aux limites qui sont les plus faciles à utiliser sans craindre d'aboutir, à cause de cela, à des résultats incorrects. Ces conditions aux limites sont les conditions aux limites périodiques de Born - von Karman, que nous avons discutées en détail dans le chapitre 3. Nous avons notamment montré que la plus générale fonction d'onde qui satisfait ces conditions aux limites est une combinaison linéaire de fonctions de Bloch :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (7.2)$$

où le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  est un vecteur dans une maille primitive du réseau réciproque du cristal. Si on choisit, par exemple, celle déterminée par  $\mathbf{a}_1^*$ ,  $\mathbf{a}_2^*$  et  $\mathbf{a}_3^*$ , on aura :

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{a}_1^* + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{a}_2^* + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{a}_3^* \quad n_i = 1, N_i \quad (7.3)$$

D'habitude, au lieu de la maille ci-dessus, on choisit *la première Zone de Brillouin*. C'est ce que nous ferons dans la suite. Indépendamment de ce choix, nous remarquons que *le nombre de vecteurs  $\mathbf{k}$  admissibles est exactement égale à  $N$* , le nombre de mailles primitives du cristal.

### 7.2.3 Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch nous donne une information à caractère général à propos des solutions de l'éq. (7.1) satisfaisantes aux conditions aux limites BvK.

Il affirme que les fonctions propres d'un Hamiltonien mono-particulaire, caractérisé par un potentiel ayant la périodicité d'un réseau de Bravais, peuvent toujours être choisies sous forme d'états de Bloch :

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}} \quad (7.4)$$

On rappelle que  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ , où  $\mathbf{R}$  est un vecteur arbitraire du réseau de Bravais et que l'ensemble des vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  admissibles sont contenus dans une maille primitive du réseau réciproque. Le vecteur d'onde joue le rôle de nombre quantique caractérisant (partiellement) l'états électronique.

### 7.2.4 Démonstration du théorème de Bloch

On peut prouver le théorème de Bloch d'une façon élégante en exploitant la commutation du Hamiltonien avec les opérateurs de translation. La démonstration qui est proposée ci-dessous est un peu plus longue, mais présente l'avantage de nous amener à déduire des expressions qu'il faudrait obtenir de toute façon par la suite.

Soit  $V$  le potentiel dans lequel est plongé l'électron.  $V$  est périodique et peut s'écrire :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (7.5)$$

où  $\mathbf{G}$  appartient au réseau réciproque. La fonction d'onde satisfait les conditions aux limites BvK. Donc :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (7.6)$$

On remplace dans l'équation de Schrödinger. On a :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (7.7)$$

$$\begin{aligned} V\psi &= \left( \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right) \left( \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{q}'} V_{\mathbf{G}} c_{(\mathbf{q}'-\mathbf{G})} e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{G}'} c_{(\mathbf{q}-\mathbf{G}')} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (7.8)$$

$$\sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \left[ \left( \frac{\hbar^2 q^2}{2m} - E \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}'} \right] = 0 \quad (7.9)$$

Puisque les ondes planes sont un ensemble de fonctions indépendantes, on obtient finalement :

$$\left( \frac{\hbar^2 q^2}{2m} - E \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}'} = 0 \quad (7.10)$$

Il ne reste plus qu'à se rappeler que  $\mathbf{q}$  peut s'écrire  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  ou, ce qui est équivalent et que nous ferons ici,  $\mathbf{k} - \mathbf{G}$ . Après avoir fait un changement de variables dans la somme, on aboutit à :

$$\boxed{\left( \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2}{2m} - E \right) c_{(\mathbf{k}-\mathbf{G})} + \sum_{\mathbf{G}''} V_{\mathbf{G}''-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''} = 0} \quad (7.11)$$

L'égalité ci-dessus est un système linéaire homogène. Afin d'avoir des solutions non nulles il faut que son déterminant s'annule. En imposant cette condition, on obtient une relation qui fournit l'énergie  $E_{\mathbf{k}}$  des états associés au vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . La solution du système pour chacune de ces énergies nous donne ensuite la fonction d'onde correspondante, qui a la forme :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{(\mathbf{k}+\mathbf{G})} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (7.12)$$

puisque le système ne couple que les coefficients d'ondes planes dont les vecteurs d'onde diffèrent d'un vecteur du réseau réciproque. L'équation précédente peut se réécrire comme suit :

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{(\mathbf{k}+\mathbf{G})} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7.13)$$

La démonstration du théorème de Bloch est ainsi terminée.

## 7.2.5 L'équation (7.11) vue de près

L'équation (7.11) est suffisamment importante pour mériter une discussion détaillée.

- Nous observons d'abord qu'elle est totalement équivalente à l'équation 7.1 : aucune approximation n'a été faite pour passer de l'une à l'autre. Tout simplement la fonction d'onde a été exprimée en utilisant une base complète. Le système (7.11) étant d'ordre  $\infty$ , il sera nécessaire de faire des approximations quand on voudra réellement le résoudre. Mais, avant cela, et du point de vue formel, l'équivalence est complète.
- Pour chaque valeur de  $\mathbf{k}$  on a un nombre de valeurs de l'énergie égale au nombre de vecteurs du réseau réciproque. Il s'agit d'un ensemble discret de valeurs qu'on peut numérotter en utilisant un indice  $n$ . Les énergies (monoélectroniques) du cristal sont donc repérés par deux indices qui jouent le rôle de **nombres quantiques** :  $n$  et  $\mathbf{k}$ . On écrira indifféremment  $E_{n\mathbf{k}}$  ou  $E_n(\mathbf{k})$ .
- Considérons une énergie particulière  $E_n(\mathbf{k})$  et faisons varier  $\mathbf{k}$  tout en gardant  $n$  fixé. Puisque les valeurs admissibles de  $\mathbf{k}$  constituent un ensemble quasi-continu dans la première Zone de Brillouin (il s'agit d'un ensemble rigoureusement continu lorsque  $N_1$ ,  $N_2$  et  $N_3$  tendent à l'infini), les énergies  $E_n(\mathbf{k})$  sont très proches les unes des autres : elles constituent une bande de valeurs admissibles. **Le nombre quantique  $n$ , qui caractérise cet ensemble de valeurs, est donc l'indice de bande.** On voit qu'on peut répéter ici, dans un cadre mathématique précis, ce qui a déjà été dit dans l'introduction, notamment à propos du chevauchement éventuel des bandes et de l'existence des bandes interdites. On remarque en passant que, lorsqu'on pense à l'énergie comme à une fonction de  $\mathbf{k}$ , on parle de **relation de dispersion**.
- La caractérisation des états électroniques en termes des nombres quantiques  $n$  et  $\mathbf{k}$  est presque généralement utilisée et est adaptée à presque toutes les situations. Puisque le vecteur d'onde varie à l'intérieur d'une seule maille du réseau réciproque, on parle d'une **représentation des bandes en zone réduite**. En pratique, le seul cas dans lequel une caractérisation différente est utile est

celui des électrons presque libres, précisément le cas que nous aurons à traiter. Dans ce cas, une **représentation en zone étendue** est fort pratique. On y reviendra plus loin. Ici limitons nous à remarquer que, puisque le nombre de bandes est égale au nombre des vecteurs du réseau réciproque, on pourrait se passer de l'indice  $n$  en reportant l'énergie de chaque bande correspondante à une valeur de  $\mathbf{k}$  donnée dans une maille différente du réseau réciproque. La façon de laquelle cela peut se faire en pratique ne peut pas être claire à ce stade. Constatons simplement que, si on le faisait, on aurait un nombre quantique  $\mathbf{k}$  qui varie dans tout l'espace réciproque, au lieu de  $n$  et  $\mathbf{k}$ , avec  $\mathbf{k}$  restreint à une maille primitive.

- Une troisième (et dernière!) représentation des bandes qui est parfois utilisée est la **représentation en zone périodique**. Comme son nom l'indique, elle s'obtient à partir de la représentation en zone réduite en reportant les bandes représentées dans cette dernière périodiquement dans tout l'espace réciproque. On dit alors que les énergies et les fonctions d'onde sont périodiques et satisfont les relations :

$$\begin{aligned} E_n(\mathbf{k}) &= E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \\ \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \psi_{n(\mathbf{k}+\mathbf{G})}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (7.14)$$

Elle est utile, par exemple, lorsqu'on veut construire rapidement une première approximation des bandes d'énergies d'un cristal en utilisant le modèle connu sous le nom de *modèle du cristal vide*.

### 7.2.6 Remplissage des bandes - Distinction métal isolant

Supposons, à présent, d'avoir résolu l'équation de Schrödinger 7.1. Les fonctions d'onde que nous avons obtenues sont des fonctions d'onde *monoélectroniques*. Cela signifie que pour obtenir les états du *système* et, en particulier, son état fondamental, il faudra procéder au remplissage des niveaux. Les électrons étant des fermions, chaque niveau pourra être occupé par deux électrons. On procédera comme d'habitude (c'est-à-dire conformément à la statistique de Fermi-Dirac) : on occupera d'abord l'état monoélectronique d'énergie la plus basse, on continuera avec celui d'énergie immédiatement supérieure et on procédera ainsi jusqu'au moment où tous les électrons du système auront été casés. Le niveau monoélectronique d'énergie plus élevée est le **niveau de Fermi** du système. Deux situations sont alors possibles :

- Un certain nombre de bandes d'énergie sont complètement remplies et les autres (d'énergie supérieure) sont vides. Les unes sont séparées des autres par une bande interdite. Le cristal est alors un **isolant**.
- Une ou plusieurs bandes sont partiellement remplies. Le cristal est alors un **métal**.

Est-il possible de savoir a priori dans quelle catégorie se situe un cristal donné ? La réponse est : seulement dans certains cas. Le point clé est le fait que le nombre d'états disponibles dans une bande donnée est  $2N$ , deux fois (pour tenir compte du spin) le nombre de mailles primitives du cristal. Il faut ensuite tenir compte du nombre d'électrons de valence par maille primitive du solide. **Si ce nombre est impair, le cristal sera certainement un métal.** Par exemple, les cristaux de sodium, de potassium ou d'aluminium sont certainement des métaux. Pour le magnésium ou le calcium, au contraire, on ne peut pas donner une réponse a priori.

Pourquoi la distinction métal/isolant est liée à la séparation des états occupés des états vides par une bande interdite ? Il faut penser à ce qu'il se passe lorsqu'on applique un champ électrique. En absence de champ, il n'y a pas de courant électrique. C'est-à-dire, il n'y pas de courant lorsque le système est dans son état fondamental. Afin d'avoir un courant, il faut donc modifier cet état. C'est précisément ce que le champ électrique est censé faire. Pour le modifier il faut transférer une partie des électrons des états occupés aux états vides. Cela se fait très facilement si une bande est partiellement remplie, puisque la différence d'énergie entre niveaux contigus de la bande est extrêmement petite. Par contre, en présence d'une bande interdite, ce transfert est généralement très difficile.

La discussion change un peu si on prend en compte les effets liés à la température (et il faut le faire : nous ne vivons pas dans un monde à 0 K!). La mécanique statistique nous apprend que, à température non nulle, tous les niveaux énergétiques sont occupés avec une certaine probabilité, cette dernière étant donnée par la statistique de Fermi-Dirac. Cela ne change en rien la discussion précédente si le système est métallique à 0 K. Si, par contre, le cristal est un isolant, il faut comparer la largeur de la bande interdite avec  $k_B T$ . Si la largeur de la bande interdite est grande par rapport à  $k_B T$ , le nombre d'électrons transférés de la dernière bande occupée (appelée **bande de valence**) à la bande supérieure (appelée **bande de conduction**) est

négligeable et le cristal est un bon isolant. Si, par contre, ces deux quantités sont comparables, alors le cristal présente une (faible) conductivité électrique. On dit alors qu'il s'agit d'un **semi-conducteur intrinsèque**. Nous concluons cette discussion en mentionnant le fait qu'il existe un autre type de semi-conducteurs. On les appelle **semi-conducteurs extrinsèques**. Il s'agit de cristaux où la présence d'électrons dans la bande de conduction est due à l'existence d'impuretés.

## 7.3 Modèle des électrons presque libres

### 7.3.1 Introduction

Dans l'approximation des électrons presque libres, les électrons sont sensibles à la périodicité du réseau, le potentiel est cependant supposé être "faible". En pratique cela veut dire qu'on va tenir compte de la présence du potentiel par la théorie des perturbations. Le hamiltonien d'ordre zéro est le hamiltonien des électrons libres :

$$H^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \quad (7.15)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger imperturbée

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (7.16)$$

sont évidemment des ondes planes. Si on adopte la même géométrie que nous avons utilisé dans le cas général (vecteurs primitifs  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ , nombre de mailles primitives pour les conditions aux limites BvK donné par  $N = N_1N_2N_3$ ) les vecteurs d'onde admissibles sont les  $\mathbf{q}$  qu'on a introduits dans la section précédente (éq. (??)). Les énergies correspondantes sont simplement données par  $\hbar^2q^2/2m$ . La relation de dispersion est donc un parabolöide qui s'étend dans tous l'espace réciproque. Les fonctions d'onde normalisées dans le volume  $\mathcal{V} = Nv$  du cristal, sont données par :

$$\psi_{\mathbf{q}}^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}}\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (7.17)$$

Lorsqu'on apporte les corrections perturbatives, chaque énergie en résulte un peu modifiée. La nouvelle relation de dispersion (le parabolöide modifié) constitue la représentation des bandes d'énergie du cristal *en représentation de zone étendue*. Afin d'obtenir une représentation en zone réduite, il faudrait découper le parabolöide en morceaux et ramener chaque morceau dans la première zone de Brillouin en effectuant une translation correspondante à un vecteur du réseau réciproque.

Avant de voir comment on calcule les modifications à apporter à la relation de dispersion, rappelons d'abord quelques résultats de la théorie des perturbations.

### 7.3.2 Rappel sur la théorie des perturbations stationnaires des états non-dégénérés

On considère un système décrit par un hamiltonien  $H = H^{(0)} + V$  où  $H^{(0)}$  est le hamiltonien non perturbé et  $V$  est le potentiel perturbateur. Les niveaux d'énergie peuvent se mettre sous la forme :

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} \dots \quad (7.18)$$

et l'état caractérisé par le nombre quantique  $n$  s'écrit :

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \dots \quad (7.19)$$

On suppose de connaître les solutions de l'équation de Schrödinger d'ordre zéro :

$$H^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}. \quad (7.20)$$

et on s'intéresse à un *niveau non-dégénéré*.

La correction d'ordre 1 à l'énergie de l'état  $n$  due au potentiel perturbateur est donnée par :

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (7.21)$$

La correction d'ordre 2 est :

$$E_n^{(2)} = - \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}, \quad (7.22)$$

tandis que la correction d'ordre 1 à la fonction d'onde est donnée par :

$$\psi_n^{(1)} = - \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle. \quad (7.23)$$

Afin que ces formules puissent s'appliquer, en plus de la non dégénérescence du niveau, il faut que les corrections à l'énergie et à la fonction d'onde soient petites par rapport aux termes d'ordre zéro. Cela implique notamment que la condition :

$$|\langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle| \ll |E_m^{(0)} - E_n^{(0)}| \quad (7.24)$$

doit être vérifiée pour toutes les valeurs de  $m \neq n$ .

