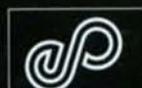




PHYSIQUE DES SOLIDES

Neil W. Ashcroft et N. David Mermin

TRADUCTION PAR FRANCK BIET ET HAMID KACHKACHI


EDP
SCIENCES

En couverture : Voir légende de la figure 15.6, page 345. Illustration réalisée par Éric Sault.

Édition originale : *Solid State Physics*, Niel W. Ashcroft and N. David Mermin. © Saunders College Publishing, 1976
(ISBN : 0-03-083993-9)

© 2002, **EDP Sciences**, 17, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf, 91944 Les Ulis Cedex A

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

ISBN : 2-86883-577-5

N.W. Ashcroft
N.D. Mermin

Physique des solides

Traduit par

Franck Biet

Hamid Kachkachi



17, avenue du Hoggar
Parc d'activités de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

Table des matières

Préface	xv
Tables importantes	xxi
1 Théorie de Drude des métaux	1
1.1 Hypothèses fondamentales du modèle de Drude	2
1.2 Conductivité électrique d'un métal en courant continu	7
1.3 Effet Hall et magnétorésistance	13
1.4 Conductivité électrique en courant alternatif	18
1.5 Conductivité thermique d'un métal	23
1.6 Problèmes	30
2 Théorie de Sommerfeld des métaux	33
2.1 Propriétés de l'état fondamental d'un gaz d'électrons	35
2.2 Démonstration de la distribution de Fermi-Dirac	45
2.3 Propriétés thermiques du gaz d'électrons libres	48
2.4 Théorie de Sommerfeld de la conduction dans les métaux	56
2.5 Problèmes	62
3 Défauts du modèle des électrons libres	65
3.1 Difficultés du modèle des électrons libres	65
3.2 Récapitulation des hypothèses de base	68
4 Réseaux cristallins	73
4.1 Réseaux de Bravais	74
4.2 Réseaux infinis et cristaux finis	76
4.3 Illustrations supplémentaires et exemples importants	77
4.4 Note sur l'usage	80
4.5 Nombre de coordination	82
4.6 Maille primitive	82
4.7 Maille primitive ; maille conventionnelle	85
4.8 Maille primitive de Wigner-Seitz	85
4.9 Structure cristalline ; réseau à motif	87
4.10 Exemples importants de structures cristallines et de réseaux à motif	89
4.11 Autres aspects des réseaux cristallins	97
4.12 Problèmes	97

5	Le réseau réciproque	99
5.1	Définition du réseau réciproque	99
5.2	Le réseau réciproque est un réseau de Bravais	100
5.3	Réseau réciproque du réseau réciproque	101
5.4	Exemples importants	102
5.5	Volume de la maille primitive du réseau réciproque	103
5.6	Première zone de Brillouin	103
5.7	Plans réticulaires	104
5.8	Indices de Miller des plans réticulaires	106
5.9	Quelques conventions pour spécifier les direction	107
5.10	Problèmes	109
6	Détermination des structures cristallines...	111
6.1	Formulation de Bragg de la diffraction des rayons X par un cristal	112
6.2	Formulation de von Laue de la diffraction des rayons X par un cristal	113
6.3	Équivalence des formulations de Bragg et de von Laue	116
6.4	Géométries expérimentales suggérées par la condition de Laue	118
6.4.1	Construction d'Ewald	118
6.5	Diffraction par un réseau monoatomique à motif ; facteur de structure géométrique	123
6.6	Diffraction par un cristal polyatomique ; facteur de forme atomique	127
6.7	Problèmes	128
7	Classification des réseaux de Bravais...	131
7.1	Classification des réseaux de Bravais	132
7.2	Groupes d'espace et groupes ponctuels cristallographiques	140
7.3	Exemples pris parmi les éléments	149
7.4	Problèmes	151
8	Niveaux électroniques dans un potentiel périodique	155
8.1	Potentiel périodique	156
8.2	Théorème de Bloch	158
8.3	Première démonstration du théorème de Bloch	158
8.4	Conditions aux limites de Born-von Karman	160
8.5	Deuxième démonstration du théorème de Bloch	162
8.6	Remarques générales sur le théorème de Bloch	164
8.7	Surface de Fermi	167
8.8	Densité de niveaux	169
8.9	Problèmes	173

9	Électrons dans un potentiel périodique faible	179
9.1	Équation de Schrödinger pour un potentiel faible	180
9.2	Niveaux d'énergie près d'un seul plan de Bragg	185
9.3	Bandes d'énergie à une dimension	189
9.4	Courbes énergie-vecteur d'onde à trois dimensions	190
9.5	Bande interdite	191
9.6	Zones de Brillouin	192
9.7	Facteur de structure géométrique	196
9.8	Couplage spin-orbite	199
9.9	Problèmes	201
10	Méthode des liaisons fortes	207
10.1	Formulation générale	208
10.2	Bandes <i>s</i> de liaisons fortes	214
10.3	Remarques générales sur la méthode des liaisons fortes	217
10.4	Fonctions de Wannier	221
10.5	Problèmes	223
11	Autres méthodes pour calculer la structure de bandes	227
11.1	Caractéristiques générales des fonctions d'onde de la bande de valence	230
11.2	Méthode cellulaire	232
11.3	Méthode des ondes planes augmentées (OPA)	238
11.4	Méthode des fonctions de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)	241
11.5	Méthode des ondes planes orthogonalisées (OPO)	245
11.6	Pseudopotentiel	248
11.7	Méthodes combinées	250
11.8	Problèmes	250
12	Modèle semi-classique de la dynamique des électrons	253
12.1	Description du modèle semi-classique	258
12.2	Commentaires et restrictions	259
12.3	Conséquences des équations du mouvement semi-classiques	263
12.4	Problèmes	285
13	Théorie semi-classique de la conduction dans les métaux	289
13.1	Approximation du temps de relaxation	290
13.2	Calcul de la fonction de distribution hors équilibre	291
13.3	Simplification de la fonction de distribution hors équilibre dans des cas particuliers	295
13.4	Conductivité électrique en courant continu	296
13.5	Conductivité électrique en courant alternatif	299
13.6	Conductivité thermique	300
13.7	Pouvoir thermoélectrique	304

13.8	Autres effets thermoélectriques	307
13.9	Conductivité semi-classique dans un champ magnétique uni- forme	308
13.10	Problèmes	308
14	Mesure de la surface de Fermi	313
14.1	Effet de Haas-van Alphen	314
14.2	Électrons libres dans un champ magnétique uniforme	319
14.3	Niveaux des électrons de Bloch dans un champ magnétique uniforme	321
14.4	Origine du phénomène oscillatoire	322
14.5	Effet du spin des électrons sur le phénomène oscillatoire	324
14.6	Autres méthodes d'exploration de la surface de Fermi	325
14.7	Problèmes	333
15	Structure de bandes de quelques métaux	335
15.1	Métaux monovalents	336
15.2	Métaux divalents	353
15.3	Métaux trivalents	355
15.4	Métaux tétravalents	359
15.5	Semi-métaux	360
15.6	Métaux de transition	362
15.7	Métaux de terres rares	365
15.8	Alliages	366
15.9	Problèmes	369
16	Au-delà de l'approximation du temps de relaxation	371
16.1	Sources de la diffusion des électrons	373
16.2	Probabilité de diffusion et temps de relaxation	374
16.3	Taux de variation de la fonction de distribution due aux collisions	375
16.4	Détermination de la fonction de distribution : équation de Boltzmann	377
16.5	Diffusion par des impuretés	380
16.6	Loi de Wiedemann-Franz	382
16.7	Règle de Matthiessen	384
16.8	Diffusion dans des matériaux isotropes	385
16.9	Problèmes	388
17	Au-delà de l'approximation des électrons indépendants	391
17.1	Échange : approximation de Hartree-Fock	394
17.2	Équations de Hartree-Fock pour des électrons libres	397
17.3	Effet d'écran (général)	401
17.4	Théorie de l'effet d'écran de Thomas-Fermi	404
17.5	Théorie de l'effet d'écran de Lindhard	407

17.6	Effet d'écran de Lindhard dépendant de la fréquence	408
17.7	Effet d'écran dans l'approximation de Hartree-Fock	409
17.8	Théorie du liquide de Fermi	409
17.9	Diffusion électron-électron près de l'énergie de Fermi	410
17.10	Théorie du liquide de Fermi : quasi-particules	414
17.11	Théorie du liquide de Fermi : la fonction f	416
17.12	Théorie du liquide de Fermi : règles empiriques de conclusion	417
17.13	Problèmes	417
18	Effets de surface	421
18.1	Travail d'extraction	422
18.2	Potentiels de contact	429
18.3	Mesure des potentiels de contact	430
18.4	Émission thermoionique	430
18.5	Travaux d'extraction de quelques métaux choisis	434
18.6	Diffraction des électrons de basse énergie	434
18.7	Microscope ionique de champ	436
18.8	Niveaux électroniques de surface	438
18.9	Problèmes	440
19	Classification des solides	443
19.1	Classification des isolants	444
19.2	Cristaux ioniques	450
19.3	Halogénures alcalins (cristaux ioniques I-VII)	450
19.4	Cristaux III-V (mélange ionique et covalent)	460
19.5	Cristaux covalents	460
19.6	Cristaux moléculaires	462
19.7	Les métaux	463
19.8	Cristaux à liaison hydrogène	464
19.9	Problèmes	466
20	Énergie de cohésion	469
20.1	Cristaux moléculaires : les gaz nobles	472
20.2	Cristaux ioniques	477
20.3	Cohésion dans les cristaux covalents et les métaux	484
20.4	Problèmes	489
21	Défauts du modèle du réseau statique	493
21.1	Propriétés d'équilibre	494
21.2	Propriétés de transport	496
21.3	Interaction avec le rayonnement	497

22	Théorie classique du cristal harmonique	501
22.1	L'approximation harmonique	504
22.2	Approximation adiabatique	505
22.3	Chaleur spécifique d'un cristal classique	506
22.4	Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel	511
22.5	Modes normaux d'un réseau unidimensionnel à motif	515
22.6	Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique tridimensionnel	520
22.7	Modes normaux d'un réseau tridimensionnel à motif	526
22.8	Relation avec la théorie de l'élasticité	527
22.9	Problèmes	532
23	Théorie quantique du cristal harmonique	537
23.1	Modes normaux et phonons	538
23.2	Forme générale de la chaleur spécifique du réseau	539
23.3	Chaleur spécifique à haute température	541
23.4	Chaleur spécifique à basse température	542
23.5	Chaleur spécifique aux températures intermédiaires : modèles de Debye et d'Einstein	544
23.6	Comparaison de la chaleur spécifique du réseau et de la chaleur spécifique électronique	551
23.7	Densité de modes normaux (densité de niveaux de phonons)	552
23.8	Analogie avec la théorie du rayonnement du corps noir	554
23.9	Problèmes	556
24	Mesure des lois de dispersion des phonons	559
24.1	Diffusion des neutrons par un cristal	560
24.2	Diffusion d'un rayonnement électromagnétique par un cristal	572
24.3	Représentation ondulatoire de l'interaction du rayonnement avec les vibrations du réseau	575
24.4	Problèmes	579
25	Effets anharmoniques dans les cristaux	581
25.1	Aspects généraux des théories anharmoniques	583
25.2	Équation d'état et dilatation thermique d'un cristal	584
25.3	Dilatation thermique ; paramètre de Grüneisen	587
25.4	Dilatation thermique des métaux	589
25.5	Conductivité thermique du réseau : approche générale	591
25.6	Conductivité thermique du réseau : théorie cinétique élémentaire	595
25.7	Second son	604
25.8	Problèmes	607

26	Phonons dans les métaux	611
26.1	Théorie élémentaire de la loi de dispersion des phonons	612
26.2	Anomalies de Kohn	615
26.3	Constante diélectrique d'un métal	615
26.4	Interaction électron-électron effective	618
26.5	Contribution des phonons à la relation énergie-vecteur d'onde électronique	620
26.6	Interaction électron-phonon	622
26.7	Résistivité électrique dépendante de la température des métaux	624
26.8	Modification de la loi en T^5 par les processus umklapp	628
26.9	Trainage de phonons	630
26.10	Problèmes	631
27	Propriétés diélectriques des isolants	635
27.1	Équations de Maxwell macroscopiques de l'électrostatique	636
27.2	Théorie du champ local	642
27.3	Théorie de la polarisabilité	646
27.4	Isolants covalents	657
27.5	Pyroélectricité	659
27.6	Ferroélectricité	662
27.7	Problèmes	665
28	Semi-conducteurs homogènes	669
28.1	Exemples de semi-conducteurs	673
28.2	Structures de bandes typiques des semi-conducteurs	677
28.3	Résonance cyclotron	679
28.4	Nombre de porteurs de charge à l'équilibre thermique	682
28.5	Niveaux d'impuretés	688
28.6	Population des niveaux d'impuretés à l'équilibre thermique	692
28.7	Densités de porteurs de charge à l'équilibre thermique des semi-conducteurs impurs	695
28.8	Bande de conduction due aux impuretés	697
28.9	Théorie du transport dans les semi-conducteurs non dégénérés	698
28.10	Problèmes	699
29	Semi-conducteurs hétérogènes	703
29.1	Modèle semi-classique	705
29.2	Jonction $p-n$ à l'équilibre	706
29.3	Schéma élémentaire de redressement par une jonction $p-n$	713
29.4	Aspects physiques généraux du cas hors équilibre	716
29.5	Théorie plus détaillée de la jonction $p-n$ hors équilibre	723
29.6	Problèmes	729

30 Défauts dans les cristaux	735
30.1 Défauts ponctuels : aspects thermodynamiques généraux . . .	736
30.2 Défauts et équilibre thermodynamique	740
30.3 Défauts ponctuels : conductivité électrique des cristaux ioniques	742
30.4 Centres colorés	743
30.5 Polarons	748
30.6 Excitons	749
30.7 Défauts linéaires : dislocations	752
30.8 Résistance mécanique des cristaux	757
30.9 Durcissement	759
30.10 Dislocations et croissance des cristaux	759
30.11 Whiskers	760
30.12 Observations des dislocations et d'autres défauts	761
30.13 Imperfections de surface : défauts d'empilement	761
30.14 Joints de grains de faible désorientation	762
30.15 Problèmes	763
31 Diamagnétisme et paramagnétisme	767
31.1 Aimantation et susceptibilité	768
31.2 Calcul des susceptibilités atomiques	769
31.3 Diamagnétisme de Larmor	773
31.4 Règles de Hund	775
31.5 Ions ayant une couche partiellement remplie	777
31.6 Désaimantation adiabatique	786
31.7 Paramagnétisme de Pauli	787
31.8 Diamagnétisme des électrons de conduction	792
31.9 Mesure du paramagnétisme de Pauli...	793
31.10 Diamagnétisme électronique dans les semi-conducteurs dopés .	794
31.11 Problèmes	795
32 Interactions des électrons et structure magnétique	801
32.1 Estimation des énergies d'interaction dipolaires magnétiques .	803
32.2 Propriétés magnétiques d'un système à deux électrons	804
32.3 Calcul de la différence d'énergie entre singulet et triplet . . .	806
32.4 Hamiltonien de spin et modèle de Heisenberg	810
32.5 Échange	813
32.6 Interactions magnétiques dans le gaz d'électrons libres	814
32.7 Le modèle de Hubbard	817
32.8 Moments localisés dans les alliages	818
32.9 Théorie de Kondo du minimum de résistance	820
32.10 Problèmes	822

33	Ordre magnétique	827
33.1	Types de structures magnétiques	828
33.2	Observation des structures magnétiques	832
33.3	Propriétés thermodynamiques à l'établissement de l'ordre magnétique	833
33.4	Propriétés à température nulle : état fondamental d'un corps ferromagnétique de Heisenberg	837
33.5	Propriétés à température nulle : état fondamental d'un corps antiferromagnétique de Heisenberg	839
33.6	Ondes de spin	840
33.7	Susceptibilité à haute température	845
33.8	Analyse du point critique	849
33.9	Théorie de champ moyen	852
33.10	Domaines	857
33.11	Facteurs de désaimantation	860
33.12	Problèmes	862
34	Supraconductivité	865
34.1	Température critique	868
34.2	Courants persistants	870
34.3	Propriétés thermoélectriques	871
34.4	Propriétés magnétiques : diamagnétisme parfait	871
34.5	Propriétés magnétiques : champ critique	873
34.6	Chaleur spécifique	875
34.7	Autres manifestations du gap d'énergie	877
34.8	Équation de London	879
34.9	Théorie microscopique : aspects qualitatifs	882
34.10	Prédictions quantitatives de la théorie microscopique élémentaire	886
34.11	Théorie microscopique et effet Meissner	891
34.12	Théorie de Ginzburg-Landau	892
34.13	Quantification du flux	893
34.14	Théorie microscopique et courants persistants	894
34.15	Effet tunnel pour les supercourants ; effets Josephson	896
34.16	Problèmes	899
A	Résumé des relations numériques...	903
A.1	Gaz de Fermi idéal	904
A.2	Temps de relaxation et libre parcours moyen	904
A.3	Fréquence cyclotron	904
A.4	Fréquence de plasma	904
B	Le potentiel chimique	905
C	Le développement de Sommerfeld	907

D Développement en ondes planes des fonctions...	911
E Vitesse et masse effective des électrons de Bloch	915
F Quelques identités liées à l'analyse de Fourier...	917
G Principe variationnel pour l'équation de Schrödinger	919
H Formulation hamiltonienne...	921
I Théorème de Green pour les fonctions périodiques	923
J Conditions d'absence de transitions interbandes...	925
K Propriétés optiques des solides	927
K.1 Hypothèse de localité	927
K.2 Hypothèse d'isotropie	927
K.3 Nature conventionnelle de la distinction entre $\epsilon^0(\omega)$ et $\sigma(\omega)$	928
K.4 Réflectivité	929
K.5 Détermination de $\epsilon(\omega)$ à partir de la réflectivité mesurée	930
K.6 Relation entre ϵ et l'absorption interbandes dans un métal	930
L Théorie quantique du cristal harmonique	933
M Conservation du moment cristallin	939
M.1 Démonstration de la loi de conservation	941
M.2 Applications	943
N Théorie de la diffusion des neutrons par un cristal	947
N.1 Application à la diffraction des rayons X	953
O Termes anharmoniques et processus à n phonons	955
P Évaluation du facteur de Landé g	957
Index	959

Préface

Nous avons commencé la rédaction de cet ouvrage en 1968 pour combler un vide que chacun de nous ressentait intensément après plusieurs années passées à enseigner la physique des solides aux étudiants en physique, en chimie, en sciences de l'ingénieur et en science des matériaux de l'université de Cornell. Pour l'enseignement des deuxième et troisième cycle, nous avons recouru à une liste de lecture disparate, constitué d'une demi-douzaine de textes et de traités. Ce n'était que partiellement à cause de la grande diversité du sujet ; le problème principal résidait dans sa nature double. D'une part, une introduction à la physique des solides doit décrire de façon détaillée le vaste domaine des solides réels, en insistant sur les données significatives et en les illustrant par des exemples. D'autre part, il existe maintenant une théorie élémentaire des solides bien établie, avec laquelle tout étudiant sérieusement intéressé doit se familiariser.

À notre grande surprise, il nous a fallu sept ans pour produire ce dont nous avons besoin : un texte d'introduction d'un seul volume présentant les deux aspects du sujet, descriptif et analytique. Notre objectif était d'explorer la variété des phénomènes associés aux formes majeures de la matière cristalline, tout en jetant les bases d'une compréhension efficace des solides à l'aide de traitements clairs, détaillés et élémentaires des concepts théoriques fondamentaux.

Notre livre est conçu pour des cours d'introduction en deuxième et en troisième cycle. La mécanique statistique et la théorie quantique sont au cœur de la physique des solides. Bien que leurs formalismes ne soient utilisés que lorsque le besoin s'en fait sentir, nous avons essayé, particulièrement dans les chapitres les plus élémentaires, de tenir compte du fait que de nombreux lecteurs, en particulier ceux du deuxième cycle, n'ont pas encore acquis les connaissances techniques nécessaires. Autant que possible, nous avons clairement séparé les thèmes fondés entièrement sur des méthodes classiques de ceux exigeant un traitement quantique. Dans ce dernier cas, et dans des applications de la mécanique statistique, nous avons procédé avec soin à partir des principes fondamentaux que nous énonçons explicitement. Le livre est donc adapté à un cours d'introduction suivi en parallèle avec les premiers cours de théorie quantique et de mécanique statistique. Ce n'est que dans les

chapitres plus avancés et les appendices que nous supposons les lecteurs plus expérimentés.

Les problèmes situés en fin de chapitre sont étroitement liés au texte et se regroupent en trois catégories générales : (a) des étapes de routine de développement analytique sont parfois reléguées dans les problèmes, en partie pour éviter d'alourdir le texte avec des formules sans intérêt intrinsèque, mais, plus important, parce que de telles étapes sont mieux comprises si elles sont complétées par le lecteur à l'aide d'indications et de suggestions ; (b) des compléments du chapitre (que le spectre d'un ouvrage en deux volumes nous évita d'inclure) sont présentés sous forme de problèmes quand ils se prêtent à ce type d'exposé ; (c) des applications numériques et analytiques supplémentaires sont données en problème, soit pour donner des informations complémentaires, soit pour tester des outils nouvellement acquis. Les lecteurs devraient donc examiner ces problèmes, même s'ils n'ont pas l'intention d'essayer de les résoudre.

Bien que nous ayons respecté l'adage selon lequel une image vaut mieux qu'un long discours, nous avons aussi conscience qu'une illustration uniquement décorative prendrait un espace qui pourrait être utilement rempli par une petite discussion. Le lecteur rencontrera ainsi des passages sans aucune illustration à côté de sections dont il pourra prendre connaissance en examinant uniquement les figures et leurs légendes.

Nous anticipons l'utilisation de ce livre à plusieurs niveaux en mettant principalement l'accent sur différents domaines. Un cours enseigné ne suit probablement pas les chapitres dans l'ordre où ils sont présentés ici, et nous les avons écrits de manière à permettre une sélection et un réarrangement faciles. L'enchaînement des chapitres suit certains thèmes majeurs du sujet, partant d'un premier exposé élémentaire et allant jusqu'à des aspects plus avancés, avec un minimum de digression.

Nous commençons le livre¹ avec les aspects élémentaires classiques [1] et quantiques [2] de la théorie des électrons libres dans les métaux, car celle-ci requiert un minimum de connaissances et introduit immédiatement, par l'entremise d'exemples choisis, presque tous les phénomènes auxquels la théorie des isolants, celle des semiconducteurs et celle des métaux doivent faire face. On épargne ainsi au lecteur l'impression qu'il ne peut rien comprendre sans maîtriser au préalable une multitude de définitions obscures (relatives aux structures périodiques) et d'explorations quantiques élaborées (des systèmes périodiques).

Les structures périodiques ne sont introduites qu'après une étude des propriétés métalliques [3] qui peuvent et ne peuvent pas être comprises sans rechercher les conséquences de la périodicité. Nous avons essayé d'alléger les difficultés liées à un premier contact avec le langage des systèmes périodiques (a) en séparant les conséquences très importantes de la seule symétrie de translation [4,5] des aspects restants, mais moins essentiels, liés aux rotations [7], (b) en séparant la description dans l'espace ordinaire [4] de celle

1. Les références aux numéros des chapitres sont données entre crochets.

dans l'espace réciproque moins familier [5], et (c) en séparant le traitement abstrait et descriptif de la périodicité de ses applications élémentaires à la diffraction des rayons X [6].

Armés de la terminologie des systèmes périodiques, les lecteurs peuvent poursuivre vers les chapitres abordant la résolution des difficultés du modèle des électrons libres des métaux ou, alternativement, ils peuvent s'embarquer directement vers l'étude des vibrations du réseau. Le livre suit la première ligne. Le théorème de Bloch est décrit et ses implications examinées [8] de manière générale, pour insister sur le fait que ses conséquences transcendent les cas pratiques instructifs et très importants des électrons presque libres [9] et des liaisons fortes [10]. La plus grande partie du contenu de ces deux chapitres s'adapte bien à un cours plus avancé, comme l'étude des méthodes utilisées pour calculer les structures de bandes réelles [11]. Nous introduisons ensuite la mécanique semi-classique et donnons ses applications élémentaires [12] avant de les incorporer dans la théorie semi-classique du transport plus élaborée [13]. La description des méthodes de mesure des surfaces de Fermi [14] est plus adaptée aux lecteurs avancés, mais la plus grande partie de l'étude des structures de bandes des métaux réels [15] s'incorpore facilement dans un cours élémentaire.

Mise à part la discussion de l'effet d'écran, un cours élémentaire peut éventuellement éluder les problèmes concernant l'approximation du temps de relaxation [16] et des interactions électron-électron [17].

Les travaux d'extraction et autres propriétés des surfaces [18] peuvent être abordés n'importe quand après l'étude de la symétrie de translation dans l'espace réel. Notre description de la classification conventionnelle des solides [19] a été séparée de l'analyse des énergies de cohésion [20]. Nous avons placé ces deux chapitres après l'introduction aux structures de bandes, car c'est en termes de structure électronique que les catégories se distinguent le plus nettement.

Pour motiver l'étude des vibrations du réseau (que les lecteurs peuvent aborder dès le chapitre 5), un résumé [21] dresse la liste des propriétés des solides qui ne peuvent être comprises sans les prendre en compte. Nous donnons une introduction élémentaire à la dynamique du réseau en traitant séparément les aspects classiques [22] et quantiques [23] du cristal harmonique. Les manières de mesurer les spectres des phonons [24], les conséquences de l'anharmonicité [25], et les problèmes spéciaux associés aux phonons dans les métaux [26] et les cristaux ioniques [27] sont étudiés à un niveau élémentaire, bien que certaines parties de ces quatre derniers chapitres puissent être réservées à un cours plus avancé. Aucun des chapitres sur les vibrations du réseau ne repose sur l'utilisation des opérateurs de création et d'annihilation de modes normaux ; ceux-ci sont décrits dans plusieurs appendices à l'attention des lecteurs qui veulent approfondir le sujet.

Les semiconducteurs homogènes [28] et hétérogènes [29] peuvent être examinés n'importe quand après l'introduction du théorème de Bloch et la

discussion élémentaire de la mécanique semi-classique. L'étude des défauts cristallins [30] peut être envisagée dès l'introduction des cristaux eux-mêmes, bien qu'ils se réfèrent à des parties de chapitres précédents.

Après une étude récapitulative du magnétisme atomique, nous examinons comment celui-ci est modifié dans un environnement solide [31], nous explorons l'échange et les autres interactions magnétiques [32], et nous appliquons à l'ordre magnétique les modèles qui en résultent [33]. Cette brève introduction au magnétisme et le texte de conclusion sur la supraconductivité [34] sont, dans une large mesure, indépendants. Ils sont placés à la fin du livre ; ainsi ces phénomènes peuvent être vus, non en termes de modèles abstraits, mais en tant que propriétés frappantes des solides réels.

C'est avec consternation que nous avons découvert qu'il est impossible, à la fin d'un projet de sept ans, élaboré non seulement à Cornell, mais aussi durant de longs séjours à Cambridge, Londres, Rome, Wellington et Jülich, de rappeler toutes les occasions où des étudiants, des stagiaires postdoctoraux, des visiteurs et des collègues nous ont fait des critiques inestimables, nous ont conseillé et donné des directives. Parmi d'autres, nous sommes redevables à V. Ambegaokar, B. W. Batterman, D. Beaglehole, R. Bowers, A. B. Bringer, C. di Castro, R. G. Chambers, G. V. Chester, R. M. Cotts, R. A. Cowley, G. Eilenberger, D. B. Fitch, C. Friedli, V. Heine, R. L. Henderson, D. F. Holcomb, R. O. Jones, B. D. Josephson, J. A. Krumhansl, C. A. Kukkonen, D. C. Langreth, W. L. McLean, H. Mahr, B. W. Maxfield, R. Monnier, L. G. Parratt, O. Penrose, R. O. Pohl, J. J. Quinn, J. J. Rehr, M. V. Romerio, A. L. Ruoff, G. Russakoff, H. S. Sack, W. L. Schaich, J. R. Schrieffer, J. W. Serene, A. J. Sievers, J. Silcox, R. H. Silsbee, J. P. Straley, D. M. Straus, D. Stroud, K. Sturm et J. W. Wilkins.

Une personne, cependant, a influencé presque tous les chapitres. Michael E. Fisher, « Horace White Professor » de chimie, de physique *et* de mathématiques, ami et voisin, rigoriste et poète, commença à lire le manuscrit il y a six ans et continua depuis lors, nous suivant sans relâche à la trace, à travers chaque chapitre et, à l'occasion, à travers les révisions et les re-révisions, se jetant sur les obscurités, condamnant les malhonnêtetés, décriant les omissions, nommant les axes, corrigeant les fautes, redessinant les figures, et *rendant souvent nos vies beaucoup plus difficiles par son insistance inflexible* à nous pousser à être plus cultivés, précis, intelligibles et minutieux. Nous espérons qu'il sera content de constater que nombre de ses apostilles rouges illisibles ont été suivies dans notre texte, et nous souhaitons connaître de sa part celles qui n'y sont pas.

L'un de nous (N.D.M) remercie tout particulièrement la fondation Alfred P. Sloan et la fondation John Simon Guggenheim pour leur soutien généreux aux étapes critiques de ce projet, et ses amis de l'Imperial College de Londres et de l'Istituto di Fisica *G. Marconi*, où des parties de ce livre ont été rédigées. Cet auteur est aussi profondément redevable à R. E. Peierls, qui lui a appris combien la physique des solides est une discipline

de beauté, de clarté et de cohérence. Le second auteur (N.W.A), ayant appris la discipline par J. M. Ziman et A. B. Pippard, n'a jamais ressenti de besoin de conversion. Il souhaite aussi reconnaître avec gratitude le soutien et l'hospitalité de la Kernforschungsanlage Jülich, de l'université Victoria de Wellington et du laboratoire Cavendish et du Clare Hall de Cambridge.

Ithaca N. W. Ashcroft
Juin 1975 N. D. Mermin

Tables importantes

On trouvera ci-dessous la liste des tables de données² ou de résultats théoriques les plus importants. Pour aider le lecteur à chercher une table particulière, nous les avons toutes regroupées en plusieurs grandes catégories. Les résultats théoriques apparaissent uniquement sous ce titre, et les données concernant les métaux magnétiques ou supraconducteurs sont indiquées dans la catégorie « magnétisme » et « supraconductivité », plutôt que dans celle des métaux. Des données précises des constantes fondamentales se trouvent à la page 903.

Résultats théoriques

Groupes ponctuels cristallographiques non cubiques	143
Groupes ponctuels cristallographiques cubiques	142
Comparaison des propriétés des électrons de Sommerfeld et de Bloch	253
Comparaison du traitement général des collisions dans l'approximation du temps de relaxation	377
Sommes de réseau de l'inverse des puissances n^e pour les réseaux de Bravais cubiques	475
Constantes de Madelung de quelques structures cristallines cubiques	481
Nombres de constantes élastiques indépendantes pour les sept systèmes cristallins	530
Valeurs de la chaleur spécifique de Debye	549
Comparaison des phonons et des photons	555
Comparaison d'un gaz de molécules avec un gaz de phonons	605
Longueurs caractéristiques dans une jonction $p-n$	725
États fondamentaux des ions de couches d ou f partiellement remplies	777
Comparaison des températures critiques exacte et de champ moyen pour plusieurs modèles d'Ising	856
Formules numériques majeures de la théorie des électrons libres	903

2. Ces données sont présentées afin de permettre au lecteur d'apprécier les ordres de grandeur et les tailles relatives. Nous nous sommes donc contentés de citer des nombres à un ou deux chiffres significatifs et n'avons pas fait d'efforts particuliers pour indiquer des valeurs les plus précises. Les lecteurs qui souhaitent des données pour une recherche fondamentale sont invités à consulter les sources appropriées.

Structure cristalline

Éléments de structure cubique à faces centrées	80
Éléments de structure cubique centrée	80
Éléments de structure trigonale (rhomboédrique)	149
Éléments de structure tétragonale	149
Éléments de structure hexagonale compacte	90
Éléments ayant la structure du diamant	89
Quelques composés ayant la structure du chlorure de sodium	94
Quelques composés ayant la structure du chlorure de césium	95
Quelques composés ayant la structure de la blende	96

Métaux

Densités d'électrons libres et r_s/a_0	4
Résistivités électriques	9
Quelques temps de relaxation typiques	9
Conductivités thermiques	24
Énergies, températures, vecteurs d'onde et vitesses de Fermi	42
Modules de compression	44
Travaux d'extraction	434
Constantes élastiques	533
Températures de Debye	549
Coefficients de dilatation linéaire	591

Isolants et semi-conducteurs

Rayons ioniques des halogénures alcalins	454
Rayons ioniques des composés II-VI	458
Constantes de réseau de quelques composés III-V	460
Rayons des ions métalliques comparés aux distances entre plus proches voisins dans un métal	464
Énergies de cohésion des halogénures alcalins	482
Modules de compression des halogénures alcalins	485
Températures de Debye de quelques halogénures alcalins	546
Paramètres de Grüneisen et coefficients de dilatation linéaire de quelques halogénures alcalins	589
Polarisabilités atomiques des atomes de gaz nobles et des ions d'halogénures alcalins	649
Constantes diélectriques statiques et optiques et fréquences de phonons optiques transverses des halogénures alcalins	659
Paramètres de Lennard-Jones pour les gaz nobles	473

Constantes de réseau, énergies de cohésion, et modules de compression des gaz nobles solides	476
Paramètres de de Boer pour les gaz nobles	490
Constantes élastiques	533
Températures de Debye	546, 549
Constantes diélectriques pour les cristaux covalents et covalents-ioniques	659
Cristaux ferroélectriques	663
Largeurs de bandes interdites des semi-conducteurs	675
Niveaux d'impuretés dans le silicium et le germanium	693

Magnétisme

Susceptibilités molaires des gaz nobles et des ions d'halogénures alcalins	774
Nombre effectif de magnétons de Bohr pour les ions de terres rares	783
Nombre effectif de magnétons de Bohr pour les ions du groupe du fer	784
Susceptibilités de Pauli des métaux alcalins	791
Quelques alliages dilués avec (ou sans) moments locaux	819
Températures critiques et aimantations de saturation des corps ferromagnétiques	831
Températures critiques et aimantations de saturation des corps ferrimagnétiques	832
Températures critiques des corps antiferromagnétiques	831

Supraconductivité

Éléments supraconducteurs	866
Températures critiques et champs critiques des éléments supraconducteurs	868
Gaps d'énergie de quelques éléments supraconducteurs	889
Discontinuités de chaleurs spécifiques de quelques éléments supraconducteurs	892

TABLEAU PERIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 1,0 H 1s ¹ Hydrogène																	2 4,0 He 1s ² Hélium						
3 6,94 Li [He] 2s ¹ Lithium	4 9,01 Be [He] 2s ² Béryllium	<p>CC - Cubique Centré CFC - Cubique Faces Centrées CUB - Cubique DIA - Diamant HEX - Hexagonal MCL - Monoclinique ORT - Orthorhombique ROM - Rhomboïque TET - Tétraogonal</p> <p>Numéro atomique (Z) 54,7 Température de fusion (K) 46 Symbole Configuration O [He] 2s^{2p} Oxygène</p> <p>CLUB Structure Température de Debye (K) 46 Norm de l'élément</p>																5 10,81 B [He] 2s ^{2p} Bore	6 12,01 C [He] 2s ^{2p} Carbone	7 14,01 N [He] 2s ^{2p} Azote	8 16,00 O [He] 2s ^{2p} Oxygène	9 18,99 F [He] 2s ^{2p} Fluor	10 20,18 Ne [He] 2s ^{2p} Néon
11 22,99 Na [Ne] 3s ¹ Sodium	12 24,31 Mg [Ne] 3s ² Magnésium	13 26,98 Al [Ne] 3s ^{2p} Aluminium	14 28,09 Si [Ne] 3s ^{2p} Silicium	15 30,97 P [Ne] 3s ^{2p} Phosphore	16 32,06 S [Ne] 3s ^{2p} Soufre	17 35,45 Cl [Ne] 3s ^{2p} Chlore	18 39,95 Ar [Ne] 3s ^{2p} Argon																
19 39,10 K [Ar] 4s ¹ Potassium	20 40,08 Ca [Ar] 4s ² Calcium	21 44,96 Sc [Ar] 3d ¹ 4s ² Scandium	22 47,88 Ti [Ar] 3d ² 4s ² Titane	23 50,94 V [Ar] 3d ³ 4s ² Vanadium	24 52,00 Cr [Ar] 3d ⁵ 4s ¹ Chrome	25 54,94 Mn [Ar] 3d ⁵ 4s ² Manganèse	26 58,93 Fe [Ar] 3d ⁶ 4s ² Fer	27 58,93 Co [Ar] 3d ⁷ 4s ² Cobalt	28 58,93 Ni [Ar] 3d ⁸ 4s ² Nickel	29 63,55 Cu [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ Cuivre	30 65,39 Zn [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² Zinc	31 69,72 Ga [Ar] 3d ¹⁰ 4s ^{2p} Gallium	32 72,64 Ge [Ar] 3d ¹⁰ 4s ^{2p} Germanium	33 74,92 As [Ar] 3d ¹⁰ 4s ^{2p} Arsenic	34 78,97 Se [Ar] 3d ¹⁰ 4s ^{2p} Sélénium	35 79,90 Br [Ar] 3d ¹⁰ 4s ^{2p} Brome	36 83,80 Kr [Ar] 3d ¹⁰ 4s ^{2p} Krypton						
37 85,47 Rb [Kr] 5s ¹ Rubidium	38 87,62 Sr [Kr] 5s ² Strontium	39 88,91 Y [Kr] 4d ¹ 5s ² Yttrium	40 91,22 Zr [Kr] 4d ² 5s ² Zirconium	41 92,91 Nb [Kr] 4d ⁴ 5s ¹ Niobium	42 95,94 Mo [Kr] 4d ⁵ 5s ¹ Molybdène	43 101,07 Tc [Kr] 4d ⁵ 5s ² Technétium	44 101,07 Ru [Kr] 4d ⁷ 5s ¹ Ruthénium	45 101,07 Rh [Kr] 4d ⁸ 5s ¹ Rhodium	46 106,42 Pd [Kr] 4d ¹⁰ 5s ⁰ Paladium	47 106,90 Ag [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ Argent	48 112,41 Cd [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² Cadmium	49 114,82 In [Kr] 4d ¹⁰ 5s ^{2p} Indium	50 118,71 Sn [Kr] 4d ¹⁰ 5s ^{2p} Étain	51 127,60 Sb [Kr] 4d ¹⁰ 5s ^{2p} Antimoine	52 127,60 Te [Kr] 4d ¹⁰ 5s ^{2p} Tellure	53 127,60 I [Kr] 4d ¹⁰ 5s ^{2p} Iode	54 131,29 Xe [Kr] 4d ¹⁰ 5s ^{2p} Xénon						
55 132,91 Cs [Xe] 6s ¹ Césium	56 137,33 Ba [Xe] 6s ² Baryum	57 138,91 La [Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ² Lanthane	58 140,91 Ce [Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ² Cérum	59 140,91 Pr [Xe] 4f ³ 6s ² Praseodyme	60 140,91 Nd [Xe] 4f ⁴ 6s ² Néodyme	61 140,91 Pm [Xe] 4f ⁵ 6s ² Prométhée	62 140,91 Sm [Xe] 4f ⁶ 6s ² Samarium	63 140,91 Eu [Xe] 4f ⁷ 6s ² Europium	64 140,91 Gd [Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² Gadolinium	65 140,91 Tb [Xe] 4f ⁹ 6s ² Terbium	66 140,91 Dy [Xe] 4f ¹⁰ 6s ² Dysprosium	67 140,91 Ho [Xe] 4f ¹¹ 6s ² Holmium	68 140,91 Er [Xe] 4f ¹² 6s ² Erbium	69 140,91 Tm [Xe] 4f ¹³ 6s ² Thulium	70 140,91 Yb [Xe] 4f ¹⁴ 6s ² Ytterbium	71 140,91 Lu [Xe] 4f ¹⁴ 6s ² Lutécium							
87 223,02 Fr [Rn] 7s ¹ Francium	88 226,02 Ra [Rn] 7s ² Radium	89 227,03 Ac [Rn] 6d ¹ 7s ² Actinium	90 227,03 Rf Rutherfordium	91 227,03 Db Dubnium	92 227,03 Sg Seaborgium	93 227,03 Bh Bohrium	94 227,03 Hs Hassium	95 227,03 Mt Meitnerium	96 227,03 Uun Ununium	97 227,03 Uuu Ununium	98 227,03 Uub Ununium	99 227,03 Uuq Ununium	100 227,03 Uuh Ununium										

58 137,33 Ce [Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ² Cérum	59 140,91 Pr [Xe] 4f ³ 6s ² Praseodyme	60 140,91 Nd [Xe] 4f ⁴ 6s ² Néodyme	61 140,91 Pm [Xe] 4f ⁵ 6s ² Prométhée	62 140,91 Sm [Xe] 4f ⁶ 6s ² Samarium	63 140,91 Eu [Xe] 4f ⁷ 6s ² Europium	64 140,91 Gd [Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² Gadolinium	65 140,91 Tb [Xe] 4f ⁹ 6s ² Terbium	66 140,91 Dy [Xe] 4f ¹⁰ 6s ² Dysprosium	67 140,91 Ho [Xe] 4f ¹¹ 6s ² Holmium	68 140,91 Er [Xe] 4f ¹² 6s ² Erbium	69 140,91 Tm [Xe] 4f ¹³ 6s ² Thulium	70 140,91 Yb [Xe] 4f ¹⁴ 6s ² Ytterbium	71 140,91 Lu [Xe] 4f ¹⁴ 6s ² Lutécium
90 232,04 Th [Rn] 6d ² 7s ² Thorium	91 231,04 Pa [Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ² Protactinium	92 238,03 U [Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ² Uranium	93 237,04 Np [Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² Neptunium	94 237,04 Pu [Rn] 5f ⁶ 6d ¹ 7s ² Plutonium	95 237,04 Am [Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² Americium	96 237,04 Cm [Rn] 5f ⁷ 6d ² 7s ² Curium	97 237,04 Bk [Rn] 5f ⁹ 6d ¹ 7s ² Berkélium	98 237,04 Cf [Rn] 5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ² Californium	99 237,04 Es Einsteinium	100 237,04 Fm Fermium	101 237,04 Md Mendelevium	102 237,04 No Nobelium	103 237,04 Lw Lawrencium

CONSTANTES FONDAMENTALES

Quantité		CGS	MKS (SI)
Charge de l'électron (e)	1,60219	$\times -$	10^{-19} coulomb
	4,80324	$\times 10^{-10}$	esu
Électron-volt (eV)	1,60219	$\times 10^{-12}$	erg·eV ⁻¹
Masse de l'électron au repos (m)	9,1095	$\times 10^{-28}$	gm
Constante de Planck (h)	6,6262	$\times 10^{-27}$	erg·sec
Constante de Planck (h)	4,1357	$\times 10^{-15}$	eV·sec
Constante de Planck (\hbar)	1,05459	$\times 10^{-27}$	erg·sec
Constante de Planck (\hbar)	6,5822	$\times 10^{-16}$	eV·sec
Rayon de Bohr ($a_0 = \hbar^2/me^2$)	0,529177	$\times 10^{-8}$	cm
Rydberg ($Ry = \hbar^2/2ma_0^2$)	13,6058	$\times 1$	eV
Vitesse de la lumière (c)	2,997925	$\times 10^{10}$	cm·sec
Constante de structure fine ($\alpha = e^2/\hbar c$)	7,2973	$\times 10^{-3}$	
(α^{-1})	137,036	$\times 1$	
Nombre d'Avogadro (N_A)	6,022	$\times 10^{23}$	mol ⁻¹
Constante de Boltzmann (k_B)	1,3807	$\times 10^{-16}$	erg·K ⁻¹
Constante de Boltzmann (k_B)	8,617	$\times 10^{-5}$	eV·K ⁻¹
Constante des gaz parfaits (R)	8,314	$\times 10^7$	erg·K ⁻¹ mol ⁻¹
Équivalent mécanique de chaleur	4,184	$\times 10^7$	erg·cal ⁻¹
Énergie $k_B T$ ($T = 273,15$ K)	2,3538	$\times 10^{-2}$	eV
Constante dans $\hbar\omega/k_B T$ (\hbar/k_B)	7,6383	$\times 10^{-12}$	K·sec
Magnéton de Bohr ($\mu_B = e\hbar/2mc$)	9,2741	$\times 10^{-21}$	erg·G ⁻¹
Magnéton de Bohr (μ_B)	5,7884	$\times 10^{-9}$	eV·G ⁻¹
Constante dans ($\mu_B H/k_B T$) (μ_B/k_B)	6,7171	$\times 10^{-5}$	K·G ⁻¹
Masse du proton au repos (m_P)	1,6726	$\times 10^{-24}$	gm
Rapport des masses électron-proton	1836,15	$\times 1$	
Magnéton nucléaire ($\mu_N = e\hbar/2m_P c$)	5,0508	$\times 10^{-24}$	erg·G ⁻¹
1 eV/particule $\equiv 2,306 \times 10^4$			cal mol ⁻¹
1 eV $\equiv 2,41796 \times 10^{14}$			Hz
$\equiv 8,0655 \times 10^3$			cm ⁻¹
$\equiv 1,1604 \times 10^4$			K

Source : E. R. Cohen et B. N. Taylor, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2**(4), 663 (1973).

Chapitre 1

Théorie de Drude des métaux

Hypothèses de base du modèle
Temps de relaxation
Conductivité électrique en courant continu
Effet Hall et magnétorésistance
Conductivité électrique en courant alternatif
Fonction diélectrique et résonance plasma
Conductivité thermique
Effets thermoélectriques

LES MÉTAUX OCCUPENT une place assez particulière dans l'étude des solides et partagent de nombreuses propriétés qui sont inexistantes dans d'autres solides, comme le quartz, le soufre, ou le sel. Ce sont d'excellents conducteurs de chaleur et d'électricité, ductiles et malléables ; ils présentent un lustre éclatant sur des surfaces récemment exposées. Le défi que représente l'explication de ces propriétés est à l'origine de la théorie moderne des solides.

Malgré le fait que la plupart des solides dans la nature ne sont pas métalliques, les métaux ont toujours joué un rôle prépondérant dans la théorie des solides depuis la fin du XIX^e siècle jusqu'à nos jours. En effet, l'état métallique s'est avéré être l'un des plus importants états fondamentaux de la matière. Les éléments chimiques, par exemple, préfèrent l'état métallique : plus des deux tiers le sont. Même pour comprendre les non-métaux, on doit d'abord comprendre les métaux, puisque pour expliquer pourquoi le cuivre est si bon conducteur, il faut commencer par comprendre pourquoi le sel ne l'est pas.

Durant le siècle dernier, les physiciens ont essayé de construire des modèles simples pour expliquer, de manière qualitative et même quantitative, les propriétés caractéristiques des métaux. Ces essais ont connu autant de brillants

succès que d'échecs désespérants. Même les premiers modèles, pourtant erronés par certains aspects, continuent à être, quand ils sont correctement utilisés, d'une grande valeur pour les physiciens du solide d'aujourd'hui.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la théorie de la conduction métallique avancée par P. Drude¹ au tournant du siècle. Les succès du modèle de Drude furent considérables et on l'utilise encore aujourd'hui en tant que moyen pratique et rapide pour se faire une idée simple et obtenir des estimations grossières de certaines propriétés, dont la compréhension approfondie nécessiterait une analyse très complexe. Les échecs de ce modèle dans la reproduction des résultats expérimentaux et les difficultés conceptuelles qu'il a soulevées ont défini les problèmes que la théorie des métaux allait affronter pendant les quatre décennies qui suivirent. Ceux-ci ont trouvé leur solution dans le concept riche et subtile de la théorie quantique des solides.

1.1 Hypothèses fondamentales du modèle de Drude

La découverte de l'électron en 1897 par J. J. Thomson eut un impact immédiat sur les théories de la structure de la matière et suggéra un mécanisme évident de la conductivité dans les métaux. Trois ans après la découverte de Thomson, Drude construisit sa théorie de la conductivité électrique et thermique par application de la théorie cinétique des gaz à un métal, vu comme un gaz d'électrons.

Dans sa forme la plus simple, la théorie cinétique traite les molécules d'un gaz comme des sphères solides et identiques, se déplaçant en ligne droite jusqu'à ce qu'elles entrent en collision les unes avec les autres². Le temps d'une seule collision est supposé négligeable, et les forces qui interviennent de façon momentanée dans chacune de ces collisions sont les seules forces qui agissent sur les particules.

Bien qu'il n'existe qu'un seul type de particules dans les gaz les plus simples, un métal doit comprendre au moins deux types de particules, puisque les électrons possèdent une charge négative, alors que le métal est neutre. Drude supposa que la charge positive manquante pouvait être attribuée à des particules beaucoup plus lourdes et considérées comme fixes. À son époque, il n'existait pas de notion précise sur l'origine des électrons, légers et mobiles, et des particules plus lourdes, chargées positivement et fixes. La résolution de ce problème est l'un des succès fondamentaux de la théorie quantique des solides moderne. Au cours de cette étude du modèle de Drude, nous allons simplement supposer (ce qui peut être justifié pour de nombreux métaux)

1. *Annalen der Physik* **1**, 566 et **3**, 369 (1900).

2. Ou avec les parois du récipient qui les contient. Cette possibilité est en général ignorée dans l'étude des métaux, sauf quand on s'intéresse à des fils très fins, des couches fines ou des effets de surface.

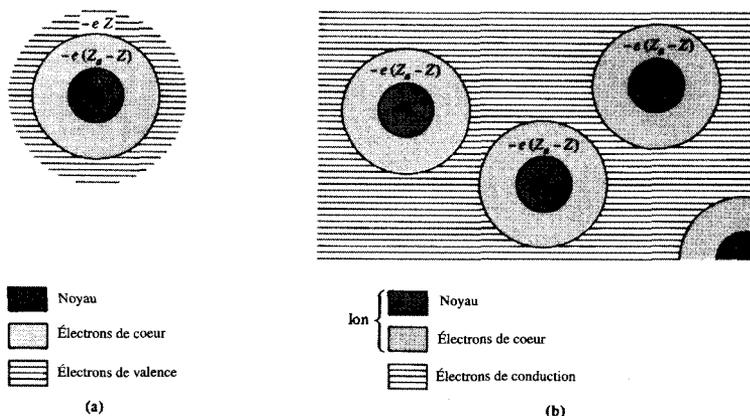


FIG. 1.1 – (a) Représentation schématique d'un atome isolé (l'échelle n'est pas réelle). (b) Dans un métal, le noyau et le cœur ionique maintiennent la configuration de l'atome libre, mais les électrons de valence quittent l'atome pour former un gaz d'électrons.

que lorsque les atomes d'un élément métallique se rassemblent pour former un métal, les électrons de valence se détachent et se déplacent librement dans le métal, pendant que les ions métalliques restent intacts et jouent le rôle des particules immobiles de charge positive de la théorie de Drude. Ce modèle est schématisé sur la figure 1.1.

Un atome isolé d'un élément métallique a un noyau de charge eZ_a , où Z_a est le numéro atomique et e la valeur absolue de la charge de l'électron³ : $e = 4,80 \times 10^{-10}$ unités électrostatiques (esu) = $1,60 \times 10^{-19}$ C. Autour du noyau, il y a Z_a électrons de charge totale $-eZ_a$. Quelques-uns de ceux-ci, au nombre de Z , sont des électrons de valence assez faiblement liés. Les $Z_a - Z$ électrons restants sont, eux, fortement liés au noyau et jouent un rôle beaucoup moins important dans les réactions chimiques. Ils sont connus sous le nom d'« *électrons de cœur* ». Quand les atomes isolés se condensent en un métal, les électrons de cœur restent liés au noyau pour former l'ion métallique, alors que les électrons de valence ont la possibilité de se déplacer librement dans le métal et de s'éloigner de leurs atomes d'origine. Dans le contexte métallique, ils sont appelés *électrons de conduction*⁴.

Drude a appliqué la théorie cinétique à ce « gaz » d'électrons de conduction de masse m , qui, contrairement aux gaz ordinaires de molécules, se déplacent à

3. Nous prendrons toujours e positif.

4. Lorsque les électrons de cœur, comme dans la théorie de Drude, jouent un rôle passif et que l'ion agit comme une entité inerte, on désigne habituellement les électrons de conduction tout simplement par « *les électrons* », en gardant le terme complet pour des situations nécessitant une distinction entre les électrons de conduction et les électrons de cœur.

l'encontre d'un fond d'ions lourds et immobiles. La densité du gaz d'électrons peut être calculée comme suit :

Un ion métallique contient $0,6022 \times 10^{24}$ atomes par mole (nombre d'Avogadro) et ρ_m/A moles par cm^3 , ρ_m étant la masse volumique (en grammes par centimètre cube) et A la masse atomique de l'élément. Puisque chaque atome contribue avec Z électrons, le nombre d'électrons par centimètre cube, $n = N/V$, est donné par :

$$n = 0,6022 \times 10^{24} \frac{Z\rho_m}{A} \quad (1.1)$$

La table 1.1 présente les densités d'électrons de conduction de quelques métaux. Elles sont de l'ordre de 10^{22} électrons de conduction par centimètre cube, variant de $0,91 \times 10^{22}$ pour le césium, jusqu'à $24,7 \times 10^{22}$ pour le béryllium⁵. Dans la même table se trouve la mesure, largement utilisée, de densité électronique, r_s , définie comme étant le rayon d'une sphère dont le volume est égal au volume par électron de conduction, c'est-à-dire :

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

La table 1.1 donne r_s en angströms (10^{-8} cm) et en unités de rayon de Bohr $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529 \times 10^{-8}$ cm ; cette longueur, qui est la valeur du rayon de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, est une unité de mesure des distances atomiques. Remarquons que le rapport r_s/a_0 a une valeur comprise entre 2 et 3 dans la plupart des cas. Cependant, il prend des valeurs entre 3 et 6 pour les métaux alcalins, et peut atteindre 10 dans certains composés métalliques.

Ces densités sont typiquement mille fois plus grandes que les densités d'un gaz classique dans des conditions normales de température et de pression. Malgré cela et malgré les interactions électromagnétiques fortes entre électrons et entre les électrons et les ions, le modèle de Drude décrit, de manière audacieuse, le gaz métallique dense d'électrons avec les méthodes de la théorie cinétique d'un gaz dilué neutre, moyennant quelques modifications mineures. Les hypothèses fondamentales sont :

1. Entre deux collisions, l'interaction d'un électron donné avec, d'une part, les autres électrons et, d'autre part, les ions est négligée. Donc, en l'absence de tout champ électromagnétique externe, les électrons se déplacent selon un mouvement rectiligne uniforme. En présence de champs extérieurs, le mouvement de chaque électron est déterminé par le principe fondamental de la dynamique de Newton, en tenant compte de ces champs, mais en négligeant les autres champs provenant des interactions mutuelles entre électrons et entre

5. C'est l'intervalle pour les éléments métalliques dans des conditions normales. Des densités plus élevées peuvent être atteintes en appliquant une pression qui tend à favoriser l'état métallique. Des densités plus faibles sont trouvées dans les composés.

TAB. 1.1 – Densités d'électrons libres de quelques éléments métalliques^a.

Élément	Z	n (10 ²² cm ⁻³)	r _s (Å)	r _s /a ₀
Li (78 K)	1	4,70	1,72	3,25
Na (5 K)	1	2,65	2,08	3,93
K (5 K)	1	1,40	2,57	4,86
Rb (5 K)	1	1,15	2,75	5,20
Cs (5 K)	1	0,91	2,98	5,62
Cu	1	8,47	1,41	2,67
Ag	1	5,86	1,60	3,02
Au	1	5,90	1,59	3,01
Be	2	24,7	0,99	1,87
Mg	2	8,61	1,41	2,66
Ca	2	4,61	1,73	3,27
Sr	2	3,55	1,89	3,57
Ba	2	3,15	1,96	3,71
Nb	1	5,56	1,63	3,07
Fe	2	17,0	1,12	2,12
Mn (α)	2	16,5	1,13	2,14
Zn	2	13,2	1,22	2,30
Cd	2	9,27	1,37	2,59
Hg (78 K)	2	8,65	1,40	2,65
Al	3	18,1	1,10	2,07
Ga	3	15,4	1,16	2,19
In	3	11,5	1,27	2,41
Tl	3	10,5	1,31	2,48
Sn	4	14,8	1,17	2,22
Pb	4	13,2	1,22	2,30
Bi	5	14,1	1,19	2,25
Sb	5	16,5	1,13	2,14

^a À température ambiante (environ 300K) et à pression atmosphérique, sauf indication contraire. Le rayon r_s de la sphère d'électron libre est défini dans l'équation (1.2). Nous avons sélectionné de manière arbitraire une valeur de Z pour les éléments ayant plus d'une valence chimique. Le modèle de Drude ne donne aucune justification théorique de ces choix. Les valeurs de n ont été extraites de R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2^e éd., Intersciences, New York, 1963.

les électrons et les ions⁶. L'approximation consistant à négliger les interactions électron-électron entre les collisions est connue sous le nom d'« *approximation*

6. À strictement parler, on ne néglige pas complètement l'interaction électron-ion, puisque le modèle de Drude suppose, de manière implicite, que les électrons sont confinés à l'intérieur du métal. En effet, ce confinement est engendré par l'attraction des ions chargés positivement. On peut prendre en compte les effets de telles interactions électron-électron et électron-ion en ajoutant aux champs extérieurs un champ interne bien défini représentant, en moyenne, les interactions électron-électron et électron-ion.

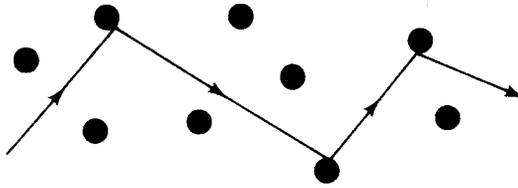


FIG. 1.2 – Trajectoire d'un électron de conduction diffusé par les ions, selon l'image naïve de Drude.

des électrons indépendants », et celle correspondant aux interactions électron-ion est dite « *approximation des électrons libres* ». Nous verrons aux chapitres suivants que même si l'approximation des électrons indépendants est, dans différents contextes et de manière étonnante, très bonne, l'approximation des électrons libres doit être abandonnée pour pouvoir obtenir ne serait-ce qu'une compréhension qualitative du comportement métallique.

2. Les collisions dans le modèle de Drude, comme dans la théorie cinétique, sont des événements instantanés qui changent de manière abrupte la vitesse d'un électron. Drude les attribua aux rebonds des électrons sur les cœurs impénétrables des ions, et non aux collisions électron-électron qui constituent le mécanisme prépondérant des collisions dans un gaz ordinaire. Nous verrons par la suite que la diffusion électron-électron est en effet l'un des mécanismes de collision les moins importants dans un métal, sauf sous certaines conditions particulières.

Cependant, le mécanisme simple schématisé sur la figure 1.2 d'un électron rebondissant d'ion en ion est loin de décrire la réalité⁷. Heureusement, pour nombre de nos objectifs, c'est sans importance : on peut comprendre de manière qualitative (et souvent quantitative) la conduction métallique en supposant simplement l'existence d'un certain mécanisme de diffusion, sans vraiment en préciser la nature.

En faisant uniquement appel, dans notre analyse, à certaines généralités sur les processus de collision, nous évitons de nous compromettre en adoptant un point de vue particulier concernant la façon dont la diffusion des électrons se produit. Ces caractéristiques imprécises sont décrites dans les hypothèses qui suivent.

3. Nous supposons qu'un électron prend part à une collision (c'est-à-dire subit un changement abrupt de sa vitesse) avec une probabilité par unité de temps $1/\tau$. Ce qui signifie que la probabilité pour qu'un électron subisse une collision dans un intervalle de temps infinitésimal dt est simplement dt/τ . Le temps τ est connu sous différentes dénominations, telles que temps de

7. Pendant un certain temps, les physiciens ont été amenés à considérer des problèmes difficiles mais sans intérêt concernant le pointage correct d'un électron sur un ion dans chaque collision. Une interprétation si littérale de la figure 1.2 doit être impérativement évitée.

relaxation, ou temps de collision, ou encore temps de libre parcours moyen, et joue un rôle fondamental dans la théorie de la conduction métallique. Il ressort de cette hypothèse qu'un électron pris au hasard à un instant donné va, en moyenne, se déplacer pendant un temps τ avant sa prochaine collision, et a, en moyenne, voyagé pendant un temps τ depuis sa dernière collision.⁸ Dans les applications les plus simples du modèle de Drude, le temps de collision τ est supposé indépendant de la position et de la vitesse de l'électron. Nous verrons plus tard que ceci s'avère être une bonne hypothèse pour de nombreuses applications (mais certainement pas toutes).

4. On suppose que les électrons établissent un équilibre thermique avec leur entourage uniquement par le biais des collisions⁹. Ces collisions sont supposées maintenir l'équilibre thermodynamique local de manière particulièrement simple : immédiatement après chaque collision, l'électron émerge avec une vitesse indépendante de sa vitesse immédiatement avant la collision, mais ayant une direction aléatoire et une vitesse correspondant à la température dominante au lieu où la collision s'est produite. Donc, plus la température de la région où se déroule la collision est grande, plus la vitesse de l'électron émergent est importante.

Dans le reste de ce chapitre, nous allons illustrer ces notions par leurs applications les plus importantes, en indiquant dans quelle mesure elles ont réussi ou échoué à décrire les phénomènes observés.

1.2 Conductivité électrique d'un métal en courant continu

D'après la loi d'Ohm, le courant I dans un fil métallique est proportionnel à la chute de tension V le long du fil : $V = RI$, où R , la résistance du fil, dépend de ses dimensions, mais est indépendante de l'intensité du courant ou de la chute de tension. Le modèle de Drude permet d'expliquer ce comportement et également de donner une estimation de la résistance du fil.

On peut, en général, se débarrasser de la dépendance de R vis-à-vis de la forme du fil en introduisant une quantité caractérisant la matière dont le fil est constitué. La résistivité est définie comme étant la constante de proportionnalité entre le champ électrique \mathbf{E} en un point du métal et la densité de courant \mathbf{j} qu'il induit¹⁰ :

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

La densité de courant \mathbf{j} est un vecteur, parallèle au flux de charges, dont la norme donne la quantité de charge traversant une unité de surface normale

8. Voir problème 1.

9. Compte tenu de l'approximation des électrons libres et indépendants, c'est le seul mécanisme restant.

10. En général \mathbf{E} et \mathbf{j} ne sont pas obligatoirement parallèles. On définit alors un tenseur de résistivité (voir chapitres 12 et 13).

au flux par unité de temps. Alors, si un courant uniforme traverse un fil de longueur L et de section S , la densité de courant est $j = I/S$. La chute de tension le long du fil étant $V = EL$, alors $V = I\rho L/S$, et ainsi on obtient $R = \rho L/S$.