### 7.3.3 Application aux électrons presque libres

La correction du premier ordre de l'énergie d'un état de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  s'écrit :

$$E_{\mathbf{q}}^{(1)} = \langle \psi_{\mathbf{q}}^{(0)} | V | \psi_{\mathbf{q}}^{(0)} \rangle = V_{\mathbf{G}=0} \quad (7.25)$$

Cette correction prend la même valeur pour tous les états. Il s'agit donc d'un décalage du zéro d'énergie. On choisit généralement  $V_{\mathbf{G}=0} = 0$ .

A partir de la théorie rappelée dans la section précédente, nous pouvons anticiper que dans l'expression de la fonction d'onde correspondante à l'énergie ci-dessus apparaîtront seulement des vecteurs d'ondes  $\mathbf{q}'$  qui diffèrent de  $\mathbf{q}$  d'un vecteur du réseau réciproque :

$$\psi_{\mathbf{q}}^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \frac{V_{\mathbf{G}}}{E_{\mathbf{q}} - E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}} \psi_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^{(0)}(\mathbf{r}) \quad (7.26)$$

Vérifier cela par voie analytique n'est pas difficile : il suffit de calculer  $\langle \psi_{\mathbf{q}_m}^{(0)} | V | \psi_{\mathbf{q}_n}^{(0)} \rangle$ . On a :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{q}_m}^{(0)} | V | \psi_{\mathbf{q}_n}^{(0)} \rangle &= \int e^{-i\mathbf{q}_m \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}_n \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \int e^{i(\mathbf{q}_n + \mathbf{G} - \mathbf{q}_m) \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{q}_m, (\mathbf{q}_n + \mathbf{G})} \end{aligned} \quad (7.27)$$

La correction d'ordre 2 pour l'énergie donne<sup>1</sup> :

$$E_{\mathbf{q}}^{(2)} = E_{\mathbf{q}}^{(0)} + \sum_{\mathbf{G}} \frac{|V_{\mathbf{G}}|^2}{E_{\mathbf{q}}^{(0)} - E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^{(0)}} \quad (7.28)$$

L'équation ci-dessus montre que la correction à apporter à l'énergie est du deuxième ordre par rapport aux composantes de Fourier du potentiel. En pratique, cela signifie que les énergies changent très peu et que la relation de dispersion est très proche du paraboléide qui décrit les énergies imperturbées. Ceci est valable quand les conditions d'applicabilité de la théorie que nous avons utilisée sont remplies. Ce n'est

1. On suppose d'avoir redéfini le zéro de l'énergie :  $E_{\mathbf{q}}^{(1)} = V_{\mathbf{G}=0} = 0$ .

certainement pas le cas lorsque  $E_{\mathbf{q}}^{(0)} \cong E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^{(0)}$ , c'est-à-dire lorsqu'on est en présence de dégénérescence ou presque dégénérescence. Il est facile de visualiser les situations dans lesquelles cela arrive :

$$E_{\mathbf{q}}^{(0)} = E_{\mathbf{q}-\mathbf{G}}^{(0)} \quad \implies \quad |\mathbf{q}| = |\mathbf{q} - \mathbf{G}|$$

et cela implique à son tour que  $\mathbf{q}$  repère un point qui se trouve sur un plan perpendiculaire à  $\mathbf{G}$  et situé à mi-distance entre l'origine du réseau réciproque et le nœud repéré par  $\mathbf{G}$ .<sup>2</sup> Un tel plan est couramment appelé *plan de Bragg* parce que les deux vecteurs d'onde,  $\mathbf{q}$  et  $\mathbf{q} - \mathbf{G}$ , satisfont la condition qui doit être vérifiée pour avoir une réflexion de Bragg d'une onde. En 3D, on peut avoir intersection de plusieurs plans de Bragg. Dans ce qui suit, nous nous limiterons à considérer le cas où  $\mathbf{q}$  se trouve sur un seul plan de Bragg. On discutera ce cas pour un cristal 1D. En 3D la discussion est totalement analogue.

### 7.3.4 Calcul des niveaux d'énergie en présence de dégénérescence

La théorie des perturbations des états dégénérés nous dit qu'il faut *diagonaliser le Hamiltonien de perturbation dans le sous-espace sous-tendu par les états dégénérés*. Les fonctions propres qu'on obtient ainsi sont les "bonnes fonctions d'onde impertubées"<sup>3</sup> et les valeurs propres sont les corrections (du premier ordre) à apporter à l'énergie.<sup>4</sup>

On considère un cristal 1D dont le paramètre du réseau est  $a$ . Le paramètre du réseau réciproque est alors  $2\pi/a$  et la première Zone de Brillouin est constituée par les vecteurs d'onde compris entre  $-\pi/a$  et  $\pi/a$ .

On vérifie aisément que la condition  $|q| \simeq |q + G|$  est remplie quand  $|q| \simeq |G|/2$ , ce qui implique  $|q| \simeq n\pi/a$  ( $n$  entier). Dans une telle situation il faut utiliser la théorie des perturbations pour les états dégénérés, ce qui revient à résoudre l'éq.(7.10) en limitant la somme à la seule valeur de  $\mathbf{G}'$  pour laquelle  $|\mathbf{q}| \simeq |\mathbf{q} - \mathbf{G}|$  est vérifiée. On a :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\hbar^2 q^2}{2m} - E \right) c_q + V_G c_{q-G} &= 0 \\ \left( \frac{\hbar^2 (q-G)^2}{2m} - E \right) c_{q-G} + V_{-G} c_q &= 0 \end{aligned} \quad (7.29)$$

Ce système admet des solutions non nulles si :

$$\left( \frac{\hbar^2 (\frac{G}{2} - \delta)^2}{2m} - E \right) \left( \frac{\hbar^2 (\frac{G}{2} + \delta)^2}{2m} - E \right) - V_G^2 = 0 \quad (7.30)$$

où on a noté  $\delta = \frac{G}{2} - q$  et on a utilisé le fait que  $V_{-G} = V_G^* = V_G$ , puisque le potentiel est réel. On obtient comme valeurs propres :

$$E_q(\pm) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{G^2}{4} + \delta^2 \pm \sqrt{(G\delta)^2 + \left( \frac{V_G}{\frac{\hbar^2}{2m}} \right)^2} \right] \quad (7.31)$$

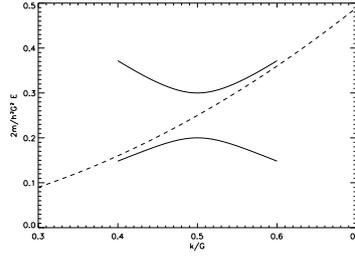
$E_q(\pm)$  sont représentées sur la figure 7.1. On remarque que la dégénérescence qu'on avait pour  $|q| = |G|/2$  a été levée. A présent, les deux valeurs propres sont séparées par ( $\delta = 0$ ) :

$$\Delta E = E_{\frac{G}{2}}(+)-E_{\frac{G}{2}}(-) = 2V_G$$

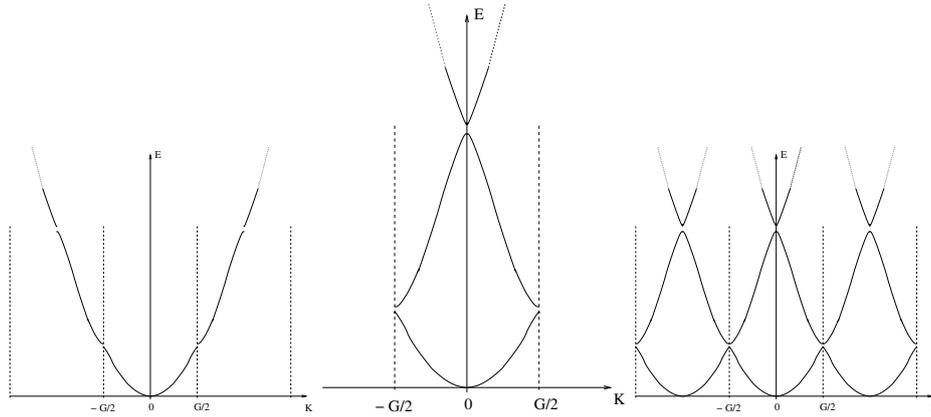
Si on regarde l'allure générale de la relation de dispersion reportée dans la partie *a* de la fig.(7.2), on s'aperçoit que cette levée de dégénérescence correspond à l'apparition de bandes interdites dans le spectre d'énergie. Lorsqu'on représente les bandes dans un schéma de zone réduite (fig.(7.2), partie *b*), on trouve que la levée de dégénérescence se fait en correspondance du centre et du bord de la Zone de Brillouin (en 1D).

2. Il est aisé de montrer que :

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{q} - \mathbf{G}| \quad \implies \quad \mathbf{q} \cdot \frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{G}|} = \frac{|\mathbf{G}|}{2}$$



**Figure 7.1** – Relation de dispersion en proximité de  $|q| = |G|/2$ .  $E^+$ ,  $E^-$  en traits pleins,  $E^{(0)}$  en traits pointillés



**Figure 7.2** – Relation de dispersion. a) Schéma de zone étendue, b) schéma de zone réduite, c) schéma de zone périodique

### 7.3.5 Origine physique de la bande interdite

Si on résout le système (7.29) pour  $q = G/2$ , on trouve  $c_q/c_{q-G} = \pm 1$ . Les fonctions d'onde correspondantes ont la forme :

$$\begin{aligned}\psi_+ &\propto e^{i\frac{G}{2}x} + e^{-i\frac{G}{2}x} = 2 \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \\ \psi_- &\propto e^{i\frac{G}{2}x} - e^{-i\frac{G}{2}x} = 2i \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\end{aligned}$$

Il s'agit donc d'ondes stationnaires qui déterminent des probabilités de présence des électrons dans des zones placées différemment par rapport aux cations. La densité de probabilité de présence d'une particule est  $\rho = |\psi|^2$  :

$$\begin{aligned}\rho_+ &\propto \cos^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \\ \rho_- &\propto \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\end{aligned}$$

Alors que la densité est uniforme dans le cas des ondes planes d'origine,  $\rho_+$  est grande au voisinage des cations où l'énergie potentielle est minimale, tandis que  $\rho_-$  est grande à mi-chemin entre les cations où l'énergie potentielle est maximale. En calculant les valeurs moyennes de l'énergie potentielle pour les trois distributions, nous nous attendons à trouver que l'énergie potentielle associée à  $\psi_+$  est plus faible que celle de l'onde plane, elle-même plus faible que l'énergie de  $\psi_-$ . Appelons  $E_g$  la différence entre les valeurs moyennes de l'énergie potentielle de  $\psi_+$  et  $\psi_-$ , une bande interdite de largeur  $E_g$  va apparaître pour les deux solutions correspondant à  $q = \frac{Gi}{2}$ .

3. Dans le sens que sont celles qui permettent de calculer la correction du première ordre à la valeur propre de l'énergie en prenant la valeur moyenne du Hamiltonien de perturbation.

4. Ceci est équivalent à un calcul variationnel (voir cours de Physique I) dans lequel on utilise comme fonctions de base les fonctions d'onde imperturbées ayant la même énergie. Il s'agit d'une sorte de base "minimale".

**Points clés**

- ❶ Fonctions de Bloch
- ❷ Bandes d'énergie. Relation de dispersion.
- ❸ Remplissage des bandes. Distinction métal, isolant, semi-conducteur.
- ❹ Représentation des bandes : zone réduite, zone étendue, zone périodique.
- ❺ Électrons presque libres : calcul perturbatif de la structure de bandes.

# Chapitre 8

## Conductivité électrique dans les métaux et les semiconducteurs

### 8.1 Introduction

DANS ce chapitre, nous reviendrons sur la conductivité électrique, un sujet que nous avons déjà abordé par l'approche classique de Drude. Nous verrons d'abord comment les idées de Drude se transposent au cas quantique, lorsque les électrons sont traités dans le cadre du modèle de Sommerfeld. Nous verrons ensuite quelles modifications il faudra apporter à la théorie afin de tenir compte de la structure de bandes des cristaux. Cela aboutira à une théorie qui ne s'applique pas seulement aux métaux, mais également au semiconducteurs.

La théorie que nous allons décrire, dans laquelle les électrons sont considérés comme des paquets d'ondes (donc comme des objets quantiques) qui se déplacent sous l'effet d'un champ électrique appliqué et obéissent à une loi de mouvement similaire à la deuxième équation de Newton, est connue sous le nom de *théorie semi-classique du transport*.

### 8.2 Conduction électrique : modèle de Sommerfeld

#### 8.2.1 Rappel : dynamique d'une particule libre

Une particule libre ayant une impulsion  $\mathbf{p}$  parfaitement définie est décrite par une onde plane dont le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  est en relation avec l'impulsion, la vitesse et l'énergie par :

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad ; \quad \mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} \quad ; \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (8.1)$$

On vérifie aisément que vitesse et énergie sont reliées par la formule qui exprime la vitesse de groupe :

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (8.2)$$

Une particule ayant une impulsion parfaitement définie est l'idéalisation d'une situation réelle dans laquelle l'impulsion est connue avec une incertitude petite mais finie. La particule est alors décrite par un paquet d'onde et, dans les limites consenties par le principe d'incertitude d'Heisenberg, elle peut être relativement bien localisée. La vitesse de la particule n'est plus connue avec exactitude : on peut juste déterminer la vitesse moyenne.

C'est cette description plus réaliste qui s'avère être la mieux adaptée à prendre en compte les effets d'un champ appliqué. Si ce dernier est décrit par un potentiel  $U(\mathbf{r})$ , on prouve en effet la relation entre opérateurs suivante (il s'agit du *théorème d'Ehrenfest*, voir cours Physique I) :

$$m \frac{d^2 \hat{\mathbf{r}}}{dt^2} = \frac{d\hat{\mathbf{p}}}{dt} = -\vec{\nabla} U \quad (8.3)$$

Cela signifie que, si la fonction d'onde d'une particule est  $\psi(\mathbf{r})$ , alors :

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \psi | \hat{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \langle \psi | -\vec{\nabla}U | \psi \rangle \quad (8.4)$$

Si le champ appliqué est (ou peut être considéré) uniforme, alors on peut identifier le membre de droite de l'éq. (8.4) avec la force appliquée à la particule. Dans ce cas, *la position moyenne de la particule se meut obéissant à la deuxième loi de Newton.*

## 8.2.2 Conductivité dans le modèle de Sommerfeld

Si on applique un champ électrique uniforme  $\mathbf{E}$  à un électron libre, l'éq. (8.4) donne immédiatement :

$$m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{v} \rangle = -e \mathbf{E} \quad (8.5)$$

Si l'électron se meut dans un cristal il faut tenir compte des collisions. Cela se fait d'une façon analogue à celle adoptée par Drude : on introduit une probabilité de collision par unité de temps donnée par  $1/\tau$ , les collisions étant supposées parfaitement efficaces dans le rétablissement de l'équilibre thermique locale. Cela revient à inclure dans l'équation du mouvement un terme de frottement visqueux :

$$m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{v} \rangle = -e \mathbf{E} - m \frac{\langle \mathbf{v} \rangle}{\tau} \quad (8.6)$$

L'expression de la conductivité  $\sigma$  s'obtient ensuite en procédant exactement comme dans le cas de Drude. Sans surprises, l'expression de la conductivité qui en résulte est formellement identique à celle trouvée précédemment :

$$\boxed{\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}} \quad (8.7)$$

## 8.3 Dynamique des électrons en présence d'un potentiel périodique

### 8.3.1 Quasi-impulsion

Dans le modèle de Sommerfeld on néglige la présence du potentiel périodique à l'intérieur du cristal. Nous savons désormais que, si on abandonne cette approximation, les fonctions d'onde mono-électroniques ne sont plus données par des ondes planes mais plutôt par des fonctions de Bloch. Ceci a pour conséquence le fait que les simples relations qui relient vecteur d'onde, énergie et impulsion (ou vitesse) ne sont plus valables. Par exemple, on vérifie aisément qu'un état de Bloch n'est pas un état propre de l'opérateur impulsion :

$$\hat{\mathbf{p}}\psi = -i\hbar\vec{\nabla}\psi(\mathbf{r}) = -i\hbar\vec{\nabla} [u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}] = \hbar\mathbf{k}\psi(\mathbf{r}) - i\hbar e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\vec{\nabla}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (8.8)$$

Il apparaît donc que  $\hbar\mathbf{k}$  n'est pas l'impulsion de l'électron. Le vecteur d'onde doit être considéré comme un nombre quantique qui permet de repérer l'état d'un électron dans une bande. On l'appelle cependant *quasi-impulsion* parce que dans bien de contextes il joue le même rôle que l'impulsion pour les électrons libres. C'est le cas, par exemple, des transitions optiques. Considérons un électron qui passe d'un état initial caractérisé par un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  à un état final caractérisé par  $\mathbf{k}_f$  à la suite de l'absorption d'un photon ayant vecteur d'onde  $\mathbf{k}_{photon}$ . On peut montrer que la loi de conservation suivante est valable :

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_{photon} \quad (8.9)$$

On remarque en passant que, dans le cas de l'absorption d'un photon du domaine du visible, on peut négliger le vecteur d'onde associé au photon. En effet, l'ordre de grandeur de  $k_{photon}$  est d'environ  $2\pi/\lambda \approx 10^7 \text{ m}^{-1}$  tandis que celui d'un vecteur d'onde dans une zone de Brillouin est environ  $2\pi/a \approx 10^{10} \text{ m}^{-1}$ . En pratique, on a conservation du vecteur d'onde de l'électron. Ces transitions sont dites verticales<sup>1</sup>.

1. Transitions non verticales sont possibles. On a alors émission (ou absorption) simultanée d'un phonon. Le vecteur d'onde du phonon entre, en effet, dans la même loi de conservation que les vecteurs d'onde de l'électron et du photon.

### 8.3.2 Vitesse

Un calcul que nous n'allons pas détailler ici montre que la vitesse moyenne d'un électron de Bloch est donnée par :

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (8.10)$$

C'est un résultat qui peut difficilement surprendre : il s'agit de l'expression de la vitesse de groupe, celle qu'on aurait utilisée si l'électron était décrit par un paquet d'ondes planes. Ce qui est bien plus surprenant est le fait que l'électron se trouve dans un état propre du Hamiltonien, c'est-à-dire dans un état stationnaire. Sa vitesse moyenne ne change donc pas en fonction du temps : en d'autres termes, l'électron se meut dans le cristal sans subir des collisions du tout ! En fait, la présence du réseau cristallin est complètement prise en compte dans le Hamiltonien et les fonctions de Bloch sont précisément les fonctions propres de ce Hamiltonien. Quel est donc l'origine des collisions qui sont partie intégrante des théories de Drude et de Sommerfeld de la conductivité électrique ? Il s'agit des collisions contre tout ce qui perturbe la périodicité parfaite du réseau cristallin : les défauts et la présence de phonons sont ainsi deux sources de résistivité d'importance majeure.

### 8.3.3 Masse effective

Supposons d'appliquer une force  $\mathbf{F}$  à un électron de Bloch<sup>2</sup>. Puisque la force fait du travail, l'énergie de l'électron est modifiée :

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} dt = dE(\mathbf{k}) \quad (8.11)$$

$$\mathbf{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) dt = \vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k} \quad (8.12)$$

$$\boxed{\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}} \quad (8.13)$$

Du point de vue formel, c'est la même équation qui est valable pour les électrons libres à ceci près que l'impulsion est remplacé par le quasi-impulsion.

On peut obtenir une deuxième expression de l'équation du mouvement en procédant de la façon suivante :

$$\frac{d\mathbf{v}_{\mathbf{k}}}{dt} = \vec{\nabla}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \vec{\nabla}_{\mathbf{k}} \left[ \vec{\nabla}_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \right] \cdot \mathbf{F} \quad (8.14)$$

En termes de composantes on a :

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} F_j = \left[ \frac{1}{m^*} \right]_{ij} F_j \quad (8.15)$$

où on a défini un tenseur, le **tenseur masse effective**, par :

$$\left[ \frac{1}{m^*} \right]_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (8.16)$$

L'électron satisfait à une équation qui a la même structure que le principe fondamental de la dynamique à ceci près que la masse effective  $m^*$  remplace la masse d'électron. Ceci est dû au fait que ce dernier subit non seulement l'action des forces extérieures, mais également celles exercées par le champ cristallin. L'introduction de la masse effective permet précisément de prendre en compte la nature de l'environnement dans lequel l'électron se meut. On note que la masse effective peut être négative si la courbure de la relation de dispersion est négative. C'est le cas en bord de zone de Brillouin. L'origine physique de ce phénomène est la réflexion de Bragg sur le réseau de l'onde associé à l'électron.

On note également que le tenseur masse effective est symétrique. Il peut donc être diagonalisé, ce qui conduit, en général, à trois valeurs propres différentes. L'analogie avec la deuxième loi de Newton devient complète lorsque ces trois valeurs propres sont identiques : le tenseur masse effective se réduit alors à

2. Le champ de forces appliqué doit être lentement variable dans l'espace et dans le temps.

un scalaire. Cela arrive lorsque la symétrie est très élevée : typiquement pour des cristaux cubiques et lorsqu'on s'intéresse à ce qu'il se passe en proximité du centre de la Zone de Brillouin. Dans ce qui suit on fera l'hypothèse que remplacer le tenseur par un scalaire est licite.

Avant de conclure cette section, remarquons qu'au voisinage d'un extremum de l'énergie dans la zone de Brillouin, la relation de dispersion se met sous la forme :

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2 \quad (8.17)$$

C'est ce que l'on appelle l' **approximation des bandes paraboliques**, une approximation qui est spécialement utile dans l'étude des semiconducteurs. Lorsque cette approximation est adéquate, on peut utiliser directement les résultats obtenus dans le cadre de la théorie de Sommerfeld. Bien entendu, il faudra remplacer dans les différentes expressions  $m$  par  $m^*$ <sup>3</sup>.

### 8.3.4 Notion de trou

Lorsque l'on considère une bande pleine, on sait que sa contribution à la densité de courant est nulle. Si l'on envisage maintenant une bande dans laquelle tous les états sauf un sont occupés, la densité de courant devient :

$$\mathbf{j} = 0 - [-e\langle \mathbf{v} \rangle_{\mathbf{k}}] = \mathbf{j}_{\mathbf{k}} = e\langle \mathbf{v} \rangle_{\mathbf{k}} \quad (8.18)$$

Tout se passe comme si le courant était celui d'une charge positive  $e$  ayant la vitesse  $\langle \mathbf{v} \rangle_{\mathbf{k}}$ . Ceci suggère d'introduire une particule effective appelée trou.

#### Propriétés du trou

Nous avons vu que le trou a une charge positive et que sa vitesse moyenne est identique à celle de l'électron manquant  $\langle \mathbf{v} \rangle_{\mathbf{k}}$ .

On peut associer au trou une énergie  $E_t$ . L'énergie totale du système est :

$$E = E_{\text{pleine}} - E_{\mathbf{k}} \quad (8.19)$$

On peut réinterpréter cette équation en écrivant l'énergie sous la forme

$$E = E_{\text{pleine}} + E_t, \quad (8.20)$$

ce qui conduit à poser  $E_t = -E(\mathbf{k})$ .

On peut noter que puisque les vitesses de groupe  $\langle \mathbf{v} \rangle_{\mathbf{k}} = \nabla_{\mathbf{k}} E / \hbar$  du trou et de l'électron manquant sont les mêmes tandis que les énergies sont opposées, il faut associer au trou un vecteur d'onde  $\mathbf{k}_t = -\mathbf{k}$ .

Se pose maintenant la question de la dynamique du trou. On peut introduire la masse effective du trou en effectuant le même raisonnement que pour l'électron ce qui conduit à

$$\left[ \frac{1}{m_t^*} \right]_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_t}{\partial k_{t,i} \partial k_{t,j}} = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} = -\left[ \frac{1}{m^*} \right]_{ij} \quad (8.21)$$

La masse du trou est donc l'opposé de la masse effective de l'électron manquant. Compte tenu du fait que la courbure de la relation de dispersion de la bande de valence est de signe opposé à la courbure de la bande de conduction, cela conduit à une masse effective positive au voisinage du centre de la zone de Brillouin et à une masse négative au bord de zone de Brillouin, exactement comme pour les électrons dans la bande de conduction.

3. En particulier, on peut utiliser l'expression de la densité des états :

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_0)^{1/2}$$

On voit clairement que la densité des états augmente avec la masse effective.

## 8.4 Semiconducteurs

On appelle semiconducteurs les matériaux qui sont isolants à 0 K mais conducteurs pour des températures inférieures à leur point de fusion. La transition isolant-conducteur s'explique par le fait que des électrons occupant une bande pleine (appelée bande de valence) peuvent être excités thermiquement dans une bande d'énergie plus élevée (appelée bande de conduction). La différence entre un semiconducteur et un isolant est donc essentiellement liée à la largeur de la bande interdite séparant la bande pleine de la bande de conduction.

On appelle semiconducteurs de type IV les semiconducteurs constitués d'éléments de la colonne IV (Si, Ge) et semiconducteurs de type III-V ou II-VI, les semiconducteurs constitués d'alliages binaires d'atomes appartenant aux colonnes III et V (GaAs, GaP, ...) ou II et VI (CdTe, ZnSe,...). Bien que le silicium soit utilisé à plus de 97 % dans l'industrie électronique, les alliages binaires constituent l'essentiel des applications optoélectroniques (détecteurs, diodes lasers, etc).

La plupart des semiconducteurs cristallisent dans la structure cubique à face centrée avec deux atomes pour motif. Si ces deux atomes sont identiques, la structure est dite *structure diamant*. Dans le cas contraire, on parle de *structure blende*. Ainsi, la structure de bandes de différents types de semiconducteurs aura des caractéristiques similaires.

En ce qui concerne les propriétés optiques, l'existence de la bande interdite a pour conséquence directe que les semiconducteurs sont transparents pour les photons d'énergie inférieure à la largeur de celle-ci. En revanche, dès que l'énergie excède la largeur de la bande, une absorption par création de paire électron-trou peut avoir lieu. Une propriété intéressante des semiconducteurs est la variété de matériaux ayant des largeurs de bande interdite différentes, ce qui permet de réaliser des détecteurs adaptés à différentes fréquences. L'autre grande application de ces propriétés optiques est la réalisation de sources de lumière. Si l'on peut réaliser une injection d'électrons dans la bande de conduction par application d'une tension électrique, on peut observer une émission de lumière par recombinaison de paire électron-trou. C'est le principe de base des diodes électro-luminescentes.

### 8.4.1 Loi d'action de masse

La propriété la plus importante d'un semiconducteur est le nombre d'électrons par unité de volume (qu'on appellera  $n$ ) présents dans la bande de conduction et le nombre de trous par unité de volume (appelé  $p$ ) dans la bande de valence. Ces densités dépendent d'une façon critique de la concentration et du type d'impuretés présentes dans le matériau. Néanmoins, même sans disposer d'une information détaillée concernant les impuretés, il est possible d'établir un résultat ayant un caractère général. C'est ce résultat que nous allons déduire dans la section présente.

Soit  $g_c(E)$  et  $g_v(E)$  les densités des états de la bande de conduction et de la bande de valence respectivement. Les électrons étant des fermions, on a :

$$n(T) = \int_{E_c}^{+\infty} g_c(E) \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} dE \quad (8.22)$$

$$p(T) = \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) \left( 1 - \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \right) dE = \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) \frac{1}{e^{\frac{\mu-E}{k_B T}} + 1} dE \quad (8.23)$$

où  $E_c$  est l'énergie qui correspond au minimum de la bande de conduction, tandis que  $E_v$  correspond au sommet de la bande de valence. Ces expressions sont valables en général. La présence éventuelle d'impuretés modifie la valeur du potentiel chimique et, par conséquent, celles de  $n$  et de  $p$ . On peut procéder ultérieurement si les hypothèses suivantes sont vérifiées :

1. La largeur de la bande interdite  $E_g = E_c - E_v$  est grande par rapport à  $k_B T$ . Puisqu'à température ambiante  $k_B T \cong \frac{1}{40}$  eV, tandis que  $E_g \sim 1$  eV, cette condition est en général satisfaite.

2. Le potentiel chimique  $\mu$  se situe dans la bande interdite et sa distance des extrémités des bandes de valence et de conduction est grande par rapport à  $k_B T$  :

$$\begin{aligned} E_c - \mu &\gg k_B T \\ \mu - E_v &\gg k_B T \end{aligned}$$

Lorsque cette condition est satisfaite on dit que le semiconducteur est *non-dégénéré*.