Si maintenant n électrons par unité de volume se déplacent ensemble avec une vitesse \mathbf{v} , alors la densité de courant qu'ils engendrent est proportionnelle à \mathbf{v} . De plus, en un temps dt , les électrons se sont déplacés d'une distance égale à vdt dans la direction de \mathbf{v} , de telle manière que $n(vdt)S$ électrons traversent la surface S normale à la direction du flux. Puisque la charge portée par chaque électron est $-e$, la charge totale traversant S pendant l'intervalle de temps dt est $-nevSdt$, et par conséquent la densité d'électrons est donnée par :

$$\mathbf{j} = -nev\mathbf{v} \quad (1.4)$$

En tout point d'un métal, les électrons se déplacent dans différentes directions et avec différentes énergies thermiques. Le courant résultant est donc donné par (1.4) où \mathbf{v} est maintenant la vitesse électronique moyenne. En l'absence de champ électrique, la vitesse d'un électron a autant de chance d'être orientée dans un sens que dans un autre, si bien que la vitesse moyenne est nulle, et, comme on pouvait s'y attendre, il n'y a aucune densité de courant résultante. En revanche, la présence d'un champ électrique \mathbf{E} induit une vitesse électronique moyenne dirigée dans le sens opposé de celui de \mathbf{E} (la charge électrique étant négative), vitesse que nous pouvons calculer comme suit.

Considérons un électron à l'instant zéro. Soit t le temps écoulé depuis sa dernière collision. La vitesse de l'électron à l'instant zéro est donc la somme de sa vitesse \mathbf{v}_0 immédiatement après cette collision et de la vitesse supplémentaire $-e\mathbf{E}t/m$ qu'il a acquise pendant le temps t . Puisque nous supposons que l'électron émerge de la collision dans une direction aléatoire, \mathbf{v}_0 ne contribue pas à la vitesse électronique moyenne, qui est donc donnée uniquement par la moyenne de $-e\mathbf{E}t/m$. Or la moyenne du temps t est égale au temps de relaxation τ . Alors

$$\mathbf{v}_{\text{moy}} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m} ; \quad \mathbf{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m} \right) \mathbf{E} \quad (1.5)$$

On réécrit habituellement ce résultat en termes de l'inverse de la résistivité, c'est-à-dire de la conductivité $\sigma = \frac{1}{\rho}$:

$$\boxed{\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E} ; \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}} \quad (1.6)$$

Ceci établit une dépendance linéaire de \mathbf{j} vis-à-vis de \mathbf{E} et donne une estimation de la conductivité en fonction des quantités qui sont toutes connues,

excepté le temps de relaxation. Cependant, on peut utiliser l'équation (1.6) et les résistivités mesurées pour estimer le temps de relaxation :

$$\tau = \frac{m}{\rho n e^2} \quad (1.7)$$

La table 1.2 donne les résistivités de quelques métaux représentatifs pour quelques températures. Notons la forte dépendance vis-à-vis de la température. En effet, à température ambiante, la résistivité est approximativement linéaire en T , mais elle diminue plus rapidement vers les basses températures. Les résistivités à température ambiante sont de l'ordre du micro-ohm centimètre ($\mu\Omega.cm$) ou, dans les unités atomiques, de l'ordre 10^{-18} statohm.cm¹¹. Si ρ_μ est la résistivité exprimée en micro-ohms centimètres, alors il est plus convenable d'exprimer le temps de relaxation comme suit :

$$\tau = \left(\frac{0,22}{\rho_\mu}\right) \left(\frac{r_s}{a_0}\right)^3 \times 10^{-14} \text{ s} \quad (1.8)$$

Les temps de relaxation obtenus à partir de l'équation (1.8) et des résistivités dans la table 1.2 sont présentés dans la table 1.3.

Nous remarquons qu'à température ambiante, τ est de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-15} s. Pour voir si ce nombre est raisonnable, examinons le libre parcours moyen, $\ell = v_0\tau$, où v_0 est la vitesse électronique moyenne. La longueur ℓ est une mesure de la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux collisions successives. À l'époque de Drude, il était tout à fait naturel d'estimer v_0 à partir du théorème d'équipartition de l'énergie : $\frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{3}{2}k_B T$. En utilisant la masse de l'électron, on trouve un v_0 de l'ordre de 10^7 cm.s⁻¹ à température ambiante, et un libre parcours moyen de 1 à 10 Å. Puisque cette distance est comparable aux distances interatomiques, le résultat est en accord avec le point de vue original de Drude, à savoir que les collisions sont essentiellement dues aux rebonds des électrons sur les ions plus grands et plus lourds.

Cependant, comme nous le verrons au chapitre 2, cette estimation classique de v_0 est d'un ordre de grandeur trop faible à température ambiante. De plus, aux températures plus basses de la table 1.3, τ est d'un ordre de grandeur plus grand qu'à température ambiante, alors que v_0 est en réalité indépendante de la température (voir chapitre 2). Cela peut entraîner une augmentation du

11. Pour convertir les résistivités du microhm-cm au statohm-cm, on utilise le fait qu'une résistivité d'un $\mu\text{ohm-cm}$ correspond à un champ électrique de 10^{-6} V.cm⁻¹ en présence d'un courant de 1 A.cm⁻². Puisque 1 A est égal à 3×10^9 esu.s⁻¹, et 1 V est $\frac{1}{300}$ statvolt, une résistivité de 1 $\mu\Omega.cm$ correspond à un champ de 1 statvolt.cm⁻¹ pour une densité de courant de $300 \times 10^6 \times 3 \times 10^9$ esu.cm⁻².s⁻². Le statohm-centimètre est l'unité électrostatique de résistivité, et correspond ainsi à 1 statvolt.cm⁻¹ pour une densité de courant de seulement 1 esu.cm⁻².s⁻². Alors, 1 $\mu\Omega.cm$ est équivalent à $\frac{1}{9} \times 10^{-17}$ statohm.cm. Pour éviter d'utiliser le statohm-centimètre, on peut évaluer l'équation (1.7) en prenant ρ en ohm-mètre, m en kilogrammes, n en électrons par mètre cube et e en coulombs. (Les formules ainsi que les constantes et les facteurs de conversion les plus importants utilisés dans les chapitres 1 et 2 sont résumés dans l'appendice A.)

TAB. 1.2 – Résistivités électriques de quelques éléments^a.

Élément	77 K	273 K	373 K	$\frac{(\rho/T)_{373\text{ K}}}{(\rho/T)_{273\text{ K}}}$
Li	1,04	8,55	12,4	1,06
Na	0,8	4,2	Fondu	
K	1,38	6,1	Fondu	
Rb	2,2	11,0	Fondu	
Cs	4,5	18,8	Fondu	
Cu	0,2	1,56	2,24	1,05
Ag	0,3	1,51	2,13	1,03
Au	0,5	2,04	2,84	1,02
Be		2,8	5,3	1,39
Mg	0,62	3,9	5,6	1,05
Ca		3,43	5,0	1,07
Sr	7	23		
Ba	17	60		
Nb	3,0	15,2	19,2	0,92
Fe	0,66	8,9	14,7	1,21
Zn	1,1	5,5	7,8	1,04
Cd	1,6	6,8		
Hg	5,8	Fondu	Fondu	
Al	0,3	2,45	3,55	1,06
Ga	2,75	13,6	Fondu	
In	1,8	8,0	12,1	1,11
Tl	3,7	15	22,8	1,11
Sn	2,1	10,6	15,8	1,09
Pb	4,7	19,0	27,0	1,04
Bi	35	107	156	1,07
Sb	8	39	59	1,11

^a Les résistivités en micro-ohms centimètres sont données à 77 K (point d'ébullition de l'azote liquide à pression atmosphérique), 273 K, et 373 K. La dernière colonne donne le rapport ρ/T à 373 K et 273 K pour illustrer la dépendance approximativement linéaire de la résistivité vis-à-vis de la température proche de la température ambiante.

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

libre parcours moyen jusqu'à 10^3 Å et plus ; ce qui est environ mille fois plus grand que la distance entre les ions. Aujourd'hui, en travaillant à des températures suffisamment basses, et en utilisant des échantillons soigneusement préparés, on peut atteindre des valeurs du libre parcours moyen de l'ordre du centimètre (c'est-à-dire 10^8 distances interatomiques). Ceci constitue une

TAB. 1.3 – Temps de relaxation de Drude en unités de 10^{-14} s^a.

Élément	77 K	273 K	373 K
Li	7,3	0,88	0,61
Na	17	3,2	
K	18	4,1	
Rb	14	2,8	
Cs	8,6	2,1	
Cu	21	2,7	1,9
Ag	20	4,0	2,8
Au	12	3,0	2,1
Be		0,51	0,27
Mg	6,7	1,1	0,74
Ca		2,2	1,5
Sr	1,4	0,44	
Ba	0,66	0,19	
Nb	2,1	0,42	0,33
Fe	3,2	0,24	0,14
Zn	2,4	0,49	0,34
Cd	2,4	0,56	
Hg	0,71		
Al	6,5	0,80	0,55
Ga	0,84	0,17	
In	1,7	0,38	0,25
Tl	0,91	0,22	0,15
Sn	1,1	0,23	0,15
Pb	0,57	0,14	0,099
Bi	0,072	0,023	0,016
Sb	0,27	0,055	0,036

^a Les temps de relaxation sont calculés à partir des données des tables 1.1 et 1.2, et de l'équation (1.8). La légère dépendance en température de n a été négligée.

preuve importante que les électrons ne font pas que rebondir sur les ions comme Drude le pensait.

Heureusement, nous pouvons continuer à utiliser le modèle de Drude sans nous soucier de la véritable cause des collisions. En l'absence de toute théorie du temps de collision, il est important d'obtenir des prédictions du modèle de Drude qui soient indépendantes de la valeur du temps de relaxation. En effet, plusieurs quantités, indépendantes de τ , sont jusqu'à aujourd'hui d'un intérêt fondamental, puisqu'une étude quantitative précise du temps de relaxation constitue toujours le maillon le plus faible des traitements modernes de la conductivité métallique. Par conséquent, les quantités indépendantes de τ

sont d'une grande importance, car elles permettent d'obtenir des informations beaucoup plus fiables.

Deux cas présentent un intérêt particulier : le calcul de la conductivité électrique dans un champ magnétique statique et uniforme et celui dans un champ électrique uniforme mais dépendant du temps. Ils peuvent être traités simplement en se basant sur la constatation suivante : à tout instant t , la vitesse électronique moyenne \mathbf{v} est $\mathbf{p}(t)/m$, où \mathbf{p} est la quantité de mouvement totale par électron. Ainsi la densité de courant est donnée par :

$$\mathbf{j} = -\frac{ne\mathbf{p}(t)}{m} \quad (1.9)$$

Étant donnée la quantité de mouvement $\mathbf{p}(t)$ à l'instant t , calculons la quantité de mouvement par électron $\mathbf{p}(t + dt)$ après un intervalle de temps infinitésimal dt . Un électron pris au hasard à l'instant t subira une collision avant le temps $t + dt$, avec une probabilité dt/τ , et évoluera donc jusqu'au temps $t + dt$ sans subir de collision avec une probabilité $1 - dt/\tau$. En absence de collision, l'électron est soumis uniquement à la force $\mathbf{f}(t)$ (due au champ électrique uniforme et/ou au champ magnétique) et acquiert donc une quantité de mouvement supplémentaire¹² $\mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2$. La contribution de tous les électrons ne subissant pas de collisions entre les instants t et $t + dt$ à la quantité de mouvement par électron à l'instant $t + dt$ est donnée par la fraction $(1 - dt/\tau)$ du nombre total d'électrons, multipliée par leur quantité de mouvement moyenne par électron, $\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2$.

En négligeant pour l'instant la contribution à $\mathbf{p}(t + dt)$ de tous les électrons subissant une collision entre les instants t et $t + dt$, on obtient¹³ :

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(t + dt) &= \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2] \\ &= \mathbf{p}(t) - \left(\frac{dt}{\tau}\right) \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2 \end{aligned} \quad (1.10)$$

La contribution des électrons qui ont subi une collision dans l'intervalle allant de t à $t + dt$ est seulement de l'ordre de $(dt)^2$. En effet, ces électrons constituent une fraction dt/τ du nombre total d'électrons. De plus, étant donné que la direction de la vitesse électronique (et de la quantité de mouvement) est distribuée de façon aléatoire immédiatement après chaque collision, la contribution de chacun de ces électrons à $\mathbf{p}(t + dt)$ résulte uniquement de leur quantité de mouvement provenant de la force \mathbf{f} depuis la collision précédente. Cette dernière contribution est acquise pendant un temps non supérieur à dt , et est donc de l'ordre de $\mathbf{f}(t)dt$. Ainsi, la correction à la contribution (1.10) est de l'ordre $(dt/\tau)\mathbf{f}(t)dt$, ce qui n'affecte pas la contribution

12. $O(dt)^2$ signifie un terme d'ordre $(dt)^2$.

13. Si la force exercée sur les électrons n'est pas la même pour tous les électrons, l'équation (1.10) reste valable si l'on interprète \mathbf{f} comme étant la force *moyenne* par électron.

linéaire en dt . Il vient alors :

$$\mathbf{p}(t + dt) - \mathbf{p}(t) = - \left(\frac{dt}{\tau} \right) \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2 \quad (1.11)$$

où nous avons pris en compte la contribution de tous les électrons à $\mathbf{p}(t + dt)$. En divisant par dt et en prenant ensuite la limite $dt \rightarrow 0$, on obtient :

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = - \frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t) \quad (1.12)$$

Ce résultat montre simplement que l'effet des collisions individuelles des électrons est d'introduire un terme d'amortissement dans l'équation du mouvement de la quantité de mouvement par électron.

Maintenant, nous allons appliquer l'équation (1.12) à plusieurs cas de grand intérêt.

1.3 Effet Hall et magnétorésistance

En 1879, E. Hall essaya de comprendre si la force subie par un fil conduisant un courant et plongé dans un champ magnétique, est exercée sur la totalité du fil ou uniquement sur (ce qu'on appellerait maintenant) les électrons en déplacement dans le fil. Hall soupçonna la dernière éventualité, si bien que son expérience fut fondée sur le raisonnement suivant : « si le courant électrique dans un conducteur fixe est lui même attiré par un aimant, le courant devrait être attiré vers l'un des côtés du fil, et ainsi la résistance de celui-ci devrait augmenter ».¹⁴ Bien que Hall n'ait pas abouti dans ses efforts pour détecter cette résistance supplémentaire,¹⁵ il ne se résigna pas : « L'aimant doit avoir tendance à dévier le courant, mais sans vraiment y arriver. Il est évident dans ce cas qu'il devrait exister une contrainte dans le conducteur vers un côté du fil. » Cette contrainte devrait apparaître sous forme d'une différence de potentiel (connue aujourd'hui sous le nom de *tension de Hall*) que Hall a pu observer.

L'expérience de Hall est schématisée sur la figure 1.3. Un fil électrique placé le long de l'axe x , soumis à un champ électrique E_x , transporte un courant électrique de densité j_x . De plus, un champ magnétique est appliqué dans le sens des z positifs. Il en résulte alors une force de Lorentz¹⁶

$$-\frac{e}{c} \mathbf{v} \wedge \mathbf{H} \quad (1.13)$$

14. *Am. J. Math.* **2** (1879) 287.

15. L'augmentation de la résistance, connue sous le nom de *magnétorésistance*, apparaît bel et bien, comme nous le verrons dans les chapitres 12 et 13. Cependant, le modèle de Drude prédit le résultat nul de Hall.

16. Quand il s'agit de matériaux non magnétiques (ou faiblement magnétiques) nous désignerons le champ par \mathbf{H} , la différence entre \mathbf{B} et \mathbf{H} étant infime.

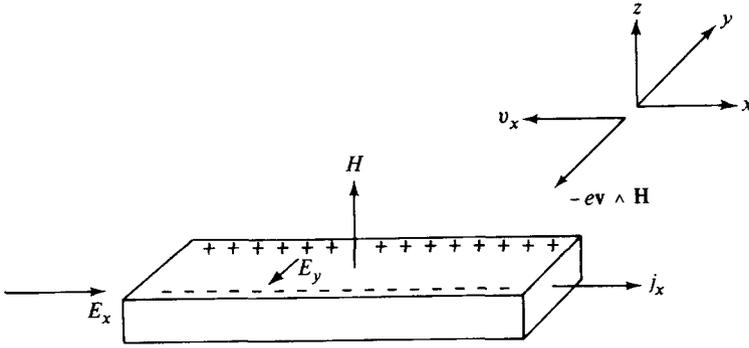


FIG. 1.3 – Schéma de l'expérience de Hall.

qui tend à dévier les électrons dans le sens des y négatifs, la vitesse de dérive de l'électron étant *opposée* au flux du courant. Cependant, les électrons ne peuvent pas aller très loin dans la direction y sans heurter les parois du fil. Au fur et à mesure qu'ils s'accumulent sur les parois, un courant électrique naît dans la direction y s'opposant au mouvement des électrons et à toute accumulation ultérieure. Une fois l'équilibre atteint, ce champ transverse (ou champ de Hall) E_y compense la force de Lorentz, et le courant est conduit uniquement dans la direction x .

Deux quantités importantes sont à considérer. La première est le rapport du champ E_x le long du fil à la densité de courant j_x ,

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x} \quad (1.14)$$

appelée *magnétorésistance*¹⁷. Hall montra que cette quantité est indépendante du champ. La deuxième quantité importante est l'amplitude du champ transverse E_y . Étant donné que ce champ compense l'effet de la force de Lorentz, on peut s'attendre à ce qu'il soit proportionnel au champ appliqué H et au courant j_x le long du fil. On définit alors une quantité, connue sous le nom de *constante de Hall*, par

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H} \quad (1.15)$$

Puisque le champ de Hall est dirigé dans le sens des y négatifs (voir figure 1.3), R_H doit être négative. Si, par ailleurs, les charges des porteurs étaient positives, alors le signe de leur vitesse dans la direction x serait inversé et la force de Lorentz resterait inchangée. Par conséquent, le champ

17. Plus précisément, cette quantité est la magnétorésistance transverse. Il existe aussi une *magnétorésistance longitudinale* qui est mesurée avec un champ magnétique parallèle au courant.

de Hall aurait une direction opposée à celle qu'il prend quand la charge des porteurs est négative. Ce résultat a une grande importance, puisqu'en mesurant le champ de Hall on peut déterminer le type des porteurs de charge. Les mesures de Hall coïncidèrent avec le signe de la charge électrique, déterminé ultérieurement par Thomson. L'un des résultats remarquables de l'effet Hall est le fait que, dans certains métaux, le signe de la constante de Hall est positif, suggérant que les porteurs ont une charge opposée à celle de l'électron. C'est une autre énigme dont la solution devait attendre l'arrivée de la théorie quantique des solides. Dans ce chapitre, nous ne considérerons que l'analyse du modèle de Drude qui est en bon accord avec l'expérience, bien qu'il soit impossible de prédire une constante de Hall positive.

Pour calculer la constante de Hall et la magnétorésistance, nous déterminons d'abord les densités de courant j_x et j_y en présence d'un champ électrique de composantes arbitraires E_x et E_y , et d'un champ magnétique \mathbf{H} le long de l'axe z . La force (indépendante de la position) agissant sur chaque électron est $\mathbf{f} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{H}/c)$, et ainsi l'équation du mouvement (1.12) de la quantité de mouvement devient¹⁸

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{mc} \wedge \mathbf{H} \right) - \frac{\mathbf{p}}{\tau} \quad (1.16)$$

En régime permanent, le courant est indépendant du temps, et ainsi p_x et p_y satisfont aux équations suivantes :

$$\begin{aligned} 0 &= -eE_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau} \\ 0 &= -eE_y + \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau} \end{aligned} \quad (1.17)$$

où

$$\omega_c = \frac{eH}{mc} \quad (1.18)$$

Multiplions ces équations par $-ne\tau/m$ et introduisons la densité de courant en utilisant l'équation (1.4), pour obtenir

$$\begin{aligned} \sigma_0 E_x &= \omega_c \tau j_y + j_x \\ \sigma_0 E_y &= -\omega_c \tau j_x + j_y \end{aligned} \quad (1.19)$$

où σ_0 est simplement la conductivité électrique de Drude en courant continu et en l'absence de champ magnétique, donnée par l'équation (1.6).

18. Remarquons que la force de Lorentz n'est pas la même pour tous les électrons puisqu'elle dépend de la vitesse \mathbf{v} . La force \mathbf{f} dans l'équation (1.12) doit alors être considérée comme étant la force moyenne par électron (voir la note 13). Cependant, puisque la force dépend de l'électron sur lequel elle agit uniquement par l'intermédiaire d'un terme *linéaire* dans la vitesse de l'électron, la force moyenne est obtenue en remplaçant cette vitesse par la valeur moyenne, \mathbf{p}/m .

Le champ de Hall E_y peut être déterminé en imposant la nullité du courant transverse j_y . En effet, en posant $j_y = 0$ dans la deuxième équation du système (1.19), il vient

$$E_y = - \left(\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0} \right) j_x = - \left(\frac{H}{nec} \right) j_x \quad (1.20)$$

Alors, la constante de Hall (1.15) est donnée par :

$$R_H = - \frac{1}{nec} \quad (1.21)$$

Ce résultat est tout à fait remarquable, puisqu'il suggère que la constante de Hall ne dépend d'aucun paramètre du métal, excepté la densité des porteurs de charge. Ayant déjà calculé la densité n en supposant que les électrons de valence atomiques deviennent des électrons de conduction métalliques, une mesure de la constante de Hall nous permet d'effectuer un test direct de cette hypothèse.

Cependant, l'obtention de la densité d'électrons n à partir de la mesure des constantes de Hall, s'avère problématique en raison de leur dépendance avec le champ, contrairement à la prédiction faite à partir de l'équation (1.21). En fait, elles dépendent aussi de la température et de la méthode de préparation de l'échantillon. Ce résultat est en quelque sorte inattendu, puisque le temps de relaxation τ , qui peut dépendre fortement de la température et des conditions de préparation de l'échantillon, n'intervient pas dans l'équation (1.21). Cependant, à très basse température, dans des échantillons en champs forts très propres et soigneusement préparés, les constantes de Hall mesurées s'approchent d'une valeur limite. Les théories plus élaborées des chapitres 12 et 13 prédisent en effet que, pour la plupart des métaux (mais pas tous), cette valeur limite est précisément le résultat simple de Drude (1.21).

La table 1.4 donne quelques constantes de Hall en champ fort et en champ modéré. Remarquons les occurrences des cas où R_H est positif, correspondant apparemment à des porteurs de charge positive. La figure 1.4 montre un cas frappant de dépendance avec le champ qui est totalement inexplicable dans le cadre de la théorie de Drude.

Le résultat de Drude confirme l'observation de Hall selon laquelle la résistance ne dépend pas du champ, puisque, quand $j_y = 0$ (comme c'est le cas en régime permanent quand le champ de Hall est établi), la première équation de (1.19) se réduit à $j_x = \sigma_0 E_x$, qui est le résultat attendu pour la conductivité en l'absence du champ magnétique. Cependant, des expériences plus soignées, effectuées sur un certain nombre de métaux, ont révélé une dépendance de la résistance vis-à-vis du champ magnétique, qui peut être tout à fait spectaculaire dans certains cas. Là encore, la théorie quantique des solides est nécessaire pour expliquer pourquoi le résultat de Drude est valable dans certains cas, et pour rendre compte de certaines déviations extraordinaires de ce résultat dans d'autres.

TAB. 1.4 – Constantes de Hall de quelques métaux en champs modérés à forts^a.

Métal	Valence	$-1/R_H n e c$
Li	1	0,8
Na	1	1,2
K	1	1,1
Rb	1	1,0
Cs	1	0,9
Cu	1	1,5
Ag	1	1,3
Au	1	1,5
Be	2	-0,2
Mg	2	-0,4
In	3	-0,3
Al	3	-0,3

^a Ces nombres sont des valeurs limites prises par R_H quand le champ devient très fort (de l'ordre de 10^4 G), et la température très basse, dans des échantillons soigneusement préparés. Les données sont représentées sous la forme n_0/n , où n_0 est la densité pour laquelle la formule de Drude (1.21) est en accord avec la valeur mesurée de R_H : $n_0 = -1/ecR_H$. D'après cette table, on voit que le résultat de Drude est très bien vérifié pour les métaux alcalins, moins bien pour les métaux nobles (Cu, Ag, Au), et pas du tout pour le reste des éléments.

Avant de terminer cette discussion sur les phénomènes en courant continu et en champ magnétique uniforme, remarquons, pour les applications à venir, que la quantité sans dimension $\omega_c \tau$ est une grandeur importante qui permet de mesurer l'intensité d'un champ magnétique. Quand la valeur de $\omega_c \tau$ est faible, l'équation (1.19) donne un vecteur densité de courant \mathbf{j} presque parallèle au champ électrique \mathbf{E} , comme en l'absence de champ magnétique. En général, \mathbf{j} fait un angle ϕ , appelé angle de Hall, avec \mathbf{E} , où (1.19) donne $\tan \phi = \omega_c \tau$. La quantité ω_c , appelée fréquence cyclotron, est la fréquence angulaire de révolution¹⁹ d'un électron libre dans un champ magnétique \mathbf{H} . Par conséquent, $\omega_c \tau$ est petit si les électrons n'effectuent pas une révolution complète entre deux collisions, et très grand s'ils peuvent effectuer plusieurs révolutions. En outre, quand $\omega_c \tau$ est petit, le champ magnétique déforme légèrement les orbites électroniques, mais quand $\omega_c \tau$ est comparable à 1 ou plus grand, l'effet du champ magnétique sur les orbites électroniques est très

19. Dans un champ magnétique uniforme, la trajectoire d'un électron est une spirale d'axe le long du champ, et dont la projection sur le plan perpendiculaire au champ est un cercle. La fréquence angulaire ω_c est telle que l'accélération centripète $\omega_c^2 r$ est égale à la force de Lorentz, $(e/c)(\omega_c r)H$.

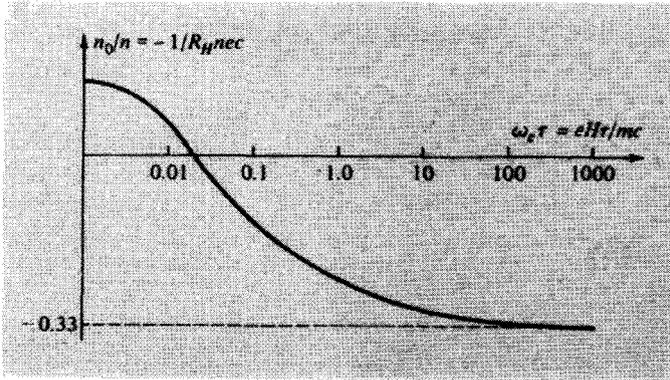


FIG. 1.4 – La quantité $n_0/n = -1/necR_H$ en fonction de $\omega_c\tau$, pour l'aluminium. La densité d'électrons libres n correspond à une valence chimique nominale de 3. La valeur élevée du champ suggère qu'il y a un seul porteur par maille élémentaire, avec une charge positive. (D'après : R. Lück, *Phys. Stat. Sol.* **18** (1966) 49.)

important. Voici une évaluation numérique utile de la fréquence cyclotron :

$$\nu_c(10^9 \text{ Hz}) = 2,80 \times H \text{ (kG)}, \quad \omega_c = 2\pi\nu_c \quad (1.22)$$

1.4 Conductivité électrique en courant alternatif

Pour calculer le courant induit dans un métal par un champ électrique dépendant du temps, nous écrivons le champ sous la forme

$$\mathbf{E}(t) = \text{Re}(\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}) \quad (1.23)$$

Dans ce cas, l'équation (1.12) pour la quantité de mouvement par électron devient

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} - e\mathbf{E} \quad (1.24)$$

Nous cherchons ensuite une solution stationnaire de la forme

$$\mathbf{p}(t) = \text{Re}(\mathbf{p}(\omega)e^{-i\omega t}) \quad (1.25)$$

En substituant les quantités complexes \mathbf{p} et \mathbf{E} dans (1.24), qui doit être vérifiée par les parties réelle et imaginaire de toute solution, on voit que $\mathbf{p}(\omega)$ doit satisfaire l'équation suivante :

$$-i\omega\mathbf{p}(\omega) = -\frac{\mathbf{p}(\omega)}{\tau} - e\mathbf{E}(\omega) \quad (1.26)$$

Puisque $\mathbf{j} = -ne\mathbf{p}/m$, la densité de courant est donnée par :

$$\begin{aligned}\mathbf{j}(t) &= \text{Re}(\mathbf{j}(\omega)e^{-i\omega t}) \\ \mathbf{j}(\omega) &= -\frac{ne\mathbf{p}(\omega)}{m} = \frac{(ne^2/m)\mathbf{E}(\omega)}{(1/\tau) - i\omega}\end{aligned}\quad (1.27)$$

On a l'habitude d'écrire ce résultat sous la forme

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (1.28)$$

où $\sigma(\omega)$, appelée conductivité en courant alternatif dépend de la fréquence et est donnée par

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.29)$$

Remarquons que cette expression se réduit au résultat de Drude (1.6) pour la conductivité électrique en courant continu à fréquence nulle.

L'application la plus importante de ce résultat concerne la propagation du rayonnement électromagnétique dans un métal. Il pourrait sembler que les hypothèses qui ont permis de dériver l'équation (1.29) la rende inapplicable dans ce cas, puisque d'une part le champ \mathbf{E} est accompagné, dans une onde électromagnétique, d'un champ magnétique \mathbf{H} , que nous avons omis dans l'équation (1.24), qui lui est perpendiculaire et de même amplitude²⁰, et d'autre part les champs dans une onde électromagnétique varient aussi bien dans l'espace que dans le temps, alors que l'équation (1.12) a été obtenue en supposant que la force \mathbf{f} était uniforme.

La première difficulté peut toujours être ignorée. Elle conduit à un terme supplémentaire, $-e\mathbf{p}/mc \wedge \mathbf{H}$, dans l'équation (1.24), qui est plus petit que le terme en \mathbf{E} d'un facteur v/c , v étant la norme de la vitesse électronique moyenne. Mais, même avec un courant aussi important que 1 A.mm^{-2} , $v = j/ne$ est seulement de l'ordre $0,1 \text{ cm.s}^{-1}$. Ainsi, le terme magnétique est 10^{10} fois plus petit que le terme électrique, et peut ainsi être légitimement négligé.

Le deuxième point soulève des questions plus sérieuses. Nous avons obtenu l'équation (1.12) en supposant qu'à chaque instant la même force agissait sur chaque électron, ce qui n'est pas le cas quand le champ électrique varie dans l'espace. Remarquons, cependant, que la densité de courant en un point \mathbf{r} est parfaitement déterminée par l'action du champ électrique sur chaque électron se trouvant en \mathbf{r} depuis sa dernière collision. Cette dernière collision, dans la majorité des cas, se déroule à une distance de \mathbf{r} qui n'est pas plus grande que quelques fois le libre parcours moyen. Par conséquent, si le champ électrique ne varie pas de manière appréciable sur des distances comparables au libre parcours moyen de l'électron, on peut alors calculer la densité de courant

20. L'une des propriétés les plus attrayantes des unités CGS.

$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ au point \mathbf{r} , en supposant que le champ reste égal à sa valeur $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ au point \mathbf{r} et partout dans son voisinage. Il vient

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (1.30)$$

Ce résultat est donc valable dans le cas où la longueur d'onde du champ électrique est plus grande que le libre parcours moyen ℓ de l'électron. Cette condition est souvent satisfaite dans un métal par la lumière visible, de longueur d'onde de l'ordre de 10^3 à 10^4 Å. Quand ce n'est pas le cas, il faut avoir recours aux théories dites non locales qui sont bien plus complexes.

En supposant que la longueur d'onde du champ électrique est plus grande que le libre parcours moyen ℓ de l'électron, nous procédons alors de la façon suivante : en présence d'une densité de courant donnée \mathbf{j} , les équations de Maxwell peuvent s'écrire²¹,

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0; & \nabla \wedge \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0; & \nabla \wedge \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \end{aligned} \quad (1.31)$$

Nous recherchons une solution qui ait une dépendance en temps de la forme $e^{-i\omega t}$, en utilisant le fait que, dans un métal, \mathbf{j} peut s'écrire en fonction de \mathbf{E} grâce à l'équation (1.28). On obtient alors :

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{E}) = -\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{i\omega}{c} \nabla \wedge \mathbf{H} = \frac{i\omega}{c} \left(\frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} - \frac{i\omega}{c} \mathbf{E} \right) \quad (1.32)$$

ou

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega} \right) \mathbf{E} \quad (1.33)$$

C'est une équation d'onde que l'on peut réécrire sous la forme

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \mathbf{E} \quad (1.34)$$

avec une constante diélectrique complexe donnée par

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i\sigma}{\omega} \quad (1.35)$$

Pour des fréquences assez élevées telles que

$$\omega\tau \gg 1 \quad (1.36)$$

21. Nous considérons ici le cas d'une onde électromagnétique dans laquelle la densité de charge induite est nulle. Nous examinons plus bas la possibilité d'oscillations dans la densité de charge.

les équations (1.29) et (1.35) donnent, en première approximation,

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.37)$$

où ω_p , appelée *fréquence plasma*, est donnée par :

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \quad (1.38)$$

Si ϵ est réel et négatif ($\omega < \omega_p$), les solutions de l'équation (1.34) décroissent de manière exponentielle dans l'espace, c'est-à-dire qu'aucun rayonnement ne se propage. Par ailleurs, quand ϵ est positif ($\omega > \omega_p$) les solutions de (1.34) deviennent oscillatoires, si bien que le rayonnement peut se propager, et ainsi le métal devient transparent. Cette conclusion n'est valable que dans le cas où notre hypothèse de haute fréquence (1.36) est satisfaite dans le voisinage de $\omega = \omega_p$. Nous pouvons maintenant exprimer le temps de relaxation τ en fonction de la résistivité grâce à l'équation (1.8) et à l'équation (1.38) de la fréquence plasma. On obtient alors,

$$\omega_p \tau = 1,6 \times 10^2 \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{\rho_\mu} \right) \quad (1.39)$$

Puisque la résistivité en micro-ohm centimètres, ρ_μ , est au plus de l'ordre de l'unité, et que r_s/a_0 se trouve dans l'intervalle de 2 à 6, la condition de haute fréquence (1.36) est satisfaite à la fréquence de plasma.

On a observé que les métaux alcalins deviennent effectivement transparents dans l'ultraviolet. Une application numérique de l'équation (1.38) nous donne une estimation de la fréquence à laquelle la transparence a lieu, c'est-à-dire

$$\nu_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = 11,4 \times \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{-3/2} \times 10^{15} \text{ Hz} \quad (1.40)$$

ou

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = 0,26 \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \times 10^3 \text{ \AA} \quad (1.41)$$

Dans la table 1.5 nous donnons une liste de longueurs d'onde de seuil calculées à partir de (1.41), ainsi que les valeurs expérimentales correspondantes.

L'accord entre théorie et expérience est très satisfaisant. Cependant, comme nous le verrons plus tard, la constante diélectrique d'un métal est en réalité beaucoup plus compliquée que ce que suggère l'équation (1.37), si bien que le fait que les métaux alcalins suivent le comportement de Drude est, dans un sens, une véritable chance. Dans d'autres métaux, différentes contributions à la constante diélectrique entrent en compétition de manière non négligeable avec le « terme de Drude » (1.37).

TAB. 1.5 – Longueurs d’onde théoriques et expérimentales au-dessous desquelles les métaux alcalins deviennent transparents.

Élément	λ Théorique ^a (10^3 \AA)	λ Expérimental (10^3 \AA)
Li	1,5	2,0
Na	2,0	2,1
K	2,8	3,1
Rb	3,1	3,6
Cs	3,5	4,4

^a à partir de l’équation (1.41).

Source : M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, New York, 1964.

Une autre conséquence de l’équation (1.37) concerne le fait que le gaz d’électrons peut entretenir des oscillations de densité de charge, c’est-à-dire une perturbation dans laquelle la densité de charges électriques²² a une dépendance en temps oscillante en $e^{-i\omega t}$. À partir de l’équation de continuité

$$\nabla \mathbf{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad \nabla \mathbf{j}(\omega) = i\omega \rho(\omega) \quad (1.42)$$

et du théorème de Gauss

$$\nabla \mathbf{E}(\omega) = 4\pi \rho(\omega) \quad (1.43)$$

on obtient, en vertu de (1.30),

$$i\omega \rho(\omega) = 4\pi \sigma(\omega) \rho(\omega) \quad (1.44)$$

Cette équation possède une solution si la condition

$$1 + \frac{4\pi i \sigma(\omega)}{\omega} = 0 \quad (1.45)$$

est satisfaite. C’est exactement la condition que nous avons trouvée ci-dessus pour l’établissement de la propagation du rayonnement. Dans le contexte présent, elle réapparaît comme étant la condition que doit vérifier la fréquence pour qu’une onde de densité de charge puisse se propager.

La nature de cette onde de densité de charge, appelée *oscillation plasma* ou *plasmon*, peut être élucidée dans le cadre d’un modèle très simple²³. Imaginons un déplacement global de tout le gaz d’électrons sur une distance d

22. Il faut distinguer la densité de charges ρ de la résistivité, aussi généralement notée par ρ . Le contexte permettra toujours de distinguer les deux.

23. Puisque le champ créé par un plan chargé uniformément est indépendant de la distance à ce plan, le raisonnement consistant à placer toute la densité de charges sur deux surfaces opposées, n’est pas aussi naïf qu’il paraît à première vue.

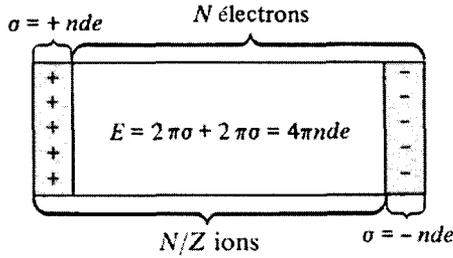


FIG. 1.5 – Modèle simple d'oscillations plasma.

par rapport au référentiel fixe lié à l'ensemble de la charge positive portée par tous les ions (voir figure 1.5)²⁴. La charge surfacique qui en résulte induit un champ électrique de $4\pi\sigma$, où σ est la charge par unité de surface²⁵ sur chaque côté de la plaque.

Par conséquent, le gaz d'électrons dans son ensemble obéit à l'équation du mouvement :

$$Nm\ddot{d} = -Ne|4\pi\sigma| = -Ne(4\pi nde) = -4\pi ne^2Nd \quad (1.46)$$

qui conduit à des oscillations à la fréquence plasma.

Quelques observations directes de plasmons ont été réalisées. L'une des plus notables est l'observation des pertes d'énergie par multiples de $\hbar\omega_p$ quand des électrons sont envoyés à travers une cible de films métalliques²⁶. Néanmoins, on doit garder à l'esprit la possibilité d'excitation de ces plasmons dans d'autres processus électroniques.

1.5 Conductivité thermique d'un métal

Le succès le plus impressionnant du modèle de Drude au moment où il fut proposé a été son explication de la loi empirique de Wiedemann-Franz (1853). Cette loi stipule que le rapport κ/σ de la conductivité thermique par rapport à la conductivité électrique de nombreux métaux est directement proportionnelle à la température, avec une constante de proportionnalité qui est, avec une bonne précision, la même pour tous les métaux. La table 1.6 montre cette

24. Nous avons déjà pris en compte l'interaction entre les électrons et les ions en remarquant que l'attraction exercée par les ions sur les électrons a pour effet de confiner ces derniers à l'intérieur du métal. Dans ce modèle simple d'oscillations de plasma, c'est justement cette attraction qui constitue la force de rappel.

25. La densité de charge surfacique σ ne doit pas être confondue avec la conductivité, aussi généralement notée par σ .

26. C. J. Powell et J. B. Swan, *Phys. Rev.* **115**, 869 (1959).

remarquable régularité en présentant des conductivités thermiques mesurées pour plusieurs métaux à 273 K et 373 K, ainsi que les rapports κ/σ (appelés *nombre de Lorenz*), aux deux températures.

Pour rendre compte de cette loi, le modèle de Drude suppose que le courant thermique volumique dans un métal est transporté par les électrons de conduction. Cette hypothèse est fondée sur une observation empirique selon laquelle les métaux conduisent la chaleur beaucoup mieux que les isolants. Par conséquent, la conduction thermique due aux ions²⁷, présents aussi bien dans les métaux que dans les isolants, est beaucoup moins importante que la conduction due aux électrons de conduction, qui eux sont présents uniquement dans les métaux.

Pour définir et ensuite estimer la conductivité thermique, considérons une barre métallique le long de laquelle la température peut varier lentement. En l'absence de sources de chaleur aux extrémités de la barre pour maintenir un gradient de température non nul, l'extrémité la plus chaude va se refroidir et l'extrémité la plus froide va se réchauffer, autrement dit, l'énergie thermique va se propager dans le sens opposé au gradient de température. En fournissant de la chaleur à l'extrémité la plus chaude aussi rapidement qu'elle se propage vers l'autre bout, on peut établir un régime permanent où l'on a à la fois un gradient de température et un flux uniforme d'énergie thermique. Nous définissons alors la densité de courant thermique \mathbf{j}^q comme le vecteur parallèle à la direction du flux de chaleur, dont la norme est égale à l'énergie thermique traversant par unité de temps une unité de surface normale au flux de chaleur²⁸. Pour de faibles gradients de température, on observe que le courant thermique est proportionnel à ∇T (loi de Fourier)

$$\mathbf{j}^q = -\kappa \nabla T \quad (1.47)$$

La constante de proportionnalité κ est appelée *conductivité thermique*. Elle est positive puisque le courant thermique se propage dans la direction opposée au gradient de température.

À titre d'exemple, considérons le cas où la chute de température est uniforme dans le sens positif de la direction x . En régime permanent, le courant thermique se propage également dans la direction x , et il est égal à $j^q = -\kappa dT/dx$. Pour calculer le courant thermique, remarquons qu'après chaque collision les électrons émergent avec une vitesse en corrélation avec la température locale (hypothèse 4, page 7). Par conséquent, bien que la vitesse électronique moyenne puisse s'annuler en un point (contrairement au cas de la propagation d'un courant électrique), l'énergie des électrons, arrivant en ce

27. Bien que les ions dans les métaux soient incapables de se déplacer, ils peuvent tout de même transporter de l'énergie thermique (mais pas de charge électrique) : en effet, les ions peuvent vibrer légèrement autour de leur position d'équilibre moyenne, conduisant ainsi à une transmission de l'énergie thermique sous forme d'ondes élastiques se propageant dans le réseau des ions (voir chapitre 25).

28. Remarquons l'analogie avec la définition de la densité de courant électrique \mathbf{j} , ainsi que l'analogie entre les lois d'Ohm et de Fourier.

TAB. 1.6 – Valeurs expérimentales de la conductivité thermique et du nombre de Lorenz pour quelques métaux.

Élément	273 K		373 K	
	κ (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	$\kappa/\sigma T$ (W.Ω.K ⁻²)	κ (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	$\kappa/\sigma T$ (W.Ω.K ⁻²)
Li	0,71	$2,22 \times 10^{-8}$	0,73	$2,43 \times 10^{-8}$
Na	1,38	2,12		
K	1,0	2,23		
Rb	0,6	2,42		
Cu	3,85	2,20	3,82	2,29
Ag	4,18	2,31	4,17	2,38
Au	3,1	2,32	3,1	2,36
Be	2,3	2,36	1,7	2,42
Mg	1,5	2,14	1,5	2,25
Nb	0,52	2,90	0,54	2,78
Fe	0,80	2,61	0,73	2,88
Zn	1,13	2,28	1,1	2,30
Cd	1,0	2,49	1,0	
Al	2,38	2,14	2,30	2,19
In	0,88	2,58	0,80	2,60
Tl	0,5	2,75	0,45	2,75
Sn	0,64	2,48	0,60	2,54
Pb	0,38	2,64	0,35	2,53
Bi	0,09	3,53	0,08	3,35
Sb	0,18	2,57	0,17	2,69

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

point du côté des températures élevées, est plus grande que celle des électrons arrivant en un point du côté des basses températures, conduisant ainsi à un flux d'énergie thermique qui se propage vers les basses températures (voir figure 1.6).

Pour obtenir une estimation de la conductivité thermique à partir de cette image, considérons d'abord un modèle « à une dimension » simplifié à l'extrême dans lequel les électrons peuvent se déplacer uniquement sur l'axe x , de telle sorte qu'en un point x la moitié des électrons vient des hautes températures et l'autre moitié des basses températures. Si $\mathcal{E}(T)$ est l'énergie thermique par électron dans un métal à l'équilibre à une température T , alors, un électron ayant subi sa dernière collision en un point x' , aura, en moyenne, une énergie thermique $\mathcal{E}(T[x'])$. Les électrons arrivant en x par les hautes températures, auront subi, en moyenne, leur dernière collision au point

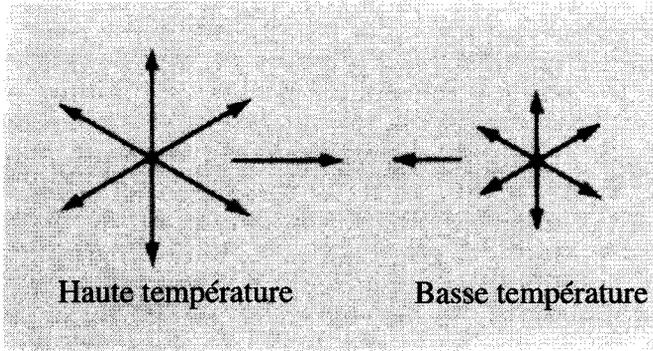


FIG. 1.6 – Vue schématique de la relation entre le gradient de température et le courant thermique. Les électrons arrivant au centre de la barre depuis la gauche ont eu leur dernière collision dans la région des hautes températures, ceux qui arrivent de droite dans la région des basses températures. Ainsi, les électrons se déplaçant vers la droite au centre de la barre ont tendance à être plus énergétiques que ceux qui se dirigent vers la gauche, livrant un courant thermique global orienté vers la droite.

$x - v\tau$, et posséderont une énergie thermique par électron $\mathcal{E}(T[x - v\tau])$. Leur contribution à la densité de courant thermique au point x sera donc égale au produit du nombre de ces électrons par unité de volume, $n/2$, par leur vitesse v , et par leur énergie, c'est-à-dire $(n/2)v\mathcal{E}(T[x - v\tau])$. La contribution à la densité de courant des électrons arrivant en x par les basses températures est $(n/2)(-v)\mathcal{E}(T[x + v\tau])$, puisqu'ils sont venus de la direction des x positifs et qu'ils se déplacent vers les x négatifs. La somme de ces deux contributions donne

$$j^q = \frac{1}{2}nv[\mathcal{E}(T[x - v\tau]) - \mathcal{E}(T[x + v\tau])] \quad (1.48)$$

Si la variation de température est très faible²⁹ sur une distance comparable au libre parcours moyen ($\ell = v\tau$), on peut développer la densité de courant au voisinage du point x pour trouver :

$$j^q = nv^2\tau \frac{d\mathcal{E}}{dT} \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (1.49)$$

Pour en déduire le résultat correspondant à trois dimensions, il suffit de remplacer v par la composante v_x et prendre la moyenne sur toutes les directions. Sachant³⁰ que $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{v^2}{3}$, et $n d\mathcal{E} / dT = (N/V)d\mathcal{E} /$

29. Sa variation par rapport à ℓ est égale au produit de (ℓ/L) par sa variation par rapport à la longueur L de l'échantillon.

30. À l'équilibre, la distribution des vitesses est isotrope. Les corrections à ce gradient de température sont très petites.

$dT = (dE / dT) / V = c_v$, où c_v est la chaleur spécifique électronique, il vient :

$$\mathbf{j}^q = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v (-\nabla T) \quad (1.50)$$

ou

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v = \frac{1}{3} v \ell c_v \quad (1.51)$$

v^2 étant la vitesse quadratique moyenne électronique.

Nous voudrions souligner le caractère grossier de ces arguments. Nous avons parlé « à la légère » de l'énergie thermique par électron transportée par un groupe particulier d'électrons, une quantité dont on pourrait exiger une définition précise. Nous n'avons pas non plus apporté beaucoup de soin en remplaçant certaines quantités, à diverses étapes du calcul, par leurs moyennes thermiques. On pourrait objecter, par exemple, que si l'énergie thermique par électron dépend de la direction d'où viennent les électrons, il en est de même de leur vitesse moyenne puisqu'elle dépend de la température du lieu où la dernière collision s'est produite. Nous verrons plus tard que cette dernière omission est en fait compensée par une autre, et nous montrerons au chapitre 13, par un raisonnement plus rigoureux, que le résultat (1.51) est très proche du résultat exact (et dans certains cas, même identique).

Étant donné l'équation (1.51), nous pouvons obtenir un autre résultat indépendant des mystères dissimulés dans le temps de relaxation τ , en divisant la conductivité thermique par la conductivité électrique (1.6) :

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3} c_v m v^2}{n e^2} \quad (1.52)$$

Pour Drude, il était naturel d'utiliser la loi des gaz parfaits classiques pour calculer la chaleur spécifique et la vitesse quadratique moyenne. Il prit alors c_v égal à $\frac{3}{2} n k_B$ et $\frac{1}{2} m v^2$ égal à $\frac{3}{2} k_B T$, $k_B = 1,38 \times 10^{-16}$ erg.K⁻¹ étant la constante de Boltzmann. Ceci conduit au résultat suivant :

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (1.53)$$

Le membre de droite de cette équation est linéaire en température et ne dépend que des constantes fondamentales k_B et e , ce qui est en parfait accord avec la loi de Wiedemann-Franz. L'équation (1.53) donne un nombre de Lorenz égal à

$$\begin{aligned} \frac{\kappa}{\sigma T} &= \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1,24 \times 10^{-13} \text{ (erg.esu}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^2 \\ &= 1,11 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2} \end{aligned} \quad (1.54)$$

qui est la moitié de la valeur typique donnée dans la table 1.6. Dans son calcul original, Drude trouva, par erreur, la moitié du résultat (1.6), c'est-à-dire $\frac{\kappa}{\sigma T} = 2,22 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$, en parfait accord avec l'expérience.

Ce résultat, bien que complètement fortuit, était tellement impressionnant qu'il incita d'autres investigations du modèle. Cependant, il était très intrigant qu'une contribution électronique à la chaleur spécifique, à peu près comparable à $\frac{3}{2}nk_B$, n'ait jamais été observée. En effet, aucune contribution électronique à la chaleur spécifique n'a été étudiée à température ambiante. Nous verrons au chapitre 2 que la loi des gaz parfaits classiques ne peut être appliquée au gaz d'électrons dans un métal. Le succès impressionnant de Drude, en laissant de côté son erreur de facteur 2, est en réalité la conséquence de deux erreurs d'environ 100 qui se compensent : à température ambiante, la véritable contribution électronique à la chaleur spécifique est 100 fois plus faible que la prédiction classique, mais la vitesse quadratique moyenne est 100 fois plus grande.

Nous examinerons au chapitre 2 la théorie correcte des propriétés de l'équilibre thermique d'un gaz d'électrons libres, et nous reviendrons, au chapitre 13, à une analyse plus approfondie de la conductivité thermique d'un métal. Avant de terminer cette étude du transport thermique, nous voulons rectifier une simplification excessive de notre analyse qui a dissimulé un phénomène physique important :

Nous avons calculé la conductivité thermique en ignorant toute manifestation du gradient de température, excepté le fait que l'énergie thermique transportée par un groupe d'électrons dépend de la température à l'endroit de leur dernière collision. Cependant, si les électrons émergent d'une collision avec des énergies plus grandes quand la température est plus élevée, ils auront des vitesses plus grandes. Ceci impliquerait que la vitesse électronique ainsi que sa contribution à l'énergie thermique devraient dépendre de l'endroit de la dernière collision. Néanmoins, il s'avère qu'un tel terme supplémentaire ne modifie le résultat final que par un facteur proche de l'unité, et nous avons donc eu raison d'ignorer une telle correction. Cependant, immédiatement après établissement du gradient de température, il y a bien une vitesse électronique moyenne non nulle dirigée vers la région de basse température. Puisque les électrons sont chargés, cette vitesse conduit à l'existence d'un courant électrique. Mais, les mesures de la conductivité thermique sont effectuées dans des conditions de circuit ouvert, où aucun courant ne peut circuler. Par conséquent, le courant électrique continue de se propager jusqu'au point où assez de charges se sont accumulées à la surface de l'échantillon pour donner naissance à un champ électrique s'opposant à toute accumulation ultérieure de charges, ce qui compense l'effet du gradient de température sur la vitesse électronique moyenne³¹. Une fois le régime permanent atteint, aucun courant électrique ne circule, ce qui justifie le droit de supposer que la vitesse électronique moyenne s'annule.

Ainsi, nous sommes amenés à considérer un autre effet physique : dans une barre longue et fine, un gradient de température doit être accompagné d'un champ électrique de sens opposé. L'existence de tel champ, appelé champ

31. Voir l'étude analogue sur l'origine du champ de Hall, page 14.

thermoélectrique, est connue depuis un certain temps sous le nom d'effet Seebeck. Ce champ s'écrit conventionnellement sous la forme :

$$\mathbf{E} = Q \nabla T \quad (1.55)$$

où la constante de proportionnalité Q est connue sous le nom de pouvoir thermoélectrique. Pour l'estimer, nous remarquons que dans le cadre de notre modèle unidimensionnel, la vitesse électronique moyenne en un point x due au gradient de température est donnée par :

$$\begin{aligned} v_Q &= \frac{1}{2} [v(x - v\tau) - v(x + v\tau)] = -\tau v \frac{dv}{dx} \\ &= -\tau \frac{d}{dx} \left(\frac{v^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (1.56)$$

Nous pouvons encore généraliser ce résultat à 3 dimensions³² en faisant le remplacement $v^2 \rightarrow v_x^2$, et en utilisant les identités $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{v^2}{3}$. Il vient alors

$$\mathbf{v}_Q = -\frac{\tau}{6} \frac{dv^2}{dT} (\nabla T) \quad (1.57)$$

et la vitesse moyenne due au champ électrique est donnée par³³ :

$$\mathbf{v}_E = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m} \quad (1.58)$$

Pour avoir $\mathbf{v}_Q + \mathbf{v}_E = 0$, nous exigeons l'égalité suivante :

$$Q = -\left(\frac{1}{3e} \right) \frac{d}{dT} \frac{mv^2}{2} = -\frac{c_v}{3ne} \quad (1.59)$$

Ce résultat est également indépendant du temps de relaxation. Drude l'évalua, par une application à nouveau inadéquate de la mécanique statistique classique, en posant c_v égal à $3nk_B/2$ pour obtenir

$$Q = -\frac{k_B}{2e} = -0,43 \times 10^{-4} \text{ V.K}^{-1} \quad (1.60)$$

Les pouvoirs thermoélectriques des métaux que l'on observe, à température ambiante, sont de l'ordre du microvolt par degré, c'est-à-dire 100 fois plus faibles. C'est la même erreur de facteur 100 qui est survenue deux fois dans la démonstration de la loi de Wiedemann-Franz par le modèle de Drude, mais n'étant maintenant plus compensée, elle fournit une preuve sans équivoque du fait qu'il est incorrect d'utiliser la mécanique statistique classique pour décrire le gaz d'électrons dans un métal.

32. Voir la discussion permettant le passage de l'équation (1.49) à (1.50).

33. Voir la discussion, page 8.

La mécanique statistique quantique permet de résoudre ce désaccord. De plus, dans certains métaux, le signe du pouvoir thermoélectrique — le sens du champ thermoélectrique — est l'opposé de celui prédit par le modèle de Drude. Ceci est aussi mystérieux que les désaccords dans le signe de la constante de Hall. La théorie quantique des solides peut également rendre compte du changement de signe dans le pouvoir thermoélectrique, mais le triomphe doit être tempéré dans ce cas puisqu'une théorie complète du champ thermoélectrique manque toujours. Nous verrons par la suite que certaines spécificités de ce phénomène font que son calcul précis est particulièrement difficile.

Ces derniers exemples nous ont montré de façon claire qu'on ne peut aller plus loin avec une théorie d'électrons libres sans avoir recours à la mécanique statistique quantique. Ceci constitue l'objet du chapitre 2.

1.6 Problèmes

1. Distribution de Poisson

D'après le modèle de Drude, la probabilité pour qu'un électron entre en collision dans un intervalle de temps infinitésimal dt est dt/τ .

(a) Montrer qu'un électron pris au hasard à un certain instant n'a subi aucune collision durant le temps t précédant cet instant avec une probabilité $e^{-t/\tau}$. Montrer qu'il ne subira aucune collision pendant le temps t à venir avec la même probabilité.

(b) Montrer que la probabilité pour que l'intervalle de temps entre deux collisions successives d'un électron ait pour bornes t et $t + dt$, est $(dt/\tau)e^{-t/\tau}$.

(c) Montrer que, comme conséquence de (a), à chaque instant le temps moyen depuis la dernière collision (ou jusqu'à la collision suivante) moyenné sur tous les électrons est τ .

(d) Montrer que, comme conséquence de (b), le temps moyen entre deux collisions successives d'un électron est τ .

(e) La question (c) implique qu'à chaque instant le temps T entre la dernière et la prochaine collision moyenné sur tous les électrons est 2τ . Expliquer pourquoi ceci n'est pas compatible avec le résultat de la question (d). Une explication complète devrait faire intervenir le calcul de la distribution de probabilité pour T . L'échec dans l'appréciation de cette subtilité conduisit Drude à une conductivité électrique égale seulement à la moitié du résultat (1.6). Il ne fit pas la même erreur dans la conductivité thermique, d'où le facteur 2 dans son calcul du nombre de Lorenz (voir page 27).

2. Effet Joule

Considérons un métal à une température uniforme dans un champ électrique \mathbf{E} uniforme. Un électron subit une première collision, et après un temps t , une deuxième. D'après le modèle de Drude, l'énergie n'est pas conservée lors des collisions, puisque la vitesse moyenne d'un électron émergeant d'une

collision ne dépend pas de l'énergie acquise par l'électron dans le champ électrique depuis la dernière collision (hypothèse 4, page 7).

(a) Montrer que l'énergie moyenne perdue au profit des ions durant la deuxième des deux collisions séparées par un temps t est $(eE\tau)^2/2m$. (La moyenne porte sur toutes les directions prises par l'électron après sa première collision.)

(b) Montrer, en utilisant le résultat du problème 1 (b), que l'énergie moyenne perdue au profit des ions par électron et par collision est $(eE\tau)^2/m$. En déduire que la perte moyenne par centimètre cube et par seconde est $(ne^2\tau/m)E^2 = \sigma E^2$. Déduire que la puissance perdue dans un fil de longueur L et de section A est I^2R , où I est le courant et R est la résistance du fil.

3. Effet Thomson

Supposons qu'en plus du champ électrique appliqué dans le problème 2, il y ait un gradient de température uniforme ∇T dans le métal. Comme l'énergie d'un électron émergeant d'une collision est déterminée par la température locale, la perte d'énergie dans les collisions va dépendre de la distance parcourue par l'électron, entre les collisions, dans le sens des valeurs descendantes du gradient de température. Elle va aussi dépendre de la quantité d'énergie reçue du champ électrique. Par conséquent, la puissance perdue contiendra un terme proportionnel à $\mathbf{E} \cdot \nabla T$ (qui peut être facilement séparé des autres termes puisque c'est le seul qui soit du second ordre par rapport à la perte d'énergie et qui change de signe quand le champ \mathbf{E} change de sens). Montrer que cette contribution est donnée, dans le modèle de Drude, par un terme proportionnel à $(ne\tau/m)(d\mathcal{E}/dT)(\mathbf{E} \cdot \nabla T)$, où \mathcal{E} est l'énergie thermique moyenne par électron. (Calculer l'énergie perdue par un électron subissant une collision au point \mathbf{r} et qui a subi sa dernière collision au point $\mathbf{r} - \mathbf{d}$. En supposant un temps de relaxation fixe (c'est-à-dire indépendant de l'énergie), \mathbf{d} peut être obtenue, au premier ordre par rapport au champ et au gradient de température, par des raisonnements cinématiques simples, ce qui est suffisant pour obtenir la perte d'énergie à l'ordre deux.)

4. Ondes hélicon

Supposons qu'un métal soit placé dans un champ magnétique uniforme \mathbf{H} dirigé le long de l'axe z , et qu'un champ électrique alternatif $\mathbf{E}e^{-i\omega t}$ soit appliqué normalement à \mathbf{H} .

(a) Si le champ électrique a une polarisation circulaire ($E_y = \pm iE_x$), montrer que l'équation (1.28) doit être généralisée à

$$j_x = \left(\frac{\sigma_0}{1 - i(\omega \mp \omega_c)\tau} \right) E_x, \quad j_y = \pm i j_x, \quad j_z = 0 \quad (1.61)$$

(b) Montrer que, en conjonction avec (1.61), l'équation de Maxwell (1.31) a une solution de la forme :

$$E_x = E_0 e^{i(kz - \omega t)}, \quad E_y = \pm i E_x, \quad E_z = 0 \quad (1.62)$$

à condition que $k^2 c^2 = \epsilon \omega^2$, où

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega} \left(\frac{1}{\omega \mp \omega_c + i/\tau} \right) \quad (1.63)$$

(c) Tracer $\epsilon(\omega)$ pour $\omega > 0$ (en prenant la polarisation $E_y = iE_x$) et démontrer qu'il existe des solutions de l'équation $k^2 c^2 = \epsilon \omega^2$ pour un k quelconque à des fréquences $\omega > \omega_p$ et $\omega < \omega_c$. (Supposer que la condition de champ élevé $\omega_c \tau \gg 1$ est vérifiée, et remarquer que, même pour des champs de plusieurs centaines de kilogauss, $\omega_p/\omega_c \gg 1$.)

(d) Montrer que, pour $\omega \ll \omega_c$, la relation entre k et ω correspondant à la solution à basse fréquence est donnée par :

$$\omega = \omega_c \left(\frac{k^2 c^2}{\omega_p^2} \right) \quad (1.64)$$

Cette onde de basse fréquence, connue sous le nom d'hélicon, a été observée dans de nombreux métaux³⁴. Donner une estimation de la fréquence hélicon pour une longueur d'onde d'un centimètre et un champ de 10 kG, et pour des densités typiques des métaux.

5. Plasmons de surface

Une onde électromagnétique se propageant le long d'une surface d'un métal rend difficile toute observation de plasmons (de volume) ordinaires. Supposons que le métal est contenu dans le demi-espace $z > 0$, le demi-espace $z < 0$ étant vide. Supposons que la densité de charges électriques ρ qui intervient dans les équations de Maxwell est nulle aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur du métal. Ceci n'empêche pas l'existence d'une densité de charges surfacique concentrée dans le plan $z = 0$. Le plasmon de surface est une solution des équations de Maxwell de la forme :

$$E_x = A e^{iqx} e^{-Kz}, \quad E_y = 0, \quad E_z = B e^{iqx} e^{-Kz}, \quad z > 0 \quad (1.65)$$

$$E_x = C e^{iqx} e^{K'z}, \quad E_y = 0, \quad E_z = D e^{iqx} e^{-K'z}, \quad z < 0$$

q, K, K' réels, K, K' positifs.

(a) Prendre des conditions aux limites habituelles (\mathbf{E}_{\parallel} continue, $(\epsilon \mathbf{E})_{\perp}$ continue) et utiliser les résultats de Drude (1.35) et (1.29), trouver trois équations reliant q, K , et K' comme fonctions de ω .

(b) Pour $\omega \tau \gg 1$, tracer $q^2 c^2$ en fonction de ω^2 .

(c) À la limite $qc \gg \omega$, montrer qu'il y a une solution de fréquence $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$. Montrer, en examinant K et K' , que l'onde est confinée à la surface. Décrire sa polarisation. Cette onde est connue sous le nom de plasmon de surface.