Sous ces hypothèses, puisque pour la bande de conduction  $E > E_c$ , on a :

$$\frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \approx e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}} \quad (8.24)$$

tandis que, pour la bandes de valence ( $E < E_v$ ) :

$$\frac{1}{e^{\frac{\mu-E}{k_B T}}} \approx e^{-\frac{\mu-E}{k_B T}} \quad (8.25)$$

On obtient ainsi les expressions de  $n$  et  $p$  suivantes :

$$\begin{aligned} n(T) &= N_c(T) e^{-(E_c-\mu)/k_B T} \\ p(T) &= N_v(T) e^{-(\mu-E_v)/k_B T} \end{aligned} \quad (8.26)$$

où on a posé :

$$N_c(T) = \int_{E_c}^{+\infty} g_c(E) e^{-\frac{E-E_c}{k_B T}} dE \quad ; \quad N_v(T) = \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) e^{-\frac{E_v-E}{k_B T}} dE \quad (8.27)$$

Ces deux quantités peuvent être évaluées d'une façon exacte si on connaît les densités des états  $g_c(E)$  et  $g_v(E)$  (par exemple par un calcul des bandes). Puisque, cependant, les contributions dominantes viennent des électrons ayant des énergies proches de  $E_c$  et des trous avec des énergies proches de  $E_v$ , on pourra se servir de l'approximation parabolique pour les bandes, ce qui revient à utiliser la densité des états du modèle de Sommerfeld après avoir remplacé la masse des électrons  $m$ , par la masse effective  $m_e^*$  ou  $m_t^*$ . On faisant cela, on obtient :

$$N_c(T) = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad ; \quad N_v(T) = 2 \left( \frac{2\pi m_t^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (8.28)$$

On est désormais en mesure d'établir le résultat final, connu sous le nom de **loi d'action de masse** :

$$\boxed{np = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)} \quad (8.29)$$

La loi d'action de masse affirme donc que :

*Le produit du nombre de porteurs de charge positive et négative par unité de volume dans un semiconducteur (non-dégénéré) dépend seulement de la largeur de la bande interdite  $E_g$  et de la température  $T$ .*

Comme on vient de le vérifier ce produit est indépendant du potentiel chimique, donc de la concentration et du type d'impuretés. On remarque également que, dans le cadre de l'approximation parabolique, la loi d'action de masse peut se réécrire sous la forme :

$$\boxed{np = WT^3 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)} \quad (8.30)$$

Dans cette expression la dépendance par rapport à la température est montrée d'une façon explicite. Le facteur  $W$  dépend du système à travers les masses effectives  $m_e^*$  et  $m_t^*$ .

### 8.4.2 Semiconducteur intrinsèque

Un semiconducteur intrinsèque est un semiconducteur dépourvu de toute impureté. Ainsi, les électrons dans la bande de conduction ne peuvent provenir que de l'excitation d'électrons de la bande de valence. Il y a donc autant de trous dans la bande de valence que d'électrons dans la bande de conduction. On a ainsi l'égalité :

$$n = p = n_i \quad (8.31)$$

où  $n_i$  est appelé densité de porteurs intrinsèques. La loi d'action de masse donne immédiatement cette quantité :

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right). \quad (8.32)$$

On en déduit l'expression du potentiel chimique :

$$\mu = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln\left(\frac{m_t^*}{m_e^*}\right) \quad (8.33)$$

On constate que le potentiel chimique se trouve au milieu de la bande interdite à  $T = 0\text{K}$ . À  $T \neq 0$ , puisqu'en général  $m_t^* > m_e^*$ , le potentiel chimique augmente. Cette augmentation est de l'ordre de  $k_B T$ , ainsi l'hypothèse de non-dégénérescence qui nous a permis d'établir la loi d'action de masse est vérifiée à posteriori.

### 8.4.3 Semiconducteur extrinsèque

#### Donneurs et accepteurs

Il est possible de modifier considérablement les propriétés d'un semiconducteur en lui apportant soit des électrons supplémentaires, soit des trous supplémentaires. Cela se réalise en remplaçant certains atomes du semiconducteur par des atomes des colonnes voisines dans la classification périodique. Ainsi, l'introduction d'atomes de la colonne V (N, P, As) dans un semiconducteur de type IV conduit à une augmentation du nombre d'électrons dans la bande de conduction. En effet, ces atomes ont un électron supplémentaire par rapport au silicium ou au germanium. Si l'on utilise au contraire des atomes de la colonne III, il y a un défaut d'électron. Ceci est donc équivalent à l'introduction d'un trou. Les éléments qui apportent au semiconducteur des électrons supplémentaires sont appelés *donneurs*, tandis que les éléments qui contribuent à augmenter le nombre de trous sont dits *accepteurs* d'électrons.

#### Niveaux d'impureté

Afin de mieux comprendre le rôle joué par les impuretés, il faut dire quelques mots à propos des niveaux énergétiques additionnels introduits par celles-ci dans le semiconducteur. Considérons le cas d'un donneur, la discussion du cas d'un accepteur est complètement analogue.

Supposons que l'impureté soit ionisée. L'électron se trouve alors dans la bande de conduction du semiconducteur et l'impureté se présente comme un ion de charge  $+e$ . Cette charge positive exerce une force attractive sur l'électron et tend à le contraindre à rester en proximité. La situation est tout à fait similaire à celle d'un atome hydrogénoïde. Lorsque le système est dans l'état fondamental (à  $T = 0$ ), l'électron est lié à l'ion et occupe ce qu'on appelle un niveau d'impureté. La première chose qu'il faut retenir est que **les niveaux d'impureté se situent en dessous de  $E_c$** . Cela se comprend facilement si on réfléchit au fait que les états de la bande de conduction jouent, dans le cas présent, exactement le même rôle des états de particule libre dans le cas d'un atome d'hydrogène isolé. Dans les deux cas la liaison se traduit en une énergie négative relativement à l'énergie admissible la plus basse pour une particule libre de se mouvoir dans le milieu qui l'entoure : le vide dans un cas, le semiconducteur dans l'autre.

Puisque l'énergie de liaison de l'électron dans l'état fondamental de l'hydrogène est 13,6 eV on pourrait penser que tel est l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison dans le cas présent. Si c'était le cas, on n'aurait pratiquement pas d'effets sur la conductivité du semiconducteur, puisqu'il s'agit d'une énergie bien supérieure à  $k_B T$ . La deuxième chose importante à retenir est que **les niveaux d'impuretés (des**

*donneurs*) sont proches de  $E_c$  sur l'échelle de  $k_B T$  lorsque  $T$  est de l'ordre de la température ambiante. Cela est dû à deux facteurs : d'une part il faut remplacer la masse de l'électron par la masse effective ; d'autre part, il faut tenir compte du fait que le milieu dans lequel se trouve notre "hydrogéné" n'est pas le vide, mais plutôt le semiconducteur. Il faut alors remplacer la constante diélectrique du vide  $\varepsilon_0$  par  $\varepsilon_r \varepsilon_0$ , où  $\varepsilon_r$  est la constante diélectrique relative du semiconducteur ( $\varepsilon_r \sim 10$ ). Compte tenu du fait que pour l'atome d'hydrogène on a :

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad ; \quad E_H = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} \quad (8.34)$$

où  $a_0$  est le rayon de Bohr et  $E_H$  est l'énergie de l'état fondamental, dans le cas de l'impureté on obtient :

$$r_0 = \frac{m}{m^*} \varepsilon_r a_0 \quad ; \quad E = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\varepsilon_r^2} E_H \quad (8.35)$$

Pour des valeurs typiques de  $m^*$  et  $\varepsilon_r$ , on trouve que  $r_0 \sim 1 - 10$  nm et  $E \sim 10^{-2}$  eV. Par exemple, dans le cas du silicium,  $m_e^*/m \cong 0,26$  et  $\varepsilon_r \cong 10$ . On obtient ainsi :  $E \cong -35$  meV et  $r_0 \cong 2$  nm. L'électron est donc très faiblement lié à l'atome d'origine.

Les semiconducteurs extrinsèques sont difficiles à traiter dans leur globalité parce que le potentiel chimique et le nombre de porteurs dépendent de trois paramètres : la température, la largeur de la bande interdite et la concentration des impuretés. Considérons, par exemple, pour un semiconducteur donné, la dépendance par rapport à  $T$  à concentration d'impuretés fixée. Supposons, pour simplifier, que les dernières sont constituées seulement par des donneurs. À température très basse, les électrons sont liés aux atomes d'origine. Le potentiel chimique se situe alors entre le niveau d'impureté occupé par les électrons et  $E_c$ . En augmentant la température, le potentiel chimique passe en dessous du niveau d'impureté et, à température ambiante, il se situe pas très loin du milieu de la bande interdite si la concentration des impuretés est faible. Sans entrer dans une discussion détaillée de ce sujet, limitons-nous au cas très important en pratique où la température est la température ambiante et la concentration des impuretés est telle que l'hypothèse de non-dégénérescence reste valable.

### Semiconducteur de type n

On appelle semiconducteur de type n un semiconducteur extrinsèque dans lequel les impuretés sont en majorité des donneurs. Supposons, par simplicité, les accepteurs totalement absents et appelons  $N_d$  la densité des donneurs. À température ambiante, on peut considérer que toutes les impuretés sont ionisées. Nous supposons également que la densité d'impuretés est très grande devant la densité des porteurs intrinsèques  $n_i$ . On a alors  $n = n_i + N_d \approx N_d$ . En insérant cette approximation dans l'équation 8.26, on obtient :

$$\mu = E_c - k_B T \ln \frac{N_c}{N_d}. \quad (8.36)$$

On voit que le potentiel chimique se trouve en-dessous de la bande de conduction. Si le nombre d'impuretés  $N_d$  se rapproche de  $N_c$ , l'approximation de milieu non dégénéré n'est plus valable.

### Semiconducteur de type p

On appelle  $N_a$  la densité d'accepteurs. Comme précédemment, à température ambiante, on peut considérer que toutes les impuretés sont ionisées. Nous supposons ici encore que le nombre d'impuretés est très grand devant  $n_i$ . On a alors  $p = n_i + N_a \approx N_a$ . En insérant cette approximation dans l'équation 8.26, on obtient :

$$\mu = E_v + k_B T \ln \frac{N_v}{N_a} \quad (8.37)$$

**Points clés**

- ❶ Densité de courant électrique.
- ❷ Notions de quasi-impulsion et de trou.
- ❸ Structure de bandes et masse effective des électrons et des trous.
- ❹ Semiconducteurs intrinsèques et extrinsèques. Loi d'action de masse.
- ❺ Niveaux d'impureté.
- ❻ Semiconducteur de type n et de type p.



# Chapitre 9

## Défauts dans les cristaux

### 9.1 Introduction

TOUTE hétérogénéité dans l'arrangement périodique des atomes d'un cristal peut être considérée comme un défaut. Intuitivement, ces hétérogénéités sont en petit nombre, la règle étant plutôt l'arrangement périodique (sinon, la notion même de cristal n'aurait plus de sens). Pour autant, il est utile d'étudier et connaître ces défauts, même si leur concentration est faible, car ils sont responsables de bon nombre des propriétés macroscopiques du matériau. Les exemples sont nombreux :

- la mobilité atomique (diffusion des atomes) est un phénomène lié à l'existence de lacunes et d'interstitiels ;
- la résistance réelle à la rupture d'un métal est  $10^3$  à  $10^5$  fois inférieure à la valeur théorique pour un cristal parfait, du fait de l'existence des dislocations ;
- la corrosion trouve son origine dans la présence d'hétérogénéités locales à la surface du matériau. . .

Il est commode de classer les défauts cristallins en fonction de leur taille. Nous aborderons successivement les défauts ponctuels, à une dimension (dislocations), et à deux dimensions (joints de grain, sous-joints, surface). Nous ne traiterons pas des défauts plus volumineux à trois dimensions (micro cavités, précipités. . .).

### 9.2 Défauts ponctuels

On désigne ainsi une perturbation du cristal dont le volume est de l'ordre de grandeur de celui d'un atome. On peut citer :

- lacune : c'est l'absence d'un atome en un site normalement occupé ; elle peut être considérée comme le bilan de la migration d'un atome du cristal parfait à la surface ;
- interstitiel : c'est au contraire un atome en excès, en un site normalement vide (interstice entre les atomes du réseau) ; il peut provenir d'un atome qui a quitté un site normal du réseau ;
- impureté : présence d'un atome étranger (B) à la place d'un atome (A) du réseau.

On peut ajouter dans cette catégorie les petits agrégats de ces défauts élémentaires : association d'une impureté et d'une lacune, de deux lacunes (bilacune), etc. . .

#### 9.2.1 Concentration

Un défaut induit une augmentation de l'énergie interne  $U$  du cristal, d'une quantité  $E_f$  appelée énergie de formation ; mais il augmente aussi l'entropie  $S$ , en modifiant la configuration du cristal, puisqu'il peut être placé à différents endroits. La conséquence est qu'il existe pour le cristal une énergie libre minimale  $F = U - TS$  pour une certaine concentration en défauts : à l'équilibre thermique, le cristal n'est pas exempt de défauts<sup>1</sup>.

---

1. En réalité, il faut minimiser l'énergie libre de Gibbs (enthalpie) :  $G = U - TS + PV$ , mais on peut en général négliger la variation de volume. Il suffit donc de minimiser  $U - TS$ .

Dans le cas simple d'un seul type de défaut ponctuel, par exemple des interstitiels, le calcul est aisé :

Si  $N$  est le nombre d'atomes sur les sites du réseau et  $n$  le nombre d'interstitiels, l'entropie du système de  $N + n$  atomes est :  $S = k_B \ln \Omega$ , où  $\Omega$  est le nombre de façons de choisir  $n$  atomes parmi  $N + n$  :

$$\Omega = \frac{(N + n)!}{N! n!} \quad (9.1)$$

$n$  est petit devant  $N$ , mais il est suffisamment grand pour qu'on puisse appliquer la formule de Stirling :

$$S \approx k_B [(N + n) \ln(N + n) - N \ln N - n \ln n] \quad (9.2)$$

et  $F = nE_f - k_B T [(N + n) \ln(N + n) - N \ln N - n \ln n]$ , en ne considérant que la contribution à  $F$  des défauts.

En minimisant  $F$  grâce à  $\frac{\partial F}{\partial n} = 0$ , il vient :  $\ln \frac{n}{N+n} = -\frac{E_f}{k_B T}$ .

Finalement, puisque  $c = \frac{n}{N+n}$  est la concentration en défauts :

$$c \approx \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right) \quad (9.3)$$

Ainsi il existe à toute température une certaine concentration de défauts en équilibre thermodynamique. Cette concentration est faible : typiquement,  $E_f$  est de l'ordre de l'électron-volt, et cela donne  $c \approx 10^{-17}$  à température ordinaire,  $10^{-4}$  à 1300 K. Ainsi la concentration de lacunes en équilibre dans un solide pur excède rarement cette valeur, même au point de fusion.

Cela justifie a posteriori l'application de la formule de Stirling (c'est-à-dire de la limite classique) : typiquement,  $N$  est de l'ordre du nombre d'Avogadro, et même pour des  $n$  de l'ordre de  $10^{-15}N - 10^{-20}N$ , on a bien :  $N \gg n \gg 1$ .

### 9.2.2 Lacune dans un métal

Une lacune simple se présente comme un petit vide pratiquement sphérique (figure (9.1) ci-dessous), porteur de la charge  $-Ze$ , correspondant à l'absence de l'ion  $+Ze$  ( $Z$  est la valence du métal). Cette charge négative induit localement une diminution de la densité électronique, et l'énergie  $E_f$  de la lacune dépend fortement de cette perturbation de la densité électronique.

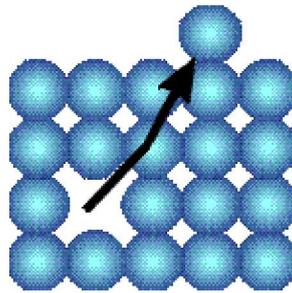
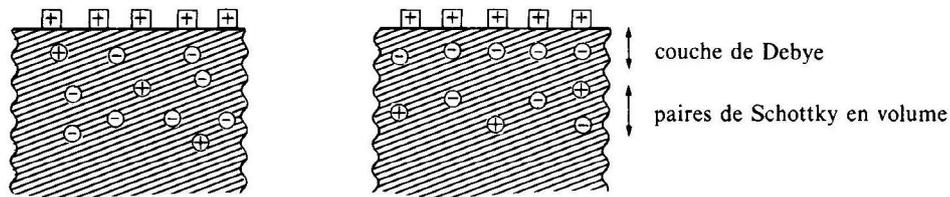


Figure 9.1 – Lacune résultant de la migration d'un atome à la surface.

### 9.2.3 Lacune dans un cristal ionique

Le cas le plus courant est celui des halogénures alcalins : NaCl, KBr, KI, LiF, ... On distingue les lacunes cationiques, dues à l'absence d'un cation, et donc chargées négativement, et les lacunes anioniques (absence d'un anion), positives. Le cristal se réarrangeant de manière à conserver sa neutralité électrique, il se forme des "paires de Schottky", association en volume d'une lacune anionique et d'une lacune cationique, ainsi qu'une couche dipolaire, dite couche de Debye : l'excédent d'un type de lacune conduit à la ségrégation

en surface de lacunes du signe opposé, associée à cet excédent essentiellement localisé sous la surface. Le processus est résumé par la figure (9.2).



#### Formation d'une couche de Debye

a/ Des lacunes cationiques ( $\ominus$ ) et anioniques ( $\oplus$ ) sont disposées uniformément, en nombres inégaux dans le cristal ( $n_c > n_a$ ). L'excès correspondant de cations  $\oplus$  est à la surface. Les champs électriques sont considérables.

b/ Un mouvement préférentiel de lacunes cationiques vers la surface rétablit la neutralité du volume et crée une couche dipolaire en surface.

Figure 9.2 – Lacunes dans un cristal ionique (d'après Y. QUÉRÉ, *Physique des Matériaux*, Ed. Ellipses).

On rencontre aussi dans certains cristaux ioniques (halogénures d'argent) des défauts de Frenkel : c'est l'association d'une lacune cationique ( $-$ ) avec un interstitiel cationique ( $+$ ). Cela résulte simplement du passage d'un cation d'un site du réseau à un site interstitiel.

Pour revenir aux halogénures alcalins, qui sont transparents si le cristal est parfait, la présence de lacunes anioniques (provoquée par exemple par irradiation X), conduit à leur coloration, qui s'explique ainsi : la lacune piège un électron, formant un "centre F" (Farbenzentrum), l'énergie de cet électron est quantifiée, et celui-ci absorbant dans le domaine du visible lors d'une transition, le cristal apparaît de la couleur complémentaire (la désexcitation de l'électron se fait par transfert d'énergie au réseau et émission d'un photon moins énergétique, hors du visible). D'une façon plus générale, les écarts à la stoechiométrie, ou la présence d'impuretés, tendent à colorer les cristaux ioniques (les minéraux notamment).

### 9.2.4 Diffusion des lacunes

Le principal mécanisme de la diffusion atomique est le déplacement de lacunes : un atome au voisinage d'une lacune peut en effet se déplacer en venant occuper le site vacant ; il est dans ce cas plus aisé de considérer que c'est la lacune qui s'est déplacée. Le passage d'un site à l'autre se fait par franchissement d'une barrière de potentiel dont la hauteur définit l'énergie de migration  $E_m$ . Typiquement cette énergie est de l'ordre de l'électron-volt. Le modèle d'Einstein, de marche au hasard, permet d'établir les équations qui régissent la diffusion à l'échelle macroscopique (équations de Fick). Ce passage de l'échelle nanoscopique (déplacement des lacunes) à l'échelle macroscopique (équations de la diffusion de la matière) fait l'objet du TD 11.

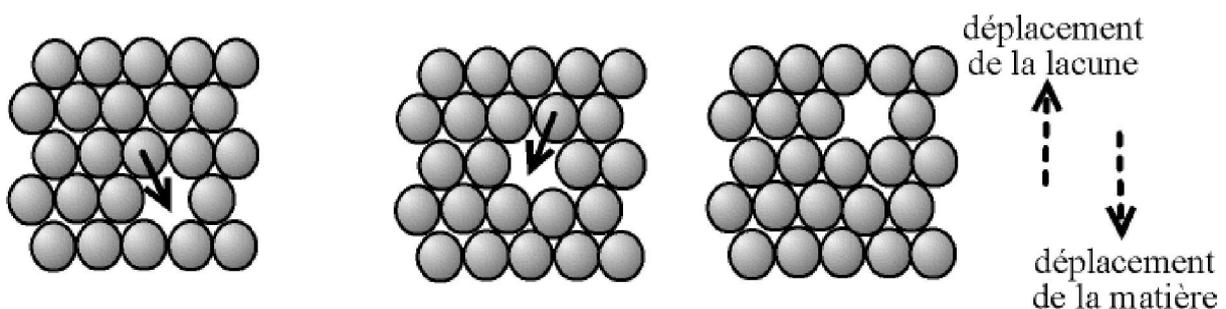


Figure 9.3 – Déplacement d'une lacune

### 9.2.5 Interstitiels

On désigne ainsi des atomes ou des ions insérés dans des interstices entre les sites du réseau. Ce sont souvent des atomes étrangers, plus petits que ceux du réseau. C'est le cas par exemple du carbone ou de l'azote dans le réseau du fer : dans certaines conditions d'élaboration, ils occupent certains des sites octaédriques et/ou tétraédriques du réseau c.c.c. du fer (on parle de solution solide d'insertion, par opposition à une solution solide de substitution, où les atomes étrangers occupent les sites du réseau). Bien que ces atomes soient plus petits que le fer, les sites interstitiels sont de trop faible taille pour les accueillir sans distorsion du réseau ; celui-ci est ainsi localement en compression, ce qui peut induire un durcissement de l'alliage.

On observe aussi des auto-interstitiels, lorsque des atomes du réseau viennent occuper des sites interstitiels, par exemple du fait d'une irradiation. Il peut ainsi se former des paires de Frenkel (lacune + interstitiel), déjà citées. La déformation du réseau autour d'un auto-interstitiel est évidemment très forte, puisque le site interstitiel est initialement nettement plus petit que l'atome qui l'occupe, et l'énergie de formation (ainsi que l'énergie de migration) est très élevée (plusieurs eV). La concentration d'équilibre en auto-interstitiels est donc très faible (inférieure à  $10^{-20}$ ), sauf dans le cas d'irradiation ; on a pu comprendre et maîtriser la dégradation des aciers soumis à l'irradiation par des neutrons dans un réacteur nucléaire, grâce à l'étude de ces interstitiels.

## 9.3 Défauts linéaires : dislocations

La notion de dislocation est issue d'une longue réflexion qui a abouti, grâce à Burgers, vers la fin des années 1930. Il a fallu attendre le développement de la microscopie électronique, pour que les données expérimentales viennent confirmer et affiner la théorie, dans les années 1950. Essentiellement deux faits expérimentaux, présentés ci-dessous, avaient conduit à postuler le concept de dislocation.

### 9.3.1 Le glissement

Lorsqu'on tractionne un monocristal, il apparaît sur la surface du matériau, dès le début de la déformation, des lignes parallèles (figure 9.4). On constate que ces lignes sont l'aboutissement de plans parallèles, le long desquels le matériau a donc glissé. Ces plans sont justement des plans cristallographiques P, généralement de haute densité. De plus, le glissement se fait le long d'une même direction fixe  $\Delta$ , par exemple la direction  $\langle 110 \rangle$  des plans (111) pour un cristal c.f.c. Il faut que la contrainte appliquée dépasse une certaine valeur critique pour que le glissement apparaisse, il s'agit de la cission s'exerçant sur le plan P. On l'appelle cission réduite  $\sigma_c$ .

### 9.3.2 La cission réduite est très faible

Si l'on calcule la valeur théorique de la cission nécessaire à provoquer le glissement en bloc d'un plan P sur son voisin, la nécessité de déplacer en phase tous les atomes conduit à une valeur extrêmement élevée de  $\sigma_c$  ; cette valeur est en effet de  $10^3$  à  $10^5$  fois plus grande que les valeurs mesurées !

C'est pour résoudre cette contradiction que fut postulée l'existence d'un défaut où se concentrerait la déformation, défaut localisé et qui progressait dans P. Ce défaut est nécessairement linéaire pour balayer P, et doit être suffisamment énergétique pour que le glissement soit localement possible. Le résultat de la propagation de ce glissement local est un déplacement du plan identique à celui d'un glissement global. Un tapis soumis à un ébranlement à une de ses extrémités est une bonne image de la propagation du glissement ; une fois l'ébranlement passé, le résultat est un déplacement du tapis, obtenu avec beaucoup moins d'énergie que le même déplacement horizontal de l'ensemble du tapis (figure 9.5).

Ce défaut linéaire local, appelé dislocation, peut être relativement complexe. Mais il est toujours possible de le décomposer en une superposition de dislocations plus simples, qui sont seulement de deux types : la dislocation coin et la dislocation vis.

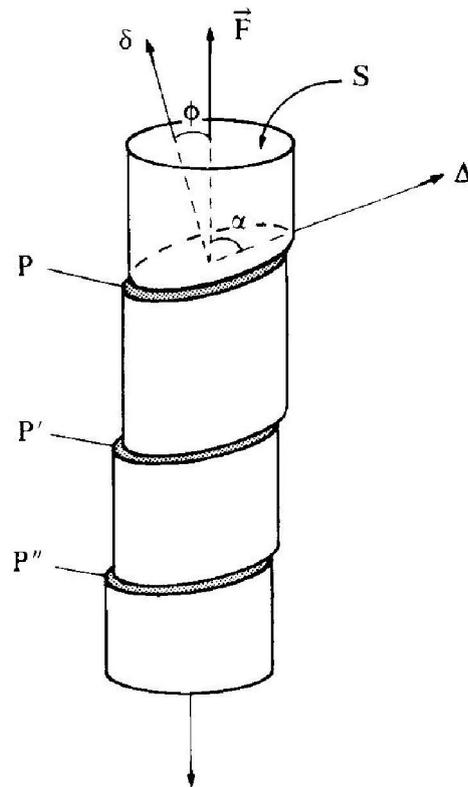


Figure 9.4 – Glissement le long des plans denses lors de la traction d'un monocristal.

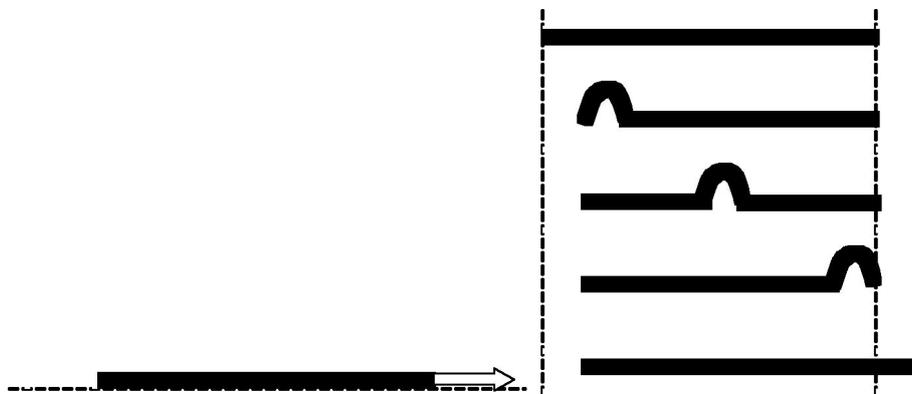


Figure 9.5 – Image du tapis : à gauche, le glissement global nécessite une force élevée. A droite, propagation d'un petit ébranlement.

### 9.3.3 Dislocation coin et dislocation vis

Une dislocation coin se présente comme sur la partie a de la figure (9.6) ; elle est le résultat de la disparition d'un demi-plan atomique (partie inférieure du plan  $n$  sur la figure). La ligne L d'interruption définit la zone de défaut du cristal. Elle est dans certains cas simplement rectiligne, mais peut être plus perturbée. Les parties b et c de la figure montrent comment la ligne de dislocation peut se déplacer dans le cristal, la situation b étant une situation intermédiaire instable.

Dans ce cas simple montré dans la figure, il est facile de comprendre que le déplacement de gauche à droite d'un grand nombre de dislocations L similaires (un empilement de dislocations) a pour résultat un glissement du plan P.

Une dislocation vis a l'aspect de la figure 9.7. La ligne de dislocation est ici CD, et le glissement est parallèle

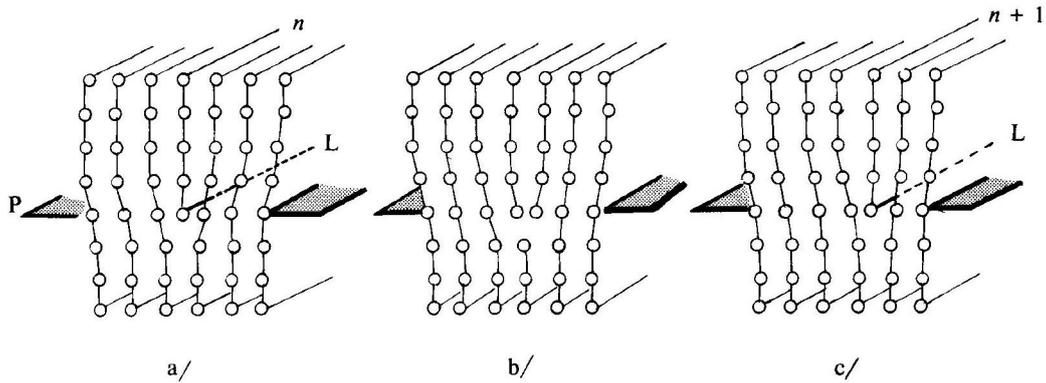


Figure 9.6 – Déplacement d'une dislocation coin.

à la ligne de dislocation.

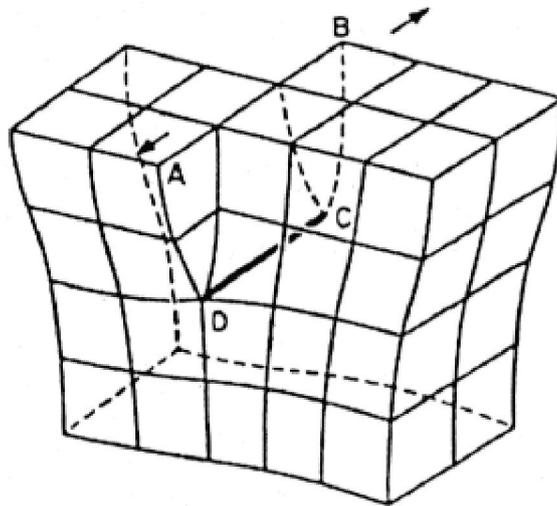


Figure 9.7 – Dislocation vis.