34. R. Bowers *et al.*, *Phys. Rev. Letters* **7**, 339 (1961).

Chapitre 2

Théorie de Sommerfeld des métaux

Distribution de Fermi-Dirac

Électrons libres

Densité de vecteurs d'ondes permis

Quantité de mouvement, énergie et température de Fermi

Énergie de l'état fondamental et module de compression

Propriétés thermiques d'un gaz d'électrons libres

Théorie de Sommerfeld de la conduction

Loi de Wiedemann-Franz

À L'ÉPOQUE de Drude, et de nombreuses années après, il a semblé raisonnable de supposer que la distribution des vitesses des électrons à l'équilibre à la température T était donnée, comme celle d'un gaz classique ordinaire de densité $n = \frac{N}{V}$, par la distribution de Maxwell-Boltzmann. Celle-ci fournit le nombre d'électrons par unité de volume, dont les vitesses sont comprises dans un intervalle¹ $d\mathbf{v}$ autour de \mathbf{v} , par $f_B(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$, où :

$$f_B(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} \quad (2.1)$$

Nous avons vu au chapitre 1 qu'en conjonction avec le modèle de Drude cette

1. Nous utilisons la notation standard des vecteurs. Ainsi, par v nous désignons la norme de \mathbf{v} : une vitesse est dans l'intervalle $d\mathbf{v}$ autour de \mathbf{v} si sa i^{e} composante se trouve entre v_i et $v_i + dv_i$, pour $i = x, y, z$; nous utilisons également $d\mathbf{v}$ pour désigner le volume de la région de l'espace des vitesses dans l'intervalle $d\mathbf{v}$ autour de \mathbf{v} : $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$ (nous suivons ainsi l'usage commun des physiciens qui consiste à utiliser la même notation pour une région et son volume, le contexte clarifiant la signification du symbole).

expression conduisait au bon ordre de grandeur pour la loi de Wiedemann-Franz, mais prédisait aussi une contribution à la chaleur spécifique d'un métal égale à $\frac{3}{2}k_B T$ par électron alors que celle-ci n'était pas observée².

Ce paradoxe jeta une ombre sur le modèle de Drude pendant un quart de siècle et ne fut supprimé que par l'apparition de la théorie quantique et la reconnaissance du fait que, pour les électrons³, le principe d'exclusion de Pauli exige le remplacement de la distribution de Maxwell-Boltzmann (2.1) par la distribution de Fermi-Dirac :

$$f(\mathbf{v}) = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[(\frac{1}{2}mv^2 - k_B T_0)/k_B T] + 1} \quad (2.2)$$

Ici \hbar est la constante de Planck divisée par 2π , et T_0 est une température déterminée par la condition de normalisation⁴ :

$$n = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v}) \quad (2.3)$$

et est de l'ordre d'une dizaine de milliers de degrés. Aux températures qui nous intéressent (c'est-à-dire moins de 10^3 K), les distributions de Maxwell-Boltzmann et de Fermi-Dirac sont spectaculairement différentes pour les densités d'électrons que l'on rencontre dans les métaux (figure 2.1).

Dans ce chapitre, nous décrirons la théorie qui sous-tend la distribution de Fermi-Dirac (2.2) et nous passerons en revue les conséquences de la statistique de Fermi-Dirac pour un gaz d'électrons métalliques⁵.

Peu après la découverte du fait que le principe d'exclusion de Pauli était nécessaire pour expliquer les états liés électroniques dans les atomes, Sommerfeld appliqua le même principe au gaz d'électrons libres des métaux, et résolut ainsi les anomalies thermiques les plus flagrantes du modèle de Drude. Dans la plupart des applications, le modèle de Sommerfeld n'est rien d'autre que le gaz classique d'électrons libres de Drude avec pour *unique* modification une distribution des vitesses électroniques qui suit la distribution quantique de Fermi-Dirac plutôt que la distribution classique de Maxwell-Boltzmann. Pour justifier à la fois l'utilisation de la distribution de Fermi-Dirac et son implantation audacieuse dans une théorie classique, nous devons étudier la théorie quantique du gaz d'électrons.

2. Car, comme nous allons le voir, la contribution électronique réelle est environ 100 fois plus petite à température ambiante, et devient plus petite encore lorsque la température diminue.

3. Et pour toute autre particule obéissant à la statistique de Fermi-Dirac.

4. Noter que les constantes dans la distribution de Maxwell-Boltzmann (2.1) avaient déjà été choisies de telle sorte que (2.3) soit satisfaite. L'équation (2.2) est démontrée plus bas ; voir l'équation (2.89). Dans le problème 3d, le préfacteur qui apparaît dans l'équation (2.2) est mis sous une forme qui facilite la comparaison directe avec l'équation (2.1).

5. Dans tout ce chapitre, nous désignerons par « gaz d'électrons » un gaz d'électrons libres et indépendants (voir page 6) à moins que nous ne considérons explicitement des corrections dues aux interactions électron-électron ou électron-ion.

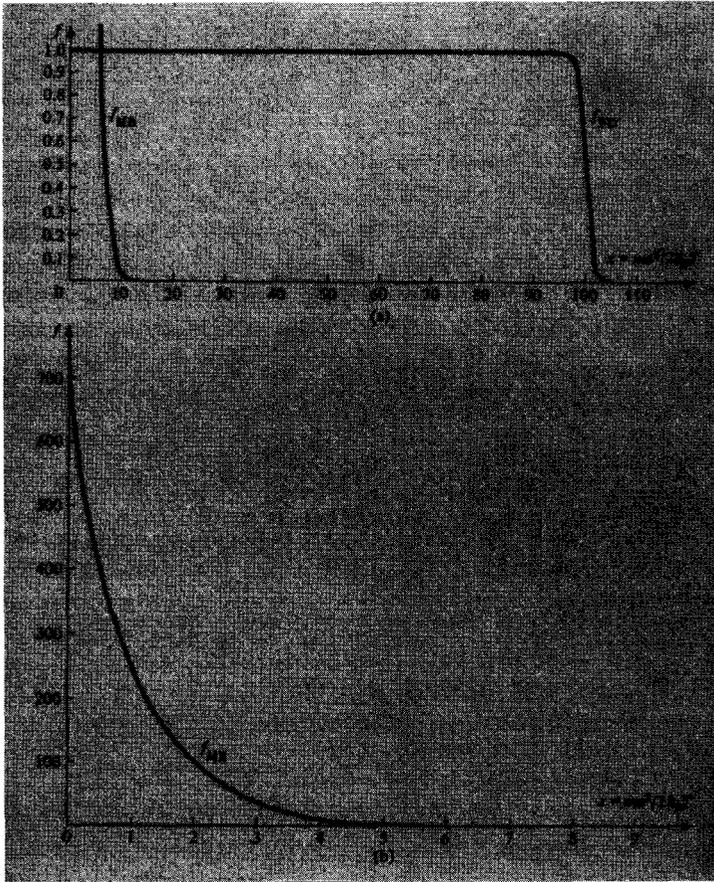


FIG. 2.1 – (a) Distributions de Fermi-Dirac et de Maxwell-Boltzmann pour des densités métalliques typiques à température ambiante. (Les deux courbes sont données pour une densité vérifiant $T = 0,01T_0$.) L'échelle est la même pour les deux distributions et a été normalisée de telle sorte que la distribution de Fermi-Dirac approche 1 à basse énergie. Au-dessous de la température ambiante, les différences entre les deux distributions sont encore plus marquées. (b) Une vue de la partie de (a) entre $x = 0$ et $x = 10$. L'axe des x a été étiré d'un facteur 10 environ, et l'axe des f a été comprimé d'un facteur 500 environ pour contenir toute la distribution de Maxwell-Boltzmann sur la figure. À cette échelle, le graphe de la distribution de Fermi-Dirac ne se distingue pas de l'axe des x .

2.1 Propriétés de l'état fondamental d'un gaz d'électrons

Nous devons étudier les propriétés de l'état fondamental de N électrons confinés dans un volume V . Puisque les électrons n'interagissent pas les uns

avec les autres (approximation des électrons indépendants), nous pouvons déterminer l'état fondamental d'un système de N électrons en trouvant tout d'abord les niveaux d'énergie d'un électron unique dans le volume V , et en remplissant ensuite ces niveaux de manière cohérente vis-à-vis du principe d'exclusion de Pauli, ce qui permet à au plus un électron d'occuper n'importe quel niveau électronique⁶.

Un électron unique peut être décrit par une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ et par la donnée de l'une des deux orientations possibles de son spin. Si l'électron n'interagit pas, la fonction d'onde à un électron associée à un niveau d'énergie \mathcal{E} satisfait à l'équation de Schrödinger indépendante du temps⁷ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E} \psi(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

Nous représenterons le confinement de l'électron (par l'attraction des ions) dans le volume V par une condition aux limites sur l'équation (2.4). Le choix d'une condition aux limites, quand on étudie des problèmes qui ne sont pas explicitement liés aux effets de la surface métallique, est, dans une large mesure, laissé à notre discrétion et peut être déterminé par convenance mathématique. En effet, si le métal est suffisamment grand, nous nous attendons à ce que ces propriétés de *volume* ne soient pas affectées par la configuration détaillée de sa surface⁸. Dans cet esprit, sélectionnons tout d'abord la forme du métal afin qu'elle s'adapte à notre convenance analytique. Le choix consacré par l'usage est celui d'un cube⁹ de côté $L = V^{1/3}$.

Ensuite, nous devons ajouter une condition aux limites à l'équation de Schrödinger (2.4), reflétant le confinement de l'électron dans ce cube. Nous faisons aussi ce choix dans l'idée qu'il n'affectera pas les propriétés de volume calculées. Une possibilité est d'imposer que la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ s'annule quand \mathbf{r} est à la surface du cube. Cependant, ce n'est souvent pas satisfaisant car ceci conduit à des solutions stationnaires de (2.4), alors que le transport de charge et d'énergie par les électrons est décrit de façon beaucoup plus pratique en termes d'ondes progressives. Un choix plus satisfaisant est de mettre en relief le fait que la surface n'a pas d'importance en s'en débarrassant complètement. Nous pouvons le faire en imaginant que chaque face

6. Noter qu'ici et dans la suite, nous réserverons le terme d'« état » à l'état du système à N électrons, et le terme de « niveau » à un état à un électron.

7. Nous faisons l'approximation de l'électron libre, de telle sorte qu'aucun terme d'énergie potentielle n'apparaisse dans l'équation de Schrödinger.

8. C'est l'approche la plus universellement suivie en théorie de la matière condensée. Des preuves rigoureuses de l'indépendance des propriétés de volume vis-à-vis des conditions de bord peuvent être maintenant établies dans de nombreux contextes. Le travail le plus pertinent en physique des solides est celui de J. L. Leibowitz et E. H. Lieb, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 631 (1969).

9. Dans la suite, nous trouverons beaucoup plus pratique de prendre non pas un cube mais un parallélépipède de côtés non nécessairement égaux ou perpendiculaires. Pour le moment, nous utilisons un cube pour éviter de petites complications géométriques ; mais vérifier que tous les résultats de cette section restent valables pour le parallélépipède constitue un très bon exercice.

du cube est jointe à la face qui lui est opposée de telle sorte qu'un électron arrivant sur la surface n'est pas réfléchi vers l'intérieur mais quitte le métal et y repénètre simultanément en un point correspondant sur la surface opposée. Ainsi, si notre métal était unidimensionnel, nous remplacerions le segment de 0 à L dans lequel les électrons seraient confinés, par un cercle de circonférence L . À trois dimensions, la représentation géométrique de la condition aux limites, dans laquelle les trois paires de faces opposées sur le cube se rejoignent, devient topologiquement impossible à construire dans un espace à trois dimensions. Néanmoins, la forme analytique de la condition aux limites se généralise facilement. À une dimension, le modèle circulaire d'un métal découle de la condition aux limites $\psi(x + L) = \psi(x)$, et la généralisation à trois dimensions est évidemment

$$\begin{aligned}\psi(x, y, z + L) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x + L, y, z) &= \psi(x, y, z)\end{aligned}\tag{2.5}$$

Les équations (2.5) sont appelées conditions aux limites de Born-Von Karman (ou conditions aux limites périodiques). Nous les rencontrerons souvent (quelquefois sous une forme légèrement plus générale⁹).

Résolvons maintenant (2.4) avec les conditions aux limites (2.5). On peut vérifier, par dérivation, qu'en négligeant les conditions aux limites, une solution est donnée par

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\tag{2.6}$$

d'énergie

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\tag{2.7}$$

où \mathbf{k} est un vecteur indépendant de la position. Nous avons choisi la constante de normalisation dans (2.6) de telle sorte que la probabilité de trouver un électron quelque part dans tout le volume V soit égale à l'unité :

$$1 = \int d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2\tag{2.8}$$

Pour voir la signification du vecteur \mathbf{k} , remarquons que le niveau $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est un état propre de l'opérateur quantité de mouvement,

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\hbar}{i} \nabla, \quad \left(p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \text{ etc.} \right)\tag{2.9}$$

de valeur propre $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, car

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \hbar \mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\tag{2.10}$$

Puisqu'une particule qui se trouve dans un état propre d'un opérateur possède une valeur définie de l'observable correspondante, donnée par la valeur propre, un électron dans le niveau $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ possède une quantité de mouvement proportionnelle à \mathbf{k} :

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad (2.11)$$

et une vitesse $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ égale à

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \quad (2.12)$$

Compte tenu de ceci, l'énergie (2.7) peut être écrite sous la forme classique familière,

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.13)$$

Nous pouvons aussi interpréter \mathbf{k} comme un vecteur d'onde. L'onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ est constante sur tout plan perpendiculaire à \mathbf{k} (puisque de tels plans sont définis par l'équation $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} = \text{constante}$) et est périodique le long des lignes parallèles à \mathbf{k} , avec une longueur d'onde

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (2.14)$$

appelée longueur d'onde de de Broglie.

Nous faisons maintenant appel aux conditions aux limites (2.5). Celle-ci n'autorise que certaines valeurs discrètes de \mathbf{k} , puisque (2.5) ne sera satisfaite par la fonction d'onde générale (2.6) que si

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \quad (2.15)$$

Puisque $e^z = 1$ seulement si $z = 2\pi in$, où n est un entier¹⁰, les composantes du vecteur d'onde \mathbf{k} doivent être de la forme :

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad n_x, n_y, n_z \text{ entiers} \quad (2.16)$$

Ainsi, dans un espace à trois dimensions en coordonnées cartésiennes muni d'axes k_x , k_y et k_z (appelé espace des k), les vecteurs d'onde autorisés sont ceux dont les coordonnées sur les trois axes sont données par des multiples entiers de $2\pi/L$. Ceci est illustré (en deux dimensions) sur la figure 2.2.

En général, le seul usage pratique que l'on fait de la condition de quantification (2.16) est le suivant : on a souvent besoin de savoir combien de valeurs de \mathbf{k} sont contenues dans une région de l'espace des k qui est énorme devant

10. Nous utiliserons toujours le mot « entier » pour désigner les entiers négatifs et zéro, aussi bien que les entiers positifs.

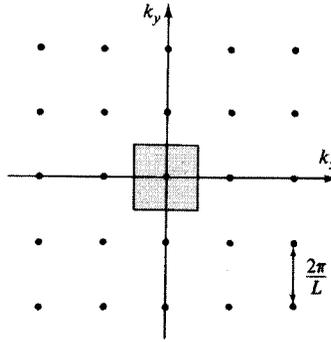


FIG. 2.2 – Points de l'espace des k bidimensionnel de la forme $k_x = 2\pi n_x/L$, $k_y = 2\pi n_y/L$. Remarquer que la surface par point est exactement $(2\pi/L)^2$. À d dimensions, le volume par point est égal à $(2\pi/L)^d$.

l'intervalle $2\pi/L$, et qui contient donc un grand nombre de points autorisés. Si la région est grande¹¹, alors, avec une excellente approximation, le nombre de points autorisés est le volume de l'espace des k contenu dans la région, divisé par le volume associé à un point de cet espace dans le réseau des valeurs autorisées de \mathbf{k} . Ce volume élémentaire (voir figure 2.2) est égal à $(2\pi/L)^3$. Nous concluons donc que la région de l'espace des k de volume Ω contiendra

$$\frac{\Omega}{(2\pi/L)^3} = \frac{\Omega V}{8\pi^3} \quad (2.17)$$

valeurs autorisées de \mathbf{k} , ou, de manière équivalente, que le nombre de valeurs autorisées de k par unité de volume de l'espace des k (également appelé densité de niveaux dans l'espace des k) est égal à

$$\frac{V}{8\pi^3} \quad (2.18)$$

En pratique, nous rencontrerons des régions de l'espace des k si grandes ($\sim 10^{22}$ points) et si régulières (des sphères, typiquement) que, dans toutes les situations, (2.17) et (2.18) peuvent être considérées comme exactes. Nous commencerons à appliquer ces formules de comptage d'ici peu.

Puisque nous supposons que les électrons n'interagissent pas, nous pouvons construire l'état fondamental à N électrons en les plaçant dans les niveaux à un électron permis que nous venons de trouver. Le principe d'exclusion de Pauli joue un rôle crucial dans cette construction (comme dans celle des états des atomes à plusieurs électrons) : nous pouvons placer au plus un électron dans chaque niveau électronique. Les niveaux à un électron sont spécifiés par les vecteurs d'onde \mathbf{k} et par la projection du spin électronique le long d'un

11. Et de forme assez régulière ; seule une fraction négligeable de points doit être à l'intérieur d'un intervalle de largeur $O(2\pi/L)$ autour de la surface.

axe arbitraire, qui peut prendre les deux valeurs $\hbar/2$ ou $-\hbar/2$. Ce sont donc deux niveaux électroniques qui sont associés à chaque vecteur d'onde autorisé \mathbf{k} , un pour chaque direction du spin de l'électron.

Ainsi, en construisant l'état fondamental à N électrons, nous commençons par placer deux électrons dans le niveau à un électron $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, qui possède la plus basse énergie possible $\mathcal{E} = 0$ pour un système à un électron. Nous continuons ensuite à ajouter des électrons, remplissant successivement les niveaux à un électron de plus basse énergie qui ne sont pas déjà occupés. Puisque l'énergie d'un niveau à un électron est directement proportionnelle au carré de son vecteur d'onde (voir (2.7)), quand N est immense, la région occupée pourra être confondue avec une sphère¹². Le rayon de cette sphère est appelé k_F (F pour Fermi), et son volume Ω est $4\pi k_F^3/3$. D'après (2.17), le nombre de valeurs permises pour \mathbf{k} à l'intérieur de la sphère est

$$\left(\frac{4\pi k_F^3}{3}\right) \left(\frac{V}{8\pi^3}\right) = \frac{k_F^3}{6\pi^2} V \quad (2.19)$$

Puisque chaque valeur permise de k donne deux niveaux à un électron (un pour chaque valeur de spin), on doit avoir, pour placer N électrons

$$N = 2 \cdot \frac{k_F^3}{6\pi^2} V = \frac{k_F^3}{3\pi^2} V \quad (2.20)$$

Ainsi, si nous avons N électrons dans un volume V (c'est-à-dire une densité électronique $n = N/V$), alors l'état fondamental du système à N électrons est formé en remplissant tous les niveaux à une particule avec k plus petit que k_F , et en laissant tous ceux avec k plus grand que k_F inoccupés, où k_F est donné par la condition :

$$\boxed{n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}} \quad (2.21)$$

Cet état fondamental de l'approximation des électrons libres et indépendants est décrit par une terminologie qui ne fait pas preuve d'imagination.

La sphère de rayon k_F (le *vecteur d'onde de Fermi*) contenant les niveaux à un électron qui sont occupés est appelée *sphère de Fermi*.

La surface de la sphère de Fermi, qui sépare les niveaux occupés de ceux qui ne le sont pas, est appelée *surface de Fermi*. (Nous verrons, à partir du chapitre 8, que la surface de Fermi est l'une des constructions fondamentales de la théorie moderne des métaux ; en général, elle n'est pas sphérique.)

La quantité de mouvement $\hbar k_F = p_F$ des niveaux à un électron de plus haute énergie occupés est appelée *quantité de mouvement de Fermi* ; leur énergie, $\mathcal{E}_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ est l'*énergie de Fermi* ; et leur vitesse, $v_F = p_F / m$,

12. Si elle n'était pas sphérique, ce ne serait pas l'état fondamental, car nous pourrions alors construire un état d'énergie plus basse en déplaçant les électrons le plus loin possible de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ vers des niveaux inoccupés plus près de l'origine.

est la *vitesse de Fermi*. Cette dernière joue, dans la théorie des métaux, un rôle comparable à la vitesse thermique, $v = (3k_B T/m)^{1/2}$, dans un gaz classique.

Toutes ces quantités peuvent être évaluées en terme de densité d'électrons de conduction, *via* l'équation (2.21). Pour les estimer numériquement, il est souvent plus pratique de les exprimer en fonction du paramètre sans dimension r_s/a_0 (voir page 4) qui varie d'environ 2 à 6 dans les éléments métalliques. Prises ensemble, les équations (1.2) et (2.21) donnent

$$k_F = \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s} = \frac{1,92}{r_s} \quad (2.22)$$

ou

$$k_F = \frac{3,63}{r_s/a_0} \text{ \AA}^{-1} \quad (2.23)$$

Puisque le vecteur d'onde de Fermi est de l'ordre de l'inverse d'angströms, la longueur d'onde de de Broglie des électrons les plus énergétiques est de l'ordre de l'angström.

La vitesse de Fermi est

$$v_F = \left(\frac{\hbar}{m} \right) k_F = \frac{4,20}{r_s/a_0} \times 10^8 \text{ cm.s}^{-1} \quad (2.24)$$

C'est une vitesse appréciable (environ 1 % de la vitesse de la lumière). Du point de vue de la mécanique statistique classique, c'est un résultat tout à fait surprenant, car nous décrivons l'état fondamental ($T = 0$), et toutes les particules d'un gaz classique possèdent une vitesse nulle à $T = 0$. Même à température ambiante, la vitesse thermique (c'est-à-dire moyenne) d'une particule classique avec une masse comparable à celle de l'électron est seulement de l'ordre de 10^7 cm.s^{-1} .

L'énergie de Fermi est écrite de façon pratique sous la forme (puisque $a_0 = \hbar^2/m_e^2$)

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \left(\frac{e^2}{2a_0} \right) (k_F a_0)^2 \quad (2.25)$$

Ici, $e^2/2a_0$, appelé rydberg (Ry), est l'énergie de liaison de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, égale à 13,6 eV¹³. Le rydberg est une unité d'énergie atomique aussi pratique que le rayon de Bohr l'est pour les distances atomiques. Puisque $k_F a_0$ est de l'ordre de l'unité, l'équation (2.25) montre que l'énergie de Fermi possède la valeur typique d'une énergie de liaison atomique.

13. Strictement parlant, le rydberg est l'énergie de liaison dans l'approximation de masse infinie du proton. Un électron-volt (eV) est l'énergie gagnée par un électron traversant un potentiel de 1 V ; 1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J.

En utilisant (2.23) et $a_0 = 0,529 \times 10^{-8}$ cm, on trouve la forme numérique explicite :

$$\mathcal{E}_F = \frac{50,1 \text{ eV}}{(r_s/a_0)^2} \quad (2.26)$$

indiquant une valeur des énergies de Fermi, pour les densités que l'on rencontre dans les métaux, comprise entre 1,5 et 15 eV.

La table 2.1 regroupe les énergies, les vitesses et les vecteurs d'onde de Fermi des métaux dont les densités d'électrons de conduction sont données dans la table 1.1.

Pour calculer l'énergie de l'état fondamental de N électrons dans un volume V , nous devons additionner les énergies de tous les niveaux à un électron à l'intérieur de la sphère de Fermi¹⁴ :

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (2.27)$$

De façon générale, pour sommer une fonction régulière quelconque $F(\mathbf{k})$ sur toutes les valeurs possibles de \mathbf{k} , on procède comme suit :

Puisque le volume de l'espace des k par valeur permise de \mathbf{k} est $\Delta\mathbf{k} = 8\pi^3/V$ (voir équation (2.18)), il est pratique d'écrire

$$\sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \Delta\mathbf{k} \quad (2.28)$$

car, à la limite, quand $\Delta\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$ (c'est-à-dire $V \rightarrow \infty$), la somme $\sum F(\mathbf{k}) \Delta\mathbf{k}$ approche l'intégrale $\int d\mathbf{k} F(\mathbf{k})$, à la seule condition que $F(\mathbf{k})$ ne varie pas de façon appréciable¹⁵ sur des distances dans l'espace des k de l'ordre de $2\pi/L$. Nous pouvons donc réarranger (2.28) et écrire

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} F(\mathbf{k}) \quad (2.29)$$

En appliquant (2.29) à des systèmes finis mais macroscopiquement grands, on suppose toujours que $(1/V) \sum F(\mathbf{k})$ diffère de façon négligeable de sa limite à volume infini (par exemple, on suppose que l'énergie électronique par unité de volume dans un cube de 1 cm³ de cuivre est la même que dans un cube de 2 cm³).

14. Le facteur 2 rend compte des deux niveaux de spin permis pour chaque \mathbf{k} .

15. Le cas le plus célèbre pour lequel F ne satisfait pas cette condition est la condensation du gaz parfait de Bose. Dans les applications aux métaux, ce problème ne survient jamais.

TAB. 2.1 – Énergies, températures, vecteurs d'onde et vitesses de Fermi de quelques métaux représentatifs^a.

Élément	r_s/a_0	ε_F	T_F	k_F	v_F
Li	3,25	4,74 eV	$5,51 \times 10^4$ K	$1,12 \times 10^8$ cm ⁻¹	$1,29 \times 10^8$ cm/sec
Na	3,93	3,24	3,77	0,92	1,07
K	4,86	2,12	2,46	0,75	0,86
Rb	5,20	1,85	2,15	0,70	0,81
Cs	5,62	1,59	1,84	0,65	0,75
Cu	2,67	7,00	8,16	1,36	1,57
Ag	3,02	5,49	6,38	1,20	1,39
Au	3,01	5,53	6,42	1,21	1,40
Be	1,87	14,3	16,6	1,94	2,25
Mg	2,66	7,08	8,23	1,36	1,58
Ca	3,27	4,69	5,44	1,11	1,28
Sr	3,57	3,93	4,57	1,02	1,18
Ba	3,71	3,64	4,23	0,98	1,13
Nb	3,07	5,32	6,18	1,18	1,37
Fe	2,12	11,1	13,0	1,71	1,98
Mn	2,14	10,9	12,7	1,70	1,96
Zn	2,30	9,47	11,0	1,58	1,83
Cd	2,59	7,47	8,68	1,40	1,62
Hg	2,65	7,13	8,29	1,37	1,58
Al	2,07	11,7	13,6	1,75	2,03
Ga	2,19	10,4	12,1	1,66	1,92
In	2,41	8,63	10,0	1,51	1,74
Tl	2,48	8,15	9,46	1,46	1,69
Sn	2,22	10,2	11,8	1,64	1,90
Pb	2,30	9,47	11,0	1,58	1,83
Bi	2,25	9,90	11,5	1,61	1,87
Sb	2,14	10,9	12,7	1,70	1,96

^a Les données de la table ont été calculées à partir des valeurs de r_s/a_0 fournies dans la table 1.1 en utilisant $m = 9,11 \times 10^{-28}$ g.

En prenant (2.29) pour évaluer (2.27), on trouve que la densité d'énergie du gaz d'électrons est :

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{k < k_F} d\mathbf{k} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m} \quad (2.30)$$

Pour trouver l'énergie par électron, E/N , dans l'état fondamental, nous devons diviser ce résultat par $N/V = k_F^3/3\pi^2$, ce qui donne

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m} = \frac{3}{5} \mathcal{E}_F \quad (2.31)$$

Nous pouvons également écrire ce résultat sous la forme

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} k_B T_F \quad (2.32)$$

où T_F , la *température de Fermi*, est

$$\boxed{T_F = \frac{\mathcal{E}_F}{k_B} = \frac{58,2}{(r_s/a_0)^2} \times 10^4 \text{ K}} \quad (2.33)$$

Notons, en opposition avec ce résultat, que l'énergie par électron dans un gaz parfait classique, $\frac{3}{2} k_B T$, s'annule à $T = 0$ et n'atteint une valeur aussi grande que (2.32) qu'à $T = \frac{2}{3} T_F \approx 10^4 \text{ K}$.

L'énergie E de l'état fondamental étant donnée, on peut calculer la pression exercée par le gaz d'électrons à partir de la relation $P = -(\partial E/\partial V)_N$. Puisque $E = \frac{3}{5} N \mathcal{E}_F$ et que \mathcal{E}_F est proportionnelle à k_F^2 , qui ne dépend que de V par un facteur $n^{2/3} = (N/V)^{2/3}$, il s'ensuit que¹⁶

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (2.34)$$

On peut également calculer la compressibilité, K , ou le module de compression, $B = 1/K$, défini par :

$$B = \frac{1}{K} = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (2.35)$$

Puisque E est proportionnel à $V^{-2/3}$, l'équation (2.34) montre que P varie comme $V^{-5/3}$, et donc

$$B = \frac{5}{3} P = \frac{10}{9} \frac{E}{V} = \frac{2}{3} n \mathcal{E}_F \quad (2.36)$$

ou

$$B = \left(\frac{6,13}{r_s/a_0} \right)^5 \times 10^9 \text{ Pa} \quad (2.37)$$

Dans la table 2.2, nous comparons les modules de compression dans l'approximation des électrons libres (2.37) calculés à partir de r_s/a_0 , avec ceux mesurés, pour plusieurs métaux. L'accord pour les métaux alcalins les

16. À température non nulle, la pression et la densité d'énergie continuent d'obéir à cette relation. Voir (2.101).

TAB. 2.2 – Modules de compression en unités de 10^9 Pa de quelques métaux représentatifs^a.

Métal	B (électrons libres)	B (mesuré)
Li	23,9	11,5
Na	9,23	6,42
K	3,19	2,81
Rb	2,28	1,92
Cs	1,54	1,43
Cu	63,8	134,3
Ag	34,5	99,9
Al	228	76,0

^a La valeur donnée dans l'approximation des électrons libres est celle d'un gaz d'électrons libres à la densité observée du métal, calculée à partir de l'équation (2.37).

plus lourds est fortuitement bon, mais, même quand le calcul s'écarte de la valeur expérimentale de manière appréciable, comme c'est le cas pour les métaux nobles, sa valeur reste encore dans le bon ordre de grandeur (bien qu'elle varie d'un facteur un tiers à un facteur trois dans la table). Il est absurde d'espérer que la pression du gaz d'électrons libres seule puisse complètement déterminer la résistance d'un métal à la compression, mais la table 2.2 démontre que cette pression est au moins aussi importante que n'importe quel autre effet.

2.2 Propriétés thermiques du gaz d'électrons libres : distribution de Fermi-Dirac

À température non nulle, il est nécessaire d'examiner les états excités du système à N électrons autant que son état fondamental, car, d'après les principes de base de la mécanique statistique, si un système à N particules est en équilibre thermique à température T , ses propriétés doivent être calculées en faisant la moyenne sur tous les états stationnaires à N particules, en assignant à chaque état d'énergie E un poids $P_N(E)$ proportionnel à $e^{-E/k_B T}$:

$$P_N(E) = \frac{e^{-E/k_B T}}{\sum e^{-E_\alpha^N/k_B T}} \quad (2.38)$$

(Ici, E_α^N est l'énergie du $\alpha^{\text{ième}}$ état stationnaire du système à N électrons, la somme portant sur tous ces états.)

Le dénominateur de (2.38) est appelé fonction de partition et est relié à l'énergie libre de Helmholtz, $F = U - TS$ (où U est l'énergie interne et S ,

l'entropie) par

$$\sum e^{-E_\alpha^N/k_B T} = e^{-F_N/k_B T} \quad (2.39)$$

Nous pouvons donc écrire (2.38) de manière plus compacte par :

$$P_N(E) = e^{-(E-F_N)/k_B T} \quad (2.40)$$

À cause du principe d'exclusion, pour construire un état à N électrons, il faut remplir N niveaux à un électron différents. Ainsi, chaque état stationnaire à N électrons peut être spécifié en donnant la liste des niveaux à un électron qui sont remplis. Une quantité très importante à connaître est f_i^N , la probabilité qu'il y ait un électron, dans le niveau à un électron particulier i , lorsque le système à N électrons est à l'équilibre¹⁷. Cette probabilité est simplement la somme des probabilités indépendantes de trouver le système à N électrons dans l'un quelconque de ces états à N électrons dans lesquels le i^e niveau est occupé :

$$f_i^N = \sum P_N(E_\alpha^N) \quad \begin{array}{l} \text{(somme sur tous les états à } N \text{ électrons } \alpha \\ \text{dans lesquels il y a un électron} \\ \text{dans le niveau à un électron } i) \end{array} \quad (2.41)$$

Nous pouvons évaluer f_i^N en faisant les trois observations suivantes.

1. Puisque la probabilité qu'un électron soit dans le niveau i est précisément égale à un moins la probabilité qu'il n'y ait aucun électron dans le niveau i (seules possibilités autorisées par le principe d'exclusion), nous pouvons écrire (2.41) de manière équivalente par

$$f_i^N = 1 - \sum P_N(E_\gamma^N) \quad \begin{array}{l} \text{(somme sur tous les états à } N \text{ électrons } \gamma \\ \text{dans lesquels il n'y a aucun électron} \\ \text{dans le niveau à un électron } i) \end{array} \quad (2.42)$$

2. En prenant n'importe lequel des états à $(N+1)$ électrons dans lequel il y a un électron dans le niveau à un électron i , nous pouvons construire un état à N électrons dans lequel il n'y a aucun électron dans le niveau i , en enlevant simplement l'électron du niveau i , laissant l'occupation des autres niveaux inchangée. De plus, n'importe quel état à N électrons sans électron dans le niveau à un électron i peut être ainsi construit à partir d'un seul état à $(N+1)$ électrons avec un électron dans le niveau i ¹⁸. Évidemment, les énergies d'un état à N électrons et de l'état à $(N+1)$ électrons correspondant diffèrent de \mathcal{E}_i , l'énergie du seul niveau à un électron dont l'occupation est différente dans les

17. Dans le cas qui nous intéresse, le niveau i est désigné par le vecteur d'onde \mathbf{k} et la projection s de son spin sur un axe.

18. C'est-à-dire celui obtenu en remplissant tous les niveaux occupés dans l'état à N électrons plus le i^e niveau.

deux états. Ainsi, l'ensemble des énergies de tous les états à N électrons avec le niveau i inoccupé est le même que l'ensemble des énergies de tous les états à $(N + 1)$ électrons avec le niveau i occupé, à condition que chaque énergie dans ce dernier ensemble soit réduite de \mathcal{E}_i . Nous pouvons donc réécrire (2.42) sous la forme particulière

$$f_i^N = 1 - \sum P_N(E_\alpha^{N+1} - \mathcal{E}_i) \begin{array}{l} \text{(somme sur tous les états à } (N + 1) \\ \text{électrons } \alpha \text{ dans lesquels il y a un électron} \\ \text{dans le niveau à un électron } i) \end{array} \quad (2.43)$$

Mais l'équation (2.40) nous permet d'écrire

$$P_N(E_\alpha^{N+1} - \mathcal{E}_i) = e^{(\mathcal{E}_i - \mu)/k_B T} P_{N+1}(E_\alpha^{N+1}) \quad (2.44)$$

où μ , appelé potentiel chimique, est donné à température T par

$$\mu = F_{N+1} - F_N \quad (2.45)$$

En substituant cette relation dans (2.43), on trouve :

$$f_i^N = 1 - e^{(\mathcal{E}_i - \mu)/k_B T} \sum P_{N+1}(E_\alpha^{N+1}) \begin{array}{l} \text{(somme sur tous les états à } (N + 1) \\ \text{électrons } \alpha \text{ dans lesquels il y a un} \\ \text{électron dans le niveau à un} \\ \text{électron } i) \end{array} \quad (2.46)$$

En comparant la somme dans (2.46) avec celle dans (2.41), on constate que (2.46) exprime simplement le fait que

$$f_i^N = 1 - e^{(\mathcal{E}_i - \mu)/k_B T} f_i^{N+1} \quad (2.47)$$

3. L'équation (2.47) donne une relation exacte entre la probabilité qu'un niveau à un électron i soit occupé à la température T dans un système à N électrons, et dans un système à $(N + 1)$ électrons. Quand N est très grand (et nous nous intéressons au cas où N est typiquement de l'ordre de 10^{22}), il est absurde d'imaginer que, par addition d'un seul électron supplémentaire, nous puissions altérer de manière appréciable cette probabilité¹⁹. Nous pouvons donc remplacer f_i^{N+1} par f_i^N dans (2.47), ce qui permet de trouver l'expression de f_i^N :

$$f_i^N = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}_i - \mu)/k_B T} + 1} \quad (2.48)$$

Dans les formules qui suivront, nous laisserons de côté toute référence à la dépendance en N de f_i , qui est, dans tous les cas, portée par le potentiel chimique μ (voir (2.45)). f_i étant donné, la valeur de N peut toujours être

¹⁹. Pour un niveau typique, changer N d'une unité change la probabilité d'occupation d'un facteur de l'ordre de $1/N$. Voir le problème 4.

calculée, en remarquant que f_i est le nombre moyen d'électrons dans le niveau à un électron²⁰ i . Puisque le nombre total d'électrons N est la somme sur tous les niveaux du nombre moyen dans chaque niveau, on a

$$N = \sum_i f_i = \sum_i \frac{1}{e^{(\mathcal{E}_i - \mu)/k_B T} + 1} \quad (2.49)$$

ce qui détermine N en fonction de la température et du potentiel chimique μ . Dans de nombreuses applications cependant, ce sont la température et N (ou plutôt la densité, $n = N/V$) qui sont donnés. Dans de tels cas, (2.49) est utilisé pour déterminer le potentiel chimique μ en fonction de n et de T , ce qui permet de l'éliminer des formules en faveur de la température et de la densité. Cependant, le potentiel chimique est en lui-même d'un intérêt thermodynamique considérable. Quelques-unes de ses propriétés les plus importantes sont résumées dans l'appendice B²¹.

2.3 Propriétés thermiques du gaz d'électrons libres : applications de la distribution de Fermi-Dirac

Dans un gaz d'électrons libres et indépendants, les niveaux à un électron sont spécifiés par le vecteur d'onde \mathbf{k} et le nombre quantique de spin s , avec des énergies indépendantes de s (en l'absence de champ magnétique) et sont donnés par l'équation (2.7), c'est-à-dire

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.50)$$

Vérifions tout d'abord que la fonction de distribution (2.49) est cohérente avec les propriétés de l'état fondamental ($T = 0$) obtenues plus haut. Dans l'état fondamental, seuls les niveaux tels que $\mathcal{E}(\mathbf{k}) \leq \mathcal{E}_F$ sont occupés, et ainsi la fonction de distribution de l'état fondamental doit être

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{k}s} &= 1, & \mathcal{E}(\mathbf{k}) < \mathcal{E}_F \\ &= 0, & \mathcal{E}(\mathbf{k}) > \mathcal{E}_F \end{aligned} \quad (2.51)$$

20. *Preuve* : Un niveau peut contenir soit 0 soit 1 électron (le principe d'exclusion interdit toute autre valeur). Le nombre moyen d'électrons est donc 1 fois la probabilité pour 1 électron plus 0 fois la probabilité pour 0 électron. Ainsi, le nombre moyen d'électrons dans le niveau est numériquement égal à la probabilité qu'il soit occupé. Noter que ce ne serait pas le cas si une occupation multiple des niveaux était permise.

21. Le potentiel chimique joue un rôle plus fondamental lorsque la distribution (2.48) est obtenue dans l'ensemble grand-canonique. Voir, par exemple, F. Reif, *Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, New York, 1965, p. 350. Notre démonstration, quelque peu non orthodoxe, qui peut être également trouvée chez Reif, utilise seulement l'ensemble canonique.

D'autre part, quand $T \rightarrow 0$, la forme limite de la distribution de Fermi-Dirac (2.48) est

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} f_{\mathbf{k}s} &= 1, & \mathcal{E}(\mathbf{k}) < \mu \\ &= 0, & \mathcal{E}(\mathbf{k}) > \mu \end{aligned} \quad (2.52)$$

Pour que ceci soit cohérent, il est nécessaire que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = \mathcal{E}_F \quad (2.53)$$

Nous verrons très bientôt que, pour les métaux, le potentiel chimique reste égal à l'énergie de Fermi à un très haut degré de précision, et ceci jusqu'à la température ambiante. La conséquence en est que nombreux sont ceux qui ne font fréquemment aucune distinction entre les deux lorsqu'ils étudient les métaux. Ceci, cependant, peut être dangereusement trompeur. Pour des calculs précis, il est essentiel de surveiller dans quelle mesure le potentiel chimique, μ , diffère de sa valeur à température nulle, \mathcal{E}_F .

L'une des applications les plus importantes de la statistique de Fermi-Dirac est le calcul de la contribution électronique à la chaleur spécifique à volume constant d'un métal,

$$c_v = \frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V, \quad u = \frac{U}{V} \quad (2.54)$$

Dans l'approximation des électrons indépendants, l'énergie interne U est seulement la somme des $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ sur les niveaux à un électron multipliée par le nombre moyen d'électrons dans le niveau²²:

$$U = 2 \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{E}(\mathbf{k}) f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \quad (2.55)$$

Nous avons introduit la *fonction de Fermi* $f(\mathcal{E})$ pour mettre en avant le fait que $f_{\mathbf{k}}$ dépend de \mathbf{k} uniquement par l'intermédiaire de l'énergie électronique $\mathcal{E}(\mathbf{k})$:

$$\boxed{f(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mu)/k_B T} + 1}} \quad (2.56)$$

Si nous divisons les deux membres de (2.55) par le volume V , alors (2.29) nous permet d'écrire la densité d'énergie $u = U/V$ sous la forme

$$u = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathcal{E}(\mathbf{k}) f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \quad (2.57)$$

²². Comme d'habitude, le facteur 2 reflète le fait que chaque niveau k peut contenir deux électrons de spin opposé.

Si nous divisons également les deux membres de (2.49) par V , on peut alors compléter (2.57) par une équation pour la densité électronique $n = N/V$, et l'utiliser pour éliminer le potentiel chimique :

$$n = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \quad (2.58)$$

Pour évaluer des intégrales telles que (2.57) et (2.58) de la forme

$$\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} F(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \quad (2.59)$$

on exploite souvent le fait que l'intégrande dépend de \mathbf{k} seulement par l'intermédiaire de la densité d'énergie $\mathcal{E} = \hbar^2 k^2 / 2m$, en calculant l'intégrale en coordonnées sphériques et en passant, par un changement de variable, de k à \mathcal{E} :

$$\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} F(\mathcal{E}(\mathbf{k})) = \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{\pi^2} F(\mathcal{E}(\mathbf{k})) = \int_{-\infty}^\infty d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) F(\mathcal{E}) \quad (2.60)$$

Ici

$$g(\mathcal{E}) = \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2}}, \quad \mathcal{E} > 0 \quad (2.61)$$

$$= 0, \quad \mathcal{E} < 0$$

Puisque l'intégrale (2.59) est une approximation de $(1/V) \sum_{\mathbf{k}_s} F(\mathcal{E}(\mathbf{k}))$, la forme (2.60) montre que

$$g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \left(\frac{1}{V} \right) \times [\text{le nombre de niveaux} \quad (2.62)$$

à un électron dont l'énergie
est comprise entre \mathcal{E} et $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$]

Pour cette raison, $g(\mathcal{E})$ est appelée densité de niveaux par unité de volume (ou souvent, plus simplement, densité de niveaux). On peut écrire g de manière plus transparente dimensionnellement par

$$g(\mathcal{E}) = \frac{3}{2} \frac{n}{\mathcal{E}_F} \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_F} \right)^{1/2}, \quad \mathcal{E} > 0 \quad (2.63)$$

$$= 0, \quad \mathcal{E} < 0$$

où \mathcal{E}_F et k_F sont définis par les équations à température nulle (2.21) et (2.25). Une quantité tout particulièrement importante est la densité de niveaux à l'énergie de Fermi, dont (2.61) et (2.63) donnent deux formes équivalentes :

$$\boxed{g(\mathcal{E}_F) = \frac{mk_F}{\hbar^2 \pi^2}} \quad (2.64)$$

ou

$$\boxed{g(\mathcal{E}_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{\mathcal{E}_F}} \quad (2.65)$$

En utilisant cette notation, nous pouvons réécrire (2.57) et (2.58) sous la forme :

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) \mathcal{E} f(\mathcal{E}) \quad (2.66)$$

et

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) \quad (2.67)$$

Nous avons fait ce remplacement à la fois pour simplifier les notations *et* parce que, sous cette forme, l'approximation des électrons libres n'apparaît que par l'intermédiaire de l'évaluation particulière (2.61) ou (2.63) de la densité de niveaux g . Nous pouvons définir une densité de niveaux, *via* (2.62), de telle sorte que (2.66) et (2.67) restent valables pour tout ensemble d'électrons sans interactions (c'est-à-dire indépendants)²³. Ainsi, nous serons capables d'appliquer les résultats déduits de (2.66) et de (2.67) à des modèles considérablement plus sophistiqués d'électrons indépendants dans des métaux.

En général, les intégrales (2.66) et (2.67) ont une structure assez complexe. Il existe, cependant, un développement simple et systématique qui exploite le fait qu'à presque toutes les températures qui nous intéressent pour les métaux, T est très petit devant la température de Fermi (2.33). Dans la figure 2.3, la fonction de Fermi a été tracée à $T = 0$ et à température ambiante pour des densités métalliques typiques ($k_B T / \mu \approx 0,01$). Évidemment, f diffère de sa forme à température nulle seulement dans une petite région autour de μ de largeur égale à quelques $k_B T$. Ainsi, la manière dont les intégrales de la forme $\int_{-\infty}^{\infty} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$ diffèrent de leurs valeurs à température nulle $\int_{-\infty}^{\mathcal{E}_F} H(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$, sera entièrement déterminée par la forme de $H(\mathcal{E})$ au voisinage de $\mathcal{E} = \mu$. Si $H(\mathcal{E})$ ne varie pas trop rapidement dans un domaine d'énergie de l'ordre de $k_B T$ autour de μ , la dépendance en température de l'intégrale devrait être donnée, avec une bonne précision, en remplaçant $H(\mathcal{E})$ par les quelques premiers termes de son développement de Taylor autour de $\mathcal{E} = \mu$:

$$H(\mathcal{E}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n}{d\mathcal{E}^n} H(\mathcal{E}) \Big|_{\mathcal{E}=\mu} \frac{(\mathcal{E} - \mu)^n}{n!} \quad (2.68)$$

23. Voir chapitre 8.

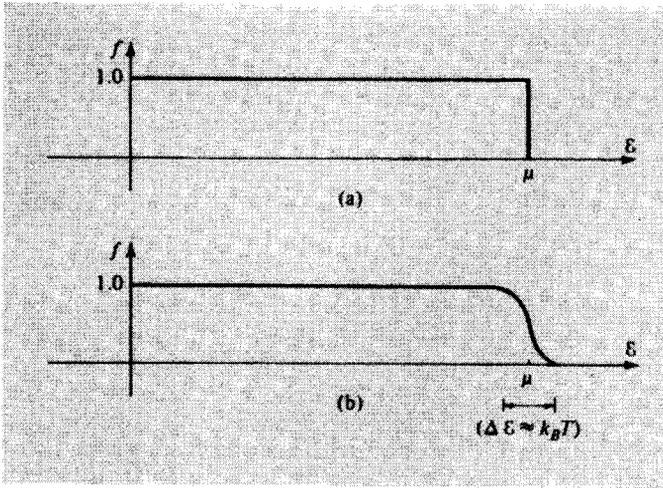


FIG. 2.3 – Fonctions de Fermi, $f(\mathcal{E}) = 1/[e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} + 1]$, à μ donné, et pour (a) $T = 0$ et (b) $T \approx 0,01 \mu$ (de l'ordre de la température ambiante, pour des densités métalliques typiques). Les deux courbes ne diffèrent que dans une région de largeur $k_B T$ autour de μ .

Cette procédure est développée dans l'appendice C. Le résultat est une série de la forme :

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\mathcal{E})f(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \int_{-\infty}^{\mu} H(\mathcal{E})d\mathcal{E} + \sum_{n=1}^{\infty} (k_B T)^{2n} a_n \left. \frac{d^{2n-1}}{d\mathcal{E}^{2n-1}} H(\mathcal{E}) \right|_{\mathcal{E}=\mu} \quad (2.69)$$

appelée développement de Sommerfeld.²⁴ Les a_n sont des constantes sans dimension de l'ordre de l'unité. Les fonctions H que l'on rencontre typiquement possèdent de grandes variations sur une échelle d'énergie de l'ordre de μ , et généralement $(d/d\mathcal{E})^n H(\mathcal{E})|_{\mathcal{E}=\mu}$ est de l'ordre de $H(\mu)/\mu^n$. Quand c'est le cas, les termes consécutifs dans le développement de Sommerfeld sont plus petits de $O(k_B T/\mu)^2$ qui vaut $O(10^{-4})$ à température ambiante. En conséquence, dans les calculs réels, seul le premier et (*très occasionnellement*) le second terme sont retenus dans la somme (2.69). La forme explicite de ceux-ci

24. Le développement n'est pas toujours exact, mais reste très sûr à moins que $H(\mathcal{E})$ n'ait une singularité très proche de $\mathcal{E} = \mu$. Si, par exemple, H présente une singularité en $\mathcal{E} = 0$ (ce qui est le cas de la densité d'électrons libres (2.63)), alors le développement néglige des termes de l'ordre de $\exp(-\mu/k_B T)$ qui sont typiquement de l'ordre de $e^{-100} \sim 10^{-43}$. Voir aussi le problème 1.

est (appendice C) :

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\mathcal{E})f(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \int_{-\infty}^{\mu} H(\mathcal{E})d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 H'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(k_B T)^4 H'''(\mu) + O\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^6 \quad (2.70)$$

Pour évaluer la chaleur spécifique d'un métal à des températures petites devant T_F , nous appliquons le développement de Sommerfeld (2.70) à l'énergie et à la densité électroniques (équations (2.66) et (2.67)) :

$$u = \int_0^{\mu} \mathcal{E}g(\mathcal{E})d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2[\mu g'(\mu) + g(\mu)] + O(T^4) \quad (2.71)$$

$$n = \int_0^{\mu} g(\mathcal{E})d\mathcal{E} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\mu) + O(T^4) \quad (2.72)$$

L'équation (2.72), comme nous allons le voir en détail, implique que μ diffère de sa limite à $T = 0$, \mathcal{E}_F , par des termes d'ordre T^2 . Ainsi, nous pouvons écrire correctement au deuxième ordre en T

$$\int_0^{\mu} H(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \int_0^{\mathcal{E}_F} H(\mathcal{E})d\mathcal{E} + (\mu - \mathcal{E}_F)H(\mathcal{E}_F) \quad (2.73)$$

Si nous appliquons ce développement aux intégrales dans (2.71) et (2.72), et remplaçons μ par \mathcal{E}_F dans les termes qui sont déjà d'ordre T^2 dans ces équations, nous trouvons

$$u = \int_0^{\mathcal{E}_F} \mathcal{E}g(\mathcal{E})d\mathcal{E} + \mathcal{E}_F \left\{ (\mu - \mathcal{E}_F)g(\mathcal{E}_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\mathcal{E}_F) \right\} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g(\mathcal{E}_F) + O(T^4) \quad (2.74)$$

$$n = \int_0^{\mathcal{E}_F} g(\mathcal{E})d\mathcal{E} + \left\{ (\mu - \mathcal{E}_F)g(\mathcal{E}_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\mathcal{E}_F) \right\} \quad (2.75)$$

Les premiers termes indépendants de la température des membres de droite de (2.74) et (2.75) représentent simplement les valeurs de u et de n dans l'état fondamental. Puisque nous calculons la chaleur spécifique à densité constante, n est indépendant de la température, et (2.75) se réduit à

$$0 = (\mu - \mathcal{E}_F)g(\mathcal{E}_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\mathcal{E}_F) \quad (2.76)$$

ce qui détermine l'écart entre le potentiel chimique et \mathcal{E}_F :

$$\mu = \mathcal{E}_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{g'(\mathcal{E}_F)}{g(\mathcal{E}_F)} \quad (2.77)$$

Puisque, pour des électrons libres, $g(\mathcal{E})$ varie comme $\mathcal{E}^{1/2}$ (voir équation (2.63)), ceci donne

$$\mu = \mathcal{E}_F \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2\mathcal{E}_F} \right)^2 \right] \quad (2.78)$$

ce qui représente, comme nous l'avons affirmé plus haut, un décalage de l'ordre de T^2 et ne vaut typiquement qu'environ 0,01 %, même à température ambiante.

L'équation (2.76) rend le terme entre accolades dans (2.74) égal à zéro, simplifiant, par là même, la forme de la densité d'énergie thermique à densité électronique constante :

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\mathcal{E}_F) \quad (2.79)$$

où u_0 est la densité d'énergie dans l'état fondamental. La chaleur spécifique du gaz d'électrons est donc

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\mathcal{E}_F) \quad (2.80)$$

ou, pour des électrons libres (voir équation (2.65)),

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right) n k_B \quad (2.81)$$

En comparant ceci avec le résultat classique pour un gaz parfait, $c_v = 3nk_B/2$, nous voyons que l'effet de la statistique de Fermi-Dirac est de diminuer la chaleur spécifique d'un facteur $(\pi^2/3)(k_B T/\mathcal{E}_F)$ qui est proportionnel à la température et, même à température ambiante, est de l'ordre de 10^{-2} . Ceci explique l'absence de toute contribution observable des degrés de liberté électroniques à la chaleur spécifique d'un métal à température ambiante.

Si l'on veut se passer du coefficient numérique précis, il est possible de comprendre ce comportement de la chaleur spécifique simplement à partir de la dépendance en température de la fonction de Fermi elle-même. L'augmentation de l'énergie des électrons quand la température croît à partir de $T = 0$ se produit intégralement parce que quelques électrons ayant une énergie dans un intervalle $O(k_B T)$ au-dessous de \mathcal{E}_F (la région grisée sombre de la figure 2.4) ont été excités vers un intervalle d'énergie $O(k_B T)$ au-dessus de \mathcal{E}_F (la région grisée claire de la figure 2.4). Le nombre d'électrons par unité de volume qui ont été ainsi excités est égal à la largeur, $k_B T$, de l'intervalle d'énergie multiplié par la densité de niveaux par unité de volume $g(\mathcal{E}_F)$. De plus, l'énergie d'excitation est de l'ordre de $k_B T$, et ainsi la densité d'énergie thermique totale est de l'ordre de $g(\mathcal{E}_F)(k_B T)^2$ au-dessus de l'énergie de l'état fondamental.

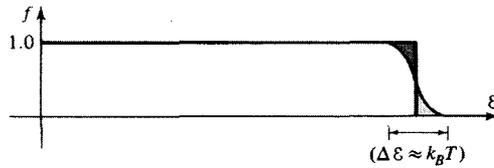


FIG. 2.4 – Fonction de Fermi à T non nulle. La distribution diffère de sa forme à $T = 0$ parce que quelques électrons juste au-dessous de \mathcal{E}_F (région sombre) ont été excités à des niveaux situés juste au-dessus de \mathcal{E}_F (région claire).

Ceci s'écarte du résultat précis (2.79) par un facteur $\pi^2/6$, mais donne une image physique simple, et est utile pour des estimations rapides.

La prédiction d'une chaleur spécifique linéaire est l'une des conséquences les plus importantes de la statistique de Fermi-Dirac. Elle fournit un test supplémentaire simple de la théorie du gaz d'électrons libres dans un métal, à condition d'être sûr que des degrés de liberté autres que ceux des électrons ne contribuent pas de manière significative. Précisément, les degrés de libertés ioniques dominent complètement la chaleur spécifique à haute température. Cependant, bien au-dessous de la température ambiante, leur contribution s'effondre comme le cube de la température (chapitre 23), et, à très basse température, elle passe au-dessous de la contribution électronique, qui ne décroît que linéairement avec T . Pour séparer ces deux contributions, la pratique veut que l'on trace c_v/T en fonction de T^2 car, si les contributions électroniques et ioniques possèdent les formes suivantes à basse température,

$$c_v = \gamma T + AT^3 \quad (2.82)$$

alors

$$\frac{c_v}{T} = \gamma + AT^2 \quad (2.83)$$

On peut ainsi trouver γ en extrapolant linéairement la courbe c_v/T en $T^2 = 0$, et en notant l'endroit où elle coupe l'axe c_v/T . Les chaleurs spécifiques métalliques mesurées contiennent typiquement un terme linéaire qui devient comparable au terme cubique pour quelques degrés Kelvin²⁵.

Les données de chaleurs spécifiques sont en général indiquées en joules (ou en calories) par mole et par degré Kelvin. Puisqu'une mole d'un métal dans l'approximation des électrons libres contient ZN_A électrons de conduction (où Z est la valence et N_A le nombre d'Avogadro) et occupe un volume ZN_A/n ,

25. Puisqu'une densité constante est difficile à réaliser expérimentalement, on mesure en général la chaleur spécifique à pression constante, c_p . Cependant, on peut montrer (voir le problème 2) que, pour un gaz d'électrons libres métalliques à température ambiante et au-dessous, $c_p/c_v = 1 + O(k_B T/\mathcal{E}_F)^2$. Ainsi, pour des températures où la contribution électronique à la chaleur spécifique devient observable (quelques degrés Kelvin), les deux chaleurs spécifiques diffèrent d'une quantité négligeable.

nous devons multiplier la capacité calorifique par unité de volume, c_v par ZN_A/n , afin d'obtenir la capacité calorifique par mole, C :

$$C = \frac{\pi^2}{3} ZR \frac{k_B T g(\mathcal{E}_F)}{n} \quad (2.84)$$

où $R = k_B N_A = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} = 1,99 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. En utilisant la densité des niveaux dans l'approximation des électrons libres (2.65) et l'évaluation (2.33) de \mathcal{E}_F/k_B , on trouve une contribution à la capacité calorifique par mole : $C = \gamma T$, où

$$\gamma = \frac{1}{2} \pi^2 R \frac{Z}{T_F} = 0,169 Z \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^2 \times 10^{-4} \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-2} \quad (2.85)$$

Quelques mesures approximatives de γ sont présentées dans la table 2.3, accompagnées des valeurs qu'implique (2.85) au vu des valeurs de r_s/a_0 de la table 1.1. Noter que les métaux alcalins continuent d'être raisonnablement bien décrits par la théorie des électrons libres, comme les métaux nobles (Cu, Ag, Au). Cependant, il faut noter également les disparités frappantes du Fe et du Mn (l'expérience donnant une valeur de l'ordre de 10 fois celle de la théorie) ainsi que celles du Bi et du Sb (l'expérience donnant 0,1 fois la valeur théorique). Ces grandes déviations sont maintenant qualitativement comprises sur des bases assez générales, et nous y reviendrons au chapitre 15.

2.4 Théorie de Sommerfeld de la conduction dans les métaux

Pour trouver la distribution des vitesses des électrons dans les métaux, considérons un petit²⁶ élément de volume de l'espace des k autour du point \mathbf{k} , de volume $d\mathbf{k}$. En autorisant la double dégénérescence du spin, le nombre de niveaux à un électron dans cet élément de volume est (voir (2.18))

$$\left(\frac{V}{4\pi^3} \right) d\mathbf{k} \quad (2.86)$$

La probabilité que chaque niveau soit occupé est $f(\mathcal{E}(\mathbf{k}))$, et donc le nombre total d'électrons dans l'élément de volume de l'espace des k est

$$\frac{V}{4\pi^3} f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) d\mathbf{k}, \quad \mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (2.87)$$

Puisque la vitesse d'un électron libre de vecteur d'onde \mathbf{k} est $\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k}/m$ (équation (2.12)), le nombre d'électrons dans un élément de volume $d\mathbf{v}$ autour

26. Assez petit pour que la fonction de Fermi et d'autres fonctions d'intérêt physique varient de façon négligeable dans l'élément de volume, mais assez grand pour qu'il contienne un grand nombre de niveaux à un électron.

TAB. 2.3 – Quelques valeurs expérimentales approximatives du coefficient δ de la chaleur spécifique molaire des métaux, et les valeurs données par la simple théorie des électrons libres.

Élément	γ (Électrons libres) (en 10^{-4} cal.mol $^{-1}$.K $^{-2}$)	γ Mesure	Rapport ^a (m^*/m)
Li	1,8	4,2	2,3
Na	2,6	3,5	1,3
K	4,0	4,7	1,2
Rb	4,6	5,8	1,3
Cs	5,3	7,7	1,5
Cu	1,2	1,6	1,3
Ag	1,5	1,6	1,1
Au	1,5	1,6	1,1
Be	1,2	0,5	0,42
Mg	2,4	3,2	1,3
Ca	3,6	6,5	1,8
Sr	4,3	8,7	2,0
Ba	4,7	6,5	1,4
Nb	1,6	20	12
Fe	1,5	12	8,0
Mn	1,5	40	27
Zn	1,8	1,4	0,78
Cd	2,3	1,7	0,74
Hg	2,4	5,0	2,1
Al	2,2	3,0	1,4
Ga	2,4	1,5	0,62
In	2,9	4,3	1,5
Tl	3,1	3,5	1,1
Sn	3,3	4,4	1,3
Pb	3,6	7,0	1,9
Bi	4,3	0,2	0,047
Sb	3,9	1,5	0,38

^a Puisque la valeur théorique de γ est proportionnelle à la densité des niveaux à l'énergie de Fermi, qui est à son tour proportionnelle à la masse m de l'électron, on définit parfois une masse effective de chaleur spécifique m^* de telle sorte que le rapport m^*/m soit le rapport de la valeur mesurée de γ à celle donnée par la théorie. Il faut prendre garde à ne pas identifier cette masse de chaleur spécifique avec tout autre masse effective utilisée en physique des solides. (Voir, par exemple, dans l'index, les entrées pour « masse effective ».)

de \mathbf{v} est le même que le nombre dans un élément de volume $d\mathbf{k} = (m/\hbar)^3 d\mathbf{v}$ autour de $\mathbf{k} = m\mathbf{v}/\hbar$. En conséquence, le nombre total d'électrons par unité de volume de l'espace réel dans un élément de volume de l'espace des vitesses $d\mathbf{v}$ autour de \mathbf{v} est

$$f(\mathbf{v})d\mathbf{v} \quad (2.88)$$

où

$$f(\mathbf{v}) = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[(\frac{1}{2}mv^2 - \mu)/k_B T] + 1} \quad (2.89)$$

Sommerfeld réexamina le modèle de Drude et remplaça la distribution classique des vitesses de Maxwell-Boltzmann (2.1) par la distribution de Fermi-Dirac (2.89). Utiliser une distribution des vitesses construite à partir d'arguments quantiques dans une théorie classique exige quelques justifications²⁷. On peut décrire le mouvement d'un électron classique si l'on peut spécifier sa position et sa quantité de mouvement aussi précisément que nécessaire, sans violer le principe d'incertitude²⁸.

Un électron dans un métal possède typiquement une quantité de mouvement de l'ordre de $\hbar k_F$, et donc l'incertitude sur sa quantité de mouvement, Δp , doit être petite comparée à $\hbar k_F$ pour une bonne description classique. Puisque, d'après (2.22), $k_F \sim 1/r_s$, l'incertitude sur la position doit satisfaire

$$\Delta x \sim \frac{\hbar}{\Delta p} \gg \frac{1}{k_F} \sim r_s \quad (2.90)$$

où r_s est de l'ordre de la distance interélectronique moyenne — c'est-à-dire de l'ordre de quelques angströms (voir (1.2)). Ainsi, une description classique est impossible si l'on doit considérer des électrons localisés sur des distances atomiques (aussi de l'ordre de l'angström). Cependant, les électrons de conduction dans un métal ne sont pas liés à des ions particuliers, mais peuvent se déplacer librement à travers le volume du métal. Dans un spécimen macroscopique, pour la plupart des situations, il est inutile de spécifier la position avec une précision de 10^{-8} cm. Le modèle de Drude suppose une connaissance de la position d'un électron essentiellement dans les deux contextes suivants.

27. Une justification analytique détaillée est assez compliquée à construire, de même que savoir, de façon générale et précise, à quel moment la théorie quantique peut être remplacée par sa limite classique est une question subtile. La physique derrière tout ceci est, cependant, incontournable.

28. Il existe également une limitation quelque peu plus subtile à l'utilisation de la mécanique classique dans la description des électrons de conduction. L'énergie de mouvement d'un électron dans le plan perpendiculaire à un champ magnétique uniforme est quantifié en multiples de $\hbar\omega_c$ (chapitre 14). Même pour des champs de l'ordre de 10^4 gauss, c'est une très petite énergie, mais pour des échantillons convenablement préparés à des températures de quelques degrés Kelvin, ces effets quantiques deviennent observables et sont, en fait, d'une grande importance pratique.

1. Lorsque des champs magnétiques variables ou des gradients de température sont appliqués, on doit être capable de spécifier la position d'un électron sur une petite échelle comparée à la distance λ sur laquelle les champs appliqués ou les gradients de température varient. Pour la plupart des applications, les champs appliqués ou les gradients de température ne varient pas de manière appréciable sur une échelle de quelques angströms, et la précision nécessaire sur la position de l'électron peut ne pas conduire à une incertitude trop grande sur sa quantité de mouvement. Par exemple, le champ électrique associé à la lumière visible varie de manière appréciable sur une distance de l'ordre de 10^3 Å. Si, cependant, la longueur d'onde est beaucoup plus courte (des rayons X, par exemple), il faut utiliser la mécanique quantique pour décrire le mouvement des électrons induit par le champ.

2. Il y a également une supposition implicite dans le modèle de Drude, en ce que l'on peut localiser un électron à l'intérieur d'une zone sensiblement plus petite que le libre parcours moyen ℓ , et l'on devrait être méfiant vis-à-vis des arguments classiques lorsque surviennent des libres parcours moyens beaucoup plus petits que quelques dizaines d'angströms. Heureusement, comme nous allons le voir plus bas, les libres parcours moyens dans les métaux sont de l'ordre de 100 Å à température ambiante, et deviennent plus grands à mesure que la température diminue.

Il y a ainsi un vaste ensemble de phénomènes dans lesquels le comportement d'un électron métallique est bien décrit par la mécanique classique. Cependant, il n'est pas évident, partant de cette constatation, que le comportement de N électrons puisse être décrit par la mécanique classique. Puisque le principe de Pauli affecte si profondément la statistique de N électrons, pourquoi n'aurait-il pas d'effets aussi drastiques sur leur dynamique ? Le fait qu'il n'en ait pas découle d'un théorème élémentaire que nous énonçons sans preuve, car celle-ci, bien que simple, requiert des notations relativement lourdes.

Considérons un système de N électrons dont les interactions mutuelles sont négligées et qui sont soumis à un champ électromagnétique variant dans le temps et dans l'espace. Formons l'état à N électrons à l'instant 0 en remplissant un groupe particulier de N niveaux à un électron, $\psi_1(0), \dots, \psi_N(0)$. Soit $\psi_j(t)$ le niveau vers lequel $\psi_j(0)$ évoluerait à l'instant t sous l'influence du champ électromagnétique s'il n'y avait qu'un seul électron présent, ayant été dans le niveau $\psi_j(0)$ à l'instant zéro. Alors l'état à N électrons correct à l'instant t sera celui formé par le remplissage de l'ensemble des N niveaux à un électron $\psi_1(t), \dots, \psi_N(t)$.

Ainsi, le comportement dynamique de N électrons qui n'interagissent pas entre eux est complètement déterminé si l'on considère N problèmes indépendants à un électron. En particulier, si l'approximation classique est licite pour

chacun de ces problèmes à un électron, elle le sera également pour le système de N électrons dans son ensemble²⁹.

L'utilisation de la statistique de Fermi-Dirac affecte seulement les prédictions du modèle de Drude qui requièrent une certaine connaissance de la distribution des vitesses électroniques pour leur évaluation. Si le taux $1/\tau$ de collisions subies par un électron ne dépend pas de son énergie, alors seuls notre estimation du libre parcours moyen des électrons et notre calcul de la conductivité thermique et du pouvoir thermoélectrique seront affectés par un changement dans la fonction de distribution à l'équilibre.

Libre parcours moyen En utilisant v_F (équation (2.24)) comme une mesure typique de la vitesse électronique, nous pouvons évaluer le libre parcours moyen $\ell = v_F \tau$ à partir de l'équation (1.8) comme suit :

$$\ell = \frac{(r_s/a_0)^2}{\rho_\mu} \times 92 \text{ \AA} \quad (2.91)$$

Puisque la résistivité en $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, ρ_μ , vaut typiquement entre 1 et 100 à température ambiante, et puisque r_s/a_0 vaut typiquement entre 2 et 6, des libres parcours moyens de l'ordre d'une centaine d'angströms sont possibles à température ambiante³⁰.

Conductivité thermique Nous continuons à estimer la conductivité thermique par l'équation (1.51) :

$$\kappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v \quad (2.92)$$

La chaleur spécifique correcte (2.81) est plus petite que celle qu'avait devinée Drude d'un facteur de l'ordre de $k_B T/\mathcal{E}_F$; l'estimation correcte de v^2 n'est pas la vitesse quadratique moyenne classique de l'ordre de $k_B T/m$, mais $v_F^2 = 2\mathcal{E}_F/m$, qui est plus grande que la valeur classique d'un facteur de l'ordre de $\mathcal{E}_F/k_B T$. En insérant ces valeurs dans (2.92) et en éliminant le temps de relaxation en faveur de la conductivité grâce à (1.6), on trouve

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2} \quad (2.93)$$

C'est remarquablement proche de la valeur que Drude avait trouvé par hasard, grâce aux deux corrections de l'ordre de $k_B T/\mathcal{E}_F$ qui se compensent, et

29. Noter que ceci implique que toute configuration classique cohérente avec le principe d'exclusion au temps $t = 0$ (c'est-à-dire ayant moins d'un électron de chaque spin par unité de volume, dans toute région de l'espace des quantités de mouvement de volume $d\mathbf{p} = (2\pi\hbar)^3/V$) restera cohérente avec ce principe pour les temps futurs. Ce résultat peut aussi être prouvé par un raisonnement purement classique et être vu comme un corollaire direct du théorème de Liouville. Voir chapitre 12.

30. C'est peut-être ainsi que Drude estima ℓ en utilisant la vitesse thermique classique qui est beaucoup plus basse, ou bien a-t-il été dérouté par de si grands libres parcours moyens au point d'abandonner toute recherche supplémentaire.

c'est en excellent accord avec les données de la table 1.6. Nous verrons (au chapitre 13) que cette valeur du nombre de Lorenz est bien meilleure que ce que la démonstration de (2.93) pourrait laisser supposer.

Pouvoir thermoélectrique La surestimation de Drude du pouvoir thermoélectrique est également résolue par l'utilisation de la statistique de Fermi-Dirac. En substituant la chaleur spécifique, de (2.81) dans (1.59), on trouve

$$Q = -\frac{\pi^2 k_B}{6 e} \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right) = -1,42 \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right) \times 10^{-4} \text{ V.K}^{-1} \quad (2.94)$$

ce qui est plus petit que l'estimation de Drude (équation (1.60)) d'un facteur $O(k_B T/\mathcal{E}_F) \sim 0,01$ à température ambiante.

Autres propriétés Puisque la forme de la distribution des vitesses électroniques ne jouait pas de rôle dans le calcul des conductivités en courant continu ou alternatif, du coefficient de Hall, ou de la magnétorésistance, les estimations données dans le chapitre 1 restent les mêmes si l'on utilise les statistiques de Maxwell-Boltzmann ou de Fermi-Dirac.

Ce n'est pas le cas, cependant, si l'on utilise un temps de relaxation dépendant de l'énergie. Si, par exemple, on imagine que les électrons entrent en collision avec des centres de diffusion fixes, alors il serait naturel de prendre un libre parcours moyen indépendant de l'énergie, et ainsi un temps de relaxation $\tau = \ell/v \sim \ell/\mathcal{E}_F^{1/2}$. Peu de temps après que Drude lança le modèle du gaz d'électrons dans un métal, H. A. Lorentz montra, en utilisant la distribution classique des vitesses de Maxwell-Boltzmann, qu'un temps de relaxation dépendant de l'énergie conduirait à une dépendance en température des conductivités en courant continu et alternatif, ainsi qu'à une magnétorésistance non nulle et à un coefficient de Hall dépendant de la température et du champ. Comme on peut maintenant s'y attendre compte tenu du fait que la distribution classique des vitesses est inappropriée, aucune de ces corrections ne furent capables d'apporter d'explication aux écarts entre le modèle de Drude et les faits observés pour les métaux³¹. De plus, nous verrons (au chapitre 13) que, lorsque la distribution des vitesses de Fermi-Dirac est utilisée, ajouter une dépendance en énergie au temps de relaxation n'a que peu d'effet sur la plupart des quantités d'intérêt dans les métaux³². Si l'on calcule les conductivités en courant continu et alternatif, la magnétorésistance ou le coefficient de Hall en supposant un $\tau(\mathcal{E})$ dépendant de l'énergie, les résultats que l'on trouve sont les mêmes que ceux que l'on aurait obtenus en supposant τ indépendant de l'énergie, et égal à $\tau(\mathcal{E}_F)$. Dans les métaux, ces quantités sont déterminées presque complètement par la manière dont les électrons sont diffusés près

31. Le modèle de Lorentz est cependant d'une importance considérable dans la description des semi-conducteurs (chapitre 29).

32. Le pouvoir thermoélectrique en est une exception notable.

du niveau de Fermi³³. C'est une autre conséquence importante du principe d'exclusion de Pauli, dont la justification sera donnée au chapitre 13.

2.5 Problèmes

1. Gaz d'électrons libres et indépendants à deux dimensions

- (a) Quelle est la relation entre n et k_F à deux dimensions ?
 (b) Quelle est la relation entre k_F et r_s à deux dimensions ?
 (c) Prouver qu'à deux dimensions, la densité de niveaux d'électrons libres $g(\mathcal{E})$ est une constante indépendante de \mathcal{E} pour $\mathcal{E} > 0$, et 0 pour $\mathcal{E} < 0$. Quelle est cette constante ?

(d) Montrer que, parce que $g(\mathcal{E})$ est constante, chaque terme dans le développement de Sommerfeld de n s'annule, excepté le terme $T = 0$. En déduire que $\mu = \mathcal{E}_F$ à toute température.

(e) Déduire de (2.67) que, lorsque $g(\mathcal{E})$ est comme en (c), alors

$$\mu + k_B T \ln(1 + e^{-\mu/k_B T}) = \mathcal{E}_F \quad (2.95)$$

(f) Estimer à partir de (2.95) la quantité dont μ diffère de \mathcal{E}_F . Commenter la signification numérique de cet « échec » du développement de Sommerfeld, et la raison mathématique de cet « échec ».

2. Thermodynamique du gaz d'électrons libres et indépendants

(a) Déduire, en partant des identités thermodynamiques

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_n \quad (2.96)$$

à partir des équations (2.56) et (2.57), et à partir de la troisième loi de la thermodynamique ($s \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0$) que la densité d'entropie, $s = S/V$, est donnée par :

$$s = -k_B \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} [f \ln f + (1-f) \ln(1-f)] \quad (2.97)$$

où $f(\mathcal{E}(\mathbf{k}))$ est la fonction de Fermi (équation (2.56)).

(b) Puisque la pression P satisfait l'équation (B.5) de l'appendice B, $P = -(u - Ts - \mu n)$, déduire de (2.97) que

$$P = k_B T \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \ln \left(1 + \exp \left[-\frac{(\hbar^2 k^2 / 2m) - \mu}{k_B T} \right] \right) \quad (2.98)$$

33. Ces affirmations sont correctes au premier ordre en $k_B T / \mathcal{E}_F$, mais dans les métaux c'est toujours un bon paramètre de développement.

Montrer que (2.98) implique que P est une fonction homogène de μ et T de degré $5/2$, c'est-à-dire

$$P(\lambda\mu, \lambda T) = \lambda^{5/2} P(\mu, T) \quad (2.99)$$

pour toute constante λ .

(c) Dédurre des relations thermodynamiques de l'appendice B que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T = n, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\mu = s \quad (2.100)$$

(d) Dérivée (2.99) par rapport à λ , montrer que la relation à l'état fondamental (2.34) est valable quelle que soit la température, sous la forme

$$P = \frac{2}{3}u \quad (2.101)$$

(e) Montrer que, quand $k_B T \ll \mathcal{E}_F$, le rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant satisfait à

$$\left(\frac{c_p}{c_v}\right) - 1 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F}\right)^2 + O\left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F}\right)^4$$

(f) Montrer, en retenant des termes supplémentaires dans les développements de Sommerfeld de u et n , que la capacité calorifique électronique est donnée de façon correcte jusqu'au troisième ordre en T par

$$c_v = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\mathcal{E}_F) - \frac{\pi^4}{90} k_B^4 T^3 g(\mathcal{E}_F) \left[15 \left(\frac{g'(\mathcal{E}_F)}{g(\mathcal{E}_F)}\right)^2 - 21 \frac{g''(\mathcal{E}_F)}{g(\mathcal{E}_F)} \right] \quad (2.102)$$

3. Limite classique de la statistique de Fermi-Dirac

La distribution de Fermi-Dirac se réduit à celle de Maxwell-Boltzmann, à condition que la fonction de Fermi (2.56) soit beaucoup plus petite que l'unité pour toute valeur positive de \mathcal{E} , car, dans ce cas, on doit avoir

$$f(\mathcal{E}) \approx e^{-(\mathcal{E}-\mu)/k_B T} \quad (2.103)$$

La condition nécessaire et suffisante pour que (2.103) soit valable pour toute valeur positive de \mathcal{E} est

$$e^{-\mu/k_B T} \gg 1 \quad (2.104)$$

(a) Supposer que (2.104) est valable, montrer que

$$r_s = e^{-\mu/3k_B T} 3^{1/3} \pi^{1/6} \hbar (2mk_B T)^{-1/2} \quad (2.105)$$

Conjointement avec (2.104), ceci requiert que

$$r_s \gg \left(\frac{\hbar^2}{2mk_B T} \right)^{1/2} \quad (2.106)$$

qui peut être envisagé comme une condition de validité de la statistique classique.

(b) Quelle est la signification de la longueur que r_s doit dépasser ?

(c) Montrer que (2.106) conduit à la condition numérique

$$\frac{r_s}{a_0} \gg \left(\frac{10^5 \text{ K}}{T} \right)^{1/2} \quad (2.107)$$

(d) Montrer que la constante de normalisation $m^3/4\pi^3\hbar^3$ qui apparaît dans la distribution des vitesses de Fermi-Dirac (2.2) peut être également écrite comme $(3\sqrt{\pi}/4)n(m/2\pi k_B T_F)^{3/2}$ de telle sorte que $f_B(0)/f(0) = (4/3\sqrt{\pi})(T_F/T)^{3/2}$.

4. Insensibilité de la distribution vis-à-vis de petites variations du nombre total d'électrons

En démontrant la distribution de Fermi (page 47), nous avons affirmé que la probabilité pour qu'un niveau donné soit occupé ne devait pas changer de manière appréciable quand le nombre total d'électrons changeait de un. Vérifier que la fonction de Fermi (2.56) est compatible avec cette supposition :

(a) Montrer, lorsque $k_B T \ll \mathcal{E}_F$, que quand le nombre d'électrons change d'une unité à température fixée, le potentiel chimique change de

$$\Delta\mu = \frac{1}{Vg(\mathcal{E}_F)} \quad (2.108)$$

où $g(\mathcal{E})$ est la densité des niveaux.

(b) Montrer, comme conséquence de ce qui précède, que la probabilité pour qu'un niveau quelconque soit occupé ne peut changer au plus que de

$$\Delta f = \frac{1}{6} \frac{\mathcal{E}_F}{k_B T} \frac{1}{N} \quad (2.109)$$

Utiliser l'évaluation (2.65) de $g(\mathcal{E}_F)$ pour des électrons libres. Bien que des températures de quelques millidegrés Kelvin puissent être atteintes, pour lesquelles $\mathcal{E}_F/k_B T \approx 10^8$, quand N est de l'ordre de 10^{22} , Δf est toujours négligeable.

Chapitre 3

Défauts du modèle des électrons libres

LA THÉORIE DES ÉLECTRONS libres rend compte avec succès de nombreuses propriétés métalliques. Dans la forme avancée à l'origine par Drude, les déficiences les plus frappantes du modèle étaient dues à l'utilisation de la mécanique statistique classique pour décrire les électrons de conduction. En conséquence, les champs thermoélectriques et les capacités calorifiques prédites étaient cent fois trop grandes, même à température ambiante. La difficulté était masquée par le fait que la statistique classique donnait, de manière fortuite, une forme de la loi de Wiedemann-Franz qui n'était pas si erronée. L'application de la statistique de Fermi-Dirac par Sommerfeld aux électrons de conduction élimina cette classe de difficultés, tout en retenant toutes les autres hypothèses de base du modèle des électrons libres.

Cependant, le modèle de Sommerfeld des électrons libres fait toujours de nombreuses prédictions quantitatives contredites de manière tout à fait indiscutable par l'expérience et laisse beaucoup de questions de principe fondamentales sans réponse. Plus bas, nous dressons la liste des imperfections du modèle des électrons libres qui ont surgi à la suite des applications faites dans les deux chapitres précédents¹.

3.1 Difficultés du modèle des électrons libres

Imperfections dans les coefficients de transport

- (a) **Constante de Hall** La théorie des électrons libres prédit une constante de Hall qui, pour des densités d'électrons métalliques, possède

1. Ces exemples et les remarques qui composent le reste de ce bref chapitre n'ont pas pour intention de donner une image détaillée des limitations du modèle des électrons libres. Elles surgiront dans les chapitres suivants, avec les solutions aux difficultés posées par le modèle. Notre but, dans ce chapitre, est seulement d'attirer l'attention sur la variété et le nombre de points faibles, indiquant, par là même, la raison pour laquelle il faut recourir à une analyse considérablement plus élaborée.

une valeur constante $R_H = -1/nec$, indépendante de la température, du temps de relaxation, ou de l'intensité du champ magnétique. Bien que les constantes de Hall observées soient de cet ordre de grandeur, elles dépendent en général à la fois de l'intensité du champ magnétique et de la température (et vraisemblablement du temps de relaxation, qu'il est plutôt difficile de maîtriser expérimentalement). Souvent cette dépendance est tout à fait spectaculaire. Pour l'aluminium, par exemple (voir figure 1.4), R_H n'est jamais inférieur à trois fois la valeur donnée par le modèle des électrons libres, il dépend fortement de l'intensité du champ magnétique, et pour des champs forts, n'a même pas le signe prédit par la théorie des électrons libres. De tels cas ne sont pas atypiques. Seules les constantes de Hall des métaux alcalins s'accordent assez bien avec les prédictions de la théorie des électrons libres.

- (b) **Magnétorésistance** La théorie des électrons libres prédit que la résistance d'un fil perpendiculaire à un champ magnétique uniforme ne devrait pas dépendre de l'intensité du champ. Or presque toujours, elle en dépend. Dans quelques cas (notamment les métaux nobles, le cuivre, l'argent et l'or) on peut la faire croître, apparemment sans limite, au fur et à mesure que le champ augmente. Dans la plupart des métaux, le comportement de la résistance dans un champ dépend fortement de la manière avec laquelle l'échantillon est préparé et, pour certains échantillons, de l'orientation de l'échantillon vis-à-vis du champ.
- (c) **Champ thermoélectrique** Le signe du champ thermoélectrique, comme le signe de la constante de Hall, n'est pas toujours celui prédit par la théorie des électrons libres. Seul l'ordre de grandeur est correct.
- (d) **Loi de Wiedemann-Franz** Ce grand triomphe de la théorie des électrons libres, la loi de Wiedemann-Franz, est magnifiquement vérifiée à haute température (température ambiante) et aussi probablement à très basse température (quelques degrés K). Pour des températures intermédiaires, il n'y a plus accord, et $\kappa/\sigma T$ dépend de la température.
- (e) **Dépendance en température de la conductivité électrique en courant continu** Rien dans la théorie des électrons libres ne peut rendre compte de la dépendance en température de la conductivité en courant continu (révélée, par exemple, dans la table 1.2). Elle doit être insérée artificiellement dans la théorie en tant que dépendance en température *ad hoc* dans le temps de relaxation τ .
- (f) **Dépendance directionnelle de la conductivité électrique en courant continu** Dans quelques métaux (mais en aucun cas tous), la conductivité en courant continu dépend de l'orientation de l'échantillon (s'il a été préparé convenablement) par rapport au champ. Dans de tels matériaux, le courant \mathbf{j} n'est pas nécessairement parallèle au champ.

- (g) **Conductivité en courant alternatif** Il existe une dépendance en fréquence des propriétés optiques des métaux beaucoup plus subtile que la simple constante diélectrique du modèle des électrons libres ne peut espérer traduire. Même le sodium qui est, sous d'autres aspects, un bon métal à électrons libres, ne passe pas le test de la dépendance en fréquence de sa réflectivité. Pour d'autres métaux, la situation est bien pire. Nous ne pouvons pas commencer à expliquer les couleurs du cuivre et de l'or en termes des réflectivités calculées à partir de la constante diélectrique du modèle des électrons libres.

Imperfections dans les prédictions thermodynamiques statiques

- (a) **Terme linéaire dans la chaleur spécifique** La théorie de Sommerfeld rend assez bien compte du terme linéaire en T dans la chaleur spécifique à basse température des métaux alcalins, moins bien pour les métaux nobles, et presque pas du tout pour les métaux de transition tels que le fer ou le manganèse (prédiction trop petite), ainsi que pour le bismuth et l'antimoine (prédiction trop grande).
- (b) **Terme cubique de la chaleur spécifique** Il n'y a rien dans le modèle des électrons libres pour expliquer pourquoi la chaleur spécifique à basse température devrait être dominée par la contribution électronique. Cependant, il est évident, d'après l'expérience, que la correction en T^3 au terme linéaire est tout à fait dominée par quelque chose d'autre, puisque la simple théorie de Sommerfeld donne le mauvais signe pour la contribution électronique au terme en T^3 et est des millions de fois trop petit.
- (c) **Compressibilité des métaux** Bien que la théorie des électrons libres estime miraculeusement bien les modules de compression (et les compressibilités) de nombreux métaux, il est clair qu'il faut attacher plus d'attention aux ions et aux interactions électron-électron si l'on veut obtenir une estimation plus précise de l'équation d'état d'un métal.

Mystères fondamentaux

- (a) **Qu'est-ce qui détermine le nombre d'électrons de conduction ?** Nous avons supposé que tous les électrons de valence devenaient des électrons de conduction, les autres restant liés aux ions. Nous n'avons pas réfléchi à la raison pour laquelle il doit en être ainsi, ou à l'interprétation à donner dans le cas d'éléments comme le fer qui présentent plus d'une valence chimique.
- (b) **Pourquoi certains éléments ne sont pas métalliques ?** Une insuffisance plus grave de notre règle empirique qui détermine le nombre d'électrons de conduction est mise en relief par l'existence des isolants.

Pourquoi, par exemple, le bore est un isolant alors que son voisin vertical dans le tableau périodique, l'aluminium, est un excellent métal ? Pourquoi le carbone est isolant sous la forme du diamant, et conducteur sous la forme du graphite ? Pourquoi le bismuth et l'antimoine sont-ils de si mauvais conducteurs ?

3.2 Récapitulation des hypothèses de base

Pour avancer dans la résolution de ces problèmes, nous devons réexaminer les hypothèses de base sur lesquelles repose la théorie des électrons libres. Les plus notables sont celles-ci.

1. **Approximation des électrons libres**² Les ions métalliques jouent un rôle mineur. Entre les collisions, ils n'ont aucun effet sur le mouvement d'un électron, et bien que Drude les rendait responsables des collisions, l'information quantitative que nous avons pu extraire du taux de collisions n'avait aucun sens si on l'interprétait en termes de collisions des électrons avec des ions fixes. La seule chose que les ions semblent faire correctement dans les modèles de Drude et de Sommerfeld est de maintenir la neutralité électrique globale.
2. **Approximation des électrons indépendants**³ Les interactions des électrons entre eux sont ignorées.
3. **Approximation du temps de relaxation**⁴ Le résultat d'une collision est supposé ne pas dépendre de la configuration des électrons au moment de la collision.

Toutes ces simplifications doivent être abandonnées si nous voulons parvenir à un modèle précis d'un solide. Cependant, un grand progrès peut être fait en se concentrant tout d'abord sur l'amélioration de quelques aspects de l'approximation des électrons libres, tout en continuant à utiliser les approximations des électrons indépendants et du temps de relaxation. Nous reviendrons sur ces deux dernières approximations dans un examen critique aux chapitres 16 et 17, en nous limitant ici aux observations générales suivantes.

Il existe un grand nombre de circonstances dans lesquelles l'approximation des électrons indépendants ne diminue pas de manière drastique la validité de l'analyse. Dans la résolution des problèmes liés à la théorie des électrons libres dont nous avons fait la liste plus haut, l'amélioration de l'approximation des électrons indépendants ne joue un rôle majeur que dans le calcul des

2. Voir page 6.

3. Voir page 6.

4. Voir page 7.

compressibilités métalliques (2c)^{5,6}. Une indication de la raison pour laquelle nous ignorons apparemment les interactions électron-électron est donnée au chapitre 17, avec d'autres exemples dans lesquels ces interactions jouent un rôle direct et crucial.

Quant à l'approximation du temps de relaxation, même à l'époque de Drude, il existait des méthodes en théorie cinétique pour corriger cette simplification excessive. Elles conduisent à une analyse beaucoup plus complexe et sont, dans certains cas, d'une importance essentielle pour comprendre les phénomènes métalliques avec une plus grande précision. Des difficultés décrites précédemment, seul le problème de la loi de Wiedemann-Franz aux températures intermédiaires (1d) possède une solution qui exige l'abandon de l'approximation du temps de relaxation même pour une explication qualitative sommaire⁷. Au chapitre 16, nous décrirons la forme que doit prendre une théorie si elle veut aller au-delà de l'approximation du temps de relaxation, avec d'autres exemples de problèmes qui requièrent une telle théorie pour leur résolution.

L'approximation des électrons libres est la source majeure des difficultés dans les théories de Drude et de Sommerfeld. Plusieurs simplifications y sont faites.

- (i) L'effet des ions sur la dynamique d'un électron entre deux collisions est ignorée.
- (ii) Le rôle joué par les ions en tant que source des collisions n'est pas précisé.
- (iii) La possibilité que les ions eux-mêmes, en tant qu'entités dynamiques indépendantes, contribuent à des phénomènes physiques (tels que la chaleur spécifique ou la conductivité thermique) est ignorée.

Le fait que les hypothèses (ii) et (iii) ne soient pas vérifiées joue un rôle essentiel dans l'explication des déviations de la loi de Wiedemann-Franz aux températures intermédiaires (1d) et dans celle de la dépendance en température de la conductivité électrique (1e). Le fait que l'hypothèse (iii) ne soit pas vérifiée rend compte du terme cubique dans la chaleur spécifique (2b). Laisser de côté ces deux hypothèses est également essentiel pour expliquer de nombreux phénomènes qui restent à étudier. De tels phénomènes sont brièvement décrits au chapitre 21, et les conséquences de l'abandon des hypothèses (ii) et (iii) sont explorées en détail du chapitre 22 au chapitre 26.

C'est l'hypothèse (i), selon laquelle les ions n'ont pas d'effet significatif sur le mouvement des électrons entre deux collisions, qui est responsable de

5. Les nombres entre parenthèses renvoient aux numéros des paragraphes au début de ce chapitre.

6. Il existe également quelques cas pour lesquels l'approximation des électrons indépendants n'est plus valable (chapitre 10, p. 220 et chapitre 32) et rend ainsi impossible la simple distinction entre métal et isolant que nous établirons aux chapitres 8 et 12.

7. Elle doit aussi être abandonnée pour expliquer la dépendance détaillée en température de la conductivité en courant alternatif (1e).

la plupart des insuffisances des théories de Drude et Sommerfeld décrites plus haut. Le lecteur désirant faire la différence entre les hypothèses (i) et (ii) restera peut-être perplexe, car il est loin d'être évident que l'effet des ions sur les électrons puisse être séparé en un aspect lié aux collisions et un autre sans rapport avec elles. Nous verrons, cependant (en particulier aux chapitres 8 et 12), qu'une théorie qui prend en compte le champ produit par un réseau statique d'ions mais qui ignore la possibilité de mouvement ionique (« approximation des ions statiques ») se réduit, dans de nombreuses circonstances, à une modification relativement simple des théories d'électrons libres de Drude et de Sommerfeld, dans lesquelles les collisions sont complètement absentes ! C'est seulement lorsque l'on autorise le mouvement des ions que leur rôle de source des collisions peut être correctement compris.

Nous nous séparerons donc de l'approximation des électrons libres en deux étapes. Tout d'abord, nous examinerons la richesse d'une nouvelle structure et les conséquences qui en découlent lorsque l'on considère que les électrons ne se déplacent plus dans un espace vide, mais en présence d'un potentiel statique dû à un réseau fixe d'ions stationnaires. Seulement après (à partir du chapitre 21), nous examinerons les conséquences des déviations dynamiques des positions des ions sur leur réseau statique.

Le seul fait important concernant les ions est qu'ils ne sont pas distribués au hasard, mais sont placés sur un réseau périodique régulier. Ceci a été suggéré par les formes cristallines macroscopiques prises par de nombreux solides (les métaux inclus), confirmé dans un premier temps directement par des expériences de diffraction aux rayons X (chapitre 6) et reconfirmé par la suite par diffraction de neutrons, microscopie électronique et de nombreuses autres mesures directes.

L'existence d'un réseau périodique d'ions est au cœur de la physique des solides moderne. Il fournit la base du cadre analytique de la discipline, et, sans lui, peu de progrès auraient pu être réalisés. S'il y a une raison pour laquelle la théorie des solides est beaucoup plus développée que la théorie des liquides, même si ces deux états de la matière ont des densités comparables, c'est que les ions sont rangés périodiquement dans l'état solide mais sont spatialement désordonnés dans les liquides. C'est l'absence d'un réseau périodique d'ions qui a laissé l'étude des solides amorphes dans un état si primitif comparé à la théorie cristalline des solides si développée⁸.

8. Bien qu'il y ait eu un grand regain d'intérêt pour les solides amorphes (depuis la fin des années 1960), le sujet doit encore mettre au point des principes qui unifient aussi puissamment que ceux fournis par les conséquences de l'existence d'un réseau périodique d'ions. De nombreux concepts utilisés dans la théorie des solides amorphes sont empruntés, sans justification ou presque, à la théorie des solides cristallins, même s'ils ne sont bien compris qu'en tant que conséquences de la périodicité du réseau. En vérité, le terme de « physique des solides », si on le définit comme le sujet des manuels de physique des solides (celui-ci inclus), est actuellement presque entièrement restreint à la théorie des solides cristallins. C'est, pour une large part, en raison du fait que l'état normal de la matière solide est l'état cristallin, et aussi car sous sa forme présente, il manque encore à l'étude des solides amorphes le type de principes de base appropriés qui permettrait leur étude dans une approche élémentaire.

Pour faire de plus amples progrès dans la théorie des solides, qu'ils soient métalliques ou isolants, nous devons donc nous tourner vers l'étude des réseaux périodiques. Les propriétés fondamentales de tels réseaux sont développées dans les chapitres 4, 5 et 7, sans considérations particulières pour les applications physiques. Dans le chapitre 6, ces concepts sont appliqués à une discussion élémentaire sur la diffraction des rayons X qui fournit une manifestation directe de la périodicité des solides et constitue un paradigme pour la large variété des autres phénomènes ondulatoires que nous rencontrerons par la suite. Les chapitres 8 à 11 explorent les conséquences directes de la périodicité des réseaux d'ions sur la structure électronique de tout solide, métallique ou isolant. Dans les chapitres 12 à 15, la théorie qui en résulte est utilisée pour réexaminer les propriétés des métaux décrites aux chapitres 1 et 2. De nombreuses anomalies de la théorie des électrons libres sont ainsi éliminées, et ses mystères sont éclaircis dans une large mesure.

Chapitre 4

Réseaux cristallins

Réseaux de Bravais et vecteurs primitifs

Réseaux cubiques simple, centré et à faces centrées

Maille primitive, maille de Wigner-Seitz et maille conventionnelle

Structures cristallines et réseaux à motifs

Structure hexagonale compacte et structure du diamant

Structures du chlorure de sodium, du chlorure de césium et de la blende

Ceux qui ne se sont pas proménés dans les départements de minéralogie des musées d'histoire naturelle sont souvent surpris d'apprendre que les métaux, comme la plupart des autres solides, sont cristallins, car bien que l'on soit habitué aux aspects très évidents des cristaux tels que le quartz, le diamant et le sel gemme, les faces planes à angles aigus qui les caractérisent n'apparaissent pas dans les formes les plus courantes des métaux. Cependant, les métaux qui se présentent naturellement dans l'état métallique voient leur caractère cristallin complètement masqué dans les produits manufacturés, en raison de leur grande malléabilité, qui leur permet d'être façonnés sous n'importe quelle forme.

Le vrai test du caractère cristallin ne réside pas dans l'apparence superficielle d'un grand échantillon mais dans le fait de savoir si, au niveau microscopique, les ions sont distribués de manière périodique¹. Cette régularité microscopique sous-jacente de la matière cristalline a longtemps été supposée comme une manière évidente de rendre compte des régularités géométriques simples des cristaux macroscopiques, dans lesquels les faces planes font entre

1. Souvent, un échantillon est constitué de plusieurs petites pièces, chacune de l'ordre de l'échelle microscopique et contenant un grand nombre d'ions disposés de manière périodique. L'état « polycristallin » se rencontre plus communément qu'un seul cristal macroscopique, dans lequel la périodicité est parfaite et s'étend sur tout l'échantillon.

elles certains angles bien définis. Cette hypothèse reçut une confirmation expérimentale directe en 1913 par les travaux de W. et L. Bragg qui fondèrent la discipline de la cristallographie aux rayons X et qui commencèrent à rechercher comment les atomes étaient répartis dans les solides.

Avant que nous ne décrivions comment la structure microscopique des solides est déterminée par la diffraction des rayons X et comment les structures périodiques ainsi révélées affectent les propriétés physiques fondamentales, il est utile d'examiner quelques-unes des propriétés géométriques les plus importantes des réseaux périodiques dans l'espace à trois dimensions. Ces considérations purement géométriques sont implicites dans presque toutes les analyses que l'on rencontre en physique des solides, et seront étudiées dans ce chapitre et dans les chapitres 5 et 7. La première des nombreuses applications de ces concepts concernera la diffraction des rayons X et sera détaillée au chapitre 6.

4.1 Réseaux de Bravais

Un concept fondamental dans la description de tout solide cristallin est celui du réseau de Bravais qui spécifie l'ordre périodique dans lequel les unités élémentaires répétées du cristal sont disposées. Ces unités elles-mêmes peuvent être des atomes uniques, des groupes d'atomes, des molécules, des ions, etc., mais le réseau de Bravais représente seulement la géométrie de la structure périodique sous-jacente, sans considérer la nature des unités. Nous donnons deux définitions équivalentes d'un réseau de Bravais².

(a) Un réseau de Bravais est un ensemble infini de points discrets avec un arrangement et une orientation qui apparaît exactement la même lorsqu'elle est vue d'un point quelconque.

(b) Un réseau de Bravais (tridimensionnel) est un ensemble de points auxquels on associe un vecteur position \mathbf{R} de la forme

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (4.1)$$

où \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , et \mathbf{a}_3 sont trois vecteurs quelconques n'appartenant pas tous à un même plan, et n_1 , n_2 , et n_3 peuvent prendre toutes les valeurs entières³. Ainsi le point $\Sigma n_i \mathbf{a}_i$ est atteint en se déplaçant de n_i pas⁴ de longueur a_i dans la direction \mathbf{a}_i pour $i = 1, 2$, et 3 .

Les vecteurs \mathbf{a}_i qui apparaissent dans la définition (b) d'un réseau de Bravais sont appelés *vecteurs primitifs* et l'on dit qu'ils *engendrent* le réseau.

Il faut réfléchir quelque peu pour voir que les deux définitions d'un réseau de Bravais sont équivalentes. Que tout réseau satisfaisant à (b) satisfait

2. La raison pour laquelle le nom de Bravais apparaît est donnée au chapitre 7.

3. Nous continuons d'utiliser la convention selon laquelle un « entier » est un entier négatif ou zéro, aussi bien qu'un entier positif.

4. Quand n est négatif, n pas dans une direction signifie n pas dans la direction opposée. Le point atteint ne dépend pas, bien sûr, de l'ordre dans lequel les $n_1 + n_2 + n_3$ pas sont faits.

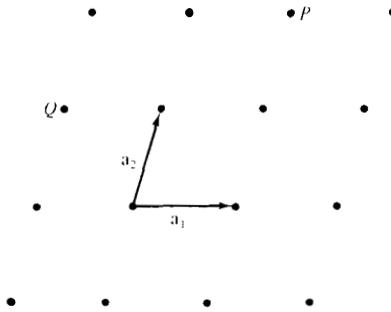


FIG. 4.1 – Un réseau de Bravais bidimensionnel sans symétrie particulière : le réseau oblique. Les vecteurs primitifs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont indiqués. Tous les points du réseau sont des combinaisons linéaires de ceux-ci avec des coefficients entiers ; par exemple, $P = \mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$, et $Q = -\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$.

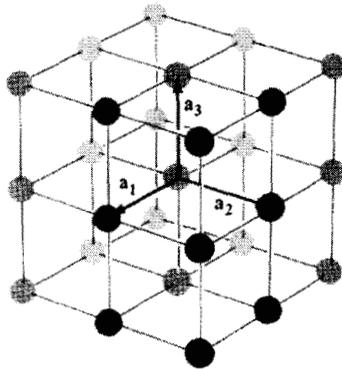


FIG. 4.2 – Un réseau de Bravais tridimensionnel cubique simple. Les trois vecteurs primitifs peuvent être pris perpendiculaires deux à deux, avec une norme commune.

à (a) devient évident dès que l'on comprend les deux définitions. L'argument selon lequel tout réseau satisfaisant à la définition (a) peut être engendré par un ensemble approprié de trois vecteurs n'est pas si évident. La preuve consiste en une recette explicite pour construire les trois vecteurs primitifs. La construction est donnée dans le problème 8a.

La figure 4.1 montre une portion d'un réseau de Bravais bidimensionnel. La définition (a) est clairement satisfaite, et les vecteurs primitifs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 exigés par la définition (b) sont indiqués dans la figure. La figure 4.2 montre un des réseaux de Bravais tridimensionnels les plus connus, le réseau cubique simple. Il doit sa structure spéciale au fait qu'il peut être engendré par trois vecteurs primitifs perpendiculaires entre eux d'égales longueurs.

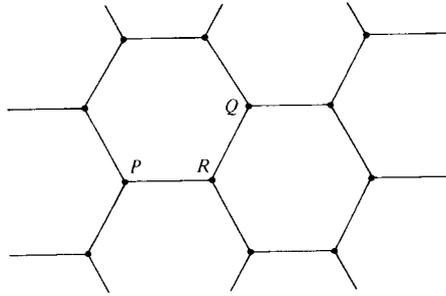


FIG. 4.3 – Les nœuds d'un nid d'abeilles bidimensionnel *ne forment pas* un réseau de Bravais. L'ensemble des points a la même apparence vu du point P ou du point Q . Cependant, la vue du point R est tournée de 180° .

Il est important que non seulement l'arrangement, mais aussi l'orientation apparaissent les mêmes quel que soit le point de vue. Considérez les nœuds d'un nid d'abeilles bidimensionnel (figure 4.3). L'ensemble des points semble être le même vu de points adjacents seulement si on tourne la page de 180° chaque fois que l'on se déplace d'un point vers le suivant. Les relations structurales sont clairement identiques, mais *pas* les relations d'orientation, et ainsi les nœuds d'un nid d'abeilles ne forment pas un réseau de Bravais. Un cas d'un intérêt plus pratique, satisfaisant aux exigences de structure mais pas d'orientation de la définition (a), est le réseau hexagonal compact, décrit plus bas.

4.2 Réseaux infinis et cristaux finis

Puisque tous les points sont équivalents, le réseau de Bravais doit être d'étendue infinie. Les cristaux réels sont, bien sûr, finis, mais s'ils sont assez grands, la plus grande majorité des points sera assez loin de la surface pour ne pas être affectée par son existence. Le fantasme d'un système infini est ainsi une idéalisation très utile. Si les effets de surface sont pris en compte, la notion de réseau de Bravais est toujours pertinente, mais on doit alors penser que le cristal physique ne remplit qu'une portion finie du réseau idéal de Bravais.

Fréquemment, on considère des cristaux finis, non parce que les effets de surface sont importants mais simplement pour des convenances conceptuelles, comme dans le chapitre 2 où nous avons placé le gaz d'électrons dans une boîte cubique de volume $V = L^3$. On prend en général le réseau de Bravais de forme la plus simple. Étant donnés trois vecteurs primitifs \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , et \mathbf{a}_3 , on considère habituellement le réseau fini des N sites comme étant l'ensemble des points de la forme $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, où $0 \leq n_1 < N_1$, $0 \leq n_2 < N_2$, et $0 \leq n_3 < N_3$, avec $N = N_1N_2N_3$. Cet artifice est relié de près à la

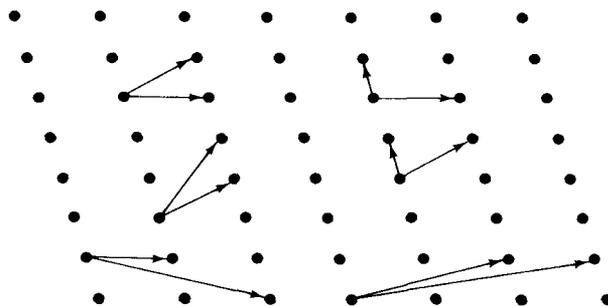


FIG. 4.4 – Plusieurs choix possibles de paires de vecteurs primitifs pour un réseau de Bravais bidimensionnel. Ils sont dessinés, pour plus de clarté, à partir de différentes origines.

généralisation, dans la description des systèmes⁵ cristallins, de conditions aux limites périodiques que nous avons utilisée au chapitre 2.

4.3 Illustrations supplémentaires et exemples importants

Des deux définitions d'un réseau de Bravais, la définition (b) est mathématiquement la plus précise et constitue un point de départ évident pour une étude analytique. Elle présente, cependant, deux défauts mineurs. Tout d'abord, pour tout réseau de Bravais, l'ensemble des vecteurs primitifs n'est pas unique — en fait, il existe une infinité de choix inéquivalents (voir figure 4.4) — et il est désagréable (et parfois trompeur) de trop compter sur une définition qui met l'accent sur un choix particulier. D'autre part, quand on est confronté à un réseau particulier de points, on peut facilement dire en un instant si la première définition est satisfaite, alors que l'existence d'un ensemble de vecteurs primitifs, ou une preuve qu'il n'existe pas de tel ensemble, peut être plus difficile à apprécier immédiatement.

Considérons, par exemple, le réseau *cubique centré*(cc). Il est formé par l'addition d'un point B , au centre de chaque petit cube du réseau cubique simple de la figure 4.2 (dont nous étiquetons maintenant les sites par A) (figure 4.5). On pourrait penser, à première vue, que les points B au centre et les points A aux coins ont un rapport différent avec l'ensemble. Cependant, le point B au centre peut être vu comme un point au coin d'un second réseau cubique simple.

Dans ce nouveau réseau, les points A aux coins du réseau cubique original deviennent les points du centre. Ainsi, tous les points ont des voisinages

5. Nous ferons un usage tout particulier de ceci dans les chapitre 8 et 22.

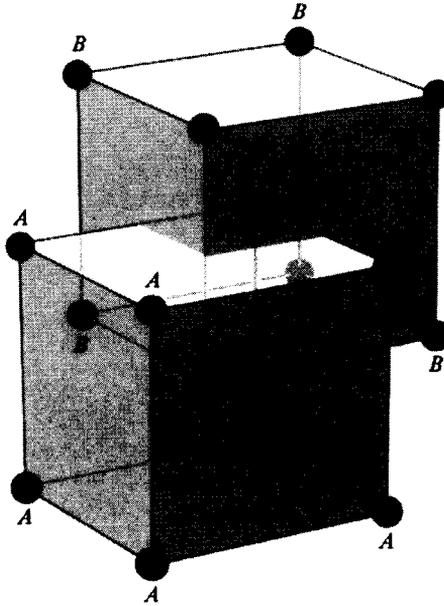


FIG. 4.5 – Quelques sites d'un réseau de Bravais cubique centré. Noter qu'il peut être envisagé soit comme un réseau cubique simple formé par les points A avec les points B aux centres des cubes, ou bien comme un réseau cubique simple formé par les points B avec les points A aux centres des cubes. Cette observation établit que nous avons bien affaire à un réseau de Bravais.

identiques, et le réseau cubique centré est un réseau de Bravais. Si le réseau cubique simple original est engendré par les vecteurs primitifs

$$a\hat{x}, \quad a\hat{y}, \quad a\hat{z} \quad (4.2)$$

où \hat{x} , \hat{y} , et \hat{z} sont trois vecteurs orthonormés, alors un ensemble de vecteurs primitifs pour le réseau cubique centré pourrait être (figure 4.6)

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x}, \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{y}, \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (4.3)$$

Un ensemble plus symétrique (figure 4.7) est donné par

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (4.4)$$

Un autre exemple tout aussi important est le réseau de Bravais *cubique à faces centrées* (cfc). Pour construire le réseau cubique à faces centrées, on ajoute au réseau cubique simple de la figure 4.2 un point supplémentaire au centre de chaque face carrée (figure 4.8). Pour simplifier la description, on

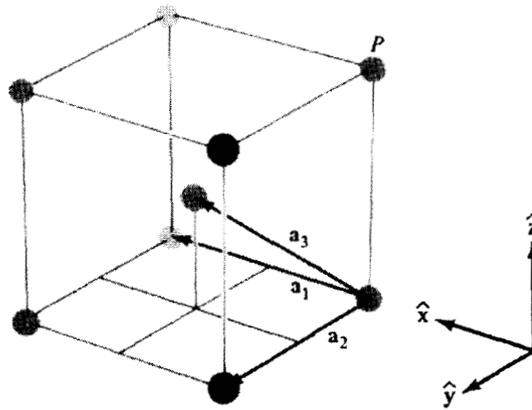


FIG. 4.6 - Trois vecteurs primitifs, spécifiés dans l'équation (4.3) pour le réseau de Bravais cubique centré. Le réseau est formé en prenant toutes les combinaisons linéaires des vecteurs primitifs à coefficients entiers. Le point P , par exemple, est donné par $P = -\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 + 2\mathbf{a}_3$.

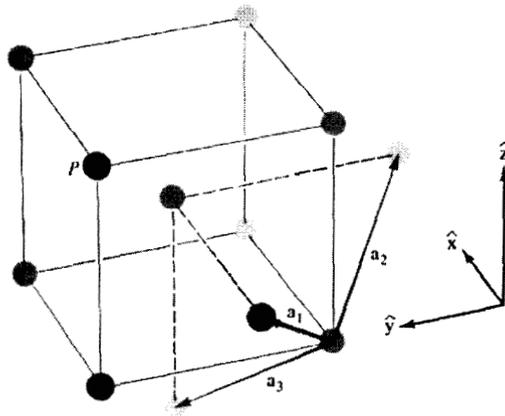


FIG. 4.7 - Un ensemble plus symétrique de vecteurs primitifs, spécifiés dans l'équation (4.4), pour le réseau de Bravais cubique centré. Le point P , par exemple, a la forme $P = 2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$.

peut considérer que chaque cube dans le réseau cubique simple possède des faces horizontales haute et basse, et quatre faces verticales sur les côtés dirigées vers le nord, le sud, l'est et l'ouest. Il pourrait sembler que tous les points dans ce nouveau réseau ne sont pas équivalents, mais, en fait, ils le sont. On peut, ainsi, considérer un *nouveau* réseau cubique simple formé par les points ajoutés aux centres de toutes les faces horizontales. Les points du réseau cubique simple original sont maintenant aux centres des faces horizontales du

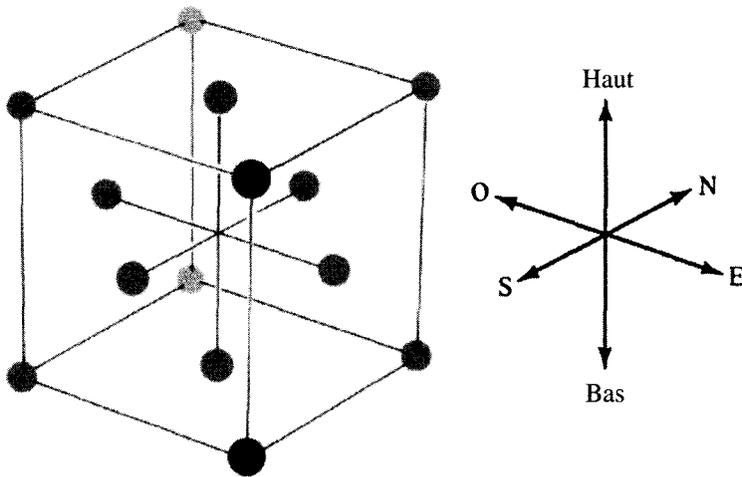


FIG. 4.8 – Quelques points d'un réseau cubique à faces centrées.

nouveau réseau cubique simple, alors que les points qui ont été ajoutés aux centres des faces nord-sud du réseau cubique original sont dans les centres des faces est-ouest du nouveau réseau, et *vice versa*.

De la même manière, on peut aussi considérer le nouveau réseau cubique simple comme composé de tous les points aux centres des faces nord-sud du réseau cubique simple original. Dans les deux cas, les points restants se retrouvent aux centres des faces du nouvel ensemble cubique simple. Ainsi, tout point peut être considéré soit comme un point au coin soit comme un point au centre de n'importe laquelle des trois types de faces, et le réseau cubique à faces centrées est donc un réseau de Bravais.

Un ensemble symétrique de vecteurs primitifs pour le réseau cubique à faces centrées (voir figure 4.9) est donné par

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \quad (4.5)$$

Les réseaux de Bravais cubique à faces centrées et cubique centré sont d'une grande importance, puisqu'une énorme variété de solides cristallisent dans ces formes avec un atome (ou un ion) sur chaque site du réseau (voir les tables 4.1 et 4.2). (La forme cubique simple correspondante est très rare, la phase alpha du polonium étant le seul exemple connu parmi tous les éléments dans les conditions normales.)

4.4 Note sur l'usage

Bien que nous ayons défini le terme « réseau de Bravais » comme s'appliquant à un ensemble de points, il est aussi généralement utilisé pour faire

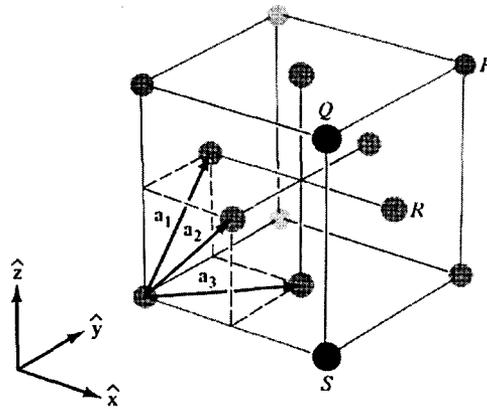


FIG. 4.9 – Un ensemble de vecteurs primitifs, comme donné dans l'équation (4.5), pour le réseau de Bravais cubique à faces centrées. Les points marqués sont $P = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$, $Q = 2\mathbf{a}_2$, $R = \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$, et $S = -\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$.

TAB. 4.1 – Éléments possédant une structure cristalline monoatomique cubique à faces centrées. Les données des tables 4.1 à 4.7 sont extraites de R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2^e édition, Interscience, New York, 1963. Dans la plupart des cas, les données sont indiquées à température ambiante et à pression atmosphérique normale. Pour les éléments qui existent sous de nombreuses formes, c'est la forme (ou les formes) stable à température ambiante qui est donnée. Pour des informations plus détaillées, des constantes de réseau plus précises et des références bibliographiques, nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage de Wyckoff.

Élément	a (Å)	Élément	a (Å)	Élément	a (Å)
Ar	5,26 (4,2 K)	Ir	3,84	Pt	3,92
Ag	4,09	Kr	5,72 (58 K)	δ -Pu	4,64
Al	4,05	La	5,30	Rh	3,80
Au	4,08	Ne	4,43 (4,2 K)	Sc	4,54
Ca	5,58	Ni	3,52	Sr	6,08
Ce	5,16	Pb	4,95	Th	5,08
β -Co	3,55	Pd	3,89	Xe (58 K)	6,20
Cu	3,61	Pr	5,16	Yb	5,49

référence à l'ensemble des vecteurs joignant deux points quelconques de cet ensemble. (Puisque les points forment un réseau de Bravais, cet ensemble de vecteurs ne dépend pas du point qui est pris pour origine.) Cependant, un autre usage du terme provient du fait que tout vecteur \mathbf{R} détermine une *translation* ou un *déplacement*, dans lequel tout est déplacé en bloc dans l'espace d'une distance R dans la direction \mathbf{R} . Le terme « réseau de Bravais »

TAB. 4.2 – Éléments possédant une structure cristalline monoatomique cubique centrée.

Élément	a (Å)	Élément	a (Å)	Élément	a (Å)
Ba	5,02	Li	3,49 (78 K)	Ta	3,31
Cr	2,88	Mo	3,15	Tl	3,88
Cs	6,05 (78 K)	Na	4,23 (5 K)	V	3,02
Fe	2,87	Nb	3,30	W	3,16
K	5,23 (5 K)	Rb	5,59 (5 K)		

est donc également employé pour faire référence à l'ensemble des translations déterminées par les vecteurs, plutôt que pour les vecteurs eux-mêmes. En pratique, le contexte permet toujours de savoir si l'on fait référence aux points, aux vecteurs ou aux translations⁶.

4.5 Nombre de coordination

Les points d'un réseau de Bravais qui sont le plus près d'un point donné sont appelés *plus proches voisins*. En raison de la nature périodique d'un réseau de Bravais, chaque point possède le même nombre de plus proches voisins. Ce nombre est ainsi une propriété du réseau et est appelé *nombre de coordination* du réseau. Un réseau cubique simple a un nombre de coordination égal à 6 ; un réseau cubique centré, 8 ; et un réseau cubique à faces centrées, 12. La notion de nombre de coordination peut être étendue de manière évidente à certains réseaux de points simples qui ne sont pas des réseaux de Bravais, à condition que chaque point du réseau ait un même nombre de coordination.

4.6 Maille primitive

Un volume de l'espace qui, translaté par tous les vecteurs d'un réseau de Bravais, remplit complètement l'espace sans se recouvrir lui-même ou laisser des vides est appelé une *maille primitive* du réseau⁷. Il n'y a pas de manière unique de choisir une maille primitive pour un réseau de Bravais donné.

6. L'utilisation plus générale du terme fournit une définition élégante du réseau de Bravais avec la précision de la définition (b) et la nature non préjudiciable de la définition (a) : un réseau de Bravais est un ensemble discret de vecteurs qui ne sont pas tous dans le même plan, cet ensemble forme un espace vectoriel par rapport à l'addition et à la soustraction (autrement dit, la somme et la différence de deux vecteurs quelconques de cet ensemble sont aussi dans cet ensemble).

7. Des mailles primitives translattées peuvent posséder des points communs sur la surface ; la condition de non-recouvrement est seulement destinée à interdire que des régions de volume non nul se recouvrent.

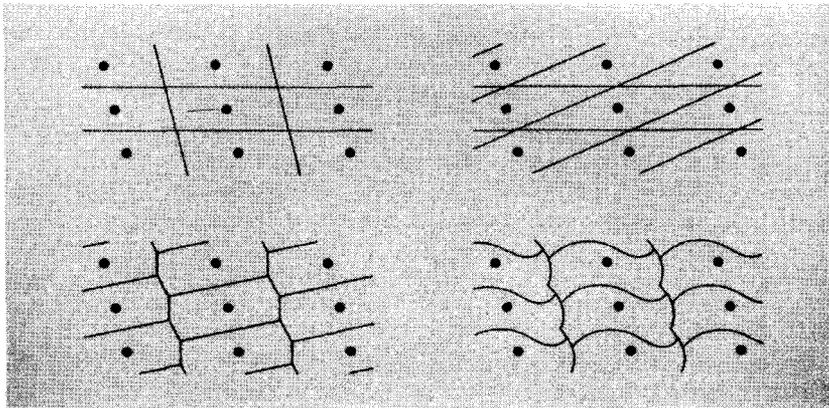


FIG. 4.10 – Plusieurs choix possibles de mailles primitives pour un seul réseau de Bravais bidimensionnel.

Plusieurs choix possibles de mailles primitives pour un réseau de Bravais bidimensionnel sont illustrés dans la figure 4.10.

Une maille primitive doit obligatoirement contenir un point du réseau (à moins qu'elle soit positionnée de telle sorte qu'il y ait des points sur sa surface). Il s'ensuit que si n est la densité de points dans le réseau⁸ et v le volume de la maille primitive, alors $nv = 1$. Ainsi $v = 1/n$. Puisque ce résultat est valable pour toute maille primitive, le volume d'une maille primitive est indépendant du choix de la maille.

Il découle également de la définition d'une maille primitive que, étant donné deux mailles primitives de formes quelconques, il est possible de découper la première en morceaux qui, translatés par les vecteurs primitifs appropriés, peuvent être réassemblés pour donner la seconde. Ceci est illustré sur la figure 4.11.

La maille primitive évidente à associer à un ensemble particulier de vecteurs primitifs \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , et \mathbf{a}_3 , est l'ensemble des points \mathbf{r} de la forme

$$\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3 \tag{4.6}$$

pour x_i variant continûment de 0 à 1 ; c'est-à-dire, le parallélogramme engendré par les trois vecteurs \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , et \mathbf{a}_3 . Ce choix a le désavantage de ne pas montrer la symétrie complète du réseau de Bravais. Par exemple (figure 4.12), la maille primitive (4.6) pour le choix des vecteurs primitifs (4.5) du réseau de Bravais cfc est un parallépipède oblique qui n'a pas la symétrie cubique complète du réseau dans lequel il est intégré. Il est souvent important de

8. La densité n de points d'un réseau de Bravais n'a pas besoin, bien sûr, d'être identique à la densité des électrons de conduction dans un métal. Quand la confusion est possible, nous distinguerons les deux densités avec des symboles différents.

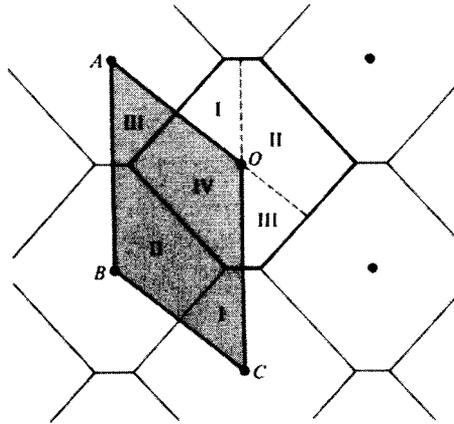


FIG. 4.11 – Deux mailles primitives d'un réseau de Bravais bidimensionnel. La maille en forme de parallélogramme (ombrée) est à l'évidence primitive ; des mailles hexagonales supplémentaires sont indiquées pour démontrer que la maille hexagonale est également primitive. Le parallélogramme peut être découpé en morceaux qui, traduits par des vecteurs du réseau, se réassemblent pour former l'hexagone. Les translations pour les quatre régions du parallélogramme sont : région I — \vec{CO} ; région II — \vec{BO} ; région III — \vec{AO} ; région IV — pas de translation.

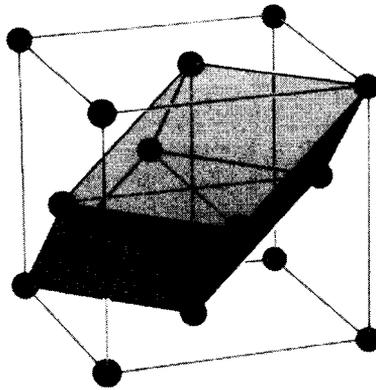


FIG. 4.12 – Maille primitive et maille conventionnelle du réseau de Bravais cubique à faces centrées. La maille conventionnelle est représentée par le grand cube. La maille primitive est constituée par la figure grisée. Elle représente un quart du volume du cube, et possède moins de symétrie que le réseau.

travailler avec des mailles qui possèdent la symétrie complète de leur réseau de Bravais. Il existe deux solutions très répandues de ce problème.

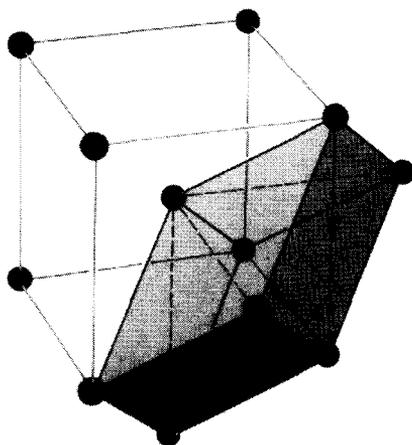


FIG. 4.13 – Maille primitive et maille conventionnelle du réseau de Bravais cubique centré. La maille primitive (ombrée) a un volume égal à la moitié de celui de la maille conventionnelle cubique.

4.7 Maille primitive ; maille conventionnelle

On peut remplir l'espace avec des mailles non primitives (appelées *mailles conventionnelles*, ou simplement *mailles*). Une maille est une région qui remplit l'espace sans se recouvrir lorsqu'elle est traduite par un *sous-ensemble* de vecteurs du réseau de Bravais. La maille conventionnelle est en général choisie de manière à être plus grande que la maille primitive et à posséder la symétrie requise. Ainsi, on décrit fréquemment le réseau cubique centré par une maille cubique (figure 4.13) deux fois plus grande que la maille primitive cc, et le réseau cubique à faces centrées par une maille cubique de volume quatre fois plus grand que celui de la maille primitive cfc. (Le fait que les mailles conventionnelles soient deux et quatre fois plus grandes que les mailles primitives peut être vu facilement si l'on se demande combien de points du réseau la maille conventionnelle doit contenir quand elle est placée de telle sorte qu'elle n'ait aucun point à sa surface.) Les nombres qui caractérisent la taille d'une maille (tel que l'unique nombre a dans les cristaux cubiques) sont appelés *constantes de réseau*.