### 9.3.4 Vecteur de Burgers

Considérons le cas simple d'une dislocation coin ; si l'on trace un contour fermé autour de la ligne de dislocation (partie a de la fig. 9.8), et que l'on refait ce même parcours dans le cristal parfait (partie b de la figure), on met en évidence un défaut de fermeture. Le vecteur  $\vec{b} = \overline{QM}$  ainsi défini est le vecteur de Burgers de la dislocation.

On montre qu'une dislocation est localement entièrement caractérisée par son vecteur de Burgers et le vecteur unitaire  $\vec{u}$  de sa ligne. L'angle entre ces deux vecteurs donne le caractère de la dislocation : s'ils sont orthogonaux, il s'agit d'une dislocation coin, s'ils sont colinéaires, on a à faire à une dislocation vis ; dans le cas intermédiaire d'un angle entre 0 et 90° on parle de dislocation mixte. En particulier, il est possible de passer continûment d'une dislocation coin à une dislocation vis, lorsque la ligne de dislocation, non rectiligne, tourne de 90°, alors que le vecteur de Burgers reste constant le long de la ligne. Le plan des deux vecteurs définit le plan de glissement ; c'est le plan le long duquel la dislocation peut se mouvoir, avec le minimum de déplacement de matière. Le cas des dislocation vis est particulier : ce plan n'est pas défini ( $\vec{u}$  et  $\vec{b}$  sont colinéaires), et la dislocation peut très bien glisser dans un plan, puis dévier dans un autre (on parle de "cross slip"). D'une façon générale, les plans de glissement sont toujours des plans denses du réseau cristallin.

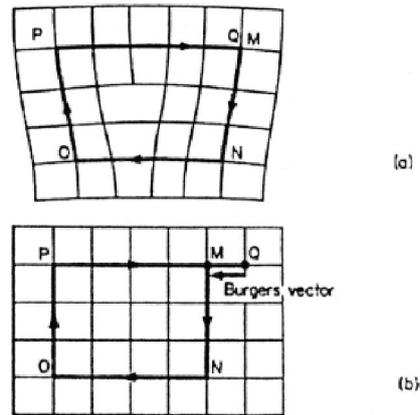


Figure 9.8 – Contour de Burgers

## 9.4 Défauts 2D

### 9.4.1 Joints de grain et sous-joints

Sauf précautions particulières, un solide cristallin n'est jamais un monocristal. Lors de la solidification du matériau, de nombreux germes cristallins apparaissent, indépendamment les uns des autres et sans relation d'orientation. Le résultat est un agrégat de petits cristaux, ou grains, séparés – ou plutôt reliés – par des surfaces de raccordement : les joints de grain. Le matériau est dit polycristallin.

Les caractéristiques essentielles d'un joint de grain sont les suivantes :

- c'est une région de « mauvais cristal », de faible épaisseur (1 à 2 distances interatomiques)
- il existe le long d'un joint de nombreux sites favorables pour « accommoder » les atomes d'impureté en solution dans le solide : le joint est souvent un site préférentiel de ségrégation
- c'est une région d'énergie de surface positive : un joint tend à devenir plan pour minimiser cette énergie, si au cours de son histoire le matériau a pu passer par une température suffisante. La figure 9.9 représente la surface de rupture intergranulaire d'un polycristal de molybdène : les grains y apparaissent quasiment comme polyédriques.

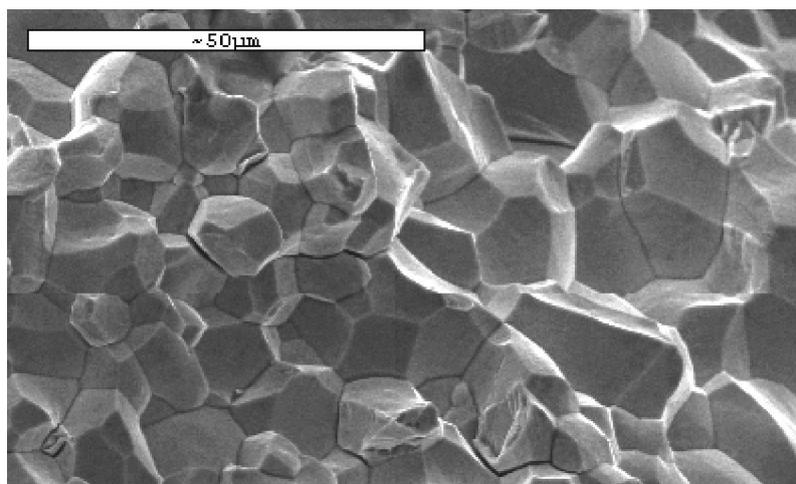


Figure 9.9 – Visualisation des grains d'un polycristal de molybdène après rupture intergranulaire. Des fissures intergranulaires sont également visibles.

Cette énergie des joints est également responsable de leur réactivité. De nombreux exemples de corrosion métallique sont dus à une corrosion localisée aux joints de grain (corrosion intergranulaire), dont l'origine

réside dans l'hétérogénéité chimique intrinsèque du joint (présence de ségrégations, de précipités), créant des effets de piles locales.

On parle de sous-joint lorsque la désorientation entre deux grains voisins est faible (une dizaine de degrés) ; la structure du joint est alors simple, et peut être analysée à l'aide de la notion de dislocations. Un exemple simple est donné par la figure 9.10 : le sous-joint est en fait une *paroi* de dislocations coins régulièrement espacées d'une distance  $l$ . La désorientation, appelée ici flexion, est donnée par l'angle  $\theta \approx b/l$ , où  $b$  est le module du vecteur de Burgers. Des sous-joints de torsion existent de façon analogue, constitués d'un treillis de dislocations vis.

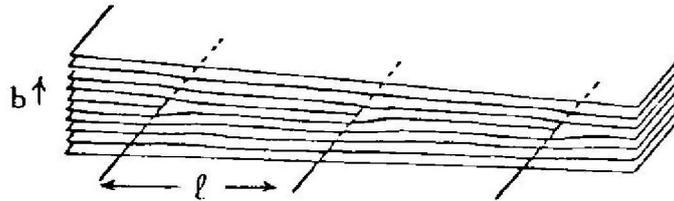


Figure 9.10 – Sous-joint de flexion.

### 9.4.2 Surface libre

Nous terminons ce chapitre par la notion de surface libre, qui en définitive est le plus inévitable des défauts, car le cristal est fini. Ce « défaut » est le lieu où s'arrêtent toutes les propriétés périodiques du cristal. La surface reflète parfois le caractère anisotrope du cristal, en empruntant des plans cristallographiques bien définis ; c'est le cas de certains minéraux (mica, feldspath, calcite...). Mais généralement, et notamment dans le cas des métaux qui est le seul cas que nous évoquerons dans les deux paragraphes qui suivent, cette anisotropie apparaît peu dans l'approche macroscopique de la surface.

#### Energie superficielle d'un métal

Le caractère fini du métal – autrement dit la présence de surfaces – est responsable de l'apparition d'une énergie supplémentaire, inhérente à la surface. Cette énergie s'obtient en comparant les états des électrons libres dans un métal infini à ceux du même métal, limité dans une direction par deux plans parallèles : des états occupés dans le premier cas n'existent plus dans le second, et les électrons correspondants doivent tous aller occuper des états libres au voisinage du niveau de Fermi. L'accroissement d'énergie qui en résulte est l'énergie de surface ; elle est proportionnelle à l'aire de la surface :

$$E = \Gamma S \quad (9.4)$$

où le facteur de proportionnalité  $\Gamma$ , appelé *énergie superficielle*, s'écrit :

$$\Gamma = \frac{m}{4\pi\hbar^2} E_F^2 \quad (9.5)$$

$m$  est la masse de l'électron, et  $E_F$  le niveau de Fermi du métal. La démonstration complète peut être trouvée par exemple dans « Physique des Matériaux », de Y. Quéré, Ed. Ellipses, p. 139-140. Typiquement,  $\Gamma$  est de l'ordre de 1000 à 2000 mJ/m<sup>2</sup>.

Remarquons que cette définition de l'énergie superficielle ne fait appel à aucune anisotropie : les électrons sont supposés libres, et sont donc insensibles à l'anisotropie du milieu cristallin. Par ailleurs, cette énergie de surface est positive ; un métal va donc tendre à diminuer sa surface libre pour diminuer son énergie.

### Densité électronique de surface – Travail d'extraction

Restant dans le cas du bon métal (électrons libres), la modification des fonctions d'onde électronique au voisinage de la surface entraîne une perturbation de la densité de charge, qui est constante au cœur du métal. Un calcul approché montre que cette densité a grossièrement l'allure de la figure 9.11.

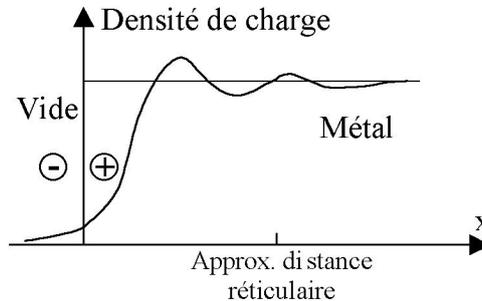


Figure 9.11 – Densité électronique au voisinage de la surface d'un métal.

Cette distribution de charge révèle une compression du gaz d'électrons libres, qui semble repoussé vers le cœur du matériau ; c'est cette compression qui est à l'origine de l'augmentation d'énergie cinétique évaluée au paragraphe précédent. De plus, cette distribution de charge de part et d'autre de la surface, appelée aussi double couche, est responsable de l'apparition d'une barrière de potentiel à l'extérieur du matériau (hauteur  $W_S$ , fig. 9.12) ; ainsi le profil de potentiel « vu » par un électron du métal (électron plus tout à fait libre, il est vrai) a l'allure de la figure 9.12. Il est aisé de voir que le travail d'extraction, c'est-à-dire l'énergie minimale à fournir à un électron pour sortir du métal, est égal à  $W = -\varepsilon_F + W_S$ .

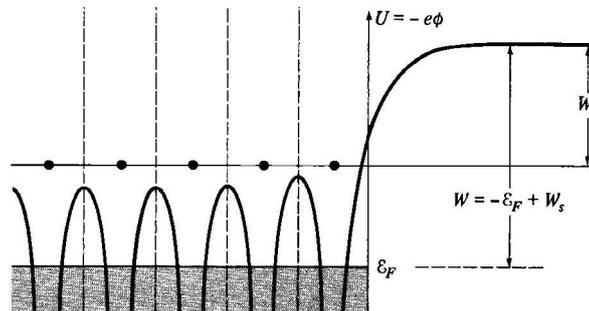


Figure 9.12 – Potentiel auquel est soumis un électron au voisinage de la surface métallique.

### La surface cristalline à l'échelle microscopique

A cette échelle, on peut distinguer trois types de surface cristallisée :

- Les surfaces singulières, qui correspondent à des plans cristallographiques, généralement de bas indice de Miller pour les structures cubiques : (100), (110) et (111).
- Les surfaces vicinales, qui présentent une faible désorientation par rapport à un plan cristallographique, et sont en fait constituées de morceaux de ce plan (terrasses) séparés par des marches.
- Les surfaces quelconques, pour lesquelles l'environnement de chaque atome est trop fortement perturbé (jusqu'à plusieurs rayons atomiques) pour qu'une description atomique soit possible.

Le modèle TLK (Terrace – Ledge – Kink) présenté figure 9.13 permet de décrire les surfaces singulières et vicinales. Il met en avant les notions de terrasse (plan cristallographique), de marche ("ledge" ou "step") et de décrochement ("kink"). On peut y ajouter les notions de lacune superficielle et d'adotome (atome adsorbé).

Si la surface plane possède l'énergie superficielle minimale, les marches, décrochements, lacunes, adatoms lui confère un désordre de configuration dont l'entropie positive contribue à diminuer l'énergie libre  $F$ .

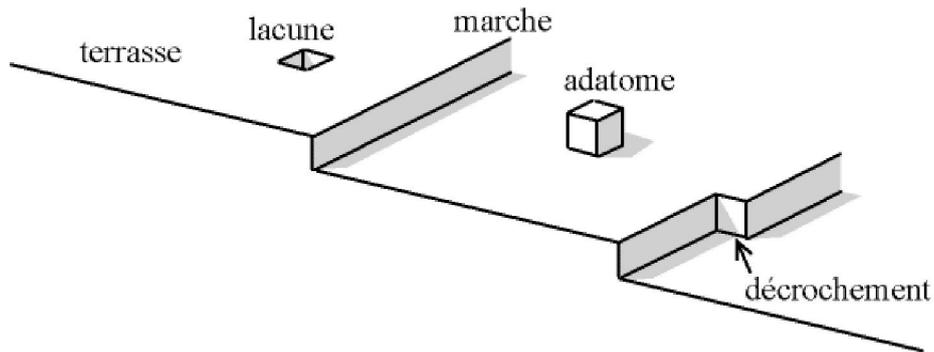


Figure 9.13 – Modèle TLK.

La discontinuité que représente la surface se traduit notamment par un comportement particulier de la première couche d'atomes, même dans le cas d'une surface singulière :

- - il y a une relaxation du fait du déséquilibre dû à l'absence de voisins d'un côté, et la distance entre les deux premières couches atomiques est légèrement inférieure (quelques %) à la distance à cœur ; cela peut s'accompagner à l'inverse d'une augmentation de la distance entre le deuxième et le troisième plan ;
- la périodicité de la couche superficielle peut être modifiée, du fait du léger déplacement des atomes du plan ; il se forme ainsi une surstructure bidimensionnelle, dont la maille est un multiple de la maille élémentaire sous-jacente. On parle de reconstruction de la surface, qui peut être assez complexe. L'exemple le plus célèbre est la reconstruction  $(7 \times 7)$  de la face  $(111)$  du silicium (observée d'abord par microscopie électronique à transmission, puis par microscopie à effet tunnel) : la maille élémentaire est 7 fois plus grande que celle de la face  $(111)$  dans chaque direction. Cet effet est particulièrement marqué pour les cristaux semi-conducteurs, du fait des liaisons pendantes (liaisons covalentes manquantes) qui tendent à créer de nouvelles liaisons superficielles conduisant à la reconstruction ;
- enfin la réactivité de la surface doit être interprétée en prenant en compte cette dissymétrie fondamentale, ainsi que les défauts : marches, décrochements, lacunes... Ainsi par exemple, l'adsorption d'atomes (et derrière elle il y a les phénomènes de catalyse, de croissance de dépôt...) se fait sur des sites préférentiels tels que les décrochements, les marches, parfois en deux temps (adsorption sur une terrasse, puis migration vers un décrochement, une marche où il se fixe).

# Chapitre 10

## Supraconductivité

**B**EAUCOUP de métaux et de nombreux alliages deviennent supraconducteurs à de très basses températures. Cela signifie qu'ils acquièrent la capacité de permettre le passage d'un courant électrique sans dissipation. Mais ce n'est pas tout, une extraordinaire propriété magnétique apparaît : il s'agit de l'effet Meissner, l'impossibilité pour un champ magnétique de pénétrer à l'intérieur d'un supraconducteur <sup>1</sup>.

Les applications de la supraconductivité sont nombreuses, notamment dans les domaines où il est indispensable de disposer de champs magnétiques très intenses. C'est le cas, par exemple, de l'imagerie par résonance magnétique (IRM), utilisée dans le domaine médical, ou de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN), qui permet d'analyser la composition chimique et la structure des échantillons. Ils existent aussi des applications spectaculaires, comme le prototype de train à lévitation magnétique, qui a atteint la vitesse de 517 km/h, et d'autres à caractère scientifique : l'utilisation des bobines supraconductrices afin de générer les champs magnétiques qui confinent le plasma dans les tokamaks en est une.

Dans ce chapitre nous allons introduire les rudiments de la supraconductivité : quelques résultats expérimentaux et la théorie phénoménologique proposée par les frères London. La théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (la fameuse théorie BCS), qui fournit une explication complète de la supraconductivité "old style" <sup>2</sup> en se fondant sur la mécanique quantique, ne pourra pas être abordée ici. Il faut savoir que la théorie BCS prévoit des températures de transition de la phase normale à la phase supraconductrice qui sont inférieures, ou guère supérieures, à la vingtaine de degrés K. Cette prévision a été confirmée par toutes les expériences effectuées jusqu'en 1986. En 1986, J. Bednorz et A. Müller découvrirent un composé à base de Baryum, Lanthane, Cuivre et Oxygène qui devient supraconducteur à 34 K. C'était la rupture et le début de la course à la recherche des composés ayant une température critique la plus élevée possible. Au même temps, c'était clair que cette nouvelle supraconductivité (ou supraconductivité à haute température critique) ne pouvait pas s'expliquer par la théorie BCS et qu'une nouvelle théorie s'imposait. Cette nouvelle théorie n'est pas encore disponible tandis que, du point de vue expérimental, les températures critiques les plus élevées découvertes jusqu'à présent sont autour de 160 K.

Avant de commencer notre discussion, un petit coup d'oeil à la fig. 10.1. Le tableau nous donne le cadre complet des éléments qui deviennent supraconducteurs en dessous d'une certaine température critique.

### 10.1 Découverte de la supraconductivité

**L**A supraconductivité a été découverte par voie expérimentale en 1911 par Gilles Holst et Kammerlingh Onnes. La liquéfaction de l'He avait été obtenue peu de temps auparavant (en 1908) et l'objectif de l'expérience était l'étude de la résistivité des métaux aux très basses températures. Les théories existantes de la résistivité prévoyaient, en effet, des comportements différents en s'approchant de  $T = 0$  K. De nos

---

1. Cette dernière affirmation doit être précisée. D'abord, le champ pénètre dans une couche superficielle de l'épaisseur de quelques dizaines de nanomètres. Ensuite, en fonction de la géométrie de l'échantillon, une pénétration partielle est possible : c'est ce qu'on appelle l'état intermédiaire. Enfin, il existe deux types de supraconducteurs. Ceux dits de type II sont caractérisés précisément par la pénétration partielle du champ magnétique (lorsque celui-ci atteint une intensité donnée) sous forme de "tubes de flux".

2. Supraconductivité à basse température critique, à proprement parler.



## 10.2 Résistivité nulle ou tout simplement résistivité très petite ?

En toute rigueur, l'expérience de Gilles Holst et Kammerlingh Onnes montrait que la résistance de l'échantillon devenait indétectable en dessous d'une certaine température critique  $T_c$ . Le problème qui se posait donc était de pouvoir effectuer des mesures ultra-précises de résistance.

Une mesure classique de résistivité s'effectue en faisant passer un courant d'intensité connue  $I$  dans l'échantillon et en mesurant par un voltmètre la tension existante entre deux points situés à une distance  $l$ . La résistance de la portion d'échantillon comprise entre ces deux points s'obtient alors par la loi d'Ohm  $V = IR$  et la résistivité se déduit à partir de la connaissance de  $l$  et de la section  $S$  de l'échantillon.

Si la résistance est très petite, l'utilisation de cette technique est limitée par la plus petite tension détectable par le voltmètre. On pourrait imaginer de contourner cette difficulté en augmentant la valeur de  $I$  mais, dans le cas d'un supraconducteur, cela ne peut se faire que d'une façon très limitée : au delà d'une certaine densité de courant critique  $J_c$  l'échantillon redevient normal. En plus d'une **température critique**  $T_c$  il existe donc une **densité de courant critique**  $J_c$ .

Il faut donc procéder autrement. On peut, par exemple, utiliser le fait que la résistance détermine (avec l'inductance) la constante de temps qui règle l'amortissement d'un courant dans un circuit en l'absence d'un générateur. Pour une boucle conductrice d'inductance  $L$  et résistance  $R$ , dans laquelle circule un courant  $I$ , on a :

$$L \frac{dI}{dt} + RI = 0 \quad (10.1)$$

Ce qui donne :

$$I = I(0) \exp\left(-\frac{Rt}{L}\right) \quad (10.2)$$

Dans le cas d'un supraconducteur, il faudra encore faire face à quelques difficultés additionnelles : produire le courant initial  $I(0)$  sans utiliser un générateur et constater la variation de  $I$  avec le temps. Le premier problème se résout facilement en utilisant la loi de Faraday-Lenz. Si on soumet la boucle (dont l'aire est  $S$ ) à un champ d'induction magnétique uniforme  $B_a$  perpendiculaire au plan de la boucle on a :

$$-S \frac{dB_a}{dt} = L \frac{dI}{dt} + RI \quad (10.3)$$

Si  $R$  est négligeable ou presque,  $SB_a + LI$  est pratiquement constant. Par conséquent, on a que :

$$\Delta I = -\frac{S \Delta B_a}{L} \quad (10.4)$$

En pratique, on peut procéder comme suit :

1. lorsque la boucle conductrice est dans l'état normal on la soumet à un champ d'induction magnétique  $B_a$  ;
2. on la refroidit ensuite jusqu'à lui faire atteindre l'état supraconducteur ;
3. on supprime brusquement le champ  $B_a$ . Un courant est alors généré en accord avec l'équation 10.4.
4. On mesure le champ d'induction magnétique au centre de la boucle en fonction du temps. Cela peut se faire d'une façon très précise et permet de vérifier les changements éventuels de  $I$ .

L'expérience a été effectuée et aucun changement dans le champ d'induction magnétique n'a pu être observé sur une durée supérieure à deux ans. Cela a permis d'établir que la résistivité d'un supraconducteur est inférieure à  $10^{-26} \Omega \cdot m$ , approximativement 18 ordres de grandeurs plus petite que celle du cuivre à température ambiante. **La différence de résistivité entre un supraconducteur et un conducteur normal est comparable à celle entre un conducteur et un isolant !**

### 10.3 Densité de courant critique ou champ magnétique critique ?

Il est aisé de constater que la température critique change en présence d'un champ magnétique. On constate aussi que l'application d'un champ suffisamment intense détruit l'état supraconducteur. On peut donc se demander si la disparition de la supraconductivité lorsque la densité de courant dépasse une valeur critique n'est pas en relation avec le champ magnétique généré par le courant lui-même. En d'autres termes : la disparition des propriétés supraconductrices lorsque le courant ou le champ magnétique appliqué sont suffisamment intenses, sont deux phénomènes indépendants ou il s'agit de la même chose ?

On peut répondre à cette question de la façon suivante. En absence d'un champ magnétique appliqué, on fait passer dans un fil supraconducteur cylindrique un courant d'intensité  $I$ . Le module du champ magnétique à la surface du fil est alors donné par :

$$H = \frac{I}{2\pi R} \quad (10.5)$$

$R$  étant le rayon du cylindre. S'il existe un champ critique  $H_c$  à une température donnée ( $T \leq T_c$ ), la supraconductivité est détruite à la surface du fil. Le courant devrait alors circuler dans la partie restante du fil, laquelle a un rayon  $r < R$ . Le champ généré à la distance  $r$  de l'axe deviendrait alors plus intense que  $H_c$  : en d'autres termes, **lorsque  $H$  atteint  $H_c$  à la surface du fil, la supraconductivité devrait disparaître brusquement dans la totalité du fil**. C'est effectivement ce qu'il se passe, comme il a été vérifié expérimentalement par Silsbee. On peut donc conclure en disant que **la transition de l'état normal à l'état supraconducteur est déterminée par deux quantités, la température de transition  $T^3$  et le champ magnétique critique  $H_c^4$** . En outre, température de transition et champ critique ne sont pas des quantités indépendantes. La relation qui les lie est, avec une bonne approximation, la suivante :

$$H_c \left( \frac{T}{T_c} \right) = H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (10.6)$$

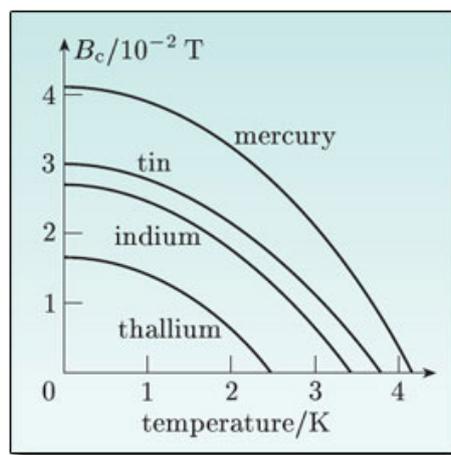


Figure 10.3 – Champ d'induction magnétique critique en fonction de la température

### 10.4 Conducteur parfait dans un champs électromagnétique lentement variable

Considérons un conducteur et supposons que sa résistivité est nulle. Si on applique un champ électrique uniforme  $\mathbf{E}$ , les électrons sont accélérés et obéissent à l'équation du mouvement :

3. Il est d'usage de réserver le terme "température critique" et le symbole  $T_c$  à la température de transition en absence de champ appliqué

4. On rappelle la relation qui lie le champ magnétique  $\mathbf{H}$  et l'induction magnétique  $\mathbf{B}$  dans le vide :  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E} \quad (10.7)$$

Si  $n$  est le nombre d'électrons de conduction ayant une vitesse  $\mathbf{v}$ , leur contribution à la densité de courant est donnée par :

$$\mathbf{J}_{\mathbf{v}} = -nev \quad (10.8)$$

Par conséquent, la dérivée de la densité de courant par rapport au temps s'exprime en fonction du champ électrique comme suit :

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \frac{ne^2}{m} \mathbf{E} \quad (10.9)$$

**Cette équation est connue sous le nom de première équation de London.**

L'effet d'un champ magnétique peut se déterminer en utilisant la troisième et la quatrième équation de Maxwell :

$$\mathbf{rot}\mathbf{E} = -\frac{d\mathbf{B}}{dt} \quad (10.10)$$

$$\mathbf{rot}\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{J} + \epsilon_0\mu_0 \frac{d\mathbf{E}}{dt} \quad (10.11)$$

Combinant l'eq. (10.10) avec l'eq. (10.9), on obtient :

$$-\frac{d\mathbf{B}}{dt} = \frac{m}{ne^2} \mathbf{rot} \left( \frac{d\mathbf{J}}{dt} \right) \quad (10.12)$$

On se limitera à des champs *lentement variables*. Dans ce cas, le courant de déplacement est négligeable et l'eq. (10.11) devient :

$$\mathbf{rot}\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{J} \quad (10.13)$$

En utilisant l'eq. (10.13) afin d'éliminer la densité de courant dans l'eq. (10.12), on a :

$$-\frac{d\mathbf{B}}{dt} = \frac{m}{\mu_0 ne^2} \mathbf{rot} \mathbf{rot} \left( \frac{d\mathbf{B}}{dt} \right) \quad (10.14)$$

Si on tient compte du fait que :

$$\mathbf{rot} \mathbf{rot} \left( \frac{d\mathbf{B}}{dt} \right) = \mathbf{grad} \operatorname{div} \left( \frac{d\mathbf{B}}{dt} \right) - \Delta \left( \frac{d\mathbf{B}}{dt} \right) \quad (10.15)$$

et de la deuxième équation de Maxwell ( $\operatorname{div}\mathbf{B} = 0$ ), on obtient finalement l'équation suivante :

$$\Delta \left( \frac{d\mathbf{B}}{dt} \right) = \frac{\mu_0 ne^2}{m} \frac{d\mathbf{B}}{dt} \quad (10.16)$$

On peut se rendre compte de la signification de cette équation en la résolvant dans un cas très simple. Considérons un conducteur parfait<sup>5</sup> remplissant le demi-espace  $x \geq 0$  en présence d'un champ appliqué  $\mathbf{B}_a$  parallèle à la surface. Supposons de faire varier le champ appliqué en fonction du temps. Avec la géométrie qu'on a choisie, l'eq. (10.16) devient :

5. c'est-à-dire un conducteur ayant une résistivité nulle

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{d\mathbf{B}}{dt} \right) = \frac{\mu_0 n e^2}{m} \frac{d\mathbf{B}}{dt} \quad (10.17)$$

et sa solution est :

$$\frac{d\mathbf{B}(x)}{dt} = \frac{d\mathbf{B}(0)}{dt} \exp \left( -\frac{x}{\sqrt{\frac{m}{\mu_0 n e^2}}} \right) \quad (10.18)$$

En d'autres termes : *les changements du champ d'induction magnétique appliqué pénètrent dans un conducteur parfait seulement jusqu'à une profondeur donnée par :*

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n e^2}} \quad (10.19)$$

Pour des valeurs de  $x$  grandes par rapport à  $\lambda_L$ , l'induction magnétique est constante, indépendante des changements éventuels du champ appliqué. La longueur  $\lambda_L$  est connue sous le nom de **longueur de pénétration de London**. Elle est déterminée par  $n$  et est de l'ordre de quelques centaines de couches atomiques (quelques dizaines de  $nm$ ).

## 10.5 Supraconducteur dans un champs électromagnétique lentement variable - Effet Meissner - Equations de London

Nous avons vu, dans la section précédente, que les *changements* d'un champ d'induction magnétique appliqué ne pénètrent pas dans un conducteur parfait. Ces changements sont complètement écrantés par les courants qui sont générées dans une fine couche de surface du conducteur. La même chose doit arriver dans le cas d'un supraconducteur, la résistivité de ce dernier étant nulle. En fait, il se passe quelque chose de bien plus étonnant :

*A l'intérieur d'un supraconducteur, le champ d'induction magnétique  $\mathbf{B}$  est nul*

La propriété que nous venons d'énoncer est connue comme **effet Meissner**. Elle fut découverte par voie expérimentale en 1933 par Meissner et Ochsenfeld et montre qu'un **supraconducteur n'est pas simplement un conducteur parfait**. Il s'agit bien de quelque chose de différent. Notamment, le champ d'induction magnétique à l'intérieur d'un conducteur parfait dépendrait de la procédure suivie pour obtenir l'absence de résistivité : il serait différent selon que l'on ait refroidi l'échantillon en présence ou en absence de champ. Dans le cas d'un supraconducteur, par contre, le résultat est le même, indépendant de la transformation thermodynamique suivie (voir figure 10.4).