4.8 Maille primitive de Wigner-Seitz

On peut toujours choisir une maille *primitive* possédant la symétrie complète du réseau de Bravais. Le choix de loin le plus commun est celui de la *maille de Wigner-Seitz*. La maille de Wigner-Seitz autour d'un point du réseau est la région de l'espace qui est plus proche de ce point que tout autre

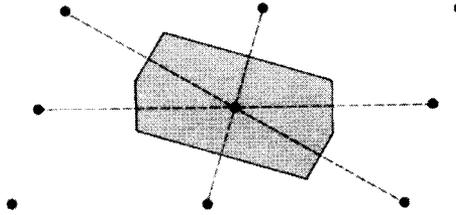


FIG. 4.14 – Maille de Wigner-Seitz d'un réseau de Bravais bidimensionnel. Les six faces de la maille coupent en leur milieu les droites joignant le point central à ses six plus proches voisins (en pointillé). À deux dimensions, la maille de Wigner-Seitz est toujours un hexagone à moins que le réseau ne soit rectangulaire (voir problème 4a).

point du réseau⁹. À cause de la symétrie de translation d'un réseau de Bravais, la maille de Wigner-Seitz d'un point quelconque du réseau doit être transformée en la maille de Wigner-Seitz d'un autre point du réseau, après avoir été translatée par le vecteur du réseau qui joint les deux points. Puisque tout point de l'espace n'a qu'un point du réseau, en tant que plus proche voisin¹⁰, il appartiendra à la maille de Wigner-Seitz d'un point précis du réseau. Il s'ensuit qu'une maille de Wigner-Seitz, translatée par tous les vecteurs du réseau, remplira l'espace sans se recouvrir, autrement dit que la maille de Wigner-Seitz est une maille primitive.

Puisque rien dans la définition de la maille de Wigner-Seitz ne fait référence à un choix particulier de vecteurs primitifs, la maille de Wigner-Seitz est aussi symétrique que le réseau de Bravais¹¹.

La figure 4.14 illustre la maille de Wigner-Seitz pour un réseau de Bravais bidimensionnel et les figures 4.15 et 4.16 celle pour les réseaux de Bravais tridimensionnels cubiques centrés et cubiques à faces centrées.

Notez que les mailles de Wigner-Seitz autour d'un point du réseau peuvent être construites en dessinant les segments de droites reliant ce point à tous les autres¹² points du réseau, en coupant chaque segment par son plan et médiateur, et en prenant le plus petit polyèdre limité par ces plans et contenant ce point.

9. Une telle maille peut être définie pour tout ensemble discret de points qui ne forme pas nécessairement un réseau de Bravais. Dans ce contexte plus large, la maille est appelée polyèdre de Voronoy. En contraste avec la maille de Wigner-Seitz, la structure et l'orientation d'un polyèdre de Voronoy quelconque dépendront du point du réseau qu'il entoure.

10. Excepté pour les points situés sur la surface commune de deux (ou plusieurs) mailles de Wigner-Seitz.

11. Une définition précise de l'expression « aussi symétrique que » sera donnée au chapitre 7.

12. En pratique, seul un nombre relativement petit de points proches donne réellement des plans qui limitent la maille.

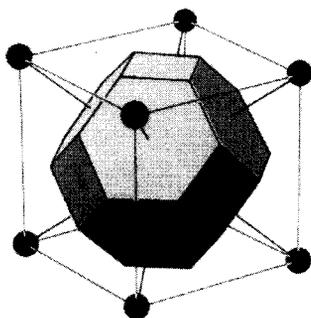


FIG. 4.15 – Maille de Wigner-Seitz du réseau de Bravais cubique centré (un « octaèdre tronqué »). Le cube qui l'entoure est une maille conventionnelle cubique centrée avec un point du réseau en son centre et à chaque nœud. Les faces hexagonales coupent en leur milieu les droites joignant le point central aux points situés sur les nœuds (dessinées en lignes épaisses). Les faces carrées coupent en leur milieu les droites joignant le point central aux points centraux des six mailles cubiques voisines (non dessinées). Les hexagones sont réguliers (voir problème 4d).

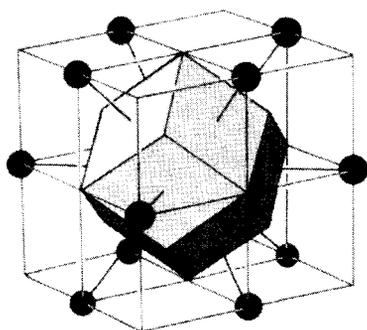


FIG. 4.16 – Maille de Wigner-Seitz du réseau de Bravais cubique à faces centrées (un « dodécaèdre rhombique »). Le cube qui l'entoure *n'est pas* la maille cubique conventionnelle de la figure 4.12, mais une dans laquelle les points du réseau sont au centre du cube et au centre des 12 arêtes. Chacune des 12 faces (congruentes) est perpendiculaire à une droite joignant le point central à un point au centre d'une arête.

4.9 Structure cristalline ; réseau à motif

Un cristal physique peut être décrit en donnant son réseau de Bravais sous-jacent, ainsi qu'une description de l'arrangement des atomes, molécules, ions, etc., à l'intérieur d'une maille primitive particulière. Lorsqu'on met l'accent sur la différence entre l'ensemble des points constituant le réseau de

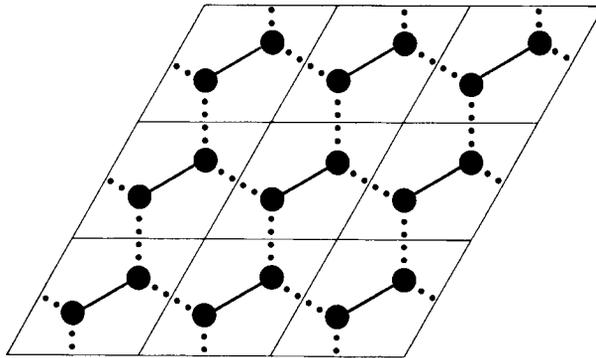


FIG. 4.17 – Le réseau en nid d'abeilles, dessiné de manière à mettre l'accent sur le fait qu'il constitue un réseau de Bravais avec un motif à deux points. Les paires de points reliés par les lignes continues sont placées de façon identique dans les mailles primitives (parallélogrammes) du réseau de Bravais sous-jacent.

Bravais et un cristal physique réel¹³ incarnant ce réseau, le terme technique de « structure cristalline » est utilisé. Une *structure cristalline* est constituée de copies identiques de la même unité physique, appelée *motif*, située sur tous les points du réseau de Bravais (ou, de manière équivalente, translatée par tous les vecteurs d'un réseau de Bravais). On emploie parfois à la place le terme de *réseau à motif*. Cependant, ce terme de « réseau à motif » est aussi utilisé dans un sens plus général pour faire référence à une structure périodique même quand l'unité de base *n'est pas* un objet physique, mais un autre ensemble de points. Par exemple, les nœuds d'un réseau en nid d'abeilles bidimensionnel, bien que ne constituant pas un réseau de Bravais, peuvent être représentés par un réseau de Bravais triangulaire bidimensionnel¹⁴ avec un motif à deux points (figure 4.17). Une structure cristalline avec un motif consistant en un seul atome ou ion est souvent appelé *réseau de Bravais monoatomique*.

On peut aussi décrire un réseau de Bravais comme un réseau à motif en choisissant une maille conventionnelle non primitive. Ceci est souvent fait pour mettre l'accent sur la symétrie cubique des réseaux de Bravais cc et cfc, qui sont souvent décrits, en tant que réseaux cubiques simples engendrés par $a\hat{x}$, $a\hat{y}$, et $a\hat{z}$, respectivement avec un motif à deux points

$$\mathbf{0}, \quad \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (\text{cc}) \quad (4.7)$$

ou un motif à quatre points

$$\mathbf{0}, \quad \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}), \quad \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}) \quad (\text{cfc}) \quad (4.8)$$

13. Mais toujours idéalisé dans le fait qu'il est infini.

14. Engendré par deux vecteurs primitifs d'égales longueurs, faisant un angle de 60° .

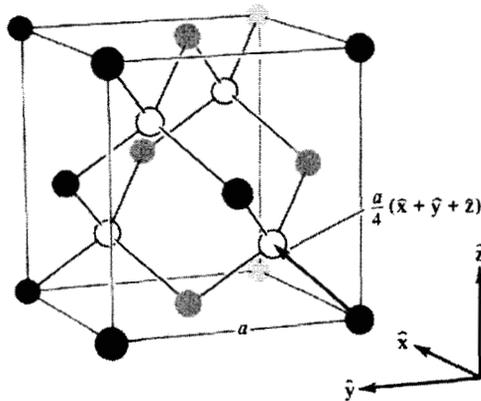


FIG. 4.18 – Maille cubique conventionnelle du réseau du diamant. Pour plus de clarté, les sites correspondant à chacun des deux réseaux cubiques à faces centrées qui s'interpénètrent ne sont pas de la même couleur (ombrés pour l'un et blancs pour l'autre) (dans la structure de la blende, les sites ombrés sont occupés par un type d'ion et les autres par un autre type). Les liaisons avec les plus proches voisins ont été indiquées. Les quatre plus proches voisins de chaque point forment les nœuds d'un tétraèdre régulier.

4.10 Exemples importants de structures cristallines et de réseaux à motif

Structure du diamant

Le réseau du diamant¹⁵ (formé par les atomes de carbone dans un cristal de diamant) est constitué de deux réseaux de Bravais cubiques à faces centrées qui s'interpénètrent. L'un des réseaux est décalé le long de la diagonale de la maille cubique de l'autre d'un quart de la longueur de cette diagonale. Elle peut être considérée comme un réseau cubique à faces centrées avec le motif à deux points $\mathbf{0}$ et $(a/4)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$. Le nombre de coordination est 4 (figure 4.18).

Le réseau du diamant n'est pas un réseau de Bravais, car l'environnement de tout point diffère en orientation des environnements de ces plus proches voisins. La table 4.3 donne les éléments qui cristallisent dans la structure du diamant.

15. Nous utilisons le mot « réseau », sans qualificatif, pour faire référence soit à un réseau de Bravais, soit à un réseau à motif.

TAB. 4.3 – Éléments possédant la structure cristalline du diamant.

Élément	Arête du cube a (Å)
C (diamant)	3,57
Si	5,43
Ge	5,66
α -Sn (gris)	6,49

TAB. 4.4 – Éléments possédant la structure cristalline hexagonale compacte.

Élément	a (Å)	c	c/a	Élément	a (Å)	c	c/a
Be	2,29	3,58	1,56	Os	2,74	4,32	1,58
Cd	2,98	5,62	1,89	Pr	3,67	5,92	1,61
Ce	3,65	5,96	1,63	Re	2,76	4,46	1,62
α -Co	2,51	4,07	1,62	Ru	2,70	4,28	1,59
Dy	3,59	5,65	1,57	Sc	3,31	5,27	1,59
Er	3,56	5,59	1,57	Tb	3,60	5,69	1,58
Gd	3,64	5,78	1,59	Ti	2,95	4,69	1,59
He (2 K)	3,57	5,83	1,63	Tl	3,46	5,53	1,60
Hf	3,20	5,06	1,58	Tm	3,54	5,55	1,57
Ho	3,58	5,62	1,57	Y	3,65	5,73	1,57
La	3,75	6,07	1,62	Zn	2,66	4,95	1,86
Lu	3,50	5,55	1,59	Zr	3,23	5,15	1,59
Mg	3,21	5,21	1,62		–	–	
Nd	3,66	5,90	1,61	« Idéal »			1,63

Structure hexagonale compacte

Bien que n'étant pas un réseau de Bravais, la structure *hexagonale compacte* (hc) se situe au même rang, dans l'ordre d'importance, que les réseaux de Bravais cubique centré et cubique à faces centrées ; 30 éléments environ cristallisent dans la forme hexagonale compacte (table 4.4).

Sous l'appellation hc, on retrouve un réseau de Bravais *hexagonal simple*, donné par l'empilement de réseaux triangulaires bidimensionnels¹⁴ directement les uns sur les autres (figure 4.19). La direction d'empilement (\mathbf{a}_3 , ci-dessous) est appelée axe c . Les trois vecteurs primitifs sont

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{a}_3 = c\hat{\mathbf{z}} \quad (4.9)$$

Les deux premiers engendrent un réseau triangulaire dans le plan x - y , et le troisième empile les plans à une distance c les uns des autres.

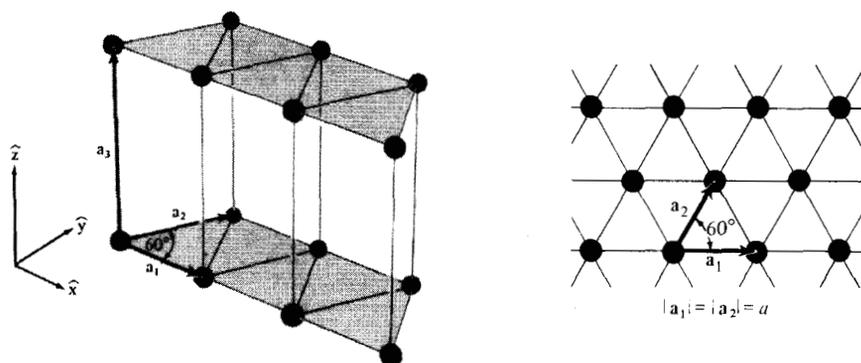


FIG. 4.19 – Réseau de Bravais hexagonal simple. Les réseaux triangulaires bidimensionnels (représentés à droite) sont empilés directement les uns sur les autres et espacés d'une distance c .

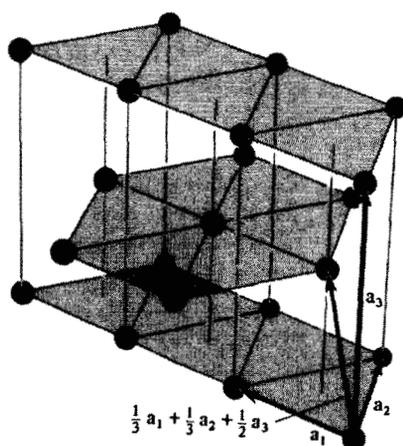


FIG. 4.20 – Structure hexagonale compacte. Elle peut être vue comme deux réseaux de Bravais hexagonaux simples qui s'interpénètrent, déplacés verticalement d'une distance $c/2$ le long de l'axe c commun, et déplacés horizontalement de telle sorte que les points de l'un des réseaux soient directement au-dessus des centres des triangles formés par les points de l'autre.

La structure hexagonale compacte est constituée par deux réseaux de Bravais hexagonaux simples qui s'interpénètrent, déplacés l'un par rapport à l'autre de $\mathbf{a}_1/3 + \mathbf{a}_2/3 + \mathbf{a}_3/2$ (figure 4.20). Le nom reflète le fait que des sphères solides peuvent être rangées dans une telle structure.

Imaginons que nous empilions des boulets de canon (figure 4.21), en commençant par un réseau triangulaire compact pour la première couche. La

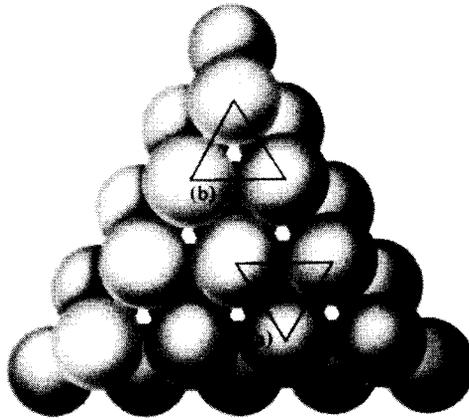


FIG. 4.21 – Vue de dessus des deux premières couches dans une pile de boulets de canon. La première couche s'organise en un réseau triangulaire plan. Les boulets de la seconde couche sont disposés au-dessus des interstices de la première. Si les boulets de la troisième couche sont placés directement au-dessus de ceux de la première, sur les sites du type indiqué par le triangle (a), les boulets de la quatrième sont directement au-dessus de la seconde, etc., la structure qui en résulte sera hexagonale compacte. Si, au contraire, les boulets de la troisième couche sont disposés directement au-dessus des interstices de la première qui n'étaient pas recouverts par des boulets dans la seconde, i.e. sur des sites du type indiqués par le triangle (b), alors les boulets de la quatrième couche seront placés directement au-dessus de ceux de la première, les boulets de la cinquième directement au-dessus de ceux de la seconde, etc., la structure résultante sera cubique à faces centrées (avec la diagonale principale du cube orientée verticalement).

seconde couche est formée en plaçant un boulet dans les creux laissés au centre de chaque triangle de la première couche, formant ainsi une seconde couche triangulaire, décalée par rapport à la première. La troisième couche est formée en plaçant des boulets dans les creux de la seconde couche. Ces boulets se trouvent ainsi disposés directement au-dessus des boulets de la première couche. La quatrième couche repose directement au-dessus de la seconde, et ainsi de suite. Le réseau qui en résulte est hexagonal compact avec la valeur particulière (voir problème 5) :

$$c = \sqrt{\frac{8}{3}}a = 1,63299a \quad (4.10)$$

Cependant, en raison du fait que la symétrie du réseau hexagonal compact est indépendante du rapport c/a , le nom n'est pas restreint à ce cas. La valeur $c/a = \sqrt{8/3}$ est parfois appelée « idéale », et la structure compacte parfaite, avec la valeur idéale de c/a , est appelée structure hc idéale. Par

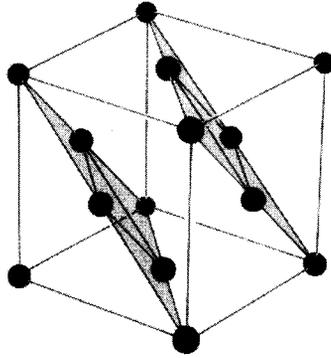


FIG. 4.22 – Comment découper le réseau de Bravais cubique à faces centrées pour obtenir les couches représentées dans la figure 4.21.

ailleurs, à moins que les unités physiques dans la structure hc soient des sphères compactes réelles, il n'y a aucune raison pour que c/a soit idéal (voir table 4.4).

Notez que, comme dans le cas de la structure du diamant, le réseau hc n'est pas un réseau de Bravais, car l'orientation de l'environnement d'un point varie d'une couche à l'autre le long de l'axe c . Notez également que, lorsqu'ils sont vus le long de l'axe c , les deux types de plan se fondent l'un dans l'autre pour former le réseau en nid d'abeilles bidimensionnel de la figure 4.3 qui n'est pas un réseau de Bravais.

Autres possibilités compactes

Notez que la structure hc n'est pas la seule manière de ranger des sphères de manière compacte. Si les deux premières couches sont déposées comme on l'a décrit plus haut, mais que la troisième est placée dans l'*autre* ensemble de creux de la seconde — c'est-à-dire, ceux situés au-dessus des creux inutilisés dans à la fois la première et la seconde couche (voir figure 4.21) — et ensuite que la quatrième couche est placée dans les creux de la troisième directement au-dessus des boulets de la première, la cinquième au-dessus de la seconde, et ainsi de suite, on engendre un réseau de Bravais. Ce réseau de Bravais n'est rien d'autre que le réseau cubique à faces centrées, avec la diagonale du cube perpendiculaire aux réseaux triangulaires plans (figures 4.22 et 4.23).

Il existe une infinité d'autres rangements compacts, puisque chaque couche successive peut être disposée dans une des deux positions. Seul le compactage cfc donne un réseau de Bravais, et les structures cfc (...ABC ABC ABC...) et hc (...AB AB AB...) sont de loin les structures les plus fréquentes. Cependant, on observe d'autres structures compactes. Certaines terres rares, par exemple, prennent une structure de la forme (...ABAC ABAC ABAC...).

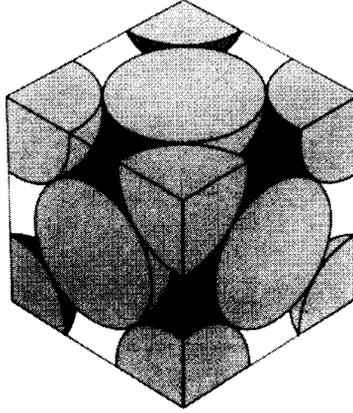


FIG. 4.23 – Une section cubique de quelques sphères compactées en cubes à faces centrées.

Structure du chlorure de sodium

Nous sommes forcés de décrire le réseau hexagonal compact et le réseau du diamant comme des réseaux à motif, à cause de l'arrangement géométrique intrinsèque des points du réseau. Toutefois, un réseau à motif est également nécessaire pour décrire les structures cristallines dans lesquelles les atomes ou les ions se situent seulement aux points d'un réseau de Bravais, mais dans lesquelles il manque la symétrie de translation complète, car plus d'une espèce d'atome ou d'ion est présente. Par exemple, le chlorure de sodium (figure 4.24) est constitué d'un nombre égal d'ions sodium et d'ions chlorure placés alternativement sur les points d'un réseau cubique simple, de telle sorte que chaque ion possède six ions de l'autre espèce pour plus proches voisins¹⁶. Cette structure peut être décrite par un réseau de Bravais cubique à faces centrées avec un motif constitué par un ion sodium en $\mathbf{0}$ et un ion chlorure au centre de la maille cubique conventionnelle, i.e. en $(a/2)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$.

Structure du chlorure de césium

De manière similaire, le chlorure de césium (figure 4.25) est constitué d'un nombre égal d'ions de césium et d'ions chlorure, disposés aux points d'un réseau cubique centré de telle sorte que chaque ion possède huit ions de l'autre espèce pour plus proches voisins¹⁷. La symétrie de translation de cette structure est celle du réseau de Bravais cubique simple, et elle est décrite par un réseau cubique simple avec un motif constitué par un ion de césium à l'origine $\mathbf{0}$ et un ion chlorure au centre du cube en $(a/2)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$.

16. Pour des exemples, voir la table 4.5.

17. Pour des exemples, voir la table 4.6.

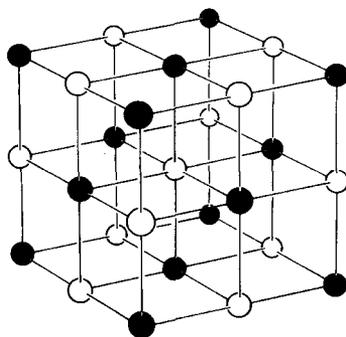


FIG. 4.24 – Structure du chlorure de sodium. Un type d’ion est représenté par des boules noires, l’autre par des boules blanches. Les boules noires et blanches forment des réseaux fcc qui s’interpénètrent.

TAB. 4.5 – Quelques composés possédant la structure du chlorure de sodium.

Cristal	$a(\text{Å})$	Cristal	$a(\text{Å})$	Cristal	$a(\text{Å})$
LiF	4,02	RbF	5,64	CaS	5,69
LiCl	5,13	RbCl	6,58	CaSe	5,91
LiBr	5,50	RbBr	6,85	CaTe	6,34
LiI	6,00	RbI	7,34	SrO	5,16
NaF	4,62	CsF	6,01	SrS	6,02
NaCl	5,64	AgF	4,92	SrSe	6,23
NaBr	5,97	AgCl	5,55	SrTe	6,47
NaI	6,47	AgBr	5,77	BaO	5,52
KF	5,35	MgO	4,21	BaS	6,39
KCl	6,29	MgS	5,20	BaSe	6,60
KBr	6,60	MgSe	5,45	BaTe	6,99
KI	7,07	CaO	4,81		

TAB. 4.6 – Quelques composés possédant la structure du chlorure de césium.

Cristal	$a(\text{Å})$	Cristal	$a(\text{Å})$
CsCl	4,12	TlCl	3,83
CsBr	4,29	TlBr	3,97
CsI	4,57	TlI	4,20

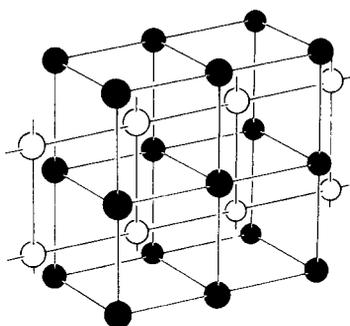


FIG. 4.25 – Structure du chlorure de césium. Un type d'ion est représenté par des boules noires, l'autre par des blanches. Les boules noires et blanches forment des réseaux cubiques simples qui s'interpénètrent.

TAB. 4.7 – Quelques composés possédant la structure de la blende.

Cristal	$a(\text{Å})$	Cristal	$a(\text{Å})$	Cristal	$a(\text{Å})$
CuF	4,26	ZnS	5,41	AlSb	6,13
CuCl	5,41	ZnSe	5,67	GaP	5,45
CuBr	5,69	ZnTe	6,09	GaAs	5,65
CuI	6,04	CdS	5,82	GaSb	6,12
AgI	6,47	CdTe	6,48	InP	5,87
BeS	4,85	HgS	5,85	InAs	6,04
BeSe	5,07	HgSe	6,08	InSb	6,48
BeTe	5,54	HgTe	6,43	SiC	4,35
MnS (rouge)	5,60	AlP	5,45		
MnSe	5,82	AlAs	5,62		

Structure de la blende

La blende (sulfure de zinc) possède un nombre égal d'ions de zinc et d'ions sulfure distribués sur le réseau du diamant de telle sorte que chacun possède quatre ions de l'autre type pour plus proches voisins (figure 4.18). Cette structure¹⁸ est un exemple de réseau à motif qui doit être ainsi décrit d'une part en raison de la position géométrique des ions et d'autre part car deux types d'ions entrent en jeu.

18. Pour des exemples, voir la table 4.7.

4.11 Autres aspects des réseaux cristallins

Ce chapitre s'est concentré sur la description de la symétrie de *translation* des réseaux cristallins dans l'*espace physique réel*. Nous traiterons deux autres aspects des réseaux périodiques dans les chapitres suivants : au chapitre 5, nous examinerons les conséquences de la symétrie de translation non dans l'espace réel, mais dans ce qu'on appelle l'*espace réciproque* (ou *espace des vecteurs d'onde*) et au chapitre 7, nous décrirons quelques aspects de la symétrie de *rotation* des réseaux cristallins.

4.12 Problèmes

1. Dans chacun des cas suivants, indiquer si la structure est un réseau de Bravais. Si c'est le cas, donnez ses trois vecteurs primitifs ; sinon, décrivez-le comme un réseau de Bravais avec le plus petit motif possible.

(a) cubique à bases centrées (cubique simple avec des points supplémentaires aux centres des faces horizontales de la maille cubique).

(b) cubique à côtés centrés (cubique simple avec des points supplémentaires aux centres des faces verticales de la maille cubique).

(c) cubique à arêtes centrées (cubique simple avec des points supplémentaires aux milieux des droites joignant les plus proches voisins).

2. Quel est le réseau de Bravais formé par tous les points de coordonnées cartésiennes (n_1, n_2, n_3) si :

(a) les n_i sont soit pairs soit impairs ?

(b) on impose que la somme des n_i soit paire ?

3. Montrer que l'angle entre deux droites (liaisons) quelconques joignant un site du réseau du diamant à ses quatre plus proches voisins est $\arccos(-1/3) = 109^\circ 28'$.

4. (a) Prouver que la maille de Wigner-Seitz pour tout réseau de Bravais bidimensionnel est soit un hexagone soit un rectangle.

(b) Montrer que le rapport des longueurs des diagonales de chaque face des parallélogrammes de la maille de Wigner-Seitz du réseau cubique à faces centrées (figure 4.16) est $\sqrt{2}:1$.

(c) Montrer que chaque côté du polyèdre limitant la maille de Wigner-Seitz du réseau cubique centré (figure 4.15) est $\sqrt{2}/4$ fois la longueur de la maille conventionnelle cubique.

(d) Prouver que les faces hexagonales de la maille de Wigner-Seitz cc sont des hexagones réguliers. (Noter que l'axe perpendiculaire à une face hexagonale passant par son centre n'a qu'une symétrie triple, et ainsi cette symétrie seule est insuffisante.)

5. (a) Prouver que le rapport idéal c/a de la structure hexagonale compacte est $\sqrt{8/3} = 1,633$.

(b) Le sodium se transforme du cc en hc à environ 23 K (transformation « martensitique »). En supposant que la densité reste constante pendant la transition, trouver la constante de réseau a de la phase hexagonale, étant donné que $a = 4,23 \text{ \AA}$ dans la phase cubique et que le rapport c/a ne se distingue pas de sa valeur idéale.

6. Le réseau cubique à faces centrées est le plus dense et le cubique simple est le moins dense des trois réseaux de Bravais cubiques. La structure du diamant est moins dense que toute autre. Une mesure de cet aspect est que les nombres de coordination sont : cfc, 12 ; cc, 8 ; cs, 6 ; diamant, 4. Une autre est la suivante : supposons que des sphères solides identiques soient distribuées dans l'espace de telle sorte que leurs centres coïncident avec les points de chacune de ces quatre structures, et que des sphères voisines se touchent, sans se recouvrir. (Un tel arrangement de sphères est appelé arrangement compact.) En supposant que ces sphères aient une densité égale à un, montrer que la densité d'un ensemble de sphères compactes dans chacune des quatre structures (la « compacité ») est :

$$\text{cfc} : \quad \sqrt{2}\pi/6 = 0,74$$

$$\text{cc} : \quad \sqrt{3}\pi/8 = 0,68$$

$$\text{cs} : \quad \pi/6 = 0,52$$

$$\text{diamant} : \sqrt{3}\pi/16 = 0,34$$

7. Soit N_n le nombre des $n^{\text{ièmes}}$ proches voisins d'un point d'un réseau de Bravais donné (par exemple, dans un réseau de Bravais cubique simple $N_1 = 6$, $N_2 = 12$, etc.). Soit r_n la distance du $n^{\text{ième}}$ proche voisin exprimée comme multiple de la distance des plus proches voisins (par exemple, dans un réseau de Bravais cubique simple, $r_1 = 1$, $r_2 = \sqrt{2} = 1,414$). Dresser une table de N_n et de r_n pour $n = 1, \dots, 6$ pour les réseaux de Bravais cfc, cc, et cs.

8. (a) Pour un réseau de Bravais donné, soit \mathbf{a}_1 un vecteur joignant un point particulier P à l'un de ses plus proches voisins. Soit P' un point du réseau, n'appartenant pas à la droite passant par P de direction \mathbf{a}_1 , aussi proche de la droite que n'importe quel autre point du réseau, et soit \mathbf{a}_2 le vecteur joignant P à P' . Soit P'' un point du réseau n'appartenant pas au plan passant par P déterminé par \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 , aussi proche du plan que n'importe quel autre point du réseau, et soit \mathbf{a}_3 le vecteur joignant P à P'' . Prouver que \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , et \mathbf{a}_3 constituent un ensemble de vecteurs primitifs pour le réseau de Bravais.

(b) Prouver que le réseau de Bravais peut être défini comme un ensemble discret de vecteurs, n'appartenant pas tous au même plan, et que cet ensemble forme un espace vectoriel par rapport à l'addition et à la soustraction (comme décrit page 82).

Chapitre 5

Le réseau réciproque

Définitions et exemples

Première zone de Brillouin

Plans réticulaires et indices de Miller

LE RÉSEAU RÉCIPROQUE joue un rôle fondamental dans la plupart des études analytiques des structures périodiques. Diverses voies nous y conduisent comme la théorie de la diffraction cristalline, l'étude abstraite des fonctions possédant la périodicité d'un réseau de Bravais, ou la question consistant à savoir ce qui peut être sauvé de la loi de conservation de la quantité de mouvement quand la symétrie de translation dans le vide est réduite à celle d'un potentiel périodique. Dans ce court chapitre, nous allons décrire quelques aspects élémentaires importants du réseau réciproque d'un point de vue général sans se lier à des applications particulières.

5.1 Définition du réseau réciproque

Considérons un ensemble de points \mathbf{R} constituant un réseau de Bravais, et une onde plane, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Pour un \mathbf{k} quelconque, une telle onde plane ne possédera pas, bien entendu, la périodicité du réseau de Bravais, mais, pour certains choix du vecteur d'onde, elle l'aura. *L'ensemble de tous les vecteurs d'onde \mathbf{K} donnant une onde plane de périodicité égale à celle d'un réseau de Bravais donné est appelé* réseau de Bravais réciproque. Analytiquement, \mathbf{K} appartient au réseau réciproque d'un réseau de Bravais de points \mathbf{R} , si la relation

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.1)$$

est vraie pour tout \mathbf{r} , et pour tout \mathbf{R} du réseau de Bravais. En factorisant $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$, nous pouvons caractériser le réseau réciproque comme l'ensemble des

vecteurs \mathbf{K} satisfaisant à

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (5.2)$$

pour tout \mathbf{R} du réseau de Bravais.

Notons qu'un réseau réciproque est défini par rapport à un réseau de Bravais particulier. Le réseau de Bravais qui détermine un réseau réciproque donné est souvent appelé *réseau direct*, lorsqu'on s'intéresse à sa relation avec le réseau réciproque. Notons également que, bien que l'on puisse définir un ensemble de vecteurs \mathbf{K} satisfaisant à (5.2) pour un ensemble arbitraire de vecteurs \mathbf{R} , un tel ensemble de \mathbf{K} n'est appelé réseau réciproque que si l'ensemble des vecteurs \mathbf{R} est un réseau de Bravais¹.

5.2 Le réseau réciproque est un réseau de Bravais

Le fait que le réseau réciproque est lui-même un réseau de Bravais découle simplement de la définition d'un réseau de Bravais donné dans la note 6 du chapitre 4, et du fait que si \mathbf{K}_1 et \mathbf{K}_2 satisfont à (5.2), alors, évidemment, il en va de même pour leur somme et leur différence.

Il est intéressant de considérer une preuve moins immédiate de ce résultat qui a l'avantage de fournir un algorithme explicite pour construire le réseau réciproque. Soient \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , et \mathbf{a}_3 un ensemble de vecteurs primitifs du réseau direct. Alors le réseau réciproque peut être engendré par les trois vecteurs primitifs

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Pour vérifier que (5.3) donne un ensemble de vecteurs primitifs du réseau réciproque, notons tout d'abord que les \mathbf{b}_i satisfont² à

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (5.4)$$

1. En particulier, si l'on travaille avec un réseau à motif, on utilise le réseau réciproque déterminé par le réseau de Bravais sous-jacent, plutôt que par un ensemble de \mathbf{K} satisfaisant à (5.2) pour des vecteurs \mathbf{R} décrivant à la fois le réseau de Bravais et les points du motif.

2. Quand $i \neq j$, l'équation (5.4) découle du fait que le produit vectoriel de deux vecteurs est normal à ces deux vecteurs. Quand $i = j$, elle s'obtient à partir de l'identité

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3) = \mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1) = \mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2).$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker :

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= 0, & i &\neq j \\ \delta_{ij} &= 1, & i &= j \end{aligned} \quad (5.5)$$

À présent, tout vecteur \mathbf{k} peut être écrit comme une combinaison linéaire³ des \mathbf{b}_i :

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3 \quad (5.6)$$

Si \mathbf{R} est un vecteur quelconque du réseau direct, alors

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (5.7)$$

où les n_i sont des entiers. Il découle de (5.4) que

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3) \quad (5.8)$$

Pour que $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$ soit égal à l'unité pour tout \mathbf{R} (équation (5.2)), $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$ doit être égal à 2π multiplié par un entier quelconque, quel que soit le choix des n_i . Ceci impose aux coefficients k_i d'être entiers. Ainsi, la condition (5.2) pour que \mathbf{K} soit un vecteur du réseau réciproque est satisfaite par les combinaisons linéaires (5.6) des \mathbf{b}_i à coefficients entiers. Donc (comparez avec l'équation (4.1)), le réseau réciproque est un réseau de Bravais, et les \mathbf{b}_i peuvent être pris comme vecteurs primitifs.

5.3 Réseau réciproque du réseau réciproque

Puisque le réseau réciproque est lui-même un réseau de Bravais, on peut construire son réseau réciproque. Il se trouve que celui-ci n'est autre que le réseau direct original.

Une manière de le prouver est de construire \mathbf{c}_1 , \mathbf{c}_2 , et \mathbf{c}_3 à partir des \mathbf{b}_i selon la même formule (5.3) par laquelle les \mathbf{b}_i ont été construits à partir des \mathbf{a}_i . Il en découle alors, en utilisant des identités vectorielles simples (problème 1), que $\mathbf{c}_i = \mathbf{a}_i$, $i = 1, 2, 3$.

On obtient une preuve plus simple en observant que, d'après la définition (5.2), le réseau réciproque du réseau réciproque est l'ensemble de tous les vecteurs \mathbf{G} satisfaisant à

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{K}} = 1 \quad (5.9)$$

pour tout \mathbf{K} du réseau réciproque. Puisque tout vecteur direct \mathbf{R} possède cette propriété (à nouveau en raison de (5.2)), tous les vecteurs directs sont

3. C'est vrai pour trois vecteurs quelconques n'appartenant pas tous au même plan. Il est facile de vérifier que les \mathbf{b}_i ne sont pas tous dans un même plan tant que les \mathbf{a}_i ne le sont pas.

dans le réseau réciproque du réseau réciproque. De plus, aucun autre vecteur ne peut l'être, car un vecteur qui n'est pas dans le réseau direct est de la forme $\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3$ avec au moins un x_i non entier. Pour cette valeur de i , $e^{i\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{r}} = e^{2\pi i x_i} \neq 1$, et la condition (5.9) n'est plus remplie pour le i^{e} vecteur du réseau réciproque \mathbf{K} .

5.4 Exemples importants

Le réseau de Bravais *cubique simple*, de maille primitive cubique d'arête a , possède un réseau réciproque cubique simple de maille primitive cubique d'arête $2\pi/a$. Ce résultat peut être obtenu, par exemple, à partir de la construction (5.3), car si

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{z}} \quad (5.10)$$

alors

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{z}} \quad (5.11)$$

Le réseau de Bravais *cubique à faces centrées* de maille conventionnelle cubique d'arête a a un réseau réciproque cubique centré de maille conventionnelle cubique d'arête $4\pi/a$. Ce résultat s'obtient en appliquant la construction (5.3) aux vecteurs primitifs cfc (4.5). Le résultat est

$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}} - \hat{\mathbf{x}}); \quad \mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}}); \quad \mathbf{b}_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}) \quad (5.12)$$

C'est précisément la forme des vecteurs primitifs du réseau cc (4.4), à condition de remplacer l'arête de la maille cubique par $4\pi/a$.

Le réseau *cubique centré* de maille conventionnelle cubique d'arête a a un réseau réciproque cubique à faces centrées de maille conventionnelle cubique d'arête $4\pi/a$, ce qui peut à nouveau être prouvé à partir de la construction (5.3). On peut également démontrer ceci à partir du résultat pour le réseau réciproque du réseau cfc, ainsi qu'avec le théorème montrant l'identité entre le réseau réciproque du réseau réciproque et le réseau direct.

Le lecteur pourra vérifier, à titre d'exercice (problème 2), que le réseau réciproque du réseau de Bravais *hexagonal simple* de constantes de réseau c et a (figure 5.1a) est un autre réseau hexagonal de constantes $2\pi/c$ et $4\pi/\sqrt{3}a$ respectivement (figure 5.1b), tourné de 30° autour de l'axe c par rapport au réseau direct⁴.

4. La *structure* hexagonale compacte n'est pas un réseau de Bravais, et donc le réseau réciproque utilisé dans l'analyse des solides hc est celle du réseau hexagonal simple (voir note 1).

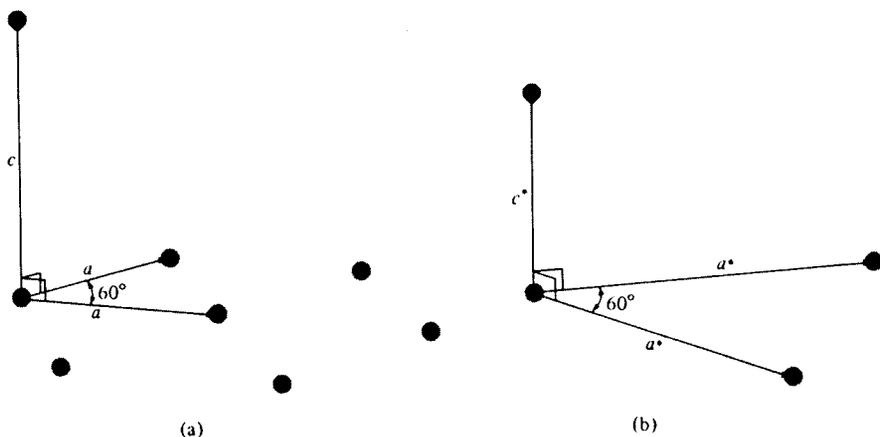


FIG. 5.1 – (a) Vecteurs primitifs du réseau de Bravais hexagonal simple. (b) Vecteurs primitifs du réseau réciproque de celui-ci engendré par les vecteurs primitifs du (a). Les axes c et c^* sont parallèles. Les axes a^* sont tournés de 30° par rapport aux axes a dans le plan perpendiculaire aux axes c ou c^* . Le réseau réciproque est également hexagonal simple.

5.5 Volume de la maille primitive du réseau réciproque

Si v est le volume⁵ d'une maille primitive dans le réseau direct, alors la maille primitive du réseau réciproque a un volume égal à $(2\pi)^3/v$. La preuve est donnée dans le problème 1.

5.6 Première zone de Brillouin

La maille primitive de Wigner-Seitz (page 85) du réseau réciproque est appelée *première zone de Brillouin*. Comme le suggère le nom, on définit des zones de Brillouin d'ordre plus élevé, constituant des mailles primitives d'un type différent et qui apparaissent dans la théorie des niveaux électroniques dans un potentiel périodique. Elles sont décrites au chapitre 9.

Bien que les termes de « maille de Wigner-Seitz » et de « première zone de Brillouin » se réfèrent à des constructions géométriques identiques, en pratique, le dernier terme n'est appliqué qu'à la maille de l'espace des k . En particulier, lorsqu'on fait référence à la première zone de Brillouin d'un réseau de Bravais particulier de l'espace réel (associé à une structure cristalline particulière), il faut toujours comprendre la maille de Wigner-Seitz du réseau

5. Le volume de la maille primitive est indépendant du choix de la maille, comme nous l'avons prouvé au chapitre 4.

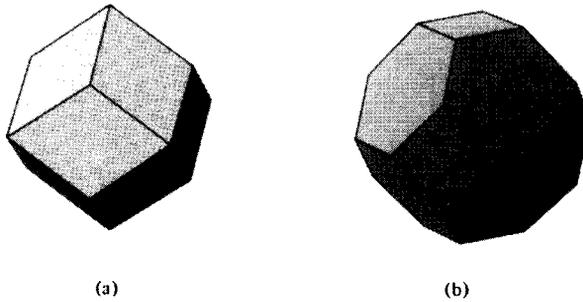


FIG. 5.2 – (a) Première zone de Brillouin du réseau cubique centré. (b) Première zone de Brillouin du réseau cubique à faces centrées.

réciproque associé. Ainsi, puisque le réseau réciproque du réseau cubique centré est cubique à faces centrées, la première zone de Brillouin du réseau cc (figure 5.2a) est simplement la maille de Wigner-Seitz cfc (figure 4.16). Inversement, la première zone de Brillouin du réseau cfc (figure 5.2b) est simplement la maille de Wigner-Seitz cc (figure 4.15).

5.7 Plans réticulaires

Il existe une relation étroite entre les vecteurs du réseau réciproque et les plans constitués par les points du réseau direct. Cette relation a son importance dans la compréhension du rôle fondamental joué par le réseau réciproque dans la théorie de la diffraction, et sera appliquée à ce problème dans le prochain chapitre. Nous ne décrivons ici la relation qu'en termes géométriques généraux.

Étant donné un réseau de Bravais particulier, un plan réticulaire est défini par tout plan contenant au moins trois points non alignés du réseau de Bravais. En raison de l'invariance par translation, tout plan ainsi défini contiendra un nombre infini de points du réseau qui formeront un réseau de Bravais bidimensionnel dans le plan. Quelques plans d'un réseau de Bravais cubique simple sont représentés à la figure 5.3.

Par famille de plans réticulaires, nous entendons un ensemble de plans réticulaires parallèles, équidistants qui contiennent dans leur ensemble tous les points du réseau de Bravais tridimensionnel. Tout plan réticulaire est membre d'une telle famille. Évidemment, la décomposition d'un réseau de Bravais en une famille de plans est loin d'être unique (figure 5.3). Le réseau réciproque fournit un moyen simple de classer toutes les familles possibles de plans réticulaires grâce au théorème suivant :

Pour toute famille de plans réticulaires séparés d'une distance d , il existe des vecteurs du réseau réciproque perpendiculaires aux

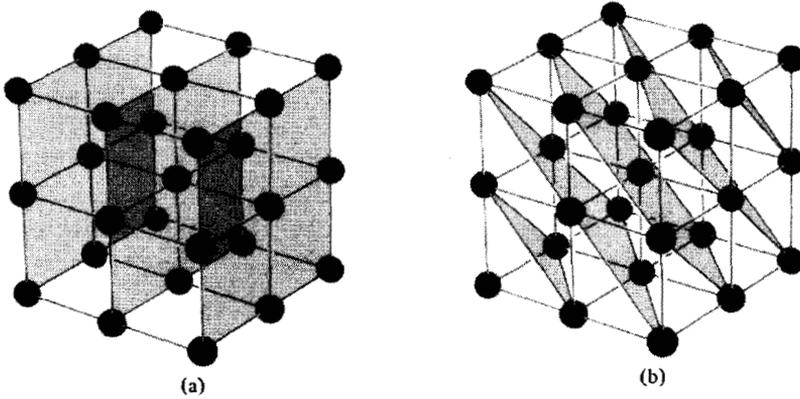


FIG. 5.3 – Quelques plans (ombrés) d'un réseau de Bravais cubique simple ; (a) et (b) montrent deux manières différentes de représenter les réseaux en tant que famille de plans réticulaires.

plans, dont le plus court est de longueur $2\pi/d$. Inversement, pour tout vecteur \mathbf{K} du réseau réciproque dont la longueur du plus court est égale à $2\pi/d$, il existe une famille de plans réticulaires perpendiculaires à \mathbf{K} et séparés d'une distance d .

Ce théorème est une conséquence directe de (a) la définition (5.2) des vecteurs du réseau réciproque envisagés comme les vecteurs d'onde d'ondes planes égales à l'unité sur tous les sites du réseau de Bravais et (b) du fait qu'une onde plane possède la même valeur sur tous les points appartenant à une même famille de plans réticulaires perpendiculaires à son vecteur d'onde et séparés par un nombre entier de longueurs d'onde.

Prouvons la première partie du théorème : étant donnée une famille de plans réticulaires, soit $\hat{\mathbf{n}}$ un vecteur unitaire normal aux plans. Le fait que $\mathbf{K} = 2\pi/d \hat{\mathbf{n}}$ soit un vecteur du réseau réciproque découle du fait que l'onde plane $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ est constante sur des plans perpendiculaires à \mathbf{K} et possède la même valeur sur des plans séparés par $\lambda = 2\pi/K = d$. Puisqu'un des plans réticulaires contient le point du réseau de Bravais $\mathbf{r} = \mathbf{0}$, $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ doit être égal à l'unité pour tout point appartenant à l'un quelconque de ces plans. Puisque les plans contiennent tous les points du réseau de Bravais, $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$ pour tout \mathbf{R} , de telle sorte que \mathbf{K} est ainsi un vecteur du réseau réciproque. De plus, \mathbf{K} est le plus petit vecteur du réseau réciproque normal aux plans, car tout vecteur d'onde plus petit que \mathbf{K} donnera une onde plane de longueur d'onde plus grande que $2\pi/K = d$. Une telle onde plane ne peut avoir la même valeur sur tous les plans de la famille, et ne peut donc pas donner une onde plane valant l'unité sur tous les points du réseau de Bravais.

Prouvons la réciproque du théorème : étant donné un vecteur du réseau réciproque et soit \mathbf{K} le vecteur du réseau réciproque le plus petit qui lui

soit parallèle. Considérons l'ensemble des plans de l'espace réel sur lesquels l'onde plane $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ vaut l'unité. Ces plans (dont l'un contient le point $\mathbf{r} = \mathbf{0}$) sont perpendiculaires à \mathbf{K} et séparés par une distance $d = 2\pi/K$. Puisque les vecteurs \mathbf{R} du réseau de Bravais satisfont tous à $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$ pour tout vecteur \mathbf{K} , ils doivent tous appartenir à ces plans ; autrement dit, la famille de plans doit contenir une famille de plans réticulaires. De plus, la distance entre les plans réticulaires est également d (plutôt qu'un multiple entier de d), car si chaque n^e plan de la famille contenait des points du réseau de Bravais, alors, compte tenu de la première partie du théorème, le vecteur normal aux plans de longueur $2\pi/nd$, c'est-à-dire le vecteur \mathbf{K}/n , serait un vecteur du réseau réciproque. Ceci contredirait notre hypothèse du début selon laquelle aucun vecteur du réseau réciproque parallèle à \mathbf{K} n'est plus petit que \mathbf{K} .

5.8 Indices de Miller des plans réticulaires

La correspondance entre les vecteurs du réseau réciproque et les familles de plans réticulaires fournit un moyen pratique de définir les orientations d'un plan réticulaire. De manière tout à fait générale, on décrit l'orientation d'un plan en donnant un vecteur normal à ce plan. Puisque nous savons qu'il existe des vecteurs du réseau réciproque qui sont normaux à toute famille de plans réticulaires, il est naturel de choisir un vecteur du réseau réciproque pour représenter la normale. Pour rendre le choix unique, on utilise le plus petit de ces vecteurs. De cette façon, on arrive aux *indices de Miller* d'un plan.

Les indices de Miller d'un plan réticulaire sont les coordonnées du vecteur du réseau réciproque le plus petit et normal à ce plan, dans la base d'un ensemble de vecteurs primitifs du réseau réciproque. Ainsi, un plan d'indices de Miller h, k, l , a pour normale le vecteur du réseau réciproque $h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3$.

Ainsi définis, les indices de Miller sont des entiers, puisque tout vecteur du réseau réciproque est une combinaison linéaire à coefficients entiers de trois vecteurs primitifs. Puisque la normale à ce plan est définie par le plus petit des vecteurs du réseau réciproque, les entiers h, k, l ne peuvent avoir aucun facteur commun. Notez également que les indices de Miller dépendent du choix particulier des vecteurs primitifs.

Dans les réseaux de Bravais cubiques simples, le réseau réciproque est aussi cubique simple et les indices de Miller sont les coordonnées d'un vecteur normal au plan réticulaire dans un système de coordonnées cubiques évident. En règle générale, les réseaux de Bravais cubiques centrés et à faces centrées sont décrits en termes de maille conventionnelle cubique, c'est-à-dire en tant que réseaux cubiques simples à motif. Puisque tout plan réticulaire dans un réseau cfc ou cc est également un plan réticulaire dans le réseau cubique simple sous-jacent, le même indexage cubique élémentaire peut être utilisé pour spécifier les plans réticulaires. En pratique, c'est seulement dans la description de cristaux non cubiques que l'on doit se souvenir que les indices

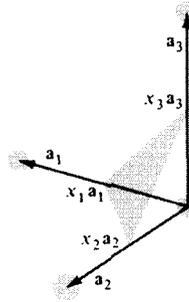


FIG. 5.4 – Illustration de la définition cristallographique des indices de Miller d'un plan de réseau. Le plan ombré peut être une portion du plan continu qui contient les points du plan de réseau, ou bien tout autre plan parallèle au plan de réseau. Les indices de Miller sont inversement proportionnels aux x_i .

de Miller sont les coordonnées de la normale dans un système de coordonnées donné par le réseau réciproque, plutôt que par le réseau direct.

Les indices de Miller d'un plan réticulaire possèdent une interprétation géométrique dans le réseau direct qui est parfois proposée comme alternative pour les définir. Puisqu'un plan d'indices de Miller h, k, l est perpendiculaire au vecteur du réseau réciproque $\mathbf{K} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3$, il est confondu avec le plan d'équation $\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} = A$, pour un choix convenable de A . Ce plan coupe les axes déterminés par les vecteurs primitifs du réseau direct \mathbf{a}_i aux points $x_1 \mathbf{a}_1$, $x_2 \mathbf{a}_2$ et $x_3 \mathbf{a}_3$ (figure 5.4), où les x_i sont tels que $x_i \mathbf{a}_i$ satisfasse à l'équation du plan : $\mathbf{K} \cdot (x_i \mathbf{a}_i) = A$. Puisque $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h$, $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k$, et $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi l$, il s'ensuit que

$$x_1 = \frac{A}{2\pi h}, \quad x_2 = \frac{A}{2\pi k}, \quad x_3 = \frac{A}{2\pi l} \quad (5.13)$$

Ainsi, les intersections avec les axes du cristal d'un plan réticulaire sont inversement proportionnelles aux indices de Miller du plan.

Les cristallographes « mettent la charrue avant les bœufs », en définissant les indices de Miller comme un ensemble d'entiers sans facteurs communs, inversement proportionnels aux intersections du plan cristallin avec les axes du cristal :

$$h : k : l = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3} \quad (5.14)$$

5.9 Quelques conventions pour spécifier les directions

Les plans réticulaires sont habituellement indiqués en donnant leurs indices de Miller entre parenthèses : (h, k, l) . Ainsi, dans un système cubique,

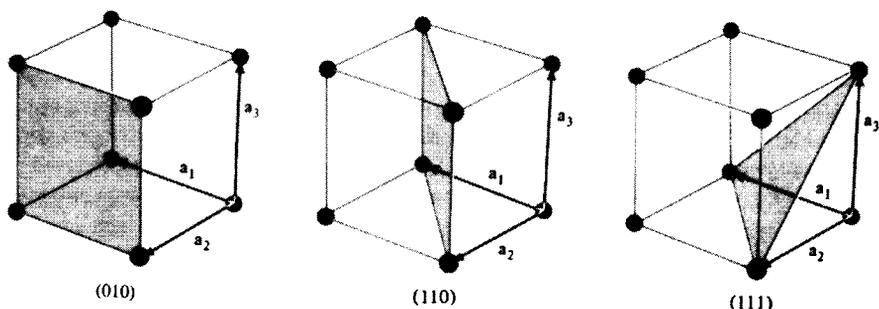


FIG. 5.5 – Trois plans réticulaires et leurs indices de Miller dans un réseau de Bravais cubique simple.

un plan de normale $(4, -2, 1)$ (ou, du point de vue cristallographique, un plan d'intersections $(1, -2, 4)$ avec les axes cubiques) est appelé un plan $(4, -2, 1)$. Les virgules sont éliminées sans confusion en écrivant \bar{n} à la place $-n$, simplifiant ainsi la notation en $(4\bar{2}1)$. Il faut savoir quel ensemble d'axes est utilisé pour interpréter ces symboles sans ambiguïté. Les axes cubiques simples sont toujours employés quand le cristal est à symétrie cubique. Quelques exemples de plans dans des cristaux cubiques sont représentés dans la figure 5.5.

Une convention similaire est utilisée pour spécifier les directions dans le réseau direct, mais pour éviter toute confusion avec les indices de Miller (directions dans le réseau réciproque) on emploie des crochets à la place des parenthèses. Ainsi, la diagonale principale d'un réseau cubique simple se situe dans la direction $[111]$ et, en général, le point du réseau $n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ est dans la direction $[n_1n_2n_3]$ vu de l'origine.

Il existe également une notation spécifiant à la fois une famille de plans réticulaires et toutes les autres familles qui lui sont équivalentes en vertu des symétries du cristal. Ainsi, les plans (100) , (010) , et (001) sont tous équivalents dans un cristal cubique. On les désigne collectivement par les plans $\{100\}$, et en général on utilise $\{hkl\}$ pour faire référence aux plans (hkl) et à tous ceux qui leur sont équivalents en vertu de la symétrie du cristal. Une convention similaire est utilisée pour les directions : $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$ et $[00\bar{1}]$ dans un cristal cubique sont désignées collectivement par $\langle 100 \rangle$.

Ceci termine notre discussion géométrique générale du réseau réciproque. Dans le chapitre 6, nous allons étudier un exemple important montrant l'utilité et la puissance de ce concept dans la théorie de la diffraction des rayons X par un cristal.

5.10 Problèmes

1. (a) Prouver que les vecteurs primitifs du réseau réciproque définis en (5.3) satisfont à

$$\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \wedge \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)} \quad (5.15)$$

(*Indication* : écrire \mathbf{b}_1 (mais pas \mathbf{b}_2 ou \mathbf{b}_3) en fonction des \mathbf{a}_i , et utiliser les relations d'orthogonalité (5.4).)

(b) Supposons que les vecteurs primitifs aient été construits à partir des \mathbf{b}_i de la même manière (Éq. (5.3)) que les \mathbf{b}_i le sont à partir des \mathbf{a}_i . Prouver que ces vecteurs sont les \mathbf{a}_i ; autrement dit, montrez que

$$2\pi \frac{\mathbf{b}_2 \wedge \mathbf{b}_3}{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \wedge \mathbf{b}_3)} = \mathbf{a}_1, \quad \text{etc.} \quad (5.16)$$

(*Indication* : écrire \mathbf{b}_3 au numérateur (mais pas \mathbf{b}_2) en fonction des \mathbf{a}_i , utiliser l'identité vectorielle $\mathbf{A} \wedge (\mathbf{B} \wedge \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$, et faire appel aux relations d'orthogonalité (5.4) ainsi qu'au résultat (5.15) ci-dessus.)

(c) Prouver que le volume de la maille primitive d'un réseau de Bravais est

$$v = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)| \quad (5.17)$$

où les \mathbf{a}_i sont les trois vecteurs primitifs. (Avec (5.15), ceci établit que le volume de la maille primitive du réseau réciproque est $(2\pi)^3/v$.)

2. (a) En utilisant les vecteurs primitifs donnés dans l'équation (4.9) et la construction (5.3) (ou par tout autre méthode), montrer que le réseau réciproque du réseau de Bravais hexagonal simple est également hexagonal simple, avec des constantes de réseau $2\pi/c$ et $4\pi/\sqrt{3}a$, tourné de 30° autour de l'axe c par rapport au réseau direct.

(b) Pour quelle valeur de c/a , le rapport des constantes de réseau possède la même valeur dans les réseaux direct et réciproque ? Si c/a est idéal dans le réseau direct, quelle est sa valeur dans le réseau réciproque ?

(c) Le réseau de Bravais engendré par trois vecteurs primitifs de même longueur a , faisant un angle θ égal entre chacun d'eux, est appelé réseau de Bravais trigonal (voir chapitre 7). Montrer que le réseau réciproque du réseau de Bravais trigonal est aussi trigonal, avec un angle θ^* donné par $-\cos \theta^* = \cos \theta / (1 + \cos \theta)$, et un vecteur primitif de longueur a^* , donné par $a^* = (2\pi/a)(1 + 2 \cos \theta \cos \theta^*)^{-1/2}$.

3. (a) Montrer que la densité de points (par unité de surface) dans un plan de réseau est d/v , où v est le volume de la maille primitive et d la distance séparant deux plans voisins de la famille à laquelle appartient le plan.

(b) Prouver que les plans réticulaires de plus grande densité de points sont les plans $\{111\}$ dans un réseau de Bravais cubique à faces centrées et les plans $\{110\}$ dans un réseau de Bravais cubique centré.

(*Indication* : ce résultat pourra être démontré très facilement en exploitant la relation entre les familles de plans réticulaires et les vecteurs du réseau réciproque.)

4. Prouver que tout vecteur du réseau réciproque \mathbf{K} est un multiple entier du plus petit vecteur du réseau réciproque \mathbf{K}_0 .

(*Indication* : supposer le contraire, et en déduire que, puisque le réseau réciproque est un réseau de Bravais, il devrait alors exister un vecteur parallèle à \mathbf{K} plus petit que \mathbf{K}_0 .)

Chapitre 6

Détermination des structures cristallines par diffraction de rayons X

Formulation de Bragg et de von Laue

Condition de Laue et construction d'Ewald

Méthodes expérimentales de Laue, du cristal tournant des poudres

Facteur de structure géométrique

Facteur de forme atomique

LES DISTANCES INTERATOMIQUES typiques dans un solide sont de l'ordre de l'angström (10^{-8} cm). Pour sonder la structure microscopique d'un solide à l'aide d'une onde électromagnétique, il faut que sa longueur d'onde soit au moins aussi petite, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de

$$\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-8} \text{ cm}} \approx 12,3 \times 10^3 \text{ eV} \quad (6.1)$$

De telles énergies, de l'ordre de plusieurs milliers d'électron-volt (kilo-électron-volts ou keV), sont caractéristiques des énergies des rayons X.

Dans ce chapitre, nous décrirons comment la distribution des rayons X diffractés par un réseau rigide¹ et périodique² d'ions révèle les positions de

1. En réalité, les ions vibrent autour de leur site d'équilibre idéal (chapitres 21-26). Ceci n'affecte pas les conclusions de ce chapitre (bien que, dans les premières années de la diffraction des rayons X, la raison pour laquelle de telles vibrations n'altéraient pas le motif caractéristique d'une structure périodique n'apparut pas clairement). Il se trouve que les vibrations ont deux conséquences importantes (voir l'appendice N) : (a) l'intensité des pics caractéristiques qui révèlent la structure cristalline est diminuée, mais pas nulle ; et (b) une radiation de fond continue beaucoup plus faible ("fond diffus") est produite.

2. Les solides amorphes et les liquides ont sensiblement la même densité que les solides

ces ions à l'intérieur de la structure. Il existe deux manières équivalentes de voir la diffraction des rayons X par une structure parfaitement périodique, dues à Bragg et à von Laue. Les deux points de vue sont encore largement utilisés. L'approche de von Laue, qui exploite le réseau réciproque, est plus proche de l'esprit de la théorie moderne de l'état solide, mais celle de Bragg est toujours d'un usage courant chez les cristallographes spécialistes des rayons X.

6.1 Formulation de Bragg de la diffraction des rayons X par un cristal

En 1913, W. H. et W. L. Bragg découvrirent que des substances dont la forme macroscopique était cristalline donnaient des motifs caractéristiques de rayonnement X réfléchi, et tout à fait différents de ceux produits par des liquides. Dans des matériaux cristallins, pour certaines longueurs d'ondes et certaines directions incidentes définies avec précision, ils observèrent des pics intenses de rayonnement diffracté (appelés maintenant pics de Bragg).

W. L. Bragg les expliqua en considérant un cristal comme étant composé de plans d'ions parallèles, séparés d'une distance d (c'est-à-dire, les plans réticulaires décrits au chapitre 5). Les conditions d'obtention d'un pic aigu de rayonnement diffracté étaient (1) que les rayons X devaient être réfléchis comme dans un miroir³ par les ions dans chaque plan et (2) que les rayons réfléchis par des plans successifs devaient interférer de manière constructive. Des rayons réfléchis comme dans un miroir par des plans contigus sont représentés sur la figure 6.1. La différence de marche entre deux rayons est égale à $2d \sin \theta$, où θ est l'angle d'incidence⁴. Pour les rayons qui interfèrent de manière constructive, cette différence de chemin doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde, ce qui nous mène à la célèbre condition de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6.2)$$

L'entier n est appelé ordre de la réflexion correspondante. Pour un faisceau de rayons X contenant un ensemble de différentes longueurs d'onde (« rayonnement blanc »), on observe plusieurs réflexions différentes. On peut non seulement avoir des réflexions d'ordre plus élevé à partir d'un ensemble donné de plans réticulaires, mais il faut aussi savoir qu'il existe de nombreuses façons de décomposer le cristal en plans, chacune d'elle produisant de nouvelles réflexions (voir, par exemple, la figure 5.3 ou la figure 6.3).

cristallins, et sont également susceptibles d'être sondés par des rayons X. Cependant, on ne retrouve pas les pics discrets et aigus de rayonnement diffracté, caractéristiques des cristaux.

3. C'est-à-dire, avec un angle d'incidence égal à l'angle de réflexion.

4. L'angle d'incidence, en cristallographie aux rayons X, est mesuré, de manière conventionnelle, à partir du plan de réflexion plutôt qu'à partir de la normale à ce plan (comme c'est le cas en optique classique). Noter que θ est exactement égal à la moitié de l'angle de déviation du faisceau incident (figure 6.2).

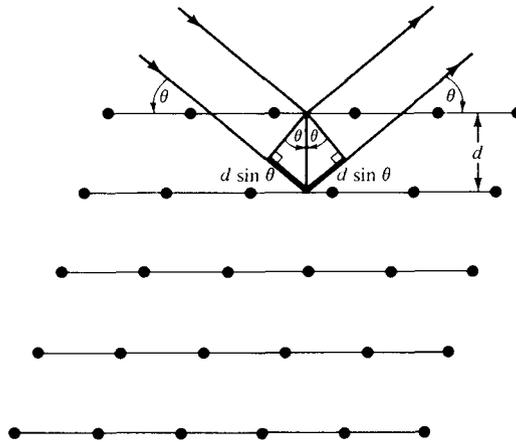


FIG. 6.1 – Réflexion de Bragg à partir d’une famille particulière de plans réticulaires, séparés par une distance d . Les rayons incidents et réfléchis sont indiqués pour les deux plans voisins. La différence de marche est $2d \sin \theta$.

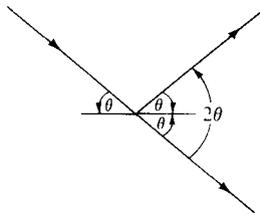


FIG. 6.2 – L’angle de Bragg est exactement égal à la moitié de l’angle de déviation du faisceau incident.

6.2 Formulation de von Laue de la diffraction des rayons X par un cristal

L’approche de von Laue diffère de celle de Bragg en ceci qu’aucune décomposition particulière du cristal en plans réticulaires n’est choisie, et qu’aucune hypothèse *ad hoc* sur la réflexion n’est imposée⁵. Au contraire, on considère le cristal comme composé d’objets microscopiques identiques (ensemble d’ions ou d’atomes) placés sur les sites \mathbf{R} d’un réseau de Bravais, chacun pouvant réémettre le rayonnement incident dans toutes les directions. Des pics aigus

5. L’hypothèse de Bragg concernant la réflexion comme dans un miroir est, cependant, équivalente à l’hypothèse selon laquelle les rayons diffusés par chaque ion à l’intérieur de chaque plan cristallin interfèrent de manière constructive. Ainsi, les approches de Bragg et de von Laue sont fondées sur les mêmes hypothèses physiques, et l’on peut s’attendre à leur équivalence exacte (voir page 116).

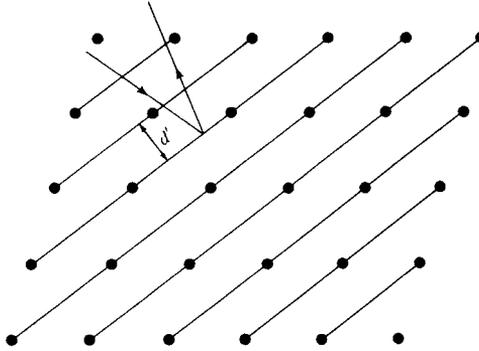


FIG. 6.3 – La même portion du réseau de Bravais que celle de la figure 6.1, avec une décomposition différente en plans réticulaires. Le rayon incident est le même que dans la figure 6.1, mais la direction (indiquée dans la figure) ainsi que la longueur d'onde (déterminée par la condition de Bragg (6.2) avec d remplacé par d') du rayon réfléchi sont différentes de la figure 6.1. Des réflexions sont possibles, en général, quelle que soit la manière de décomposer le réseau en plans.

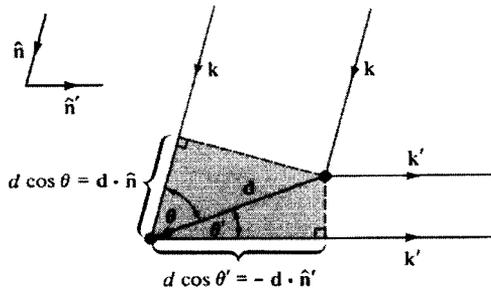


FIG. 6.4 – Illustration du fait que la différence de marche entre des rayons diffusés par deux points séparés par \mathbf{d} est donnée par l'équation (6.3) ou (6.4).

seront observés seulement dans des directions et pour des longueurs d'onde pour lesquelles les rayons diffusés par tous les points du réseau interfèrent de manière constructive.

Pour trouver la condition d'interférence constructive, considérons tout d'abord deux centres de diffusion, séparés par un vecteur déplacement \mathbf{d} (figure 6.4). Prenons un rayon X incident, provenant de très loin, suivant une direction $\hat{\mathbf{n}}$, de longueur d'onde λ , et de vecteur d'onde $\mathbf{k} = 2\pi\hat{\mathbf{n}}/\lambda$. On observe un rayon diffusé dans une direction $\hat{\mathbf{n}}'$ avec une longueur d'onde λ et

6. Ici (et dans la représentation de Bragg), nous supposons que les rayonnements incident et réfléchi ont la même longueur d'onde. En terme de photons, ceci signifie qu'aucune énergie n'a été perdue lors de la diffusion, autrement dit que la diffusion est élastique. Avec une bonne approximation, la majeure partie du rayonnement réfléchi est diffusée de manière

un vecteur d'onde $\mathbf{k}' = 2\pi\hat{\mathbf{n}}'/\lambda$, si la différence de marche entre les rayons diffusés par chacun des deux ions est égale à un nombre entier de longueurs d'onde. D'après la figure 6.4, on peut voir que cette différence de marche est égale à

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \mathbf{d} \cdot (\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}') \quad (6.3)$$

La condition d'interférence constructive est ainsi

$$\mathbf{d} \cdot (\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}') = m\lambda \quad (6.4)$$

pour un entier m quelconque. En multipliant les deux membres de (6.4) par $2\pi/\lambda$, on obtient une condition sur les vecteurs d'onde incident et réfléchi :

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m \quad (6.5)$$

pour un entier m quelconque.

Maintenant, considérons non pas seulement deux mais un ensemble de centres diffuseurs, sur les sites d'un réseau de Bravais. Puisque les sites du réseau sont décalés les uns des autres par les vecteurs de Bravais \mathbf{R} , la condition pour que tous les rayons diffusés interfèrent de manière constructive est que la condition (6.5) soit valable simultanément pour tous les \mathbf{d} , i.e. pour toutes les vecteurs du réseau de Bravais :

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m, \quad \begin{array}{l} \text{pour un entier } m \text{ quelconque} \\ \text{et tout vecteur } \mathbf{R} \\ \text{du réseau de Bravais} \end{array} \quad (6.6)$$

Ce qui peut être écrit sous la forme équivalente

$$e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} = 1, \quad \text{pour tout vecteur du réseau de Bravais } \mathbf{R} \quad (6.7)$$

En comparant cette condition avec la définition (5.2) du réseau réciproque, nous arrivons à la condition de Laue selon laquelle *une interférence constructive se produit si la variation du vecteur d'onde, $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, est un vecteur du réseau réciproque.*

Il est souvent pratique d'avoir une formulation alternative de la condition de von Laue, exprimée entièrement en termes du vecteur d'onde incident \mathbf{k} . Tout d'abord, notons que, puisque le réseau réciproque est un réseau de Bravais, si $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ est un vecteur du réseau réciproque, $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ l'est aussi. En appelant ce dernier vecteur \mathbf{K} , la condition pour que \mathbf{k} et \mathbf{k}' aient la même norme est

$$k = |\mathbf{k} - \mathbf{K}| \quad (6.8)$$

élastique, cependant, il y a beaucoup à apprendre de l'étude de cette petite composante du rayonnement qui est diffusé de manière inélastique (chapitre 24 et appendice N).

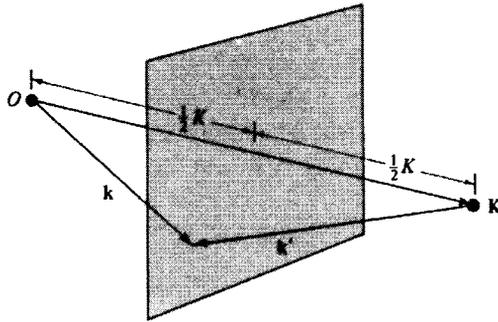


FIG. 6.5 – Condition de Laue. Si la somme de \mathbf{k} et de $-\mathbf{k}'$ est un vecteur \mathbf{K} , et si \mathbf{k} et \mathbf{k}' ont même longueur, alors l'extrémité du vecteur \mathbf{k} est équidistante de l'origine O et de l'extrémité du vecteur \mathbf{K} , et elle appartient donc au plan médiateur du segment joignant l'origine à l'extrémité de \mathbf{K} .

En élevant les deux membres au carré, on obtient la condition

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{K} = \frac{1}{2} K^2 \quad (6.9)$$

autrement dit, que la composante du vecteur d'onde incident \mathbf{k} le long du vecteur du réseau réciproque \mathbf{K} doit avoir une longueur égale à la moitié de celle de \mathbf{K} .

Ainsi, un vecteur d'onde incident \mathbf{k} satisfera à la condition de von Laue si et seulement si l'extrémité du vecteur appartient au plan médiateur d'une droite joignant l'origine de l'espace des k à un point \mathbf{K} du réseau réciproque (figure 6.5). De tels plans de l'espace des k sont appelés *plans de Bragg*.

L'équivalence des points de vue de Bragg et de von Laue, démontrée dans la section suivante, entraîne que le plan de Bragg de l'espace des k associé à un pic de diffraction particulier dans la formulation de von Laue est parallèle à la famille des plans réticulaires du réseau direct responsable du pic dans la formulation de Bragg.

6.3 Équivalence des formulations de Bragg et de von Laue

L'équivalence de ces deux critères d'obtention d'une interférence constructive de rayons X par un cristal découle de la relation entre les vecteurs du réseau réciproque et les familles de plans du réseau direct (voir chapitre 5). Supposons que les vecteurs d'onde incident et diffusé, \mathbf{k} et \mathbf{k}' , satisfont à la condition de Laue selon laquelle $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ est un vecteur du réseau réciproque. Puisque les ondes incidente et diffusée ont même longueur d'onde, \mathbf{k}' et \mathbf{k} ont même norme. Il s'ensuit (voir figure 6.6) que \mathbf{k}' et \mathbf{k} font le même

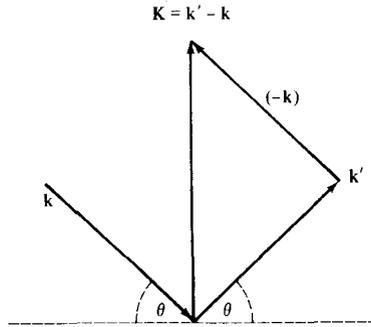


FIG. 6.6 – Le plan du papier contient le vecteur d’onde incident \mathbf{k} , le vecteur d’onde réfléchi \mathbf{k}' , et leur différence \mathbf{K} satisfaisant à la condition de Laue. Puisque la diffusion est élastique ($k' = k$), la direction de \mathbf{K} est la bissectrice de l’angle entre \mathbf{k} et \mathbf{k}' . La droite en pointillé est l’intersection du plan perpendiculaire à \mathbf{K} avec le plan du papier.

angle θ avec le plan perpendiculaire à \mathbf{K} . Donc, la diffraction peut être vue comme une réflexion de Bragg, avec un angle de Bragg égal à θ , sur la famille de plans du réseau direct perpendiculaires au vecteur du réseau réciproque \mathbf{K} .

Pour démontrer que cette réflexion satisfait à la condition de Bragg (6.2), notons que le vecteur \mathbf{K} est un multiple entier⁷ du plus petit vecteur du réseau réciproque \mathbf{K}_0 parallèle à \mathbf{K} . D’après le théorème de la page 104, la norme de \mathbf{K}_0 est égale à $2\pi/d$, où d est la distance entre deux plans successifs de la famille perpendiculaire à \mathbf{K}_0 ou \mathbf{K} . Ainsi

$$K = \frac{2\pi n}{d} \tag{6.10}$$

D’autre part, il découle de la figure 6.6 que $K = 2k \sin \theta$, et ainsi

$$k \sin \theta = \frac{\pi n}{d} \tag{6.11}$$

Puisque $k = 2\pi/\lambda$, l’équation (6.11) implique que la longueur d’onde satisfasse à la condition de Bragg (6.2).

Ainsi, un pic de diffraction de Laue correspondant à une variation de vecteur d’onde donnée par le vecteur du réseau réciproque \mathbf{K} correspond à une réflexion de Bragg sur la famille des plans du réseau direct perpendiculaires à \mathbf{K} . L’ordre, n , de la réflexion de Bragg est égal à la longueur de \mathbf{K} divisée par celle du plus petit vecteur du réseau réciproque parallèle à \mathbf{K} .

Puisque le réseau réciproque associé à un réseau de Bravais donné est beaucoup plus facilement visualisable que l’ensemble de tous les plans possibles en

7. C’est une conséquence élémentaire du fait que le réseau réciproque est un réseau de Bravais. Voir chapitre 5, problème 4.

lesquels le réseau de Bravais peut être décomposé, la condition de Laue pour les pics de diffraction est de loin plus simple à manipuler que la condition de Bragg. Dans le reste de ce chapitre, nous allons appliquer la condition de Laue à la description de trois des plus importantes méthodes d'analyses cristallographiques aux rayons X des échantillons réels, et nous verrons comment extraire des informations non seulement sur le réseau de Bravais sous-jacent, mais aussi sur l'arrangement des ions à l'intérieur de la cellule primitive.

6.4 Géométries expérimentales suggérées par la condition de Laue

Un vecteur d'onde incident \mathbf{k} conduit à un pic de diffraction (ou à une « réflexion de Bragg ») si et seulement si l'extrémité du vecteur d'onde appartient au plan de Bragg de l'espace des k . Puisque l'ensemble des plans de Bragg constitue une famille discrète de plans, cette dernière ne remplit pas du tout l'espace tridimensionnel des k , et en général, l'extrémité de \mathbf{k} n'appartiendra pas à un plan de Bragg. Ainsi, pour un vecteur d'onde incident fixé – c'est-à-dire, pour une longueur d'onde de rayon X fixée et une direction incidente fixée par rapport aux axes du cristal – il n'y aura, en général, aucun pic de diffraction.

Si l'on veut rechercher expérimentalement les pics de Bragg, il faut donc relâcher la contrainte d'un \mathbf{k} fixé, ou bien faire varier la norme de \mathbf{k} (c'est-à-dire, faire varier la longueur d'onde du faisceau incident) ou faire varier sa direction (en pratique, faire varier l'orientation du cristal par rapport à la direction incidente).

Construction d'Ewald

Une construction géométrique simple, due à Ewald, est d'une grande aide pour visualiser ces diverses méthodes et pour déduire la structure du cristal à partir des pics ainsi observés. Dessinons une sphère dans l'espace des k centrée sur l'extrémité du vecteur d'onde incident \mathbf{k} de rayon k (de telle sorte qu'elle passe par l'origine). Evidemment (voir figure 6.7), il y a *un* vecteur d'onde \mathbf{k}' satisfaisant à la condition de Laue si et seulement si il existe un point du réseau réciproque (en plus de l'origine) qui appartient à la surface de la sphère, auquel cas il y aura une réflexion de Bragg sur la famille des plans du réseau direct perpendiculaires à ce vecteur du réseau réciproque.

En général, une sphère dans l'espace des k avec l'origine sur sa surface n'aura aucun autre point du réseau réciproque sur sa surface, et donc la construction d'Ewald confirme notre observation selon laquelle un vecteur d'onde incident quelconque ne donnera aucun pic de Bragg. On peut, cependant, s'assurer que quelques pics de Bragg seront produits grâce à quelques techniques.

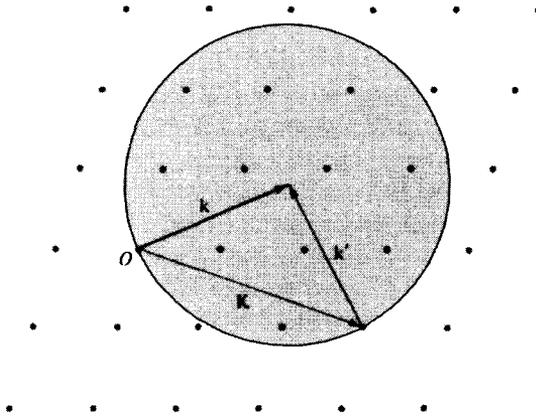


FIG. 6.7 – Construction d'Ewald. Étant donné un vecteur d'onde incident \mathbf{k} , on trace une sphère autour du point \mathbf{k} . Des pics de diffraction correspondant à des vecteurs du réseau réciproque \mathbf{K} seront observés si et seulement si \mathbf{K} donne un point du réseau réciproque situé sur la surface de la sphère. Un tel vecteur du réseau réciproque est indiqué sur la figure, ainsi que le vecteur d'onde \mathbf{k}' du rayon de Bragg réfléchi.

1. **Méthode de Laue** On continue à produire la diffraction par un seul cristal d'orientation fixée dans une direction incidente $\hat{\mathbf{n}}$, mais on peut rechercher les pics de Bragg en utilisant non pas un faisceau monochromatique de rayons X, mais un faisceau contenant des longueurs d'ondes comprises entre λ_1 et λ_0 . La sphère d'Ewald va donc s'étendre dans la région contenue entre les deux sphères définies par $\mathbf{k}_0 = 2\pi\hat{\mathbf{n}}/\lambda_0$ et $\mathbf{k}_1 = 2\pi\hat{\mathbf{n}}/\lambda_1$, et des pics de Bragg correspondant à tout vecteur du réseau réciproque appartenant à cette région seront observés (figure 6.8). En étalant les longueurs d'onde suffisamment, on peut être sûr de trouver quelques points du réseau réciproque à l'intérieur de la région ; alors qu'en les concentrant, on peut éviter un nombre trop élevé de réflexions, et garder l'image relativement simple.

La méthode de Laue est probablement la meilleure pour déterminer l'orientation d'un échantillon constitué d'un seul cristal dont la structure est connue, puisque, par exemple, si la direction incidente se situe sur un axe de symétrie du cristal, la figure que dessinent les taches produites par les rayons de Bragg réfléchis auront la même symétrie. Puisque les physiciens du solide étudient en général des substances de structure cristalline connue, la méthode de Laue est probablement celle du plus grand intérêt pratique.

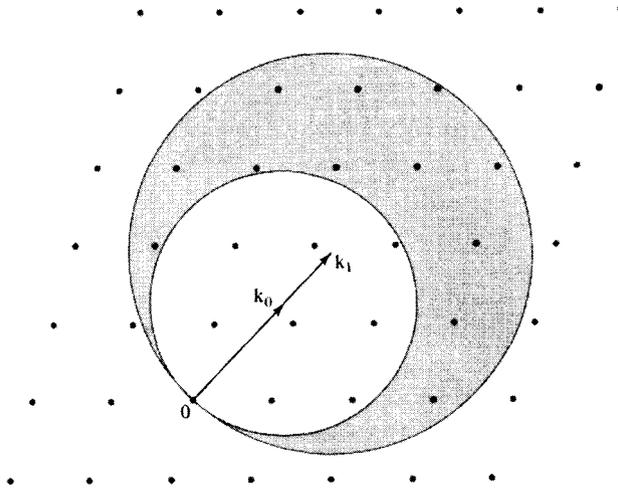


FIG. 6.8 – Construction d'Ewald pour la méthode de Laue. Le cristal et la direction du rayon X incident sont fixes, et la longueur d'onde varie dans un intervalle continu, correspondant à des vecteurs d'onde compris entre k_0 et k_1 en norme. Les sphères d'Ewald, pour le continuum de vecteurs d'onde incidents, remplissent la région ombrée entre la sphère centrée sur l'extrémité du vecteur k_0 et celle centrée sur l'extrémité de k_1 . On observera des pics de Bragg correspondant aux points du réseau réciproque appartenant à la région ombrée. (Pour simplifier l'illustration, la direction incidente a été prise dans le plan du réseau, et seuls les points du réseau réciproque appartenant à ce plan ont été représentés.)

2. **Méthode du cristal tournant** Cette méthode utilise des rayons X monochromatiques, mais permet la variation de l'angle d'incidence. En pratique, la direction du faisceau de rayons X est maintenue fixe, et c'est l'orientation du cristal qui varie. Dans la méthode du cristal tournant, le cristal tourne autour d'un axe fixe, et tous les pics de Bragg qui apparaissent pendant la rotation sont enregistrés sur une pellicule. Quand le cristal tourne, le réseau réciproque correspondant tourne d'une même quantité autour du même axe. Ainsi, la sphère d'Ewald (qui est déterminée par le vecteur d'onde incident fixe \mathbf{k}) est fixe dans l'espace des k , alors que le réseau réciproque entier tourne autour de l'axe de rotation du cristal. Pendant cette rotation, chaque point du réseau réciproque décrit un cercle autour de l'axe de rotation du cristal, et une réflexion de Bragg se produit à chaque fois qu'un point du réseau réciproque coupe la sphère d'Ewald. Ceci est illustré sur la figure 6.9 pour une géométrie particulièrement simple.

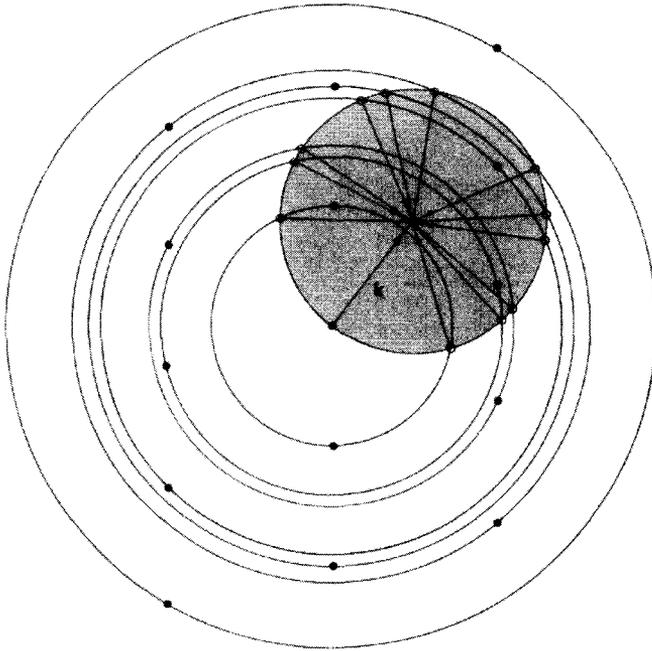


FIG. 6.9 – Construction d'Ewald pour la méthode du cristal tournant. Pour simplifier, on a représenté le cas où le vecteur d'onde incident appartient à un plan réticulaire, et l'axe de rotation est perpendiculaire à ce plan. Les cercles concentriques sont les orbites balayées, lors de la rotation, par les vecteurs du réseau réciproque appartenant au plan perpendiculaire à l'axe contenant \mathbf{k} . Chaque intersection d'un de ces cercles avec la sphère d'Ewald donne le vecteur d'onde d'un rayon de Bragg réfléchi. (Les vecteurs d'onde de Bragg réfléchis associés aux vecteurs du réseau réciproque dans d'autres plans ne sont pas représentés.)

3. Méthode des poudres ou de Debye-Scherrer Elle est équivalente à l'expérience du cristal tournant dans laquelle l'axe de rotation prendrait toutes les orientations possibles. En pratique, cette moyenne isotrope des directions incidentes est réalisée en utilisant des échantillons polycristallins ou une poudre, dont les grains restent énormes à l'échelle atomique et donc capables de diffuser les rayons X. Puisque les axes des cristaux de chaque grain sont orientés de manière aléatoire, la figure de diffraction produite par une telle poudre est celle qui serait produite en combinant les figures de diffraction de toutes les orientations possibles d'un seul cristal.

Les réflexions de Bragg sont maintenant déterminées en fixant le vecteur incident \mathbf{k} , et avec lui la sphère d'Ewald, et en permettant au réseau réciproque de tourner de tous les angles possibles autour de l'origine,

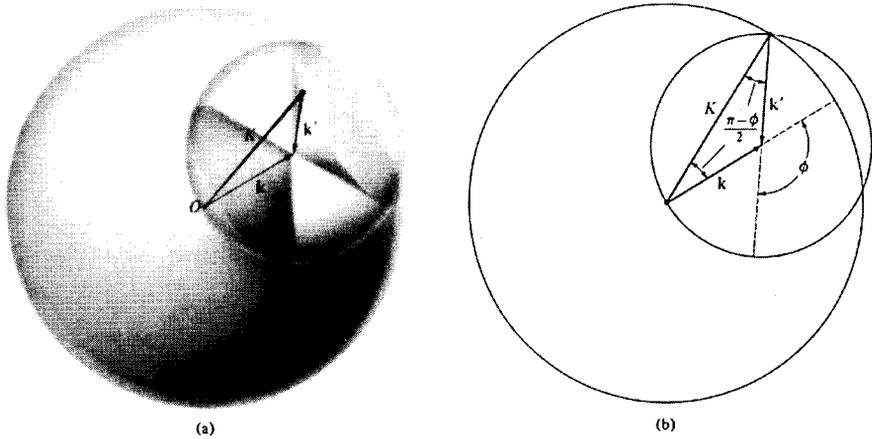


FIG. 6.10 – Construction d'Ewald pour la méthode des poudres. (a) La sphère d'Ewald est la sphère la plus petite. Elle est centrée à l'extrémité du vecteur d'onde incident \mathbf{k} de rayon k , de telle sorte que l'origine O soit sur sa surface. La sphère la plus grande est centrée à l'origine et est de rayon K . Les deux sphères se coupent en un cercle (représenté en perspective par une ellipse). Les réflexions de Bragg se produiront pour les vecteurs d'onde \mathbf{k}' reliant tout point du cercle d'intersection à l'extrémité du vecteur \mathbf{k} . Les rayons diffusés appartiennent donc à ce cône qui s'ouvre dans la direction opposée à \mathbf{k} . (b) Section plane de (a), contenant le vecteur d'onde incident. Le triangle est isocèle, et ainsi, $K = 2k \sin \frac{1}{2}\phi$.

de telle sorte que chaque vecteur du réseau réciproque \mathbf{K} engendre une sphère de rayon K autour de l'origine. Une telle sphère coupera la sphère d'Ewald en un cercle (figure 6.10a) si K est plus petit que $2k$. Le vecteur joignant tout point de ce cercle à l'extrémité du vecteur incident \mathbf{k} est un vecteur d'onde \mathbf{k}' , pour lequel un pic de diffraction sera observé. Ainsi, chaque vecteur du réseau réciproque de norme plus petite que $2k$ engendre un cône de rayonnement diffracté d'angle ϕ dirigé vers l'avant, où (figure 6.10b)

$$K = 2k \sin \frac{1}{2}\phi. \quad (6.12)$$

En mesurant les angles ϕ pour lesquels les réflexions de Bragg se produisent, on connaît donc les longueurs de tous les vecteurs du réseau réciproque plus petits que $2k$. Muni de cette information, de certaines données concernant la symétrie macroscopique du cristal, et du fait que le réseau réciproque est un réseau de Bravais, on peut en général construire le réseau réciproque lui-même (voir, par exemple, le problème 1).

6.5 Diffraction par un réseau monoatomique à motif ; facteur de structure géométrique

La discussion précédente était fondée sur la condition (6.7) selon laquelle les rayons diffusés à partir de chaque maille primitive devaient interférer de manière constructive. Si la structure cristalline est celle d'un réseau monoatomique avec un motif de n atomes (par exemple, le carbone dans la structure du diamant ou le béryllium hexagonal compact, pour lesquels $n = 2$), alors le contenu de chaque maille primitive peut être analysé en un ensemble de centres diffuseurs de positions $\mathbf{d}_1, \dots, \mathbf{d}_n$ à l'intérieur de la maille. L'intensité du rayonnement dans un pic de Bragg donné dépendra de la façon dont les rayons diffusés par les sites du motif interfèrent les uns avec les autres ; elle sera la plus grande pour une interférence constructive complète et sera nulle pour une interférence destructive.

Si le pic de Bragg est associé à une variation du vecteur d'onde $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K}$, alors la différence de phase (figure 6.4) entre deux rayons diffractés en \mathbf{d}_i et \mathbf{d}_j est $\mathbf{K} \cdot (\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_j)$ et les amplitudes de deux rayons différeront d'un facteur $e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_j)}$. Ainsi, les rapports entre les amplitudes des rayons diffusés en $\mathbf{d}_1, \dots, \mathbf{d}_n$ sont $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_1}, \dots, e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_n}$. Le rayon diffusé par l'ensemble de la maille primitive est la somme des rayons individuels, et a donc une amplitude contenant le facteur

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_{j=1}^n e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_j} \quad (6.13)$$

La quantité $S_{\mathbf{K}}$, appelée *facteur de structure géométrique*, exprime dans quelle mesure l'interférence des ondes diffusées par les ions identiques à l'intérieur du motif peut diminuer l'intensité du pic de Bragg associé à un vecteur du réseau réciproque \mathbf{K} . L'intensité du pic de Bragg, qui est proportionnelle au carré du module de l'amplitude, contiendra un facteur $|S_{\mathbf{K}}|^2$. Il est important de noter que ce n'est pas la seule source de dépendance en \mathbf{K} de l'intensité. Une dépendance supplémentaire vis-à-vis de la variation du vecteur d'onde provient à la fois de la dépendance angulaire ordinaire de toute diffraction électromagnétique, et de l'influence sur la diffraction de la structure interne détaillée de chaque ion individuel dans le motif. Donc, le facteur de structure seul ne peut être utilisé pour prédire l'intensité absolue d'un pic de Bragg⁸. Il peut, cependant, mener à une dépendance en \mathbf{K} caractéristique qui se discerne facilement même si d'autres dépendances en \mathbf{K} moins typiques se superposent. Le seul cas dans lequel le facteur de structure peut être utilisé avec assurance est lorsqu'il s'annule, ce qui se produit quand les éléments du motif sont arrangés de telle sorte qu'il y ait interférence destructive complète pour les \mathbf{K}

8. Une discussion brève mais profonde de la diffraction d'un rayonnement électromagnétique par un cristal, incluant la démonstration des formules détaillées de l'intensité pour les diverses géométries expérimentales décrites plus haut, est donnée par Landau et Lifschitz, *Electrodynamique des milieux continus*, chapitre 15, éditions Mir, 1968.

en question ; dans ce cas, aucune propriété des rayons diffusés par les éléments individuels du motif ne peut éviter la disparition du rayon final.

Nous allons illustrer l'importance d'un facteur de structure nul pour deux cas⁹.

1. Réseau cubique centré considéré comme un réseau cubique simple à motif Puisque le réseau cubique centré est un réseau de Bravais, nous savons que des réflexions de Bragg surviendront lorsque la variation \mathbf{K} du vecteur d'onde sera un vecteur du réseau réciproque, cubique à faces centrées. Parfois, il est pratique de considérer le réseau cc comme un réseau cubique simple engendré par les vecteurs primitifs $a\hat{\mathbf{x}}$, $a\hat{\mathbf{y}}$ et $a\hat{\mathbf{z}}$, avec un motif à deux points consistant en $\mathbf{d}_1 = \mathbf{0}$ et $\mathbf{d}_2 = (a/2)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$. De ce point de vue, le réseau réciproque est aussi cubique simple, avec une maille cubique d'arête $2\pi/a$. Cependant, il y a maintenant un facteur de structure $S_{\mathbf{K}}$ associé à chaque réflexion de Bragg. Dans le cas présent, (6.13) donne

$$S_{\mathbf{K}} = 1 + \exp[i\mathbf{K} \cdot \frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})] \quad (6.14)$$

Un vecteur quelconque du réseau réciproque cubique simple est de la forme

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a}(n_1\hat{\mathbf{x}} + n_2\hat{\mathbf{y}} + n_3\hat{\mathbf{z}}) \quad (6.15)$$

En substituant cette expression dans (6.14), on trouve le facteur de structure

$$S_{\mathbf{K}} = 1 + e^{i\pi(n_1+n_2+n_3)} = 1 + (-1)^{(n_1+n_2+n_3)} \\ = \begin{cases} 2, & n_1+n_2+n_3 \text{ pair} \\ 0, & n_1+n_2+n_3 \text{ impair} \end{cases} \quad (6.16)$$

Ainsi, les points du réseau réciproque cubique simple dont la somme des coordonnées dans la base des vecteurs primitifs cubiques est impaire ne produira aucune réflexion de Bragg. Ceci convertit le réseau réciproque cubique simple en une structure cubique à faces centrées que nous aurions obtenue si nous avions traité le réseau direct cubique centré en tant que réseau de Bravais plutôt qu'en tant que réseau à motif (voir figure 6.11).

De cette manière, si, par inadvertance ou pour des raisons de plus grande symétrie dans la description, on choisit de décrire le réseau de Bravais en tant que réseau à motif, on retrouve toujours le motif correct de la diffraction des rayons X, à condition de prendre en compte la nullité du facteur de structure.

2. Réseau monoatomique du diamant Le réseau monoatomique du diamant (carbone, silicium, germanium, ou étain gris) n'est pas un réseau de Bravais et doit être décrit en tant que réseau à motif. Le réseau de Bravais sous-jacent est cubique à faces centrées, et le motif peut être décrit par $\mathbf{d}_1 = \mathbf{0}$, $\mathbf{d}_2 = (a/4)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$, où $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$, et $\hat{\mathbf{z}}$, sont sur les axes cubiques et a est

9. D'autres exemples sont présentés dans les problèmes 2 et 3.

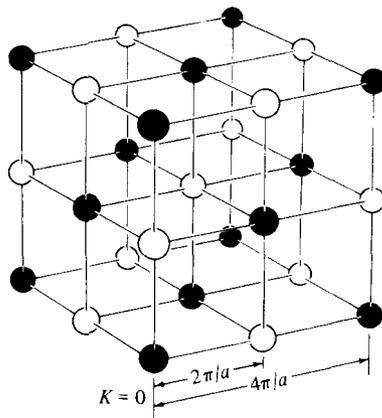


FIG. 6.11 – Les points du réseau réciproque cubique simple d’arête $2\pi/a$, pour lesquels le facteur de structure (6.16) s’annule, sont ceux (boules blanches) que l’on atteint en parcourant un nombre impair de liaisons entre plus proches voisins à partir de l’origine. Quand de tels sites sont éliminés, les sites restants (boules noires) constituent un réseau cubique à faces centrées de maille cubique d’arête $4\pi/a$.

l’arête de la maille conventionnelle cubique. Le réseau réciproque est cubique centré de maille conventionnelle d’arête $4\pi/a$. Si nous prenons comme vecteurs primitifs

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (6.17)$$

alors le facteur de structure (6.13) pour $\mathbf{K} = \sum n_i \mathbf{b}_i$ est égal à

$$S_{\mathbf{K}} = 1 + \exp\left[\frac{1}{2}i\pi(n_1+n_2+n_3)\right] = \begin{cases} 2, & n_1+n_2+n_3 \text{ deux fois un nombre pair} \\ 1 \pm i, & n_1+n_2+n_3 \text{ impair} \\ 0, & n_1+n_2+n_3 \text{ deux fois un nombre impair} \end{cases} \quad (6.18)$$

Pour interpréter géométriquement ces conditions sur $\sum n_i$, notons que si nous substituons (6.17) dans $\mathbf{K} = \sum n_i \mathbf{b}_i$, nous pouvons écrire un vecteur du réseau réciproque quelconque sous la forme

$$\mathbf{K} = \frac{4\pi}{a}(\nu_1 \hat{x} + \nu_2 \hat{y} + \nu_3 \hat{z}) \quad (6.19)$$

où

$$\nu_j = \frac{1}{2}(n_1+n_2+n_3) - n_j, \quad \sum_{j=1}^3 \nu_j = \frac{1}{2}(n_1+n_2+n_3) \quad (6.20)$$

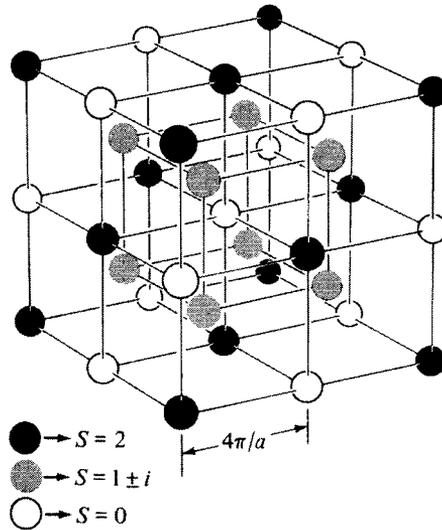


FIG. 6.12 – Réseau cubique centré de maille cubique d'arête $4\pi/a$, réciproque du réseau cubique à faces centrées de maille cubique d'arête a . Quand le réseau cfc est le réseau qui sous-tend la structure du diamant, alors les cercles blancs indiquent un facteur de structure nul. (Les cercles noirs sont des sites de facteur de structure égal à 2, et les gris sont des sites de facteur de structure égal à $1 \pm i$.)

Nous savons (voir chapitre 5) que le réseau réciproque du réseau cfc de maille cubique d'arête a est le réseau cc de maille cubique d'arête $4\pi/a$. Considérons ce dernier comme composé de deux réseaux cubiques simples d'arêtes $4\pi/a$. Le premier, contenant l'origine ($\mathbf{K} = \mathbf{0}$), doit avoir tous les ν_i entiers (d'après (6.19)) et donc doit être donné par \mathbf{K} avec $n_1+n_2+n_3$ pair (d'après (6.20)). Le second, contenant les points « cubiques centrés » $(4\pi/a)\frac{1}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$, doit avoir tous les ν_i demi-entiers (d'après (6.19)) et donc doit être donné par \mathbf{K} avec $n_1+n_2+n_3$ impair (d'après (6.20)).

En comparant avec (6.18), nous trouvons que les points ayant un facteur de structure de $1 \pm i$ sont ceux contenus dans le sous-réseau cubique simple des points « cubiques centrés ». Ceux dont le facteur de structure S vaut 2 ou 0 sont dans le sous-réseau cubique simple contenant l'origine, où $\sum \nu_i$ est pair quand $S = 2$, et impair quand $S = 0$. Ainsi, les points ayant un facteur de structure nul sont à nouveau enlevés en appliquant, pour le sous-réseau cubique simple contenant l'origine, la méthode illustrée dans la figure 6.11, le convertissant ainsi en une structure cubique à faces centrées (figure 6.12).

6.6 Diffraction par un cristal polyatomique ; facteur de forme atomique

Si les ions du motif ne sont pas identiques, le facteur de structure (6.13) prend la forme

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_j} \quad (6.21)$$

où f_j , appelé *facteur de forme atomique*, est entièrement déterminé par la structure interne de l'ion qui occupe la position \mathbf{d}_j dans le motif. Des ions identiques possèdent des facteurs de forme identiques (sans considérer leur position), et ainsi (6.21) se réduit à (6.13), multiplié par la valeur commune des facteurs de forme, dans le cas monoatomique.

Dans des traitements élémentaires, le facteur de forme atomique associé à une réflexion de Bragg donnée par le vecteur du réseau réciproque \mathbf{K} est pris proportionnel à la transformée de Fourier de la distribution de charge électronique de l'ion correspondant¹⁰:

$$f_j(\mathbf{K}) = -\frac{1}{e} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \rho_j(\mathbf{r}) \quad (6.22)$$

Ainsi, le facteur de forme atomique f_j dépend de \mathbf{K} et des caractéristiques détaillées de la distribution de charge de l'ion qui occupe la position \mathbf{d}_j dans le motif. En conséquence, on ne s'attend pas à ce que le facteur de structure s'annule pour tout \mathbf{K} à moins qu'il n'existe quelque relation fortuite entre les facteurs de forme des différents types d'ions. En faisant des hypothèses raisonnables sur la dépendance en \mathbf{K} des différents facteurs de forme, on peut souvent distinguer de manière pertinente les diverses structures cristallines possibles sur la base de la variation des intensités des pics de Bragg avec \mathbf{K} (voir, par exemple, le problème 5).

Ceci conclut notre discussion de la réflexion de Bragg des rayons X. Notre analyse n'a exploité aucune propriété des rayons X autre que leur nature ondulatoire¹¹. Par conséquent, nous verrons de nombreux concepts et résultats de ce chapitre réapparaître dans des discussions futures concernant d'autres phénomènes ondulatoires dans les solides, comme les électrons (chapitre 9) et les neutrons (chapitre 24)¹².

10. La densité de charge électronique $\rho_j(\mathbf{r})$ est celle d'un ion de type j placé en $\mathbf{r} = \mathbf{0}$; ainsi, la contribution de l'ion en $\mathbf{R} + \mathbf{d}_j$ à la densité électronique de charge du cristal est $\rho_j(\mathbf{r} - [\mathbf{R} + \mathbf{d}_j])$. (La charge électronique est habituellement factorisée devant le facteur de forme atomique pour le rendre sans dimension.)

11. En conséquence, il n'a pas été possible de donner des relations précises pour l'intensité absolue des pics de Bragg, ou pour le fond diffus de rayonnement dans des directions interdites par la condition de Bragg.

12. Considérée du point de vue de la mécanique quantique, une particule de quantité de mouvement p peut être vue comme une onde de longueur d'onde $\lambda = h/p$.

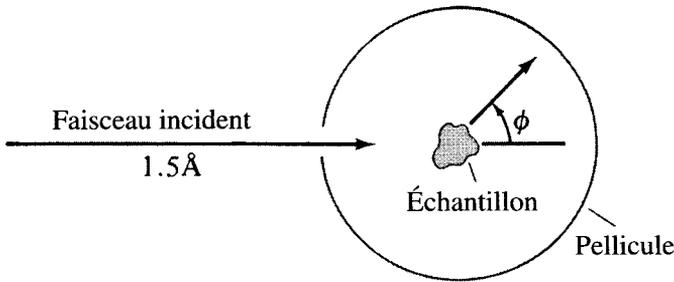


FIG. 6.13 – Vue schématique d'une caméra de Debye-Scherrer. Les pics de diffraction sont enregistrés sur une pellicule.

6.7 Problèmes

1. Des échantillons de poudre de trois cristaux cubiques monoatomiques différents sont analysés avec une caméra de Debye-Scherrer. On sait que l'un des échantillons est cubique à faces centrées, un autre est cubique centré, et le dernier a la structure du diamant. Les positions approximatives des quatre premiers anneaux de diffraction dans chacun des cas sont données dans le tableau 6.1 (voir figure 6.13) :

TAB. 6.1 – Valeurs de ϕ pour les échantillons.

A	B	C
42,2°	28,8°	42,8°
49,2°	41,0°	73,2°
72,0°	50,8°	89,0°
87,3°	59,6°	115,0°

- (a) Identifier les structures cristallines de A, B, et C.
 (b) Si la longueur d'onde du faisceau incident de rayons X est égale à 1,5 Å, quelle est la longueur de l'arête de la maille conventionnelle cubique dans chaque cas ?
 (c) Si la structure du diamant était remplacée par la structure de la blende avec une maille cubique de même arête, pour quels angles les premiers anneaux apparaîtraient-ils ?

2. Il est souvent pratique de représenter un réseau de Bravais cubique à faces centrées en tant que cubique simple, de maille primitive cubique d'arête a et avec un motif à quatre points.

(a) Montrer que le facteur de structure (6.13) est alors égal à 4 ou 0 pour tous les points du réseau réciproque cubique simple.

(b) Montrer que, lorsque les points de facteur de structure nul sont enlevés, les points restants du réseau réciproque constituent un réseau cubique centré de maille conventionnelle d'arête $4\pi/a$. Pourquoi fallait-il s'attendre à ce résultat ?

3. (a) Montrer que le facteur de structure pour la structure cristalline hexagonale compacte monoatomique peut prendre l'une des six valeurs $1 + e^{in\pi/3}$, $n = 1, \dots, 6$, quand \mathbf{K} parcourt les points du réseau réciproque hexagonal simple.

(b) Montrer que tous les points du réseau réciproque ont un facteur de structure non nul dans le plan perpendiculaire à l'axe c contenant $\mathbf{K} = \mathbf{0}$.

(c) Montrer que les points de facteur de structure nul se trouvent sur des plans alternés dans la famille des plans du réseau réciproque perpendiculaires à l'axe c .

(d) Montrer que, dans un tel plan, un point déplacé depuis $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ par un vecteur parallèle à l'axe c a un facteur de structure nul.

(e) Montrer que l'élimination, dans un tel plan, de tous les points de facteur de structure nul réduit le réseau réciproque triangulaire à un réseau en nid d'abeille (figure 4.3).

4. Considérons un réseau avec un motif à n ions. Supposons que le i^e ion du motif, lorsqu'il est translaté vers $\mathbf{r} = \mathbf{0}$, peut être considéré comme composé de m_i particules ponctuelles de charges $-z_{ij}e$, de positions \mathbf{b}_{ij} , $j = 1, \dots, m_i$.

(a) Montrer que le facteur de forme atomique f_i est donné par

$$f_i = \sum_{j=1}^{m_i} z_{ij} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{b}_{ij}} \quad (6.23)$$

(b) Montrer que le facteur de structure total (6.21) induit par (6.23) est identique au facteur de structure que l'on aurait trouvé si le réseau avait été décrit de manière équivalente comme possédant un motif composé de $m_1 + \dots + m_n$ ions.

5. (a) La structure du chlorure de sodium (figure 4.24) peut être envisagée comme un réseau de Bravais cfc d'arête a , avec un motif consistant en un ion chargé positivement à l'origine et un ion chargé négativement en $(a/2)\hat{\mathbf{x}}$. Le réseau réciproque est cubique centré, et les vecteurs de ce réseau réciproque ont la forme (6.19), avec des coefficients ν_i soit entiers soit demi-entiers. Si les facteurs de forme atomique pour les deux ions sont f_+ et f_- , montrer que le facteur de structure est $S_{\mathbf{K}} = f_+ + f_-$, si les ν_i sont entiers, et $f_+ - f_-$, si les ν_i sont demi-entiers. (Pourquoi S s'annule dans le dernier cas quand $f_+ = f_-$?)

(b) La structure de la blende (figure 4.18) est aussi un réseau de Bravais cubique à faces centrées d'arête a , avec un motif consistant en un ion chargé

positivement à l'origine et un ion chargé négativement en $(a/4)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$. Montrer que le facteur de structure $S_{\mathbf{K}}$ est égal à $f_+ \pm if_-$ si les ν_i sont demi-entiers, $f_+ + f_-$ si les ν_i sont entiers et $\Sigma\nu_i$ est paire, et $f_+ - f_-$ si les ν_i sont entiers et $\Sigma\nu_i$ impaire.

(c) Supposons que l'on connaisse un cristal cubique composé d'ions à couches complètes (et ainsi à symétrie sphérique), de telle sorte que $f_{\pm}(\mathbf{K})$ ne dépende que de la norme de \mathbf{K} . Les positions des pics de Bragg révèlent que le réseau de Bravais est cubique à faces centrées. Discuter comment déterminer, à partir des facteurs de structure associés aux pics de Bravais, si la structure cristalline est susceptible d'être du type du chlorure de sodium ou de la blende.

Chapitre 7

Classification des réseaux de Bravais et des structures cristallines

Opérations de symétrie et classification des réseaux de Bravais
Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais
Groupes ponctuels cristallographiques et groupes d'espace
Notation de Schoenflies et notation internationale
Exemples pris parmi les éléments

DANS LES CHAPITRES 4 et 5, seules les symétries de *translation* des réseaux de Bravais ont été décrites et exploitées. Ainsi, l'existence et les propriétés de base du réseau réciproque dépendent seulement de l'existence de trois vecteurs primitifs \mathbf{a}_i du réseau direct, et non de relations particulières entre eux¹. Les symétries de translation sont de loin les plus importantes pour la théorie générale des solides. Néanmoins, les exemples déjà décrits montrent clairement que les réseaux de Bravais se regroupent naturellement en catégories sur la base de symétries autres que celles de translation. Les réseaux de Bravais hexagonaux simples, par exemple, sans considérer le rapport c/a , se ressemblent beaucoup plus entre eux qu'ils ne ressemblent à n'importe quel autre réseau de Bravais déjà décrit.

Le sujet de la cristallographie est de rendre ces distinctions systématiques et précises². Ici, nous n'indiquerons que les bases des classifications cristal-

1. Un exemple d'une telle relation est la condition d'orthonormalité $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = a^2 \delta_{ij}$, valable pour des vecteurs primitifs appropriés du réseau de Bravais cubique simple.

2. On pourra trouver une présentation détaillée de ce sujet dans M. J. Buerger, *Elementary Crystallography*, Wiley, New York, 1963.

lographiques, en ne donnant que quelques catégories principales, ainsi que le langage dans lequel elles sont décrites. Dans la plupart des applications, l'important réside dans les caractéristiques des cas particuliers, plutôt que dans une théorie systématique générale et, de fait, peu de physiciens des solides ont besoin de maîtriser l'analyse complète de la cristallographie. Ainsi, le lecteur ayant peu de prédilection pour le sujet pourra passer ce chapitre sans que sa compréhension des chapitres qui suivent soit menacée, et pourra s'y référer occasionnellement pour comprendre certains termes obscurs.

7.1 Classification des réseaux de Bravais

Le problème posé par la classification de toutes les structures cristallines possibles est trop complexe à affronter, et nous ne considérerons tout d'abord que la classification des réseaux de Bravais³. Du point de vue de la symétrie, un réseau de Bravais est caractérisé par la donnée de toutes les opérations rigides⁴ qui transforment le réseau en lui-même. Cet ensemble d'opérations est appelé *groupe de symétrie* ou *groupe d'espace* du réseau de Bravais⁵.

Les opérations du groupe de symétrie d'un réseau de Bravais comprennent toutes les translations engendrées par tous les vecteurs du réseau. De plus, il y a en général des rotations, des réflexions, et des inversions⁶ qui transformeront le réseau en lui-même. Un réseau de Bravais cubique, par exemple, est transformé en lui-même par une rotation de 90° autour d'une droite de points du réseau de direction $\langle 100 \rangle$, une rotation de 120° autour d'une droite de points du réseau de direction $\langle 111 \rangle$, une réflexion de tous les points par rapport au plan réticulaire $\{100\}$, etc. ; un réseau de Bravais hexagonal simple est transformé en lui-même par une rotation de 60° autour d'une droite de points du réseau parallèle à l'axe c , par une réflexion par rapport à un plan réticulaire perpendiculaire à l'axe c , etc.

Toute opération de symétrie sur un réseau de Bravais peut être décomposée en une translation $T_{\mathbf{R}}$ de vecteur \mathbf{R} appartenant au réseau et une opération rigide laissant au moins un point du réseau fixe⁷. Ce n'est pas immédiatement évident. Un réseau de Bravais cubique simple, par exemple, est invariant par une rotation de 90° autour d'un axe $\langle 100 \rangle$ qui passe par le centre d'une maille

3. Dans ce chapitre, nous envisagerons un réseau de Bravais comme une structure cristalline formée en plaçant en chaque point d'un réseau de Bravais abstrait un motif de symétrie la plus grande possible (telle qu'une sphère centrée sur le point du réseau) de telle sorte qu'aucune symétrie du réseau de Bravais ne soit perdue par insertion du motif.

4. Opérations qui préservent la distance entre tous les points du réseau.

5. Nous éviterons le langage mathématique de la théorie des groupes, puisque nous n'utiliserons pas les conclusions analytiques auxquelles elle mène.

6. Une réflexion par rapport à un plan remplace un objet par son symétrique par rapport à ce plan, comme dans un miroir ; une inversion par rapport à un point P transforme le point de coordonnées \mathbf{r} (avec P pris pour origine) en $-\mathbf{r}$. Tous les réseaux de Bravais ont une symétrie d'inversion en tout point du réseau (problème 1).

7. Noter qu'une translation de vecteur appartenant au réseau (différent de $\mathbf{0}$) ne laisse aucun point invariant.

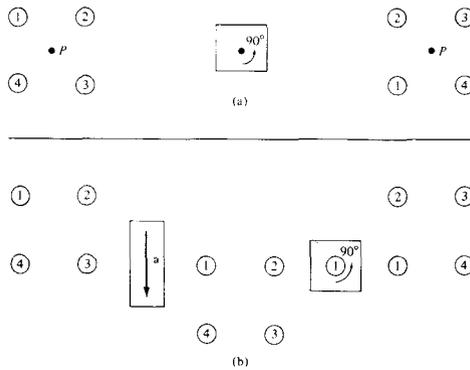


FIG. 7.1 – (a) Un réseau cubique simple est transformé en lui-même par une rotation de 90° autour d'un axe ne contenant aucun point du réseau. L'axe de rotation est perpendiculaire à la page, et seuls les quatre points du réseau les plus proches de l'axe dans le plan de la page sont indiqués. (b) Voici comment le même résultat final peut être décomposé en une translation (à gauche) de vecteur égal à une constante du réseau et en une rotation autour du point du réseau numéro 1.

primitive de ce réseau. C'est une opération rigide qui ne laisse aucun point invariant. Cependant, elle peut être décomposée en une translation de vecteur appartenant au réseau de Bravais et en une rotation autour d'une droite de points du réseau, comme l'illustre la figure 7.1.

Le fait qu'une telle représentation est toujours possible peut être vu ainsi :

Considérons une opération de symétrie S qui ne laisse *aucun* point invariant. Supposons qu'elle transforme l'origine du réseau $\mathbf{0}$ en un point \mathbf{R} . Considérons ensuite l'opération que l'on obtient en appliquant tout d'abord S , puis une translation de vecteur $-\mathbf{R}$, que nous noterons $T_{-\mathbf{R}}$. L'opération composée, que nous appellerons $T_{-\mathbf{R}}S$, est aussi une symétrie du réseau, mais elle laisse l'origine invariante, puisque S transforme l'origine en \mathbf{R} alors que $T_{-\mathbf{R}}$ le ramène à l'origine. Ainsi, $T_{-\mathbf{R}}S$ est une opération qui laisse au moins un point du réseau (l'origine) invariant. Si, de plus, après avoir appliqué l'opération $T_{-\mathbf{R}}S$, nous appliquons l'opération $T_{\mathbf{R}}$, le résultat est équivalent à l'opération S seule, puisque l'application de $T_{\mathbf{R}}$ ne fait que défaire la précédente action de $T_{-\mathbf{R}}$. Donc S peut être décomposée en $T_{-\mathbf{R}}S$, qui laisse un point invariant, et en $T_{\mathbf{R}}$, qui est une pure translation.

Ainsi, le groupe de symétrie d'un réseau de Bravais⁸ contient uniquement des opérations de la forme suivante :

1. translations par des vecteurs du réseau de Bravais ;

8. Nous verrons plus bas qu'une structure cristalline générale peut posséder des degrés de symétrie supplémentaires qui ne sont pas de type (1), (2) ou (3). Ils sont appelées « axes hélicoïdaux » et « plans de glissement ».

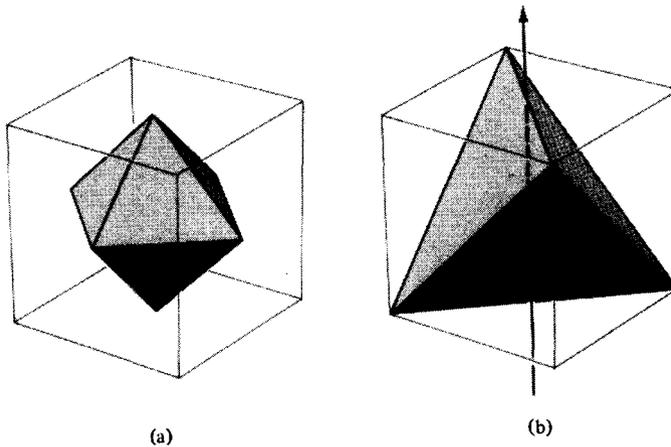


FIG. 7.2 – (a) Toute opération de symétrie d'un cube est également une opération de symétrie d'un octaèdre régulier, et *vice versa*. Ainsi, le groupe cubique est identique au groupe octaédrique. (b) Toute opération de symétrie d'un cube n'est pas une opération de symétrie d'un tétraèdre régulier. Une rotation de 90° autour de l'axe vertical indiqué transforme le cube en lui-même, mais pas le tétraèdre.

2. opérations laissant un point particulier du réseau invariant ;
3. opérations qui peuvent être construites par des applications successives d'opérations de types (1) ou (2).

Les sept systèmes cristallins

En examinant les symétries qui ne sont pas des translations, on considère souvent non pas le groupe d'espace entier du réseau de Bravais, mais seulement les opérations qui laissent un point particulier invariant (c'est-à-dire, les opérations de la catégorie (2) ci-dessus). Ce sous-ensemble du groupe de symétrie complet du réseau de Bravais est appelé *groupe ponctuel* du réseau de Bravais.

On dénombre sept groupes ponctuels distincts pour un réseau de Bravais⁹. Toute structure cristalline appartient à un des *sept systèmes cristallins*, selon le type du groupe ponctuel du réseau de Bravais sous-jacent. Les sept systèmes cristallins sont énumérés dans la section suivante.

9. Deux groupes ponctuels sont identiques s'ils contiennent précisément les mêmes opérations. Par exemple, l'ensemble de toutes les opérations de symétrie d'un cube est identique à l'ensemble de toutes les opérations de symétrie d'un octaèdre régulier, comme on peut le voir en inscrivant correctement l'octaèdre dans un cube (figure 7.2a). D'autre part, le groupe de symétrie du cube n'est pas équivalent au groupe de symétrie du tétraèdre régulier. Le cube possède plus d'opérations de symétrie (figure 7.2b).

Les quatorze réseaux de Bravais

Lorsqu'on ne se restreint plus aux opérations ponctuelles, mais que l'on considère le groupe de symétrie complet du réseau de Bravais, on recense quatorze groupes d'espace distincts¹⁰. Ainsi, du point de vue de la symétrie, il existe quatorze types différents de réseaux de Bravais. Cette énumération a été faite pour la première fois par M. L. Frankenheim (1842). Celui-ci fit cependant une erreur de comptage, avançant quinze possibilités. A. Bravais (1845) fut le premier à compter ces catégories correctement.

Énumération des sept systèmes cristallins et des quatorze réseaux de Bravais

Nous dressons ci-dessous la liste des sept systèmes cristallins et des réseaux de Bravais appartenant à chacun d'eux. Le nombre de réseaux de Bravais dans un système est indiqué entre parenthèses après le nom de ce système.

Cubique (3) Le système cubique contient les réseaux de Bravais dont le groupe ponctuel est simplement le groupe de symétrie d'un cube (figure 7.3a). Trois réseaux de Bravais avec des groupes d'espaces complets différents possèdent le même groupe ponctuel cubique : le *cubique simple*, le *cubique centré* et le *cubique à faces centrées*. Tous ont été décrits au chapitre 4.

Tétragonal (2) On peut réduire la symétrie d'un cube en tirant sur deux faces opposées pour le déformer en un prisme rectangulaire de base carrée, donc avec une hauteur qui n'est plus égale à l'arête du carré (figure 7.3b). Le groupe de symétrie d'un tel objet est le groupe tétragonal. En étirant ainsi le réseau de Bravais cubique simple, on construit le réseau de Bravais *tétragonal simple* qui peut être caractérisé par un réseau de Bravais engendré

10. L'équivalence de deux groupes d'espace de réseaux de Bravais est une notion quelque peu plus subtile que l'équivalence de deux groupes ponctuels (bien que les deux se réduisent au concept d'« isomorphisme » dans la théorie des groupes abstraits). Il ne suffit plus de dire que deux groupes d'espace sont équivalents s'ils possèdent les mêmes opérations, car les opérations de groupes d'espace identiques peuvent différer sans conséquence visible. Par exemple, deux réseaux de Bravais cubiques de constantes de réseau a et a' sont considérés comme possédant les mêmes groupes d'espace bien que les translations dans l'un soient de pas a , alors que celles de l'autre de pas a' . De manière similaire, nous voudrions considérer tous les réseaux de Bravais hexagonaux simples comme possédant les mêmes groupes d'espace, quelle que soit la valeur de c/a , qui n'affecte clairement pas la symétrie totale de la structure.

Nous pouvons contourner ce problème en remarquant que, dans de tels cas, on peut déformer continûment un réseau d'un type donné en un autre du même type sans jamais perdre en chemin aucune opération de symétrie. Ainsi, on peut dilater uniformément les axes du cube de a à a' , en maintenant toujours la symétrie cubique simple, ou dilater (ou réduire) l'axe c (ou l'axe a), en maintenant toujours la symétrie hexagonale simple. Donc, deux réseaux de Bravais possèdent le même groupe d'espace s'il est possible de transformer continûment l'un en l'autre de telle sorte que toute opération de symétrie du premier est transformée continûment en une opération de symétrie du second, et s'il n'existe aucune opération de symétrie du second qui ne puisse être ainsi obtenue à partir de celles du premier.

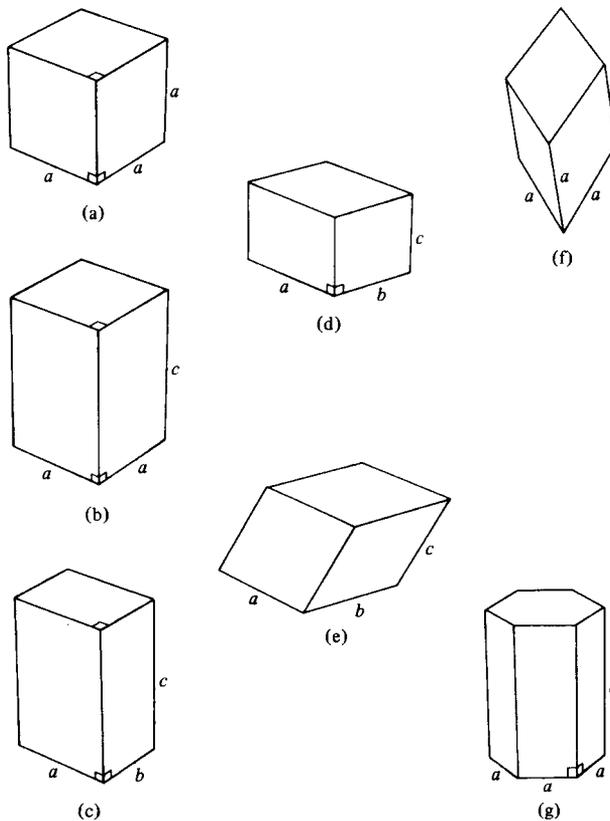


FIG. 7.3 – Objets dont les symétries sont celles des groupes ponctuels des réseaux de Bravais appartenant aux sept systèmes cristallins : (a) cubique ; (b) tétragonal ; (c) orthorhombique ; (d) monoclinique ; (e) triclinique ; (f) trigonal ; (g) hexagonal.

par trois vecteurs primitifs perpendiculaires entre eux, deux étant d'égales longueurs. Le troisième axe est appelé axe c . En étirant de manière similaire les réseaux cubiques centrés et à faces centrées, on construit un seul autre réseau de Bravais, le *tétragonal centré*.