Une description phénoménologique de l'effet Meissner a été proposée en 1935 par les frères London. L'idée est simple : il s'agit d'accepter le fait que l'induction magnétique  $\mathbf{B}$  à l'intérieur d'un supraconducteur obéit à une équation similaire à l'équation (10.16) :

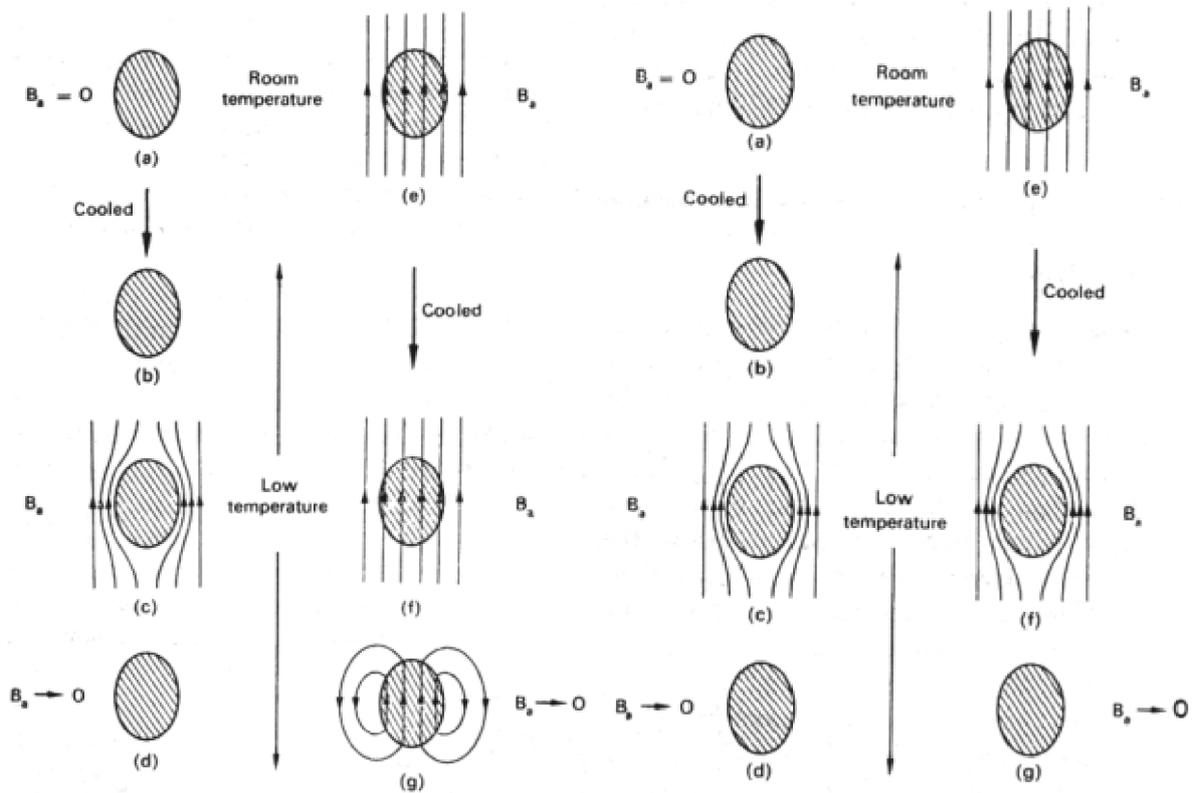
$$\Delta \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B} \quad (10.20)$$

Si c'est le cas, l'induction magnétique pénètre dans le supraconducteur seulement jusqu'à une profondeur qui peut se quantifier par la longueur de pénétration  $\lambda_L$ .

Plus précisément, les frères London proposèrent les deux équations suivantes :

$$\mu_0 \lambda_L^2 \frac{d\mathbf{J}}{dt} = \mathbf{E} \quad (10.21)$$

$$\mu_0 \lambda_L^2 \mathbf{rot} \mathbf{J} = -\mathbf{B} \quad (10.22)$$



**Figure 10.4** – A gauche : transition à l'état "conducteur parfait" en absence (I colonne) et en présence (II colonne) d'un champ magnétique appliqué. A droite : transition à l'état supraconducteur en absence (III colonne) et en présence (IV colonne) d'un champ appliqué

Ces deux équations, qui sont connues comme les **équations de London** et qui, ça vaut la peine de le souligner, ont été obtenues sur une base purement phénoménologique, impliquent les deux propriétés majeures des supraconducteurs que nous venons de décrire : la conductivité infinie (la première équation) et l'effet Meissner (la deuxième).

Afin de compléter la description phénoménologique de London de la supraconductivité, il nous reste un point à discuter. Du point de vue expérimental, il a été vérifié que la longueur de pénétration dépend de la température :

$$\lambda = \lambda_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2} \quad (10.23)$$

tandis que  $\lambda_L$ , tel qu'on l'a définie dans l'équation (10.19) est indépendant de  $T$ . Dans la théorie de London, on explique cette dépendance en faisant appel au modèle *des deux fluides*. Dans un supraconducteur coexisteraient deux types d'électrons : les électrons "normaux" et les électrons "supraconducteurs", le nombre de ces derniers se réduisant progressivement en s'approchant de  $T_c$ . La longueur de pénétration de London est ainsi définie par :

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (10.24)$$

où  $n_s$ , est le nombre d'électrons supraconducteurs par unité de volume. Ce nombre varie en fonction de  $T$  de la façon suivante :

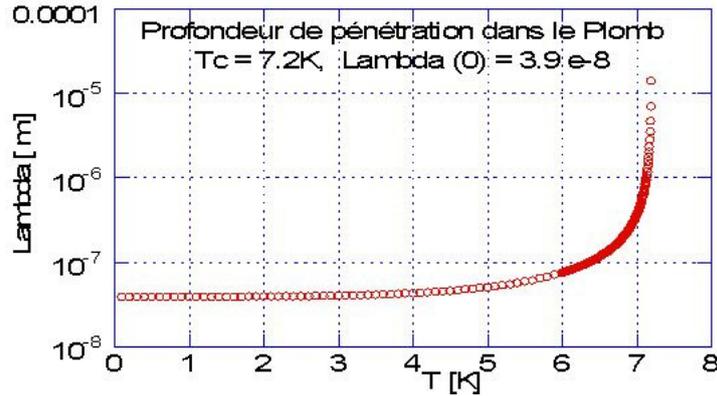


Figure 10.5 – Dépendance de la longueur de pénétration de la température

$$n_s(T) = n_s(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^4 \right] \quad (10.25)$$

On remarquera que lorsque  $T \rightarrow T_c$ ,  $n_s \rightarrow 0$  et  $\lambda_L \rightarrow \infty$ . Ce qui correspond bien à la disparition de l'effet Meissner à la température critique.

## 10.6 Diamagnétisme parfait

On exprime souvent l'effet Meissner en disant qu'un supraconducteur présente un **diamagnétisme parfait**. Rappelons que les milieux matériels, du point de vue des propriétés magnétiques, se partagent en deux catégories : ceux dont les constituants microscopiques (à l'échelle atomique-moléculaire) ne possèdent pas de moment magnétique en absence d'un champ appliqué (substances appelées **diamagnétiques**) et ceux qui en ont un. Parmi ces derniers, il faut encore distinguer les substances **paramagnétiques** de celles **ferromagnétiques**. Les premières sont celles où les moments microscopiques sont orientés d'une façon aléatoire donnant lieu à un moment magnétique macroscopique nul. Dans les deuxièmes les moments magnétiques microscopiques sont spontanément alignés et le moment magnétique macroscopique est non nul même en absence de champ appliqué<sup>6</sup>.

Lorsqu'on applique un champ magnétique à un parmi ces différents milieux matériels, le mouvement des électrons se trouve modifié et les constituants microscopiques acquièrent un moment dipolaire magnétique s'il n'en possédaient pas déjà un ou, si c'était le cas, ils voient leurs moments dipolaires modifiés. Les moments dipolaires ainsi générés produisent un champ qui s'oppose au champ appliqué : c'est ce qu'on appelle **diamagnétisme**. Dans une substance paramagnétique, le diamagnétisme joue un rôle mineur : l'effet dominant est le **paramagnétisme**, c'est-à-dire la tendance des moments dipolaires microscopiques à s'orienter parallèlement au champ.

Un deuxième point qu'il faut rappeler est le fait que, lorsqu'on est en présence d'un milieu matériel, les champs dont il est question sont des champs macroscopiques, obtenus en prenant la "moyenne" des champs microscopiques. Cette moyenne est du même type que celle dont on fait usage lorsqu'on parle de densité de masse d'un corps macroscopique : si le corps est non-homogène, la densité est fonction du point, mais par "point" il faut entendre une région de l'espace petite par rapport aux dimensions du corps mais suffisamment grande pour contenir un nombre très grand de constituants élémentaires du corps.

Les champs macroscopiques obéissent aux équations de Maxwell macroscopiques, qui s'obtiennent en prenant la moyenne des équations de Maxwell dans le vide, puisque ces dernières sont valables à l'échelle microscopique.

Pour le champ magnétique en régime stationnaire on a :

6. Lorsque des moments magnétiques microscopiques sont présents, d'autres possibilités existent : dans une substance **antiferromagnétiques**, par exemple, les moments ne sont pas tous parallèles mais sont orientés alternativement dans une direction et dans la direction opposée.

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0 \quad (10.26)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{J}_{\text{libre}} \quad (10.27)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (10.28)$$

où  $\mathbf{J}_{\text{libre}}$  sont les courants qui circulent dans le milieu à cause de la présence des sources extérieures et  $\mathbf{M}$  est l'aimantation. Si on utilise les équations ci-dessus pour un supraconducteur, on voit que, puisque  $\mathbf{B} = 0$  à l'intérieur du supraconducteur, on a :

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H} \quad (10.29)$$

d'où le diamagnétisme parfait.

## 10.7 Thermodynamique d'un supraconducteur

L'état supraconducteur est un état thermodynamique d'équilibre. Il correspond donc à un point stationnaire du potentiel thermodynamique pertinent. Pour un système quelconque, en absence de champ électromagnétique, le potentiel thermodynamique approprié est l'énergie libre  $F = U - TS$  si la température du système est fixée et l'énergie libre de Gibbs (ou enthalpie libre)  $G = U + pV - TS$  si la pression est fixée. Dans les deux cas, l'état d'équilibre est celui qui minimise le potentiel thermodynamique. En présence d'un champ électromagnétique il faut ajouter l'énergie associée au champ. La situation la plus intéressante du point de vue de l'étude des supraconducteurs est celle à "forces fixées", donc pression et sources du champ magnétique (c'est-à-dire courants extérieurs à l'échantillon) fixées. On considérera donc l'énergie libre de Gibbs.

Afin de voir comment la présence du champ magnétique contribue à  $G$ , considérons un long échantillon cylindrique coaxial avec un solénoïde et contenu à l'intérieur de ce dernier. Supposons que dans le solénoïde circule un courant  $I$  et que l'échantillon est dans l'état "normal". Soit  $r_0$  le rayon de l'échantillon,  $r_1$  et  $N$  le rayon et le nombre de spires du solénoïde,  $L$  la longueur commune de l'échantillon et du solénoïde et  $H = NI/L$  le champ qu'il y aurait à l'intérieur du solénoïde si l'échantillon n'était pas présent. Si on néglige les faibles effets paramagnétiques lorsque l'échantillon est dans l'état normal, la fonction de Gibbs du système échantillon + champ est donnée par :

$$G_n(T, H) = G_n(T, 0) + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 (\pi r_1^2 L) \quad (10.30)$$

Tandis que, lorsque l'échantillon est dans l'état supraconducteur, on a :

$$G_s(T, H) = G_s(T, 0) + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 [\pi (r_1^2 - r_0^2) L] - \mu_0 H M (\pi r_0^2 L) \quad (10.31)$$

Le dernier terme dans le membre de droite tient compte du fait que l'échantillon a acquis un moment dipolaire magnétique  $MV$  ( $M$  étant l'aimantation et  $V = (\pi r_0^2 L)$  le volume de l'échantillon) à la suite des courants qui circulent sur sa surface. Ce terme représente l'énergie d'interaction de ce moment dipolaire avec le champ extérieur  $H$ . Puisque  $M = -H$ , il peut aussi s'écrire  $\mu_0 H^2 V$ . L'équation (10.31) devient ainsi :

$$G_s(T, H) = G_s(T, 0) + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 (\pi r_1^2 L) + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 (\pi r_0^2 L) \quad (10.32)$$

Si on est à la température  $T = \tilde{T}$  telle que  $H_c(\tilde{T}) = H$ , l'énergie libre de Gibbs de la phase normale et de la phase supraconductrice sont égales. On obtient ainsi :

$$G_s(\tilde{T}, 0) - G_n(\tilde{T}, 0) = -\frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 V \quad (10.33)$$

En utilisant cette équation pour remplacer  $G_s(T, 0)$  dans l'équation (10.32), on obtient :

$$\begin{aligned} G_s(T, H) &= G_n(T, 0) + \frac{1}{2}\mu_0 H^2 (\pi r_1^2 L) - \frac{1}{2}\mu_0 (H_c^2 - H^2) V \\ &= G_n(T, H) - \frac{1}{2}\mu_0 (H_c^2 - H^2) V \end{aligned} \quad (10.34)$$

A partir de cette équation on peut déduire plusieurs relations entre les grandeurs thermodynamiques de la phase normale et de la phase supraconductrice. Par exemple, pour l'**entropie** on a :

$$S_s = -\frac{dG_s}{dT} = S_n + \mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT} \quad (10.35)$$

Puisque  $\frac{dH_c}{dT}$  est une quantité négative, l'entropie de la phase supraconductrice est plus petite que celle de la phase normale : l'état supraconducteur est un état plus "ordonné". Cela implique qu'il y a une chaleur latente  $\lambda = \tilde{T}(S_n - S_s)$  associé à la transition de phase. On parle alors d'une transition de phase du premier ordre. Toutefois, lorsque la transition s'effectue en absence de champ appliqué ( $\tilde{T} = T_c$ ,  $H_c = 0$ ), la chaleur latente s'annule, puisque la dérivée de  $H_c$  par rapport à  $T$  est discontinue mais finie pour  $T = T_c$ . La transition de phase en champ nul est dite alors du second ordre.

Si on considère, à présent, la **chaleur spécifique**  $C = T \frac{dS}{dT}$ , on a :

$$C_s - C_n = T \mu_0 \frac{d(H_c \frac{dH_c}{dT})}{dT} = T \mu_0 \left[ \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2 + H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right] \quad (10.36)$$

La chaleur spécifique est discontinue à la transition de phase. Ceci est vrai même en absence de champ magnétique appliqué. Dans ce cas, en effet,  $H_c = 0$ , mais le premier terme dans l'équation (10.36) est non nul et on a :

$$C_s(T_c) - C_n(T_c) = T \mu_0 \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2_{(T=T_c)} \quad (10.37)$$

Du point de vue expérimental, les mesures de chaleur spécifique sont plus précises que les mesures directes de  $H_c$  en fonction de  $T$ . Elles fournissent donc un moyen pour obtenir des courbes telles que celles qui sont montrées dans la fig. (10.3).