Pour comprendre pourquoi il n'existe aucune distinction entre le tétragonal centré et le tétragonal à faces centrées, considérons la figure 7.4a, qui représente un réseau de Bravais tétragonal centré vu selon l'axe c . Les points 2 se situent sur un plan réticulaire à une distance $c/2$ du plan contenant les points 1. Si $c = a$, la structure n'est rien d'autre que le réseau de Bravais cubique centré, tandis que, pour un c quelconque, elle peut être évidemment vue comme le résultat de l'étirement du réseau cc le long de l'axe c . Cependant, le même réseau peut être vu selon l'axe c , comme sur la figure 7.4b, avec les plans réticulaires pavés de carrés centrés de côté $a' = \sqrt{2}a$. Si $c = a'/2 = a/\sqrt{2}$,

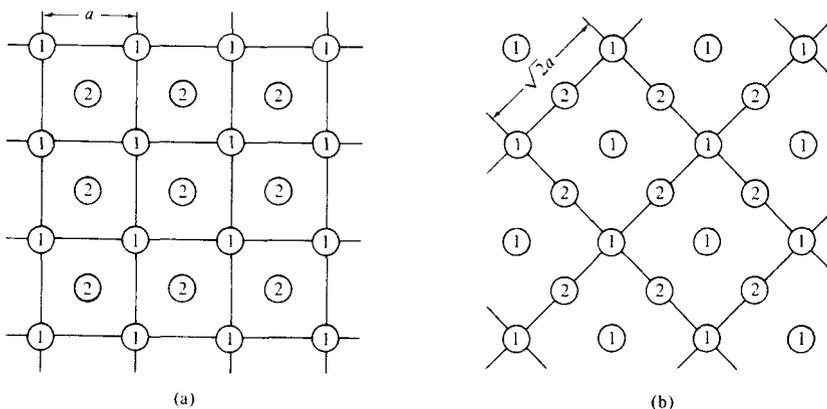


FIG. 7.4 – Deux manières de voir le même réseau de Bravais tétragonal centré. La vue est réalisée selon l'axe c . Les points marqués 1 se situent sur un plan réticulaire perpendiculaire à l'axe c , et les points marqués 2 sur un plan parallèle au précédent distant de $c/2$. En (a), les points 1 sont vus comme un simple réseau carré, insistant ainsi sur le fait que le réseau tétragonal centré est une distorsion du cubique centré. En (b), les points marqués 1 sont vus comme un réseau carré centré, soulignant le fait que le réseau tétragonal centré est également une déformation du cubique à faces centrées.

la structure n'est autre que celle du réseau de Bravais cubique à faces centrées, et, pour une valeur de c quelconque, elle peut donc être vue comme le résultat de l'étirement du réseau cfc le long de l'axe c .

Inversement, les réseaux cubiques centrés et à faces centrées sont tous les deux des cas particuliers du tétragonal centré, dans lequel la valeur particulière du rapport c/a introduit des symétries supplémentaires qui sont révélées très clairement lorsqu'on regarde le réseau comme sur la figure 7.4a (cc) ou 7.4b (cfc).

Orthorhombique (4) En continuant les déformations de manière à diminuer les symétries du cube, on peut réduire la symétrie tétragonale en déformant les faces carrées de l'objet de la figure 7.3b en rectangles, produisant un objet dont les côtés sont perpendiculaires entre eux et de longueurs toutes les trois différentes (figure 7.3c). Le groupe orthorhombique est le groupe de symétrie d'un tel objet. En étirant un réseau tétragonal simple le long de l'un des axes a (figures 7.5a et b), on produit le réseau de Bravais *orthorhombique simple*. Cependant, en étirant le réseau tétragonal simple le long d'une diagonale de carré (figure 7.5c et d), on produit un second réseau de Bravais dont les symétries correspondent au groupe ponctuel orthorhombique, le réseau *orthorhombique à bases centrées*.

De la même manière, on peut réduire la symétrie ponctuelle du réseau tétragonal centré de deux façons, en étirant soit selon un ensemble de droites

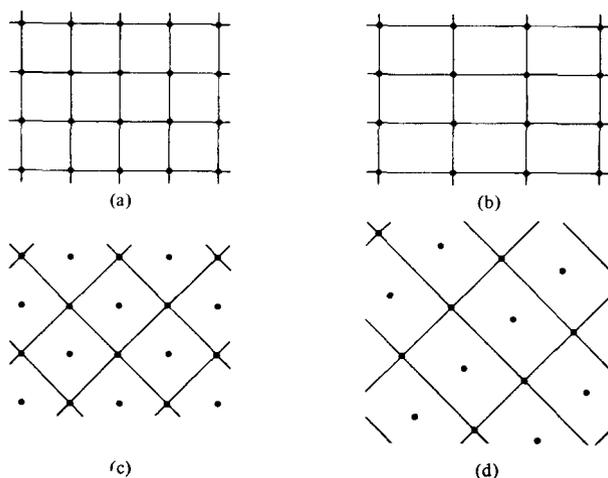


FIG. 7.5 – Deux manières de déformer le réseau de Bravais tétragonal simple. La vue est prise le long de l'axe c , et un seul plan réticulaire est représenté. En (a), les liaisons sont dessinées pour insister sur le fait que les points du plan peuvent être vus comme un simple réseau carré. En étirant selon un côté de ce réseau, on obtient un réseau rectangulaire (b), le réseau en trois dimensions n'étant qu'un empilement direct des réseaux rectangulaires bidimensionnels les uns sur les autres. Le réseau de Bravais résultant est orthorhombique simple. En (c), les droites sont dessinées pour accentuer le fait que le même réseau de points qu'en (a) peut également être vu comme un réseau carré centré. En étirant selon un côté de ce réseau (c'est-à-dire, selon une diagonale du réseau carré (a)), on obtient un réseau rectangulaire centré (d), le réseau tridimensionnel n'étant encore une fois qu'un empilement direct des réseaux rectangulaires centrés bidimensionnels les uns sur les autres. Le réseau de Bravais résultant est orthorhombique à bases centrées.

parallèles dessinées sur la figure 7.4a pour produire le réseau orthorhombique centré, soit selon un ensemble de droites parallèles de la figure 7.4b, produisant le réseau orthorhombique à faces centrées.

Ces quatre réseaux de Bravais forment le système orthorhombique.

Monoclinique (2) On peut réduire la symétrie orthorhombique en déformant les faces rectangulaires perpendiculaires à l'axe c de la figure 7.3c en parallélogrammes quelconques. Le groupe de symétrie de l'objet résultant (figure 7.3d) est le groupe monoclinique. En déformant ainsi le réseau de Bravais orthorhombique simple, on produit le réseau de Bravais *monoclinique simple* qui n'a aucune autre symétrie que celle requise par le fait qu'il peut être engendré par trois vecteurs primitifs, l'un d'entre eux étant perpendiculaire au plan des deux autres. De manière similaire, en déformant le réseau de Bravais orthorhombique à bases centrées, on obtient un réseau avec le même

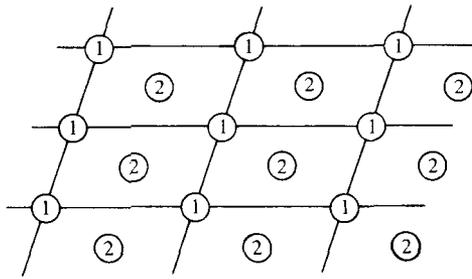


FIG. 7.6 – Vue suivant l’axe c d’un réseau de Bravais monoclinique centré. Les points marqués 1 sont situés sur un plan perpendiculaire à l’axe c . Les points marqués 2 sont situés sur un plan parallèle à ce dernier distant de $c/2$ et sont directement au-dessus des centres des parallélogrammes formés par les points 1.

groupe d’espace monoclinique simple. Par ailleurs, en déformant les réseaux de Bravais orthorhombiques centrés ou à faces centrées, on obtient le réseau de Bravais *monoclinique centré* (figure 7.6).

Remarquez que les deux réseaux de Bravais monocliniques correspondent aux deux réseaux tétragonaux. Le dédoublement dans le cas orthorhombique reflète le fait qu’un réseau rectangulaire et un réseau rectangulaire centré ont des groupes de symétrie bidimensionnels différents, alors qu’un réseau carré et un réseau carré centré ne sont pas distincts, pas plus qu’un réseau de parallélogrammes et un réseau de parallélogrammes centrés.

Triclinique (1) La destruction du cube est complète si l’on incline l’axe c de la figure 7.3d de telle sorte qu’il ne soit plus perpendiculaire aux deux autres, produisant ainsi l’objet dessiné sur la figure 7.3e, sur lequel n’existe plus aucune restriction, excepté le fait que les paires de faces opposées soient parallèles. En déformant ainsi le réseau de Bravais monoclinique, on construit le réseau de Bravais *triclinique*. Ce réseau est engendré par trois vecteurs primitifs n’ayant aucun rapport particulier entre eux, et qui constitue donc le réseau de Bravais de symétrie minimale. Le groupe ponctuel triclinique n’est pas, cependant, le groupe d’un objet sans aucune symétrie, puisque tout réseau de Bravais est invariant sous une inversion par rapport à un point du réseau. C’est, cependant, la seule symétrie requise par la définition générale d’un réseau de Bravais, et donc la seule opération¹¹ du groupe ponctuel triclinique.

En torturant ainsi un cube, nous sommes arrivés à générer douze des quatorze réseaux de Bravais et à cinq des sept systèmes cristallins. Nous pouvons trouver le treizième réseau et le sixième système en retournant au le cube original et en le déformant différemment.

11. Autre que l’identité (qui laisse le réseau où il se trouve) qui est toujours comptée parmi les éléments d’un groupe de symétrie.

Trigonal (1) Le groupe ponctuel trigonal décrit la symétrie d'un objet produit en étirant un cube le long de sa diagonale principale (figure 7.3f). Le réseau fabriqué en déformant ainsi l'un quelconque des trois réseaux de Bravais cubiques est le réseau de Bravais *trigonal* (ou *rhomboédrique*). Il est engendré par trois vecteurs primitifs d'égales longueurs faisant des angles égaux entre eux¹².

Enfin, sans rapport avec le cube, il reste le système :

Hexagonal (1) Le groupe ponctuel hexagonal est le groupe de symétrie d'un prisme droit à base hexagonale régulière (figure 7.3g). Le réseau de Bravais *hexagonal simple* (décrit au chapitre 4) possède un groupe ponctuel hexagonal et est le seul réseau de Bravais du système hexagonal¹³.

Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais décrits ci-dessus épuisent toutes les possibilités, ce qui est loin d'être évident (sinon les réseaux auraient porté le nom de Frankenheim). Cependant, il importe peu de comprendre les raisons pour lesquelles ce sont les seuls cas distincts ; il suffit de savoir pourquoi ces catégories existent, et ce qu'elles représentent.

7.2 Groupes d'espace et groupes ponctuels cristallographiques

Nous allons maintenant décrire les résultats d'une analyse similaire, appliquée non pas aux réseaux de Bravais mais aux structures cristallines générales. Considérons la structure obtenue en translatant un objet arbitraire par un vecteur d'un réseau de Bravais quelconque et essayons de classer les groupes de symétrie des réseaux ainsi obtenus. Ils dépendent à la fois de la symétrie de l'objet et de celle du réseau de Bravais. Puisque l'on ne requiert plus des objets qu'ils possèdent la symétrie maximale (par exemple, sphérique), le nombre de groupes de symétrie augmente grandement : un réseau à motif peut avoir 230 groupes de symétrie différents ; ce sont les 230 *groupes d'espace*. (À comparer avec les quatorze groupes d'espace obtenus en imposant au motif d'être complètement symétrique).

Les groupes ponctuels possibles d'une structure cristalline générale ont été également énumérés. Ils décrivent les opérations de symétrie qui transforment la structure cristalline en elle-même en laissant un point invariant (c'est-à-dire, les symétries autres que les translations). Une structure cristalline peut posséder trente deux groupes ponctuels distincts ; ce sont les *trente*

12. Des valeurs particulières de ces angles peuvent introduire des symétries supplémentaires, auquel cas le réseau peut être en réalité l'un des trois types cubiques. Voir, par exemple, le problème 2(a).

13. Si l'on essaie de produire de nouveaux réseaux de Bravais par des déformations du réseau hexagonal simple, on constate que changer l'angle entre deux vecteurs primitifs d'égales longueurs perpendiculaires à l'axe c conduit au réseau orthorhombique à bases centrées, que changer aussi leurs longueurs mène au monoclinique, et qu'incliner l'axe c par rapport à la perpendiculaire mène, en général, au triclinique.

TAB. 7.1 – Groupes ponctuels et d'espace des réseaux de Bravais et des structures cristallines.

	réseau de Bravais (motif à symétrie sphérique)	structure cristalline (motif à symétrie arbitraire)
Nombre de groupes ponctuels :	7 (« les 7 systèmes cristallins »)	32 (« les 32 groupes ponctuels cristallographiques »)
Nombre de groupes d'espace :	14 (« les 14 réseaux de Bravais »)	230 (« les 230 groupes d'espace »)

deux groupes ponctuels cristallographiques. (À comparer avec les sept groupes ponctuels que l'on peut avoir lorsqu'on impose que le motif soit complètement symétrique).

Ces différents nombres et leurs relations entre eux sont résumés dans la table 7.1.

Les trente deux groupes ponctuels cristallographiques peuvent être construits à partir des sept groupes ponctuels des réseaux de Bravais en considérant systématiquement toutes les manières possibles de réduire la symétrie d'un objet (figure 7.3) caractérisée par ces groupes.

Chacun des vingt cinq nouveaux groupes construits de cette manière est associé à l'un des sept systèmes cristallins selon la règle suivante : tout groupe construit en réduisant la symétrie d'un objet caractérisé par un système cristallin particulier continue d'appartenir à ce système tant que la symétrie n'a pas été réduite au point que toutes les opérations de symétrie restantes de l'objet se trouvent également dans un système cristallin moins symétrique ; quand ceci se produit, le groupe de symétrie de l'objet est assigné au système moins symétrique. Ainsi, le système cristallin d'un groupe ponctuel cristallographique est celui du moins symétrique¹⁴ des sept groupes ponctuels des réseaux de Bravais qui contient toutes les opérations de symétrie du groupe cristallographique.

14. La notion de hiérarchie des symétries d'un système cristallin demande quelques explications. Sur la figure 7.7, chaque système cristallin est plus symétrique qu'aucun de ceux que l'on peut atteindre à partir de lui en suivant les flèches ; autrement dit, le groupe ponctuel correspondant du réseau de Bravais ne possède pas d'opération qui ne soit pas déjà dans les groupes à partir desquels on puisse l'atteindre. Il apparaît une légère ambiguïté dans cette description puisque les quatre paires cubique-hexagonal, tétragonal-hexagonal, tétragonal-trigonal, et orthorhombique-trigonal ne sont pas reliées par les flèches. Ainsi, on peut imaginer un objet dont toutes les opérations de symétrie appartiendraient à la fois aux groupes tétragonal et trigonal mais à aucun groupe plus bas que ceux-ci. On pourrait dire du groupe de symétrie d'un tel objet qu'il appartient au système tétragonal ou bien trigonal, puisqu'il n'y aurait aucun système unique de symétrie plus basse. Il se trouve, cependant, à la fois dans ce cas, ainsi que dans les trois autres cas ambigus, que tous les éléments de symétrie communs aux deux groupes d'une paire ambiguë appartiennent également à un groupe situé plus bas dans la hiérarchie. (Par exemple, tout élément commun à la fois au groupe tétragonal et au groupe trigonal appartient aussi au groupe monoclinique.) Il y a donc toujours un unique groupe de symétrie plus basse.

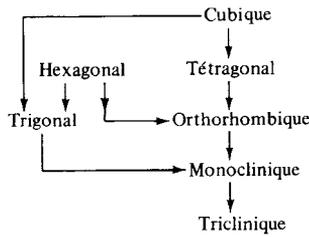


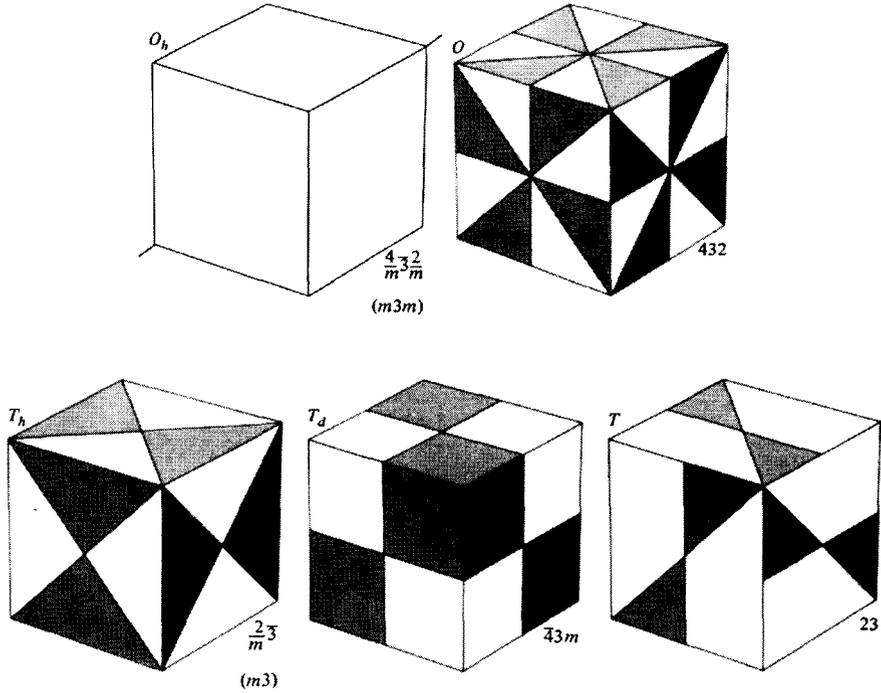
FIG. 7.7 – Hiérarchie des symétries entre les sept systèmes cristallins. Chaque groupe ponctuel d'un réseau de Bravais contient tous ceux qui peuvent être atteints à partir de lui en suivant les flèches.

Des objets possédant les symétries des cinq groupes ponctuels cristallographiques du système cubique sont représentés dans la table 7.2. Des objets possédant les symétries des vingt sept groupes cristallographiques non cubiques sont indiqués dans la table 7.3.

Les groupes ponctuels cristallographiques peuvent contenir les types d'opération de symétrie suivants.

1. **Rotations de multiples entiers de $2\pi/n$ autour d'un axe** L'axe est appelé axe de rotation d'ordre n . On montre facilement (problème 6) qu'un réseau de Bravais peut contenir seulement des axes d'ordre 2, 3, 4 et 6. Puisque les groupes ponctuels cristallographiques sont contenus dans un groupe ponctuel du réseau de Bravais, ils ne peuvent eux aussi avoir que ces axes.
2. **Rotations-Réflexions** Même quand une rotation de $2\pi/n$ n'est pas un élément de symétrie, parfois une telle rotation suivie d'une réflexion dans un plan perpendiculaire à l'axe peut l'être. L'axe est alors appelé axe de rotation-réflexion d'ordre n . Par exemple, les groupes S_6 et S_4 (table 7.3) ont des axes de rotation-réflexion d'ordre 6 et 4.
3. **Rotations-Inversions** De la même manière, parfois une rotation de $2\pi/n$ suivie d'une inversion par rapport à un point situé sur l'axe de rotation est un élément de symétrie, même si la rotation seule ne l'est pas. L'axe est alors appelé axe de rotation-inversion d'ordre n . L'axe dans S_4 (table 7.3), par exemple, est aussi un axe de rotation-inversion d'ordre 4. Cependant, l'axe dans S_6 n'est seulement qu'un axe de rotation-inversion d'ordre 3.
4. **Réflexions** Une réflexion transforme chaque point en son point image par rapport à un plan, appelé plan miroir.
5. **Inversions** Une inversion n'a qu'un seul point fixe. Si ce point est pris pour origine, alors tout autre point \mathbf{r} est transformé en $-\mathbf{r}$.

TAB. 7.2 – Objets possédant la symétrie des cinq groupes ponctuels cristallographiques cubiques^a.



^a À gauche de chaque objet est indiqué le nom de Schoenflies de son groupe de symétrie et à droite son nom international. Les faces qui ne sont pas dessinées peuvent être déduites par une rotation de 120° autour de la diagonale principale qui constitue une opération de symétrie pour ces cinq objets. (Un tel axe est indiqué sur le cube sans décoration.)

Nomenclature des groupes ponctuels

Deux systèmes de nomenclature, le système de Schoenflies et le système international, sont largement utilisés. Les deux désignations sont données dans les tables 7.2 et 7.3.

TAB. 7.3 – Groupes ponctuels cristallographiques non cubiques (suite page suivante)

SCHOENFLIES	HEXAGONAL	TÉTRAGONAL	TRIGONAL	ORTHO-RHOMBIQUE	MONOCLINIQUE	TRICLINIQUE	INTERNATIONAL
C_n	C_6  6	C_4  4	C_3  3		C_2  2	C_1  1	n
C_{nv}	C_{6v}  $6mm$	C_{4v}  $4mm$	C_{3v}  $3m$	C_{2v}  $2mm$			nmm (n pair) nm (n impair)
C_{nh}	C_{6h}  $6/m$	C_{4h}  $4/m$			C_{2h}  $2/m$		n/m
	C_{3h}  $\bar{6}$				C_{1h}  m	$(\bar{2})$	\bar{n}
S_n		S_4  $\bar{4}$	S_6  (C_{3i}) $\bar{3}$			S_2  (C_i) $\bar{1}$	
D_n	D_6  622	D_4  422	D_3  32	D_2  (V) 222			$n2\bar{2}$ (n pair) $n2$ (n impair)
D_{nh}	D_{6h}  $6/mmm$	D_{4h}  $4/mmm$		D_{2h} (mmm)  (V_h) $2/mmm$			$\frac{n}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ (n/mmm)
	D_{3h}  $\bar{6}2m$						$\bar{n}2m$ (n pair)
D_{nd}		D_{2d}  (V_d) $\bar{4}2m$	D_{3d} ($\bar{3}m$)  $\bar{3} \frac{2}{m}$				$\bar{n} \frac{2}{m}$ (n impair)

TAB. 7.3 – (suite). Les faces non dessinées peuvent être déduites en imaginant que les objets représentés sont tournés autour de l'axe d'ordre n , qui est toujours vertical. Le nom de Schoenflies du groupe est donné à gauche de l'objet, et la désignation internationale à droite. Les groupes sont organisés en colonnes par systèmes cristallin, et en lignes par type de Schoenflies ou international. Noter que les catégories de Schoenflies (données à l'extrême gauche de la table) divisent les groupes d'une manière légèrement différente des catégories internationales (données à l'extrême droite). Dans la plupart des cas (mais pas tous), les objets représentés ont été réalisés en colorant simplement les faces des objets utilisés pour représenter les systèmes cristallins (groupes ponctuels des réseaux de Bravais) sur la figure 7.3. Les exceptions sont les groupes trigonaux et deux des groupes hexagonaux, où les figures ont été changées pour mettre l'accent sur la similitude à l'intérieur des catégories (horizontales) de Schoenflies. Pour une représentation des groupes trigonaux en colorant un objet de la figure 7.3f, voir le problème 4.

Notation de Schoenflies pour les groupes ponctuels cristallographiques non cubiques Les catégories de Schoenflies sont illustrées en regroupant les lignes de la table 7.3 selon les symboles donnés sur le côté gauche. Elles sont¹⁵ :

C_n : Ces groupes contiennent seulement un axe de rotation d'ordre n .

C_{nv} : En plus de l'axe d'ordre n , ces groupes possèdent un plan miroir qui contient l'axe de rotation, plus autant de plans miroir que l'existence de l'axe d'ordre n l'exige.

C_{nh} : Ces groupes contiennent en plus de l'axe d'ordre n , un seul plan miroir perpendiculaire à l'axe.

S_n : Ces groupes contiennent seulement un axe de rotation-réflexion d'ordre n .

D_n : En plus de l'axe de rotation d'ordre n , ces groupes contiennent un axe d'ordre 2 perpendiculaire à l'axe d'ordre n , plus autant d'axes d'ordre 2 supplémentaires requis par l'existence de l'axe d'ordre n .

D_{nh} : Ceux-ci (les plus symétriques des groupes) contiennent tous les éléments de D_n plus un plan miroir perpendiculaire à l'axe d'ordre n .

D_{nd} : Ils contiennent les éléments de D_n plus des plans miroir contenant l'axe d'ordre n , qui coupe en deux les angles entre les deux axes d'ordre 2.

Il est instructif de vérifier que les objets représentés dans la table 7.3 possèdent vraiment les symétries exigées par les noms de Schoenflies.

15. C est mis pour « cyclique », D pour « diédral », et S pour « spiegel » (miroir). Les indices h , v et d sont mis pour « horizontal », « vertical » et « diagonal », et font référence au placement des plans miroir par rapport à l'axe d'ordre n , considéré vertical. (Les plans « diagonaux » dans D_{nd} sont verticaux et coupent en deux les angles entre les deux axes d'ordre 2.)

Notation internationale pour les groupes ponctuels cristallographiques non cubiques Les catégories internationales sont illustrées en regroupant les lignes de la table 7.3 selon les symboles donnés sur le côté droit. Trois catégories sont identiques aux catégories de Schoenflies :

n est la même que C_n .

nmm est la même que C_{nv} . Les deux m font référence à deux types distincts de plans miroir contenant l'axe d'ordre n . La nature de ces plans est évidente au vu des objets illustrant $6mm$, $4mm$, et $2mm$. Ceci démontre qu'un axe d'ordre $2j$ transforme un plan miroir vertical en j plans miroir, mais en plus j autres plans miroir apparaissent automatiquement, coupant en deux les angles formés par les j premiers plans miroir. Par ailleurs, un axe d'ordre $(2j + 1)$ transforme un plan miroir en $2j + 1$ autres équivalents, donc¹⁶ C_{3v} est seulement appelé $3m$.

$n22$ est la même que D_n . La discussion est la même que pour nmm , mais, maintenant, des axes d'ordre 2 perpendiculaires à l'axe principal d'ordre n entrent en jeu à la place des plans miroir verticaux.

Les autres catégories internationales et leur relation à celles de Schoenflies sont les suivantes :

n/m est la même que C_{nh} , à l'exception du fait que le système international préfère considérer C_{3h} comme contenant un axe de rotation-inversion d'ordre 6, le désignant par $\bar{6}$ (voir la catégorie suivante). Noter également que C_{1h} devient simplement m , plutôt que $1/m$.

\bar{n} est un groupe avec un axe de rotation-inversion d'ordre n . Cette catégorie contient C_{3h} , déguisé en $\bar{6}$. Elle contient aussi S_4 , qui se transforme en $\bar{4}$. Cependant, S_6 devient $\bar{3}$ et S_2 devient $\bar{1}$ en vertu de la différence entre un axe de rotation-réflexion et un axe de rotation-inversion.

$\frac{n}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$, abrégé en n/mmm , est simplement D_{nh} , exception faite de D_{3h} que le système international préfère envisager comme contenant un axe de rotation-inversion d'ordre 6, le désignant donc par $\bar{6}2m$ (voir la catégorie suivante, et noter la similitude avec le rejet de C_{3h} de n/m vers \bar{n}). Noter également que $2/mmm$ est conventionnellement abrégé en mmm . Le nom international complet est supposé rappeler que D_{nh} peut être vu comme un axe d'ordre n avec un plan miroir perpendiculaire, accompagné de deux ensembles d'axes d'ordre 2 orthogonaux à l'axe principal d'ordre n , chacun avec ses propres plans miroir perpendiculaires.

$\bar{n}2m$ est la même que D_{nd} , exception faite de D_{3h} est inclus dans $\bar{6}2m$. Le nom est censé suggérer un axe de rotation-inversion d'ordre n avec un axe d'ordre 2 perpendiculaire à l'axe principal d'ordre n et un plan miroir vertical. Le cas $n = 3$ fait de nouveau exception, le nom complet étant $3\frac{2}{m}$ (abrégé en $3m$) pour mettre l'accent sur le fait que, dans ce cas, le plan miroir vertical est perpendiculaire à l'axe d'ordre 2.

16. En insistant sur les différences entre axes d'ordre pair et impair, le système international, contrairement à celui de Schoenflies, traite l'axe d'ordre 3 comme un cas particulier.

Nomenclature des groupes ponctuels cristallographiques cubiques

La désignation internationale et celle de Schoenflies des cinq groupes cubiques sont données dans la table 7.2. O_h est le groupe de symétrie complet du cube (ou octaèdre, d'où le O) incluant les opérations de symétries impropres¹⁷, admises par le plan de réflexion horizontal (h). O est le groupe cubique (ou octaédrique) sans opération impropre. T_d est le groupe de symétrie complet des tétraèdres réguliers excluant toutes les opérations impropres, et T_h est ce qui résulte de l'ajout d'une inversion à T .

Les noms internationaux des groupes cubiques se distinguent conventionnellement de ceux des autres groupes ponctuels cristallographiques en ce qu'ils contiennent un 3 en second nombre, se référant à l'axe d'ordre 3 présent dans tous les groupes cubiques.

Les 230 groupes d'espace

Nous n'aurons heureusement que peu à dire sur les 230 groupes d'espace, sinon signaler que leur nombre est plus élevé que ce que l'on aurait pu deviner. Pour chaque système cristallin, on peut construire une structure cristalline avec un groupe d'espace différent en plaçant un objet avec les symétries de chacun des groupes ponctuels du système dans chacun des réseaux de Bravais du système. De cette manière, nous ne trouvons que 61 groupes d'espace comme le montre la table 7.4.

Nous pouvons en obtenir péniblement cinq autres en remarquant qu'un objet de symétrie trigonale donne un groupe d'espace qui n'a pas encore été énuméré, lorsqu'il est placé dans un réseau de Bravais hexagonal¹⁸.

17. Toute opération qui transforme un objet chiral en son image dans un miroir est appelée *impropre*. Toutes les autres sont propres. Des opérations contenant un nombre impair d'inversions ou de symétries par rapport à un plan sont impropres.

18. Bien que le groupe ponctuel trigonal soit contenu dans le groupe ponctuel hexagonal, le réseau de Bravais trigonal ne peut pas être obtenu à partir du réseau hexagonal simple par une distorsion infinitésimale. (À la différence de toutes les autres paires de systèmes reliées par des flèches dans la hiérarchie des symétries de la figure 7.7.) Le groupe ponctuel trigonal est contenu dans le groupe ponctuel hexagonal parce que le réseau de Bravais trigonal peut être vu comme un réseau hexagonal simple avec un motif à trois points consistant en

$$\mathbf{0}; \frac{1}{3}\mathbf{a}_1, \frac{1}{3}\mathbf{a}_2, \frac{1}{3}\mathbf{c}; \quad \text{et} \quad \frac{2}{3}\mathbf{a}_1, \frac{2}{3}\mathbf{a}_2, \frac{2}{3}\mathbf{c}.$$

Il en résulte que placer un motif avec un groupe ponctuel trigonal dans un réseau de Bravais hexagonal produit un groupe d'espace différent de celui que l'on aurait obtenu en plaçant le même motif dans un réseau trigonal. Ceci ne se retrouve dans aucun autre cas. Par exemple, un motif de symétrie tétragonale placé dans un réseau cubique simple donne exactement le même groupe d'espace que s'il avait été placé dans un réseau hexagonal simple (à moins qu'il n'y ait une relation particulière entre les dimensions de l'objet et la longueur de l'axe c). Ceci se reflète physiquement dans le fait qu'il existe des cristaux à motif trigonal dans des réseaux de Bravais hexagonaux, mais aucun de motif tétragonale dans des réseaux de Bravais cubiques. Dans ce dernier cas, il n'y aurait rien dans la structure d'un tel objet pour faire en sorte que l'axe c ait la même longueur que les axes a ; si le réseau restait cubique, ce serait une pure coïncidence. En revanche, un réseau de Bravais hexagonal simple ne peut pas être déformé continûment en un réseau trigonal, et peut donc être mis dans sa forme hexagonale simple même pour un motif de seule symétrie trigonale.

TAB. 7.4 – Énumération de quelques groupes d'espace simples.

Système	Nombre de groupes ponctuels	Nombre de réseaux de Bravais	Produit
Cubique	5	3	15
Tétragonal	7	2	14
Orthorhombique	3	4	12
Monoclinique	3	2	6
Triclinique	2	1	2
Hexagonal	7	1	7
Trigonal	5	1	5
Totaux	32	14	61

On en obtient sept autres lorsqu'un objet possédant la symétrie d'un certain groupe ponctuel peut être orienté de plus d'une manière dans un réseau de Bravais donné faisant alors apparaître plus d'un groupe d'espace. Ces 73 groupes d'espace sont appelés *symmorphiques*.

La majorité des groupes d'espace est constituée de groupes non symmorphiques, contenant des opérations supplémentaires qui ne peuvent pas être simplement décomposées en translations du réseau de Bravais et en opérations de groupes ponctuels. Pour qu'il y ait de telles opérations supplémentaires, il est essentiel qu'il existe des relations particulières entre les dimensions du motif et les dimensions du réseau de Bravais. Quand le motif possède une taille en rapport avec les vecteurs primitifs du réseau, deux nouveaux types d'opérations peuvent survenir.

1. **Axes hélicoïdaux** Une structure cristalline avec un axe hélicoïdal se transforme en elle-même par une translation de vecteur n'appartenant pas au réseau de Bravais, suivie par une rotation d'axe défini par la translation.
2. **Plans de glissement** Une structure cristalline possédant un plan de glissement se transforme en elle-même par une translation de vecteur n'appartenant pas au réseau de Bravais, suivie par une réflexion par rapport à un plan contenant ce vecteur.

La structure hexagonale compacte offre des exemples de ces deux types d'opération, comme le montre la figure 7.8. Elles n'apparaissent que parce que la

Puisque les groupes ponctuels trigonaux peuvent caractériser une structure cristalline avec un réseau de Bravais hexagonal, les cristallographes soutiennent parfois qu'il n'existe que six systèmes cristallins. La cristallographie insiste en effet sur la symétrie ponctuelle plutôt que sur la symétrie de translation. Cependant, du point de vue des groupes ponctuels des réseaux de Bravais, il existe incontestablement sept systèmes cristallins : les groupes ponctuels D_{3d} et D_{6h} sont tous les deux des groupes ponctuels de réseaux de Bravais, et ne sont pas équivalents.

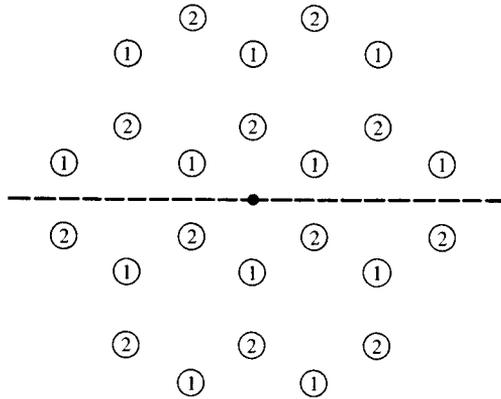


FIG. 7.8 – Structure hexagonale compacte vue le long de l'axe c . Les plans réticulaires perpendiculaires à l'axe c sont séparés par $c/2$ et contiennent, alternativement, des points de type 1 et des points de type 2. La droite parallèle à l'axe c passant par le point au centre de la figure est un axe hélicoïdal : la structure est invariante par une translation de $c/2$ le long de l'axe suivie par une rotation de 60° (mais n'est pas invariante par la translation ou la rotation seule.) Le plan parallèle à l'axe c qui coupe la figure sur la droite en pointillé est un plan de glissement : la structure est invariante par une translation de $c/2$ le long de l'axe c suivie par une réflexion dans le plan de glissement (mais n'est pas invariante par la translation ou la rotation seule).

séparation des deux points du motif le long de l'axe c est précisément égale à la moitié de la distance entre les plans réticulaires.

Si besoin, on pourra trouver dans le livre de Buerger, cité en note 2, un système de Schoenflies et un système international de nomenclature des groupes d'espace.

7.3 Exemples pris parmi les éléments

Au chapitre 4, nous avons dressé la liste des éléments possédant la structure cubique centrée, à faces centrées, hexagonale compacte ou celle du diamant. Plus de 70 % des éléments s'inscrivent dans ces quatre catégories. Les autres sont répartis parmi une variété de structures, la plupart avec des mailles primitives polyatomiques qui peuvent parfois être très complexes. Nous concluons ce chapitre par quelques exemples supplémentaires dont la liste est donnée dans les tables 7.5, 7.6 et 7.7. Les valeurs sont extraites du livre de Wyckoff (cité page 81) et sont données à température ambiante et pression atmosphérique normale, sauf exception mentionnée.

TAB. 7.5 – Éléments de réseau de Bravais rhomboédrique (trigonal)^a.

Élément	$a(\text{Å})$	θ	Atomes	
			dans la maille primitive	Motif
Hg (5 K)	2,99	70°45'	1	$x = 0$
As	4,13	54°10'	2	$x = \pm 0, 226$
Sb	4,51	57°6'	2	$x = \pm 0, 233$
Bi	4,75	57°14'	2	$x = \pm 0, 237$
Sm	9,00	23°13'	3	$x = 0 ; \pm 0, 222$

^a La longueur commune des vecteurs primitifs est a , et l'angle entre deux d'entre eux est θ . Dans tous les cas, les points du motif exprimés en fonction de ces vecteurs primitifs ont la forme $x(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$. Noter que (problème 2(b)) l'arsenic, l'antimoine et le bismuth sont très proches d'un réseau cubique simple, déformé le long de la diagonale principale.

TAB. 7.6 – Éléments de réseau de Bravais tétragonal^a.

Élément	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Motif
In	4,59	4,94	En position face centrée de la maille conventionnelle
Sn (blanc)	5,82	3,17	En 000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}0\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, par rapport aux axes de la maille conventionnelle

^a La longueur commune de deux vecteurs primitifs perpendiculaires est a , et la longueur du troisième, qui leur est perpendiculaire, est c . Ces deux exemples ont des réseaux de Bravais tétragonaux centrés, avec un motif à un atome pour l'indium, et à deux atomes pour l'étain blanc. Cependant, ils sont tous les deux plus communément décrits par un réseau tétragonal simple à motif. La maille conventionnelle de l'indium est choisie pour insister sur sa structure cfc légèrement déformée (le long d'un côté du cube). La structure de l'étain blanc peut être vue comme la structure du diamant comprimée suivant l'un des axes du cube.

TAB. 7.7 – Éléments de réseau de Bravais orthorhombique^a.

Élément	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
Ga	4,511	4,517	7,645
P (noir)	3,31	4,38	10,50
Cl (113 K)	6,24	8,26	4,48
Br (123 K)	6,67	8,72	4,48
I	7,27	9,79	4,79
S (rhombique)	10,47	12,87	24,49

^a Les longueurs des trois vecteurs primitifs perpendiculaires deux à deux sont a , b , et c . La structure du soufre rhombique est complexe, avec 128 atomes par maille. Les autres peuvent être décrits par une maille à huit atomes. Pour plus de détails, le lecteur pourra consulter l'ouvrage de Wyckoff.

7.4 Problèmes

1. (a) Prouver que tout réseau de Bravais possède une symétrie d'inversion par rapport à un point du réseau. (*Indication* : exprimer les translations du réseau par des combinaisons linéaires de vecteurs primitifs à coefficients entiers.)

(b) Prouver que la structure du diamant est invariante par une inversion par rapport au centre de toute liaison entre deux proches voisins.

2. (a) Si trois vecteurs primitifs d'un réseau de Bravais font un angle de 90° entre eux, le réseau possède à l'évidence plus que la symétrie trigonale, puisqu'il est alors cubique simple. Montrer que si les angles sont égaux à 60° ou à $\arccos(-1/3)$, le réseau possède à nouveau plus que la symétrie trigonale, puisqu'il est alors cubique centré ou cubique à faces centrées.

(b) Montrer que le réseau cubique simple peut être représenté par un réseau trigonal de vecteurs primitifs \mathbf{a}_i faisant un angle de 60° entre eux, avec un motif à deux points $\pm \frac{1}{4}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$. (Comparer ces nombres avec les structures cristallines de la table 7.5.)

(c) Si l'on prend pour motif, dans le même réseau trigonal, $\pm \frac{1}{8}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$, quelle est la structure résultante ?

3. Si deux systèmes sont reliés par des flèches dans la hiérarchie des symétries de la figure 7.7, alors un réseau de Bravais d'un système plus symétrique peut être réduit à un autre moins symétrique par une déformation infinitésimale, excepté pour la paire hexagonal-trigonal. Les déformations appropriées ont été décrites en détail dans le texte pour tous les cas sauf pour les paires hexagonal-orthorhombique et trigonal-monoclinique.

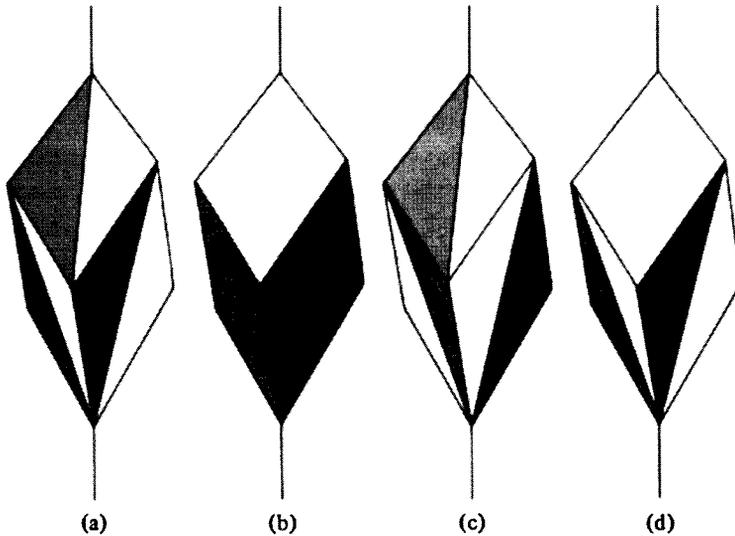


FIG. 7.9 – Objets avec les symétries des groupes trigonaux de symétrie plus basse. Lequel correspond à laquelle ?

(a) Décrire une déformation infinitésimale qui réduit un réseau hexagonal simple en un réseau du système orthorhombique.

(b) Quel type de réseau de Bravais orthorhombique peut être atteint de cette manière ?

(c) Décrire une déformation infinitésimale réduisant un réseau de Bravais trigonal en un réseau du système monoclinique.

(d) Quel type de réseau de Bravais monoclinique peut être atteint de cette manière ?

4. (a) Lequel des groupes ponctuels trigonaux décrits dans la table 7.3 est le groupe du réseau de Bravais ? Autrement dit, lequel des objets représentés possède la symétrie de l'objet indiqué sur la figure 7.3f ?

(b) Sur la figure 7.9, les faces de l'objet de la figure 7.3f sont grisées de manières variées réduisant ainsi la symétrie pour produire des objets avec les symétries des quatre groupes ponctuels trigonaux restants. En se référant à la table 7.3, indiquer la symétrie ponctuelle de chaque objet.

5. Lesquels des 14 réseaux de Bravais autres que les cubiques centré et à faces centrées ne possèdent pas de réseau réciproque du même type ?

6. (a) Montrer qu'il existe une famille de plans réticulaires perpendiculaires à tout axe de rotation d'ordre n d'un réseau de Bravais, $n \geq 3$. (Le résultat est également vrai pour $n = 2$, mais il requiert une démonstration quelque peu plus élaborée (problème 7).)

(b) Dédurre du (a) qu'un axe d'ordre n ne peut exister dans un réseau de Bravais tridimensionnel à moins qu'il ne puisse exister dans un réseau de Bravais bidimensionnel.

(c) Prouver qu'aucun réseau de Bravais bidimensionnel ne peut avoir d'axe d'ordre n pour $n = 5$ ou $n \geq 7$.

(*Indication* : montrer tout d'abord que l'axe peut être choisi de telle sorte qu'il passe par un point du réseau. Ensuite, raisonner par l'absurde en utilisant l'ensemble des points en lesquels les plus proches voisins d'un point fixé sont transformés par les n rotations pour trouver une paire de points plus proches que la distance supposée des plus proches voisins. (Noter que le cas $n = 5$ demande un traitement légèrement différent des autres.))

7. (a) Montrer que si un réseau de Bravais possède un plan miroir, alors il existe une famille de plans réticulaires parallèles à ce plan.

(*Indication* : montrer à partir de l'argument de la page 133 que l'existence d'un plan miroir implique l'existence d'un plan miroir contenant un point du réseau. Il est ensuite suffisant de prouver que le plan contient deux autres points du réseau non colinéaires avec le premier.)

(b) Montrer que si un réseau de Bravais possède un axe de rotation d'ordre 2, alors il existe une famille de plans réticulaires perpendiculaires à cet axe.

Chapitre 8

Niveaux électroniques dans un potentiel périodique : propriétés générales

Potentiel périodique et théorème de Bloch
Condition aux limites de Born-von Karman
Une deuxième démonstration du théorème de Bloch
Moment cristallin, indice de bande et vitesse
Surface de Fermi
Densité de niveaux et singularités de van Hove

PUISQUE LES IONS d'un cristal parfait sont disposés de manière régulière et périodique, nous sommes amenés à considérer le problème d'un électron dans un potentiel $U(\mathbf{r})$ ayant la périodicité du réseau de Bravais sous-jacent, c'est-à-dire :

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad (8.1)$$

pour tout vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais.

Puisque l'échelle de périodicité du potentiel U ($\sim 10^{-8}$ cm) est de même ordre de grandeur que la longueur d'onde de de Broglie d'un électron dans le cadre du modèle des électrons libres de Sommerfeld, il est nécessaire de faire appel à la mécanique quantique pour tenir compte de l'effet de la périodicité sur le mouvement des électrons. Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés des niveaux électroniques qui dépendent uniquement de la périodicité du potentiel, sans nous préoccuper de la forme particulière de ce dernier. Cette étude se poursuivra dans les chapitres 9 et 10 dans deux cas

limite, d'un grand intérêt en physique, qui fournissent des illustrations plus concrètes des résultats généraux de ce chapitre. Dans le chapitre 11, nous résumerons quelques-unes des méthodes les plus importantes permettant le calcul détaillé des niveaux électroniques. Dans les chapitres 12 et 13, nous étudierons l'impact de ces résultats sur les problèmes de la théorie du transport électronique soulevés dans les chapitres 1 et 2, indiquant ainsi comment disparaissent plusieurs anomalies de la théorie des électrons libres (chapitre 3). Dans les chapitres 14 et 15, nous examinerons les propriétés de certains métaux spécifiques illustrant et confirmant la théorie générale.

Soulignons dès maintenant que la périodicité parfaite est une idéalisation. Les solides réels ne sont jamais absolument purs, et, au voisinage des impuretés, le solide ne ressemble à aucune autre région du cristal. De plus, il existe toujours une probabilité non nulle, qui dépend légèrement de la température, d'avoir des ions manquants ou mal placés (chapitre 30) détruisant ainsi la symétrie de translation parfaite même dans un cristal absolument pur. Enfin, les ions ne sont pas stationnaires, mais sont constamment soumis à des vibrations thermiques autour de leurs positions d'équilibre.

Ces imperfections sont toutes essentielles. Elles sont, par exemple, responsables du fait que la conductivité électrique des métaux n'est pas infinie. Cependant, des progrès sont possibles en divisant, de manière artificielle, le problème en deux parties : (a) le cristal parfait fictif idéal, dans lequel le potentiel est vraiment périodique, et (b) les effets sur les propriétés d'un cristal parfait hypothétique de toutes les déviations par rapport à la périodicité parfaite, traitées comme de petites perturbations.

Soulignons également que le problème des électrons dans un potentiel périodique n'apparaît pas uniquement dans le contexte des métaux. La plupart des conclusions générales que nous allons obtenir s'appliquent à tous les solides cristallins et joueront un rôle primordial dans notre étude ultérieure des isolants et des semi-conducteurs.

8.1 Potentiel périodique

Le problème des électrons dans un solide est, en principe, un problème à plusieurs électrons, puisque l'hamiltonien total contient non seulement les potentiels à un électron décrivant les interactions des électrons avec les noyaux atomiques massifs, mais aussi les potentiels de paires décrivant les interactions électron-électron. Dans l'approximation des électrons indépendants, ces interactions sont représentées par un potentiel effectif à un électron. Le choix de ce potentiel présente un problème complexe ; nous y reviendrons dans les chapitres 11 et 17. Nous remarquerons simplement que, quelle que soit la forme de ce potentiel effectif à un électron, si le cristal est parfaitement périodique, il doit vérifier l'équation (8.1). Déjà, de ce seul fait, on peut tirer plusieurs conclusions importantes.

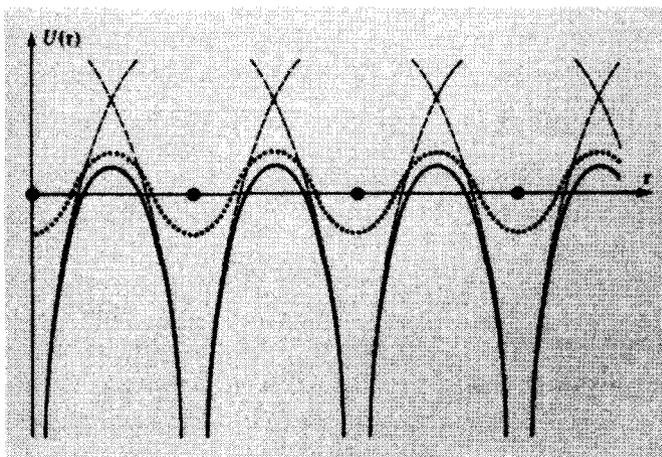


FIG. 8.1 – Potentiel cristallin typique représenté le long d'une rangée d'ions et le long d'une ligne passant par le milieu de la région entre deux plans d'ions. (Les cercles pleins sont les sites d'équilibre des ions ; les courbes en trait plein représentent le potentiel le long de la ligne d'ions ; les courbes en pointillé évoquent le potentiel le long d'une ligne passant entre les plans d'ions ; les courbes en tirets symbolisent le potentiel des ions isolés.)

Qualitativement, on peut s'attendre à ce qu'un potentiel cristallin typique ait la forme représentée sur la figure 8.1, ressemblant aux potentiels atomiques individuels tout près de l'ion, et s'aplatissant dans les régions entre les ions.

Nous sommes ainsi amené à étudier les propriétés générales de l'équation de Schrödinger à un seul électron,

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi = \mathcal{E}\psi \quad (8.2)$$

qui découlent du fait que le potentiel U a la périodicité (8.1). L'équation de Schrödinger d'un électron libre (2.4) est un cas particulier de (8.2) (bien que très pathologique sous certains aspects, comme nous le verrons), le potentiel nul étant l'exemple le plus simple de potentiel périodique.

Les électrons indépendants qui obéissent chacun à une équation de Schrödinger à un seul électron dans un potentiel périodique sont appelés *électrons de Bloch* (par opposition aux « électrons libres », qui sont les électrons dans un potentiel périodique partout nul). Les états stationnaires des électrons de Bloch ont une propriété très importante, conséquence générale de la périodicité du potentiel U . Cette propriété va être développée dans ce qui suit.

8.2 Théorème de Bloch

Théorème¹ :

Les états propres ψ de l'hamiltonien à un électron $H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m + U(\mathbf{r})$, où $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ pour tout \mathbf{R} appartenant au réseau de Bravais, peuvent être choisis sous forme d'ondes planes que multiplient une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\boxed{\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad (8.3)$$

où

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (8.4)$$

pour tout \mathbf{R} appartenant au réseau de Bravais².

Noter que les équations (8.3) et (8.4) impliquent que

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (8.5)$$

Le théorème de Bloch est parfois exprimé sous la forme alternative suivante³ : les états propres de H sont choisis de telle manière qu'à chaque ψ soit associé un vecteur d'onde \mathbf{k} tel que :

$$\boxed{\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})} \quad (8.6)$$

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

Nous allons donner deux démonstrations du théorème de Bloch, la première à partir des considérations générales de la mécanique quantique et la seconde par une construction explicite⁴.

8.3 Première démonstration du théorème de Bloch

Pour chaque vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais, on définit un opérateur de translation $T_{\mathbf{R}}$ qui, lorsqu'il agit sur une fonction $f(\mathbf{r})$, déplace l'argument de \mathbf{R} :

$$T_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (8.7)$$

1. Ce théorème a été initialement prouvé par Floquet dans le cas à une dimension, où il est fréquemment appelé *théorème de Floquet*.

2. L'indice n est appelé *indice de bande*. En effet, pour un \mathbf{k} donné, il existe plusieurs états propres indépendants.

3. L'équation (8.6) implique (8.3) et (8.4), puisqu'elle requiert de la fonction $u(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ d'avoir la périodicité du réseau de Bravais.

4. La première démonstration est fondée sur des résultats formels de la mécanique quantique. La seconde est plus élémentaire, mais fait intervenir une notation plus encombrante.

L'hamiltonien étant périodique, nous avons

$$T_{\mathbf{R}}H\psi = H(\mathbf{r} + \mathbf{R})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = HT_{\mathbf{R}}\psi \quad (8.8)$$

Puisque (8.8) est vraie pour tout ψ , nous obtenons l'identité entre opérateurs suivante :

$$T_{\mathbf{R}}H = HT_{\mathbf{R}} \quad (8.9)$$

De plus, le résultat de l'application de deux opérateurs de translation ne dépend pas de l'ordre dans lequel ils sont appliqués, puisque pour tout $\psi(\mathbf{r})$

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}') \quad (8.10)$$

Donc,

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}} = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'} \quad (8.11)$$

Les équations (8.9) et (8.11) montrent que $T_{\mathbf{R}}$, pour tout vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais, et l'hamiltonien H forment un ensemble d'opérateurs qui commutent. Il s'ensuit, d'après un théorème fondamental de la mécanique quantique⁵, que les états propres de H peuvent donc être choisis simultanément comme états propres de tous les $T_{\mathbf{R}}$:

$$\begin{aligned} H\psi &= \mathcal{E}\psi \\ T_{\mathbf{R}}\psi &= c(\mathbf{R})\psi \end{aligned} \quad (8.12)$$

Les valeurs propres $c(\mathbf{R})$ des opérateurs de translation ne sont pas reliées entre elles en raison de la condition (8.11), puisque, d'une part

$$T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}\psi = c(\mathbf{R})T_{\mathbf{R}'}\psi = c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}')\psi \quad (8.13)$$

et d'autre part, d'après (8.11),

$$T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}\psi = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}\psi = c(\mathbf{R} + \mathbf{R}')\psi \quad (8.14)$$

Il s'ensuit que les valeurs propres doivent vérifier

$$c(\mathbf{R} + \mathbf{R}') = c(\mathbf{R})c(\mathbf{R}') \quad (8.15)$$

Soient maintenant \mathbf{a}_i trois vecteurs primitifs du réseau de Bravais. Nous pouvons toujours écrire les $c(\mathbf{a}_i)$ sous la forme

$$c(\mathbf{a}_i) = e^{2\pi i x_i} \quad (8.16)$$

5. Voir, par exemple, D. Parks, *Introduction to the Quantum Theory*, McGraw-Hill, New York, 1964, p. 123.

par un choix approprié⁶ des x_i . Par applications successives de (8.15), ceci implique alors que, si \mathbf{R} est un vecteur quelconque du réseau de Bravais donné par :

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (8.17)$$

alors

$$c(\mathbf{R}) = c(\mathbf{a}_1)^{n_1} c(\mathbf{a}_2)^{n_2} c(\mathbf{a}_3)^{n_3} \quad (8.18)$$

Mais ceci est précisément équivalent à

$$c(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (8.19)$$

où

$$\mathbf{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3 \quad (8.20)$$

les \mathbf{b}_i étant les vecteurs du réseau réciproque vérifiant l'équation (5.4) : $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$.

En résumé, nous avons montré qu'on peut choisir les états propres ψ de H tels que, pour tout vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais,

$$T_{\mathbf{R}}\psi = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = c(\mathbf{R})\psi = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (8.21)$$

C'est précisément le théorème de Bloch, sous la forme (8.6).

8.4 Conditions aux limites de Born-von Karman

En imposant des conditions aux limites appropriées aux fonctions d'onde, on peut démontrer que le vecteur d'onde \mathbf{k} est réel et arriver à une condition limitant ses valeurs permises. La condition généralement choisie est une généralisation de la condition (2.5) utilisée dans la théorie des électrons libres de Sommerfeld dans une boîte cubique. Nous introduisons donc dans la théorie le volume contenant les électrons par l'intermédiaire des conditions aux limites de Born-von Karman de périodicité macroscopique (page 37). À moins, cependant, que le réseau de Bravais ne soit cubique et que L soit un multiple de la constante de réseau a , il n'est pas pratique de continuer à utiliser un volume cubique d'arête a . Il est préférable de travailler dans un volume comparable à une maille primitive du réseau de Bravais sous-jacent. Nous généralisons donc les conditions aux limites périodiques (2.5) à

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}) \quad (8.22)$$

6. Nous allons voir que, pour des conditions aux limites adéquates, les x_i doivent être réels, mais, pour l'instant, ils peuvent être considérés comme des nombres complexes quelconques.

où les \mathbf{a}_i sont trois vecteurs primitifs du réseau de Bravais et les N_i des entiers de l'ordre de $N^{1/3}$, où $N = N_1 N_2 N_3$ est le nombre total de mailles primitives du cristal.

Comme au chapitre 2, nous adoptons ces conditions aux limites en supposant que les propriétés en volume ne dépendent pas de leur choix qui peut alors être dicté par commodité analytique.

Appliquant le théorème de Bloch (8.6) aux conditions aux limites (8.22), on obtient

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (8.23)$$

avec la condition

$$e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = 1, \quad i = 1, 2, 3 \quad (8.24)$$

Dans le cas où \mathbf{k} a la forme (8.20), l'équation (8.24) implique que

$$e^{2\pi i N_i x_i} = 1 \quad (8.25)$$

et, par conséquent, on a

$$x_i = \frac{m_i}{N_i}, \quad m_i \text{ entier} \quad (8.26)$$

Donc, la forme générale des vecteurs d'onde de Bloch permis est⁷

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i \quad m_i \text{ entier} \quad (8.27)$$

Il découle de (8.27) que le volume $\Delta \mathbf{k}$ de l'espace des k par valeur permise de \mathbf{k} est tout simplement égal au volume du petit parallélépipède de côtés \mathbf{b}_i/N_i :

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \wedge \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \wedge \mathbf{b}_3) \quad (8.28)$$

Puisque $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \wedge \mathbf{b}_3)$ est le volume de la maille primitive du réseau réciproque, l'équation (8.28) montre que *le nombre de vecteurs d'onde permis dans une maille primitive du réseau réciproque est égal au nombre de sites dans le cristal.*

Le volume d'une maille primitive du réseau réciproque est $(2\pi)^3/v$, où $v = V/N$ est le volume de la maille primitive du réseau direct, ainsi l'équation (8.28) peut être écrite sous la forme alternative :

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (8.29)$$

C'est précisément le résultat (2.18) que nous avons trouvé dans le cas des électrons libres.

7. Noter que (8.27) se réduit à la forme (2.16) utilisée dans la théorie des électrons libres, quand le réseau de Bravais est cubique simple, les \mathbf{a}_i étant les vecteurs primitifs cubiques, et $N_1 = N_2 = N_3 = L/a$.

8.5 Deuxième démonstration du théorème de Bloch

Cette deuxième démonstration du théorème de Bloch⁸ éclaire sa signification d'un point de vue très différent, que nous allons exploiter davantage au chapitre 9. Nous commençons par observer que l'on peut développer toute fonction obéissant aux conditions aux limites de Born-Von Karman (8.22) sur l'ensemble de toutes les ondes planes satisfaisant à ces conditions et qui ont donc des vecteurs d'onde de la forme (8.27)⁹ :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (8.30)$$

Puisque le potentiel $U(\mathbf{r})$ est périodique sur le réseau, son développement en ondes planes contiendra uniquement des ondes ayant la périodicité du réseau, et donc de vecteurs d'onde appartenant au réseau réciproque¹⁰ :

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (8.31)$$

Les coefficients de Fourier $U_{\mathbf{K}}$ sont liés à $U(\mathbf{r})$ par¹¹

$$U_{\mathbf{K}} = \frac{1}{v} \int_{\text{maille}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \quad (8.32)$$

Puisque l'énergie potentielle est définie à une constante près, nous fixons cette constante en imposant que la moyenne spatiale U_0 du potentiel sur une maille primitive soit nulle :

$$U_0 = \frac{1}{v} \int_{\text{maille}} d\mathbf{r} U(\mathbf{r}) = 0 \quad (8.33)$$

Noter que, puisque le potentiel est réel, il découle de (8.32) que les coefficients de Fourier vérifient

$$U_{-\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}}^* \quad (8.34)$$

8. Bien que cette démonstration soit plus élémentaire que la première, elle est plus compliquée du point de vue de la notation, et d'une importance essentielle en ce qu'elle constitue le point de départ des calculs approximatifs du chapitre 9. Le lecteur peut donc éventuellement la passer.

9. Dans la suite, nous interpréterons les sommations indéfinies sur \mathbf{k} comme des sommations sur tous les vecteurs d'onde de la forme (8.27) permis par les conditions aux limites de Born-Von Karman.

10. Une somme sur l'indice \mathbf{K} signifiera toujours une somme sur tous les vecteurs du réseau réciproque.

11. Voir l'appendice D, où le rôle du réseau réciproque dans le développement de Fourier des fonctions périodiques est étudié.

Si nous supposons que le cristal possède une symétrie d'inversion¹² telle que, pour un choix adéquat de l'origine, $U(\mathbf{r}) = U(-\mathbf{r})$, alors (8.32) implique que $U_{\mathbf{K}}$ est réel, et ainsi

$$U_{-\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}}^*, \quad (\text{pour les cristaux ayant une symétrie d'inversion}) \quad (8.35)$$

Insérons maintenant les développements (8.30) et (8.31) dans l'équation de Schrödinger (8.2). Le terme d'énergie cinétique donne

$$\frac{p^2}{2m} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (8.36)$$

Le terme d'énergie potentielle peut s'écrire sous la forme¹³

$$\begin{aligned} U\psi &= \left(\sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \right) \left(\sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{q}} U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{q}'} U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}'-\mathbf{K}} e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (8.37)$$

Changeons les noms des indices dans (8.37) de \mathbf{K} et \mathbf{q}' , en \mathbf{K}' et \mathbf{q} , de telle manière que l'équation de Schrödinger devienne

$$\sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \mathcal{E} \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}'} \right\} = 0 \quad (8.38)$$

Puisque les ondes planes obéissant aux conditions aux limites de Born-von Karman forment une famille orthogonale, le coefficient de chacun des termes dans (8.38) doit s'annuler¹⁴, et alors pour tous les vecteurs d'onde \mathbf{q} ,

$$\boxed{\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \mathcal{E} \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}'} = 0} \quad (8.39)$$

Il est pratique d'écrire \mathbf{q} sous la forme $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$, où \mathbf{K} est un vecteur du réseau réciproque choisi de telle manière que \mathbf{k} soit dans la première zone de Brillouin. L'équation (8.39) devient

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2 - \mathcal{E} \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}-\mathbf{K}'} = 0 \quad (8.40)$$

12. Le lecteur est invité à poursuivre l'argument de cette section (et le chapitre 9) sans supposer la symétrie d'inversion qui est utilisée uniquement pour éviter des complications inutiles de notation.

13. La dernière étape découle de la substitution $\mathbf{K} + \mathbf{q} = \mathbf{q}'$, et du fait que, puisque \mathbf{K} est un vecteur du réseau réciproque, sommer sur tous les \mathbf{q} comme dans (8.27), revient à sommer sur tous les \mathbf{q}' .

14. Ceci peut aussi se déduire de l'équation (D.12), appendice D, en multipliant l'équation (8.38) par l'onde plane appropriée et en intégrant sur le volume du cristal.

ou, si nous effectuons le changement de variable $\mathbf{K}' \rightarrow \mathbf{K}' - \mathbf{K}$,

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2 - \mathcal{E} \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} = 0 \quad (8.41)$$

Soulignons que les équations (8.39) et (8.41) ne sont rien d'autre qu'une reformulation de l'équation de Schrödinger (8.2) dans l'espace des quantités de mouvement, simplifiées par le fait que, en raison de la périodicité du potentiel, $U_{\mathbf{k}}$ est non nul uniquement quand \mathbf{k} est un vecteur du réseau réciproque.

Pour un \mathbf{k} fixé appartenant à la première zone de Brillouin, l'ensemble des équations (8.41) pour tous les vecteurs \mathbf{K} du réseau réciproque, ne couplent que les coefficients $c_{\mathbf{k}}, c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}, c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}, c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}''}, \dots$ dont les vecteurs d'onde ne diffèrent de \mathbf{k} que par un vecteur du réseau réciproque. Ainsi, le problème original a été décomposé en N problèmes indépendants : un pour chaque valeur permise de \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin. Chacun de ces problèmes possède des solutions qui sont des superpositions d'ondes planes contenant uniquement le vecteur d'onde \mathbf{k} et les vecteurs qui diffèrent de \mathbf{k} par un vecteur du réseau réciproque.

En utilisant cette information dans le développement (8.30) de la fonction d'onde ψ , on voit que si le vecteur d'onde \mathbf{q} prend uniquement les valeurs $\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{K}', \mathbf{k} - \mathbf{K}'', \dots$, la fonction d'onde aura la forme suivante :

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} \quad (8.42)$$

Si nous l'écrivons

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left(\sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \right) \quad (8.43)$$

nous obtenons alors la forme de Bloch (8.3) où la fonction périodique $u(\mathbf{r})$ est donnée par¹⁵ :

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (8.44)$$

8.6 Remarques générales sur le théorème de Bloch

1. Le théorème de Bloch introduit un vecteur d'onde \mathbf{k} , qui s'avère jouer le même rôle fondamental en ce qui concerne le mouvement dans un potentiel périodique que celui que joue le vecteur d'onde d'électron libre dans la théorie

15. Noter qu'il y aura une infinité de solutions à l'ensemble (infini) d'équations (8.41) pour un \mathbf{k} donné. Elles seront classées en fonction de l'indice de bande n (voir note 2).

de Sommerfeld. Noter, cependant, que, bien que le vecteur d'onde d'électron libre soit simplement \mathbf{p}/\hbar , où \mathbf{p} est la quantité de mouvement de l'électron, dans le cas de Bloch, \mathbf{k} n'est pas proportionnel à cette quantité de mouvement. Pour des raisons générales, ce résultat est clair, car l'hamiltonien ne possède pas l'invariance par translation complète en présence d'un potentiel non constant, et, par conséquent, ses états propres ne sont pas des états propres de l'opérateur de quantité de mouvement. Cette conclusion est confirmée par le fait que l'opérateur de quantité de mouvement, $\mathbf{p} = (\hbar/i)\nabla$, agissant sur $\psi_{n\mathbf{k}}$ donne

$$\begin{aligned}\frac{\hbar}{i}\nabla\psi_{n\mathbf{k}} &= \frac{\hbar}{i}\nabla(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})) \\ &= \hbar\mathbf{k}\psi_{n\mathbf{k}} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\frac{\hbar}{i}\nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (8.45)$$

qui n'est, en général, pas simplement une constante que multiplie $\psi_{n\mathbf{k}}$; autrement dit, $\psi_{n\mathbf{k}}$ n'est pas un état propre de l'opérateur de quantité de mouvement.

Néanmoins, à plusieurs égards, $\hbar\mathbf{k}$ est une extension naturelle de \mathbf{p} au cas d'un potentiel périodique. Il est appelé *moment cristallin* de l'électron, mais il ne faudrait pas penser que $\hbar\mathbf{k}$ est une quantité de mouvement, car ce n'est pas le cas. Une compréhension intuitive de la signification dynamique du vecteur d'onde \mathbf{k} ne peut être acquise qu'en considérant la réponse des électrons de Bloch à un champ électromagnétique externe (chapitre 12). C'est à ce moment seulement qu'apparaît la ressemblance avec \mathbf{p}/\hbar . Pour l'instant le lecteur devrait envisager \mathbf{k} comme un nombre quantique caractéristique de la symétrie de translation du potentiel périodique, tout comme la quantité de mouvement \mathbf{p} est un nombre quantique caractéristique de la symétrie de translation complète dans le vide.

2. Le vecteur d'onde \mathbf{k} qui apparaît dans le théorème de Bloch peut toujours être limité à la première zone de Brillouin (où à toute autre maille primitive adéquate du réseau réciproque). La raison en est que tout \mathbf{k}' n'appartenant pas à la première zone de Brillouin peut s'écrire

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K} \quad (8.46)$$

où \mathbf{K} est un vecteur du réseau réciproque et \mathbf{k} est dans la première zone. Puisque $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$ pour tout vecteur du réseau réciproque, si la forme de Bloch est valable pour \mathbf{k}' , elle le sera aussi pour \mathbf{k} .

3. Un indice n apparaît dans le théorème de Bloch car, pour un \mathbf{k} donné, il existe plusieurs solutions de l'équation de Schrödinger. Nous l'avons souligné dans la deuxième démonstration du théorème, mais on peut aussi le constater à partir du raisonnement suivant :

Cherchons toutes les solutions de l'équation de Schrödinger (8.2) ayant la forme de Bloch

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}) \quad (8.47)$$

où \mathbf{k} est fixé et u a la périodicité du réseau de Bravais. En remplaçant cette expression dans l'équation de Schrödinger, on trouve que u est déterminé par l'équation aux valeurs propres

$$\begin{aligned} H_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right)^2 + U(\mathbf{r}) \right) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \mathcal{E}_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (8.48)$$

avec la condition aux limites

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (8.49)$$

Grâce à cette condition aux limites, on peut considérer (8.48) comme un problème aux valeurs propres hermitiennes restreint à une seule maille primitive du cristal. Puisque ce problème est posé dans un volume fini fixé, on s'attend, de manière générale, à trouver une famille infinie de solutions avec des valeurs propres espacées de manière *discrète*¹⁶ que l'on repère à l'aide de l'indice de bande n .

Remarquons que dans les équations (8.48) et (8.49), le vecteur d'onde \mathbf{k} apparaît uniquement comme un paramètre de l'hamiltonien $H_{\mathbf{k}}$. Nous nous attendons alors à ce que chacun des niveaux d'énergie, pour un \mathbf{k} donné, varie de manière continue avec \mathbf{k} ¹⁷. De cette façon, nous arrivons à une description des niveaux d'énergie d'un électron dans un potentiel périodique en termes d'une famille de fonctions continues¹⁸ $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$.

4. Bien que l'ensemble complet des niveaux puisse être décrit par des \mathbf{k} limités à une seule maille primitive, il est souvent utile de permettre à \mathbf{k} de prendre des valeurs dans l'espace des k tout entier, même si cela conduit à une description hautement redondante. Puisque l'ensemble de toutes les fonctions d'onde et des niveaux d'énergie pour deux valeurs de \mathbf{k} différant d'un vecteur du réseau réciproque doivent être identiques, nous pouvons attribuer les indices n aux niveaux de telle sorte que, *pour un n donné, les fonctions propres et les valeurs propres soient des fonctions périodiques de \mathbf{k} dans le*

16. De même que le problème d'un électron libre dans une boîte de dimensions finies fixées possède un ensemble discret de niveaux d'énergie, et que les modes normaux de vibration d'un tambour fini possèdent un ensemble discret de fréquences, etc.

17. Cette attente est implicite, par exemple, dans la théorie des perturbations ordinaire, qui n'est possible que parce que les petites variations des paramètres de l'hamiltonien conduisent à de petites variations des niveaux d'énergie. Dans l'appendice E, les variations des niveaux d'énergie induites par de petites variations de \mathbf{k} sont calculées explicitement.

18. Le fait que les conditions aux limites de Born-von Karman limitent \mathbf{k} à des valeurs discrètes de la forme (8.27) n'a aucune influence sur la continuité de $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ en tant que fonction de la variable continue \mathbf{k} , puisque le problème aux valeurs propres donné par (8.48) et (8.49) ne fait aucune référence à la taille du cristal dans son entier et est bien défini pour tout \mathbf{k} . On doit aussi noter que l'ensemble des \mathbf{k} de la forme (8.27) devient dense dans l'espace des k à la limite du cristal infini.

réseau réciproque :

$$\boxed{\begin{aligned}\psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) &= \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \mathcal{E}_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}} &= \mathcal{E}_{n,\mathbf{k}}\end{aligned}} \quad (8.50)$$

Ceci conduit à une description des niveaux d'énergie d'un électron dans un potentiel périodique en termes d'une famille de fonctions continues $\mathcal{E}_{n\mathbf{k}}$ (ou $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$), chacune ayant la périodicité du réseau réciproque. Les informations contenues dans ces fonctions constituent la *structure de bandes* du solide.

Pour chaque n , l'ensemble des niveaux électroniques spécifiés par $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ est appelé *bande d'énergie*. L'origine du terme de « bande » apparaîtra au chapitre 10. Remarquons simplement que, puisque chaque $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ est périodique en \mathbf{k} et continue, elle possède une borne supérieure et une borne inférieure, si bien que tous les niveaux $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ se trouvent dans la bande d'énergie située entre ces deux bornes.

5. On peut montrer de manière générale (voir l'appendice E) qu'un électron dans un niveau spécifié par l'indice de bande n et de vecteur d'onde \mathbf{k} possède une vitesse moyenne non nulle, donnée par

$$\boxed{\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \mathcal{E}_n(\mathbf{k})} \quad (8.51)$$

C'est un résultat tout à fait remarquable. Il indique qu'il existe des niveaux stationnaires (c'est-à-dire, indépendants du temps) pour un électron dans un potentiel périodique dans lesquels, malgré l'interaction de l'électron avec le réseau fixe des ions, il se déplace éternellement sans aucune diminution de sa vitesse moyenne. Ceci est en contradiction frappante avec l'idée de Drude, selon laquelle les collisions étaient simplement des rencontres entre l'électron et un ion statique. Ses implications sont d'une importance fondamentale, et seront explorées dans les chapitres 12 et 13.

8.7 Surface de Fermi

L'état fondamental de N électrons libres¹⁹ se construit en occupant tous les niveaux \mathbf{k} à un électron d'énergies $\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ inférieures à \mathcal{E}_F , où \mathcal{E}_F est déterminée en imposant au nombre total des niveaux à un électron d'énergies inférieures à \mathcal{E}_F d'être égal au nombre total d'électrons (chapitre 2).

L'état fondamental de N électrons de Bloch se construit de manière similaire, mis à part le fait que les niveaux à un électron portent maintenant des indices correspondant aux nombres quantiques n et \mathbf{k} , que $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ n'a pas

19. Nous ne ferons aucune distinction de notation entre le nombre d'électrons de conduction et le nombre de mailles primitives quand le contexte indiquera clairement celui auquel on fait référence ; ils ne sont cependant égaux que dans un réseau de Bravais monovalent monoatomique (par exemple, dans les métaux alcalins).

la forme explicite simple des électrons libres, et que \mathbf{k} doit être limité à une seule maille primitive du réseau réciproque pour compter chaque niveau une seule fois. Quand le plus bas de ces niveaux est occupé par un certain nombre d'électrons, deux types de configurations distinctes peuvent apparaître.

1. Un certain nombre de bandes peuvent être complètement remplies, toutes les autres restant vides. L'intervalle d'énergie entre le niveau occupé le plus haut et le niveau inoccupé le plus bas (c'est-à-dire entre le « sommet » de la bande occupée la plus haute et le « fond » de la bande vide la plus basse) est appelé *bande interdite* (sa largeur est souvent désignée par le terme anglais de « gap »). Nous allons voir que les solides ayant une bande interdite dont la largeur dépasse de beaucoup $k_B T$ (T étant proche de la température ambiante) sont des isolants (chapitre 12). Si elle est de l'ordre de $k_B T$, le solide est un *semi-conducteur intrinsèque* (chapitre 28). Puisque le nombre de niveaux dans une bande est égal au nombre de mailles primitives dans le cristal (page 161) et puisque chaque niveau peut accueillir deux électrons (un de chaque spin), *une configuration avec une bande interdite peut (mais ne doit pas nécessairement) survenir seulement lorsque le nombre d'électrons par maille primitive est pair*.
2. Quelques bandes peuvent être partiellement remplies. Quand cela se produit, l'énergie du niveau occupé le plus haut, l'énergie de Fermi \mathcal{E}_F , se trouve dans l'intervalle d'énergie de l'une ou de plusieurs bandes. Pour chaque bande partiellement remplie, il y aura une surface dans l'espace des k séparant les niveaux occupés de ceux qui ne le sont pas. L'ensemble de toutes ces surfaces est appelé *surface de Fermi* et constitue la généralisation de la sphère de Fermi des électrons libres aux électrons de Bloch. Les parties de la surface de Fermi émanant des bandes individuelles partiellement remplies sont appelées *branches* de la surface de Fermi²⁰. Nous verrons (chapitre 12) qu'un solide possède des propriétés métalliques à condition qu'une surface de Fermi existe.

Analytiquement, la branche de la surface de Fermi dans la n^e bande est la surface de l'espace des k (s'il y en a une) déterminée par²¹ :

$$\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_F \tag{8.52}$$

20. Dans la plupart des cas importants, la surface de Fermi tout entière est située dans une seule bande, et, dans le cas général, elle se trouve à l'intérieur d'un nombre assez faible de bandes (chapitre 15).

21. Si \mathcal{E}_F est en général définie comme étant l'énergie séparant le niveau occupé le plus haut du niveau non occupé le plus bas, alors elle n'est pas spécifiée de manière unique dans un solide ayant une bande interdite, puisque toute énergie dans cette bande vérifie ce critère. Néanmoins, on parle de l'énergie de Fermi d'un semi-conducteur intrinsèque. On désigne par là le potentiel chimique qui est bien défini à toute température non nulle (appendice B). Quand $T \rightarrow 0$, le potentiel chimique d'un solide ayant une bande interdite approche l'énergie du milieu de la bande (page 686), et l'on trouve parfois écrit que c'est là « l'énergie de Fermi » d'un solide ayant bande interdite. Avec la définition correcte (indéterminée) ou la définition familière de \mathcal{E}_F , l'équation (8.52) affirme que les solides ayant une bande interdite n'ont pas de surface de Fermi.

Ainsi, la surface de Fermi est une surface d'énergie constante (ou un ensemble de surfaces d'énergie constante) dans l'espace des k , de la même manière que les équipotentielles, plus familières, de la théorie électrostatique sont des surfaces d'énergie constante dans l'espace réel.

Puisque les $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ sont périodiques dans le réseau réciproque, la solution complète de (8.52) pour chaque n est une surface de l'espace des k avec la périodicité du réseau réciproque. Quand une branche de la surface de Fermi est représentée par la structure périodique complète, on dit qu'elle est décrite par un *schéma des zones répétées*. Cependant, il est souvent préférable de prendre juste ce qu'il faut de chaque branche de la surface de Fermi pour que chaque niveau physiquement distinct soit représenté par un seul point de la surface. Ceci est réalisé en représentant chaque branche par la portion de la surface périodique complète contenue dans une seule maille primitive du réseau réciproque. Une telle représentation est appelée *schéma des zones réduites*. La maille primitive choisie est souvent, mais pas toujours, la première zone de Brillouin.

La géométrie de la surface de Fermi et ses conséquences physiques seront illustrées dans plusieurs des chapitres à venir, en particulier les chapitres 9 et 15.

8.8 Densité de niveaux²²

On doit souvent calculer des quantités qui sont des sommes pondérées sur les niveaux électroniques de diverses propriétés à un électron. Ces quantités sont de la forme²³

$$Q = 2 \sum_{n, \mathbf{k}} Q_n(\mathbf{k}) \quad (8.53)$$

où, pour chaque n , la somme porte sur tous les \mathbf{k} permis conduisant à des niveaux physiquement distincts, c'est-à-dire, tous les \mathbf{k} de la forme (8.27) contenus dans une seule maille primitive²⁴.

À la limite d'un grand cristal, les valeurs permises (8.27) de \mathbf{k} deviennent très proches les unes des autres, et la somme peut être remplacée par une intégrale. Puisque le volume de l'espace des k par valeur permise de \mathbf{k} (8.29) a la même valeur que dans le cas des électrons libres, la prescription obtenue

22. Le lecteur peut, sans perte de continuité, omettre cette section dans une première lecture, et s'y référer dans les chapitres suivants quand cela s'avèrera nécessaire.

23. Le facteur 2 est dû au fait que chaque niveau spécifié par n et \mathbf{k} peut contenir deux électrons de spins opposés. Nous supposons que $Q_n(\mathbf{k})$ ne dépend pas du spin s . Si c'est le cas, le facteur 2 doit être remplacé par une somme sur s .

24. Les fonctions $Q_n(\mathbf{k})$ ont habituellement la périodicité du réseau réciproque, et ainsi le choix de la maille primitive est sans importance.

dans ce cas (Éq. (2.29)) reste valable, et l'on obtient²⁵

$$q = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{Q}{V} = 2 \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} Q_n(\mathbf{k}) \quad (8.54)$$

où l'intégrale porte sur une maille primitive.

Si, comme c'est souvent le cas²⁶, $Q_n(\mathbf{k})$ dépend de n et de \mathbf{k} uniquement par l'intermédiaire de $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$, alors, à nouveau par analogie avec le cas des électrons libres, on peut définir une densité de niveau par unité de volume (ou « densité de niveaux » tout court) $g(\mathcal{E})$ telle que q ait la forme (cf. (2.60)) :

$$q = \int d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) Q(\mathcal{E}) \quad (8.55)$$

En comparant (8.54) et (8.55), on obtient

$$g(\mathcal{E}) = \sum_n g_n(\mathcal{E}) \quad (8.56)$$

où $g_n(\mathcal{E})$, densité de niveaux dans la $n^{\text{ième}}$ bande, est donnée par :

$$g_n(\mathcal{E}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_n(\mathbf{k})) \quad (8.57)$$

où l'intégrale porte sur n'importe quelle maille primitive.

Une autre représentation de la densité de niveaux peut être construite en remarquant que, comme dans le cas des électrons libres (Éq. (2.62)) :

$$g_n(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \left(\frac{2}{V}\right) \times \begin{array}{l} \text{(le nombre de vecteurs d'onde permis} \\ \text{dans la } n^{\text{ième}} \text{ bande dans l'intervalle} \\ \text{d'énergie } [\mathcal{E}, \mathcal{E} + d\mathcal{E}] \end{array} \quad (8.58)$$

Le nombre de vecteurs d'onde permis dans la $n^{\text{ième}}$ bande dans cet intervalle d'énergie est simplement le volume d'une maille primitive de l'espace des k , avec $\mathcal{E} \leq \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) \leq \mathcal{E} + d\mathcal{E}$, divisé par le volume par vecteur d'onde permis, $\Delta\mathbf{k} = (2\pi)^3/V$. Ainsi

$$g_n(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \times \left\{ \begin{array}{ll} 1, & \mathcal{E} \leq \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) \leq \mathcal{E} + d\mathcal{E} \\ 0, & \text{sinon} \end{array} \right\} \quad (8.59)$$

Puisque $d\mathcal{E}$ est infinitésimal, ceci peut encore s'exprimer comme une intégrale de surface. Soit $S_n(\mathcal{E})$ une portion de la surface $\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \mathcal{E}$ contenue dans la maille primitive, et soit $\delta k(\mathbf{k})$ la distance perpendiculaire entre les

25. Voir les remarques de précaution appropriées à la page 42.

26. Par exemple, si q est la densité d'électrons n , alors $Q(\mathcal{E}) = f(\mathcal{E})$, où f est la fonction de Fermi ; si q est la densité d'énergie électronique u , alors $Q(\mathcal{E}) = \mathcal{E}f(\mathcal{E})$.

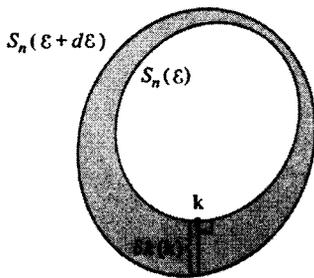


FIG. 8.2 – Illustration à deux dimensions de la construction exprimée dans l'équation (8.60). Les courbes fermées sont les deux surfaces d'énergie constante, l'aire requise est celle qui se trouve entre elles (ombrée), et la distance $\delta k(\mathbf{k})$ est indiquée pour un \mathbf{k} particulier.

surfaces $S_n(\mathcal{E})$ et $S_n(\mathcal{E} + d\mathcal{E})$ au point \mathbf{k} . Alors (figure 8.2) :

$$g_n(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \int_{S_n(\mathcal{E})} \frac{dS}{4\pi^3} \delta k(\mathbf{k}) \tag{8.60}$$

Pour trouver une expression explicite de $\delta k(\mathbf{k})$, nous remarquons que, puisque $S_n(\mathcal{E})$ est une surface d'énergie constante, le gradient de $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ par rapport à \mathbf{k} , $\nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{k})$, est un vecteur normal à la surface dont la norme est égale au taux de variation de $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ dans la direction normale ; c'est-à-dire

$$\mathcal{E} + d\mathcal{E} = \mathcal{E} + |\nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{k})| \delta k(\mathbf{k}) \tag{8.61}$$

et ainsi

$$\delta k(\mathbf{k}) = \frac{d\mathcal{E}}{|\nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{k})|} \tag{8.62}$$

En substituant (8.62) dans (8.60), nous obtenons l'expression

$$g_n(\mathcal{E}) = \int_{S_n(\mathcal{E})} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{k})|} \tag{8.63}$$

qui donne une relation explicite entre la densité de niveaux et la structure de bandes.

L'équation (8.63) et l'analyse qui y conduit seront appliquées dans les chapitres à venir²⁷. Remarquons ici les propriétés suivantes assez générales de la densité de niveaux :

Puisque la fonction $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ est périodique sur le réseau réciproque, bornée au-dessus et au-dessous pour chaque n , et, en général, partout différentiable, il

27. Voir aussi le problème 2.

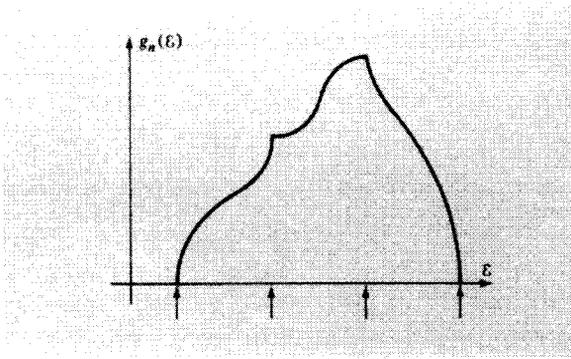


FIG. 8.3 – Singularités de van Hove de la densité de niveaux caractéristiques, indiquées par des flèches perpendiculaires à l'axe des \mathcal{E} .

doit exister des valeurs de \mathbf{k} dans chaque maille primitive telles que $|\nabla\mathcal{E}| = 0$. Par exemple, le gradient d'une fonction différentiable s'annule aux minima et aux maxima locaux, mais le fait d'être bornée et la périodicité de chaque $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ garantissent pour chaque n l'existence d'au moins un maximum et un minimum dans chaque maille primitive²⁸.

Quand le gradient de \mathcal{E}_n s'annule, l'intégrande de l'équation (8.63) diverge. On peut montrer qu'à trois dimensions²⁹ ces singularités sont intégrables, conduisant à des valeurs finies de g_n . Cependant, elles aboutissent à des divergences de la pente, $dg_n/d\mathcal{E}$. Celles-ci sont appelées *singularités de van Hove*³⁰. Elles apparaissent pour des valeurs de \mathcal{E} pour lesquelles la surface d'énergie constante $S_n(\mathcal{E})$ contient des points en lesquels $\nabla\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ s'annule. Puisque les dérivées de la densité de niveaux interviennent dans tous les termes du développement de Sommerfeld³¹, excepté le premier, on doit prendre garde aux anomalies du comportement à basse température s'il existe des points sur la surface de Fermi où $\nabla\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ s'annule. Des singularités de van Hove typiques sont représentées sur la figure 8.3 et sont examinées dans le problème 2 du chapitre 9.

Ceci termine notre discussion des propriétés générales des niveaux à un électron dans un potentiel périodique³². Dans les deux chapitres qui suivent, nous allons considérer deux cas limites très importants, mais très différents, qui fournissent des illustrations concrètes de l'étude plutôt abstraite de ce chapitre.

28. Une analyse assez générale pour savoir en combien de points le gradient s'annule est assez complexe. Voir, par exemple, G. Weinreich, *Solids*, Wiley, New York, 1965, pp. 73-79.

29. À une dimension, $g_n(\mathcal{E})$ sera elle-même infinie en une singularité de van Hove.

30. Ce sont essentiellement les mêmes singularités qui apparaissent dans la théorie des vibrations du réseau. Voir le chapitre 23.

31. Voir, par exemple, le problème 2f, chapitre 2.

32. Le problème 1 poursuit l'analyse générale un peu plus loin dans le cas, facilement contrôlable, mais en quelque sorte trompeur, d'un potentiel périodique à une dimension.

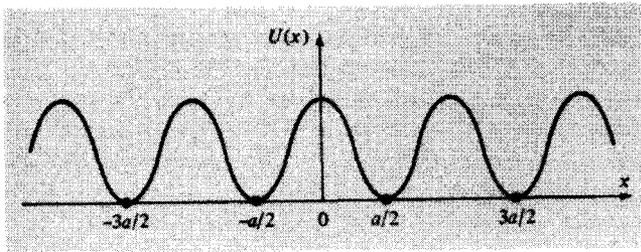


FIG. 8.4 – Potentiel périodique unidimensionnel $U(x)$. Remarquer que les ions occupent les positions du réseau de Bravais de constante de réseau a . Il est pratique de prendre ces points avec les coordonnées $(n + \frac{1}{2})a$, et de choisir le zéro du potentiel à la position de l'ion.

8.9 Problèmes

1. Potentiels périodiques à une dimension

L'analyse générale des niveaux électroniques dans un potentiel périodique, indépendante des propriétés précises de ce potentiel, peut être menée considérablement plus loin à une dimension. Bien que le cas unidimensionnel soit à bien des égards atypique (il n'y a aucun besoin de concept de surface de Fermi) ou trompeur (la possibilité — en fait, à deux et trois dimensions, la probabilité — de recouvrement de bandes, disparaît), il est néanmoins rassurant de voir quelques-unes des particularités de la structure de bandes tridimensionnelle, que nous allons décrire par des calculs approximatifs dans les chapitres 9, 10 et 11, émerger d'un traitement exact à une dimension.

Considérons donc un potentiel périodique unidimensionnel $U(x)$ (figure 8.4). Il est pratique de considérer les ions comme résidant aux minima de U , que l'on prend pour définir le zéro de l'énergie. Nous choisissons de considérer le potentiel périodique comme étant une superposition de barrières de potentiel $v(x)$ de largeur a , centrées sur les points $x = \pm na$ (figure 8.5) :

$$U(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} v(x - na) \quad (8.64)$$

Le terme $v(x - na)$ représente la barrière de potentiel, entre les ions situés de part et d'autre du point na , à travers laquelle l'électron doit passer par effet tunnel. Pour simplifier, nous supposons que $v(x) = v(-x)$ (l'analogue à une dimension de la symétrie d'inversion supposée ci-dessus), mais nous ne faisons pas d'hypothèses supplémentaires concernant la forme de v , si bien que le potentiel périodique U est tout à fait général.

La structure de bandes d'un solide unidimensionnel peut être exprimée de manière très simple en termes des propriétés d'un électron en présence d'une

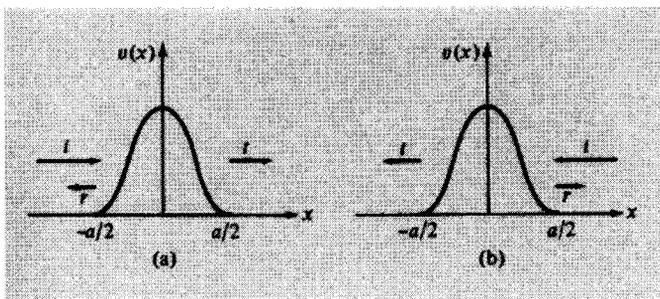


FIG. 8.5 – Particules arrivant de la gauche (a) et de la droite (b) sur une seule barrière séparant les ions voisins dans le potentiel périodique de la figure 8.4. Les ondes incidente, transmise et réfléchie sont indiquées par des flèches le long de la direction de propagation, proportionnelles aux amplitudes correspondantes.

seule barrière de potentiel $v(x)$. Considérons donc un électron arrivant de la gauche sur une barrière de potentiel $v(x)$ avec une énergie³³ $\mathcal{E} = \hbar^2 K^2 / 2m$. Puisque $v(x) = 0$ pour $|x| \geq \frac{a}{2}$, dans ces régions la fonction d'onde $\psi_l(x)$ aura la forme

$$\begin{aligned} \psi_l(x) &= e^{iK \cdot x} + r e^{-iK \cdot x}, \quad x \leq -\frac{a}{2} \\ &= t e^{iK \cdot x}, \quad x \geq \frac{a}{2} \end{aligned} \quad (8.65)$$

La figure 8.5a illustre ce résultat schématiquement.

Les coefficients de transmission et de réflexion t et r donnent l'amplitude de probabilité pour qu'un électron traverse par effet tunnel ou soit réfléchi par la barrière : elles dépendent du vecteur d'onde incident K d'une manière qui est déterminée par les caractéristiques de la barrière de potentiel v . Cependant, on peut déduire plusieurs propriétés de la structure de bandes du potentiel périodique U en faisant simplement appel aux propriétés générales de t et r . Puisque v est pair, $\psi_r(x) = \psi_l(-x)$ est aussi une solution de l'équation de Schrödinger d'énergie \mathcal{E} . Il découle de (8.65) que $\psi_r(x)$ a la forme

$$\begin{aligned} \psi_r(x) &= t e^{-iK \cdot x}, \quad x \leq -\frac{a}{2} \\ &= e^{-iK \cdot x} + r e^{iK \cdot x}, \quad x \geq \frac{a}{2} \end{aligned} \quad (8.66)$$

Évidemment, ceci décrit une particule arrivant de la droite sur la barrière, comme représenté sur la figure 8.5b.

Puisque ψ_l et ψ_r sont deux solutions de l'équation de Schrödinger correspondant à la même énergie, toutes les autres solutions de même énergie

33. Dans ce problème, \mathbf{K} est une variable continue et n'a rien à voir avec le réseau réciproque.

seront données par la combinaison linéaire³⁴ : $\psi = A\psi_l + B\psi_r$. En particulier, puisque l'hamiltonien du cristal est identique à celui d'un seul ion dans la région $-\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}$, toute solution de l'équation de Schrödinger du cristal avec l'énergie \mathcal{E} doit être une combinaison linéaire de ψ_l et ψ_r dans cette région :

$$\psi(x) = A\psi_l(x) + B\psi_r(x), \quad -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \quad (8.67)$$

Maintenant, le théorème de Bloch affirme que l'on peut choisir ψ vérifiant

$$\psi(x+a) = e^{ika}\psi(x) \quad (8.68)$$

pour un k approprié. En dérivant (8.68), on trouve également que $\psi' = d\psi/dx$ satisfait à

$$\psi'(x+a) = e^{ika}\psi'(x) \quad (8.69)$$

(a) En imposant les conditions (8.68) et (8.69) à $x = -\frac{a}{2}$, et en utilisant les équations (8.65) à (8.67), montrer que l'énergie de l'électron de Bloch est reliée au vecteur d'onde k par :

$$\cos ka = \frac{t^2 - r^2}{2t} e^{iKa} + \frac{1}{2t} e^{-iKa}, \quad \mathcal{E} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (8.70)$$

Vérifier que ceci donne le bon résultat dans le cas de l'électron libre ($v \equiv 0$).

L'équation (8.70) est plus instructive quand on fournit plus d'informations sur les coefficients de transmission et de réflexion. Écrivons le nombre complexe t en termes de son module et de sa phase :

$$t = |t| e^{i\delta} \quad (8.71)$$

Le nombre réel δ est appelé décalage de phase, car il précise le changement de phase de l'onde transmise par rapport à l'onde incidente. La conservation des électrons requiert que la somme des probabilités de transmission et de réflexion soit égale à un :

$$1 = |t|^2 + |r|^2 \quad (8.72)$$

Ceci, ainsi que d'autres informations utiles, peut être prouvé comme suit : soient ϕ_1 et ϕ_2 deux solutions quelconques de l'équation de Schrödinger à une seule barrière avec la même énergie :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi_i'' + v\phi_i = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}\phi_i, \quad i = 1, 2 \quad (8.73)$$

34. Un cas particulier du théorème général selon lequel il existe n solutions indépendantes d'une équation différentielle linéaire d'ordre n .

Définissons $w(\phi_1, \phi_2)$ (le « wronskien ») par

$$w(\phi_1, \phi_2) = \phi_1'(x)\phi_2(x) - \phi_1(x)\phi_2'(x) \quad (8.74)$$

(b) Prouver que w est indépendant de x en déduisant de (8.73) que sa dérivée s'annule.

(c) Prouver (8.72) en évaluant $w(\psi_l, \psi_l^*)$ pour $x \leq -\frac{a}{2}$ et $x \geq \frac{a}{2}$, en remarquant que, puisque $v(x)$ est réel, ψ_l^* est une solution de la même équation de Schrödinger que ψ_l .

(d) En évaluant $w(\psi_l, \psi_l^*)$, prouver que rt^* est imaginaire pur, et ainsi que r doit être de la forme

$$r = \pm i |r| e^{i\delta} \quad (8.75)$$

où δ est le même que dans (8.71).

(e) Montrer, comme conséquence de (8.70), (8.72) et (8.75), que l'énergie et le vecteur d'onde de l'électron de Bloch sont reliés par

$$\frac{\cos(Ka + \delta)}{|t|} = \cos ka, \quad \mathcal{E} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (8.76)$$

Puisque $|t|$ est toujours inférieur à un, mais tend vers un pour K grand (la barrière devient moins efficace quand l'énergie incidente croît), le membre de gauche de (8.76) tracé en fonction de K a la structure représentée sur la figure 8.6. Pour un k donné, les valeurs permises de K (et par là, celles des énergies permises $\mathcal{E} = \hbar^2 K^2 / 2m$) sont données par les intersections de la courbe de la figure 8.6 avec la droite horizontale de hauteur $\cos(ka)$. Remarquons que les valeurs de K telles que

$$Ka + \delta = n\pi \quad (8.77)$$

conduisent à $|\cos(Ka + \delta)| / |t| > 1$, et ne sont donc permises pour aucun k . Les régions d'énergie correspondantes sont des bandes interdites. Si δ est une fonction bornée de K (comme c'est généralement le cas), il y aura alors une infinité de régions d'énergies interdites, ainsi qu'une infinité de régions d'énergies permises pour chaque valeur de k .

(f) Supposons que la barrière est très faible (telle que $|t| \approx 1, \delta \approx 0$). Montrer que les bandes interdites sont alors très étroites, la largeur de celle contenant $K = n\pi/a$ étant

$$\mathcal{E}_{\text{gap}} \approx 2\pi n \frac{\hbar^2}{ma^2} |r| \quad (8.78)$$

(g) Supposons que la barrière est importante, telle que $|t| \approx 0, |r| \approx 1$. Montrer que les bandes d'énergie permises sont alors très étroites, de largeur

$$\mathcal{E}_{\text{max}} - \mathcal{E}_{\text{min}} = O(|t|) \quad (8.79)$$

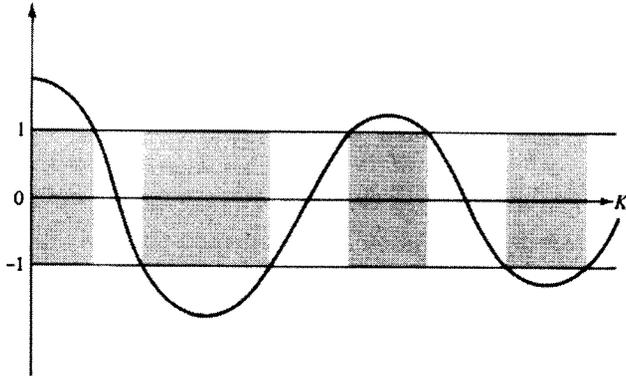


FIG. 8.6 – Forme caractéristique de la fonction $|\cos(Ka + \delta)| / |t|$. Puisque $|t(K)|$ est toujours plus petit que un, la fonction dépasse l'unité en valeur absolue au voisinage des solutions de $Ka + \delta(K) = n\pi$. L'équation (8.76) peut être satisfaite pour k réel si et seulement si la fonction est plus petite que un en valeur absolue. Par conséquent, il y a des régions de K (et donc de $\mathcal{E} = \hbar^2 K^2 / 2m$) permises (claires) et d'autres interdites (ombrées). Remarquer que, lorsque $|t|$ est très proche de l'unité (potentiel faible), les régions interdites sont étroites, mais si $|t|$ est très petit (potentiel fort), ce sont les régions permises qui sont étroites.

(h) Comme exemple concret, on considère souvent le cas où $v(x) = g\delta(x)$, où $\delta(x)$ est la fonction delta de Dirac (un cas particulier du « modèle de Kronig-Penney »). Montrer, alors, que

$$\cot \delta = -\frac{\hbar^2 K}{mg}, \quad |t| = \cos \delta \quad (8.80)$$

Ce modèle est un exemple classique d'un potentiel périodique unidimensionnel. Remarquer, cependant, que la majeure partie de la structure que nous avons établie est, dans une grande mesure, indépendante de la forme particulière de $|t|$ et δ en tant que fonctions de K .

2. Densité de niveaux

(a) Dans le cas des électrons libres, la densité de niveaux à l'énergie de Fermi peut être écrite sous la forme (Éq. (2.64)) $g(\mathcal{E}_F) = mk_F / \hbar^2 \pi^2$. Montrer que la forme générale (8.63) se réduit à celle-ci quand $\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ et quand la surface de Fermi (sphérique) est entièrement incluse dans une maille primitive.

(b) Considérons une bande dans laquelle, pour k suffisamment petit, $\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_0 + (\hbar^2/2)(k_x^2/m_x + k_y^2/m_y + k_z^2/m_z)$ (comme cela peut être le cas dans un cristal de symétrie orthorhombique) où m_x, m_y et m_z sont des constantes positives. Montrer que si \mathcal{E} est proche de \mathcal{E}_0 pour que cette expression soit valable, alors $g_n(\mathcal{E})$ est proportionnelle à $(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)^{1/2}$, et ainsi sa

dérivée devient infinie (singularité de van Hove) quand \mathcal{E} tend vers le minimum de la bande.

(*Indication* : utiliser la forme (8.57) de la densité de niveaux). En déduire que, si la forme quadratique de $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ reste valable jusqu'à \mathcal{E}_F , alors $g_n(\mathcal{E}_F)$ peut être écrite sous la forme obtenue par généralisation évidente de celle des électrons libres (2.65) :

$$g_n(\mathcal{E}_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_0} \quad (8.81)$$

où n est la contribution des électrons dans la bande à la densité électronique totale.

(c) Considérons la densité de niveaux au voisinage d'un point selle, où $\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_0 + (\hbar^2/2)(k_x^2/m_x + k_y^2/m_y - k_z^2/m_z)$ et où m_x, m_y et m_z sont des constantes positives. Montrer que, quand $\mathcal{E} \approx \mathcal{E}_0$, la dérivée de la densité de niveaux est de la forme

$$\begin{aligned} g'_n(\mathcal{E}) &\approx \text{constante}, & \mathcal{E} > \mathcal{E}_0 \\ &\approx (\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)^{-1/2}, & \mathcal{E} < \mathcal{E}_0 \end{aligned} \quad (8.82)$$

Chapitre 9

Électrons dans un potentiel périodique faible

Théorie des perturbations et potentiels périodiques faibles

Niveaux d'énergie près d'un seul plan de Bragg

Illustration à une dimension des schémas des zones étendues, réduites et répétées

Surfaces de Fermi et zones de Brillouin

Facteur de structure géométrique

Couplage spin-orbite

ON PEUT OBTENIR beaucoup d'informations sur la structure des niveaux d'énergie électroniques imposée par un potentiel périodique, si ce dernier est très faible. Cette approche aurait pu autrefois être considérée comme un exercice instructif mais académique. Nous savons maintenant que, dans de nombreux cas, cette hypothèse, apparemment irréaliste, donne des résultats étonnamment satisfaisants. Les études théoriques et expérimentales modernes des métaux des groupes I, II, III et IV du tableau périodique (c'est-à-dire, les métaux dont la structure atomique consiste en des électrons s et p au dehors des couches complètes de la configuration des gaz nobles) indiquent que les électrons de conduction peuvent être décrits comme des entités se déplaçant dans ce qui équivaut à un potentiel presque constant. Ces éléments sont appelés métaux à « électrons presque libres », car le point de départ de leur description est le gaz d'électrons libres de Sommerfeld, modifié par la présence d'un potentiel périodique faible. Dans ce chapitre, nous allons étudier quelques caractéristiques générales essentielles de la structure de bandes du point de vue des électrons presque libres. Des applications à des métaux particuliers seront examinées dans le chapitre 15.

Il n'est en rien évident que les bandes de conduction de ces métaux doivent être du même type que celles des électrons libres. Il existe deux raisons fondamentales pour lesquelles les fortes interactions des électrons de conduction entre eux et avec les ions positifs peuvent avoir l'effet global d'un potentiel très faible.

1. L'interaction électron-ion est d'autant plus forte que la distance de séparation est petite, mais les électrons de conduction ne peuvent pas (à cause du principe de Pauli) pénétrer dans le voisinage immédiat des ions car cette région est déjà occupée par les électrons de cœur.
2. Dans la région où les électrons de conduction sont permis, leur mobilité abaisse davantage le potentiel global que ressent chaque électron, car ils peuvent *écranter* les champs créés par les ions chargés positivement, abaissant le potentiel effectif total.

Ces remarques nous offrent seulement une indication très dépouillée des raisons pour lesquelles l'étude qui suit est largement appliquée. Nous reviendrons plus tard sur le problème de la justification de l'approche des électrons presque libres, en reprenant le point 1 au chapitre 11 et le point 2 au chapitre 17.

9.1 Approche générale de l'équation de Schrödinger quand le potentiel est faible

Quand le potentiel périodique est nul, les solutions de l'équation de Schrödinger sont des ondes planes. Un point de départ raisonnable du traitement des potentiels périodiques faibles est donc le développement de la solution exacte décrite dans le chapitre 8 en termes d'ondes planes. La fonction d'onde d'un niveau de Bloch de moment cristallin \mathbf{k} peut être écrite sous la forme donnée par l'équation (8.42) :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} \quad (9.1)$$

où les coefficients $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ et l'énergie du niveau \mathcal{E} sont déterminés par l'ensemble d'équations (8.41) :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2 - \mathcal{E} \right] c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} = 0 \quad (9.2)$$

La somme dans (9.1) porte sur tous les vecteurs \mathbf{K} du réseau réciproque, et, pour un \mathbf{k} fixé, il existe une équation de la forme (9.2) pour chaque vecteur \mathbf{K} du réseau réciproque. Les différentes solutions (en nombre infini) de (9.2) pour un \mathbf{k} donné se distinguent par l'indice de bande n . On peut considérer

(mais ce n'est pas nécessaire) que le vecteur d'onde \mathbf{k} est limité à la première zone de Brillouin de l'espace des k .

Dans le cas des électrons libres, toutes les composantes de Fourier $U_{\mathbf{K}}$ sont nulles. L'équation (9.2) devient alors

$$(\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 - \mathcal{E})c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = 0 \quad (9.3)$$

où nous avons introduit la notation :

$$\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m}q^2 \quad (9.4)$$

L'équation (9.3) requiert que, pour chaque \mathbf{K} , soit $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = 0$ soit $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0$. La dernière possibilité peut se produire uniquement pour un seul \mathbf{K} , sauf s'il arrive que quelques $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0$ soient égaux pour plusieurs choix différents de \mathbf{K} . Si une telle dégénérescence ne se produit *pas*, on obtient alors la classe attendue de solutions d'électrons libres :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}, \quad \psi_{\mathbf{k}} \propto e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} \quad (9.5)$$

Si, toutefois, il existe un groupe de vecteurs $\mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m$ du réseau réciproque satisfaisant à

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 = \dots = \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_m}^0 \quad (9.6)$$

alors, quand \mathcal{E} est égale à la valeur commune de toutes ces énergies d'électrons libres, il existe m solutions d'ondes planes dégénérées indépendantes. Puisque toute combinaison linéaire des solutions dégénérées est aussi une solution, on a la liberté totale de choisir les coefficients $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ pour $\mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m$.

Ces observations simples acquièrent plus de substance lorsque les $U_{\mathbf{k}}$ ne sont pas nuls, mais très petits. L'analyse se divise naturellement en deux cas, correspondant aux cas dégénéré et non dégénéré pour des électrons libres. Cependant, la base de la distinction n'est maintenant pas l'égalité¹ exacte de deux ou plusieurs niveaux d'électrons libres différents, mais l'égalité à des termes d'ordre U près.

Cas 1 Fixons \mathbf{k} et considérons un vecteur particulier \mathbf{K}_1 du réseau réciproque tel que l'énergie $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0$ d'électrons libres soit très éloignée des valeurs de $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0$ (pour tous les autres \mathbf{K}) comparée à U (voir figure 9.1)² :

$$|\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0| \gg U, \quad \text{pour tout } \mathbf{k} \text{ fixé et tout } \mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1 \quad (9.7)$$

1. Le lecteur familier de la théorie des perturbations stationnaires pourrait penser que s'il n'y a pas de dégénérescence *exacte*, on peut toujours prendre les différences entre les niveaux très grandes par rapport à U en considérant un U très petit. Cela est en effet vrai *pour tout k donné*. Cependant, une fois donné un U précis, aussi petit soit-il, on veut une procédure valable pour tout \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin. Nous allons voir que, pour un U aussi petit qu'il soit, nous pouvons toujours trouver quelques valeurs de \mathbf{k} pour lesquelles les niveaux non perturbés sont plus proches les uns des autres que U . Donc, ce que nous faisons est plus subtil que la théorie conventionnelle des perturbations dégénérées.

2. Dans les inégalités de cette forme, U désignera une composante de Fourier typique du potentiel.

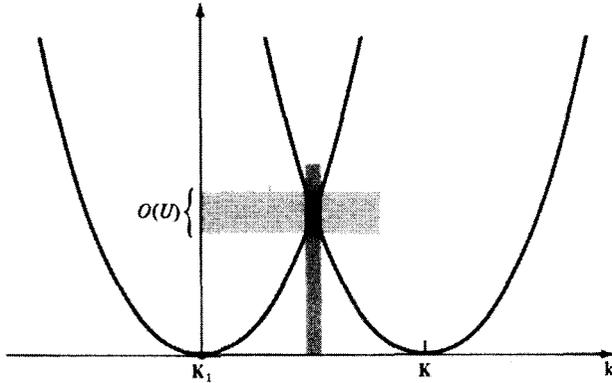


FIG. 9.1 – Dans l'intervalle des k indiqué par la bande sombre, les niveaux $\mathcal{E}_{k-K_1}^0$ et \mathcal{E}_{k-K}^0 d'électrons libres diffèrent d'une énergie $O(U)$.

Nous souhaitons étudier l'effet du potentiel sur le niveau d'électrons libres donné par :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{k-K}^0, \quad c_{k-K} = 0, \quad \mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1 \quad (9.8)$$

En posant $\mathbf{K} = \mathbf{K}_1$ dans l'équation (9.2) (et en utilisant la notation abrégée (9.4)), nous avons (en omettant le « prime » dans l'indice de sommation) :

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{k-K_1}^0)c_{k-K_1} = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_1} c_{k-K} \quad (9.9)$$

Comme nous avons choisi la constante additive dans l'énergie potentielle de telle sorte que $U_{\mathbf{K}} = 0$ quand $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ (voir page 162), seuls les termes avec $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1$ interviennent dans le membre de droite de (9.9). Puisque nous étudions la solution pour laquelle c_{k-K} s'annule quand $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1$ à la limite où U est nul, nous nous attendons à ce que le membre de droite de (9.9) soit d'ordre 2 en U . Ceci peut être confirmé en écrivant l'équation (9.2) pour $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1$ comme suit :

$$c_{k-K} = \frac{U_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}} c_{k-\mathbf{K}_1}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{k-K}^0} + \sum_{\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}_1} \frac{U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{k-\mathbf{K}'}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{k-K}^0} \quad (9.10)$$

Nous avons extrait de la somme de (9.10) le terme en $c_{k-\mathbf{K}_1}$, car il est d'un ordre de grandeur plus grand que les termes restants, qui font intervenir $c_{k-\mathbf{K}'}$ pour $\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}_1$. Cette conclusion dépend de l'hypothèse (9.7) selon laquelle le niveau $\mathcal{E}_{k-\mathbf{K}_1}^0$ n'est pas quasi dégénéré avec un autre \mathcal{E}_{k-K}^0 . Cette quasi-dégénérescence pourrait entraîner que quelques-uns des numérateurs dans (9.10) soient de l'ordre de U , éliminant ainsi le U explicite dans

le numérateur et conduisant à des termes supplémentaires dans la somme de (9.10) comparables au terme $\mathbf{K} = \mathbf{K}_1$.

Par conséquent, pourvu qu'il n'y ait pas quasi-dégénérescence,

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \frac{U_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} + O(U^2) \quad (9.11)$$

En remplaçant cette expression dans (9.9), on obtient :

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} = \sum_{\mathbf{K}} \frac{U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_1} U_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} + O(U^3) \quad (9.12)$$

Ainsi, le niveau d'énergie perturbé \mathcal{E} diffère du niveau d'énergie $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0$ d'électron libre par des termes d'ordre U^2 . Pour résoudre l'équation (9.12) en \mathcal{E} à cet ordre, il suffirait alors de remplacer le \mathcal{E} dans le dénominateur du membre de droite par $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0$, conduisant à l'expression³ suivante pour \mathcal{E} , correcte au deuxième ordre en U :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 + \sum_{\mathbf{K}} \frac{|U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_1}|^2}{\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} + O(U^3) \quad (9.13)$$

L'équation (9.13) affirme que les bandes non dégénérées faiblement perturbées se repoussent, car tout niveau $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0$ en dessous de $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0$ donne un terme dans (9.13) qui augmente la valeur de \mathcal{E} , alors que tout niveau au-dessus de $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0$ donne un terme qui abaisse l'énergie. Cependant, l'aspect le plus important qui ressort de cette analyse du cas non quasi dégénéré, est simplement que le déplacement de l'énergie par rapport à la valeur d'électrons libres est du second ordre en U . Dans le cas quasi dégénéré (comme nous allons le voir maintenant), le déplacement de l'énergie peut être linéaire en U . Par conséquent, à l'ordre dominant dans le potentiel périodique faible, ce sont uniquement les niveaux d'électrons libres quasi dégénérés qui sont déplacés de manière significative, et nous devons consacrer la plus grande part de notre attention à ce cas important.

Cas 2 Supposons que la valeur de \mathbf{k} est telle qu'il existe des vecteurs $\mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m$ du réseau réciproque d'énergies $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0, \dots, \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_m}^0$ toutes dans un intervalle d'ordre U les unes par rapport aux autres⁴, mais très loin de l'autre valeur $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0$ à l'échelle de U :

$$|\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0| \gg U, \quad i = 1, \dots, m, \quad \mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m \quad (9.14)$$

Dans ce cas, nous devons traiter séparément les équations données par (9.2) lorsque \mathbf{K} est pris égal à n'importe laquelle des m valeurs $\mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m$. Cela

3. Nous utilisons l'équation (8.34), $U_{-\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}}^*$.

4. À deux dimensions, m ne peut pas dépasser 2, mais à trois dimensions il peut être très grand.

conduit à m équations correspondant à l'unique équation (9.9) dans le cas non dégénéré. Dans ces m équations, nous séparons dans la somme les termes contenant les coefficients $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j}$, $j = 1, \dots, m$, qui ne sont pas nécessairement petits à la limite d'une interaction nulle, des $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ restants, qui seront au plus de l'ordre de U . Ainsi, nous avons

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} + \sum_{\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m} U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}, \quad i = 1, \dots, m \quad (9.15)$$

En faisant la même séparation dans la somme, on peut écrire (9.2) pour les niveaux restant comme suit :

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \frac{1}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} \times \left(\sum_{j=1}^m U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} + \sum_{\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m} U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} \right) \quad \mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m \quad (9.16)$$

(qui correspond à l'équation (9.10) dans le cas non quasi-dégénéré).

Puisque $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ est au plus d'ordre U quand $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m$, l'équation (9.16) donne

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \frac{1}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} + O(U^2) \quad (9.17)$$

En remplaçant dans (9.15), on trouve

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} + \sum_{j=1}^m \left(\sum_{\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m} \frac{U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_i} U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0} \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j} + O(U^3) \quad (9.18)$$

Comparons ceci avec le résultat (9.12) du cas non quasi dégénéré. Nous avons trouvé une expression explicite du déplacement de l'énergie à l'ordre U^2 (à laquelle l'ensemble des équations (9.18) se réduit lorsque $m = 1$). Maintenant, nous trouvons qu'à une précision de l'ordre de U^2 , la détermination de ces déplacements d'énergie dans les m niveaux quasi dégénérés se réduit à la solution de m équations⁵ couplées pour $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}$. De plus, les coefficients

5. Celles-ci sont en relation étroite avec les équations de la théorie dégénérée des perturbations, auxquelles elles se réduisent lorsque tous les $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0$ sont rigoureusement égaux, $i = 1, \dots, m$. (Voir L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Mécanique quantique*, Mir, 1975, p. 164.)

du second terme dans le membre de droite de ces équations sont d'ordre plus élevé en U que ceux du premier⁶ terme. Par conséquent, pour trouver les contributions *dominantes* en U , on peut remplacer (9.18) par les équations beaucoup plus simples :

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0)c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j}, \quad i = 1, \dots, m \quad (9.19)$$

qui sont naturellement les équations générales d'un système de m niveaux quantiques⁷.

9.2 Niveaux d'énergie près d'un seul plan de Bragg

L'exemple le plus simple et le plus important de l'étude précédente est celui de deux niveaux d'électrons libres situés dans un intervalle d'ordre U l'un par rapport à l'autre, mais très loin de tous les autres niveaux en comparaison de U . Quand cela se produit, l'équation (9.19) se réduit aux deux équations :

$$\begin{aligned} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}^0)c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} &= U_{\mathbf{K}_2-\mathbf{K}_1} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2} \\ (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2}^0)c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2} &= U_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}_2} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} \end{aligned} \quad (9.20)$$

Quand seulement deux niveaux interviennent, continuer à utiliser la convention de notation qui les indexe de manière symétrique n'a plus de sens. Nous introduisons donc les variables très pratiques pour le problème à deux niveaux :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}_1, \quad \text{et} \quad \mathbf{K} = \mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1 \quad (9.21)$$

et nous écrivons (9.20) sous la forme

$$\begin{aligned} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0)c_{\mathbf{q}} &= U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}} \\ (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0)c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}} &= U_{-\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}} = U_{\mathbf{K}}^* c_{\mathbf{q}} \end{aligned} \quad (9.22)$$

Nous avons :

$$\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 \approx \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0, \quad \left| \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}'}^0 \right| \gg U, \quad \text{pour } \mathbf{K}' \neq \mathbf{K}, \mathbf{0} \quad (9.23)$$

6. Le numérateur est explicitement d'ordre U^2 , et comme seules les valeurs de \mathbf{K} différentes de $\mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m$ interviennent dans la somme, il n'est pas d'ordre U lorsque \mathcal{E} est proche de $\mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}^0$, $i = 1, \dots, m$.

7. Remarquer que la règle empirique pour revenir de (9.19) à la forme plus précise (9.18) consiste simplement à remplacer U par U' , où

$$U'_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i} = U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i} + \sum_{\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1, \dots, \mathbf{K}_m} \frac{U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_i}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0}$$

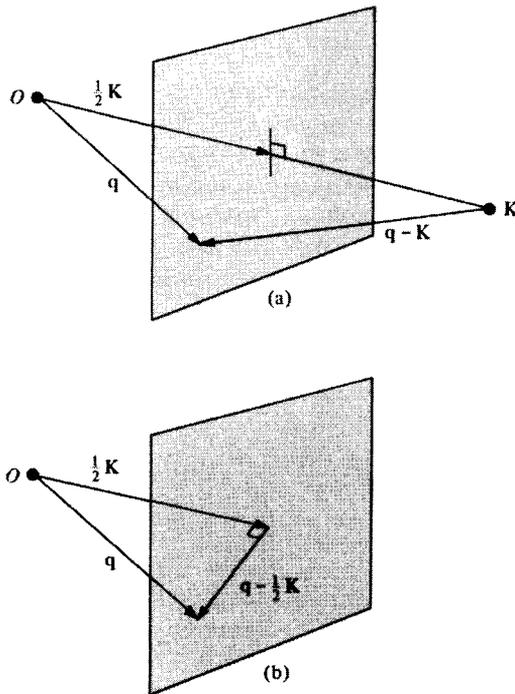


FIG. 9.2 – (a) Si $|\mathbf{q}| = |\mathbf{q} - \mathbf{K}|$, alors le point \mathbf{q} doit se trouver sur le plan de Bragg déterminé par \mathbf{K} . (b) Si \mathbf{q} est sur le plan de Bragg, alors le vecteur $\mathbf{q} - \frac{1}{2}\mathbf{K}$ est parallèle au plan.

Maintenant $\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0$ est égal à $\mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0$ pour un certain vecteur du réseau réciproque uniquement lorsque $|\mathbf{q}| = |\mathbf{q} - \mathbf{K}|$. Cela signifie (figure 9.2a) que \mathbf{q} doit être sur le plan de Bragg (voir chapitre 6) médiateur du segment qui joint l'origine de l'espace des \mathbf{k} au point \mathbf{K} du réseau réciproque. L'affirmation selon laquelle $\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 = \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}'}^0$ uniquement pour $\mathbf{K}' = \mathbf{K}$ requiert que \mathbf{q} soit situé *uniquement* sur ce plan de Bragg, et sur aucun autre.

Ainsi les conditions (9.23) signifient géométriquement que \mathbf{q} doit être proche d'un plan de Bragg (mais pas proche de l'endroit où *deux* plans de Bragg ou plus se coupent). Donc, le cas de deux niveaux quasi dégénérés s'applique à un électron dont le vecteur d'onde satisfait presque à la condition d'une unique diffusion de Bragg⁸. Le cas général de plusieurs niveaux quasi dégénérés s'applique également au traitement du niveau d'un électron libre dont le vecteur d'onde est proche de celui où plusieurs réflexions de Bragg peuvent se produire simultanément. Puisque les niveaux quasi dégénérés sont

8. Un faisceau de rayons X incident subit une réflexion de Bragg uniquement si son vecteur d'onde se trouve sur un plan de Bragg (voir chapitre 6).

les plus affectés par un potentiel périodique faible, on en conclut que *les effets majeurs d'un potentiel périodique faible se font sentir uniquement sur les niveaux d'électrons libres dont les vecteurs d'onde sont proches de ceux où les réflexions de Bragg se produisent.*

Nous étudierons de manière systématique, aux pages 192 à 198, à quel moment les vecteurs d'onde d'électrons libres sont, ou ne sont pas, sur des plans de Bragg, ainsi que la structure générale que cela impose aux niveaux d'énergie dans un potentiel faible. Tout d'abord examinons la structure des niveaux que détermine (9.22) quand un seul plan de Bragg est à proximité. Ces équations possèdent une solution lorsque :

$$\begin{vmatrix} \mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 & -U_{\mathbf{K}} \\ -U_{\mathbf{K}}^* & \mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0 \end{vmatrix} = 0 \quad (9.24)$$

Ce qui conduit à une équation quadratique

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0)(\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0) = |U_{\mathbf{K}}|^2 \quad (9.25)$$

Les deux racines

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 + \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0) \pm \left[\left(\frac{\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 - \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0}{2} \right)^2 + |U_{\mathbf{K}}|^2 \right]^{1/2} \quad (9.26)$$

donnent l'effet dominant du potentiel périodique sur les énergies des deux niveaux $\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0$ et $\mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0$ d'électrons libres lorsque \mathbf{q} est proche du plan de Bragg déterminé par \mathbf{K} . Celles-ci sont représentées sur la figure 9.3.

Le résultat (9.26) est particulièrement simple pour les points se trouvant sur le plan de Bragg puisque, si \mathbf{q} est sur le plan de Bragg, $\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 = \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0$. D'où,

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 \pm |U_{\mathbf{K}}|, \quad \mathbf{q} \text{ sur un seul plan de Bragg} \quad (9.27)$$

Ainsi, en tous les points du plan de Bragg, un niveau est uniformément élevé de $|U_{\mathbf{K}}|$ et l'autre est uniformément abaissé d'une même quantité.

On peut aussi facilement vérifier à partir de (9.26) que, lorsque $\mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 = \mathcal{E}_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0$,

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{q}} = \frac{\hbar^2}{m} \left(\mathbf{q} - \frac{1}{2} \mathbf{K} \right) \quad (9.28)$$

autrement dit, lorsque le point \mathbf{q} est sur le plan de Bragg, le gradient de \mathcal{E} est parallèle au plan (voir figure 9.2b). Puisque le gradient est perpendiculaire aux surfaces sur lesquelles une fonction est constante, les surfaces d'énergie constante au niveau du plan de Bragg sont perpendiculaires au plan⁹.

Lorsque \mathbf{q} se trouve sur un seul plan de Bragg, on peut aussi déterminer facilement la forme des fonctions d'ondes correspondant aux deux solutions

9. Ce résultat est souvent, mais pas toujours, vrai lorsque le potentiel périodique n'est pas faible, car les plans de Bragg occupent des positions de symétrie assez élevée.

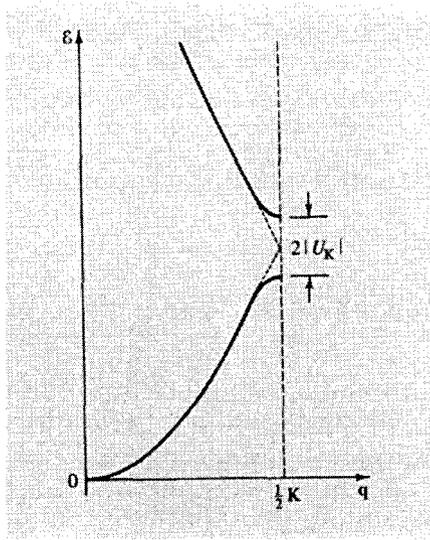


FIG. 9.3 – Représentations des bandes d'énergie données par (9.26) pour \mathbf{q} parallèle à \mathbf{K} . La bande inférieure correspond au choix du signe moins dans (9.26) et la bande supérieure à celui du signe plus. Quand $\mathbf{q} = \frac{1}{2}\mathbf{K}$, les deux bandes sont séparées par une bande interdite de largeur $2|U_{\mathbf{K}}|$. Lorsque \mathbf{q} est très loin du plan de Bragg, les niveaux sont indistinguables (à l'ordre dominant) de leurs valeurs d'électrons libres (représentées par des lignes en pointillé).

$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 \pm |U_{\mathbf{K}}|$. À partir de (9.22), lorsque \mathcal{E} est donné par (9.27), les deux coefficients $c_{\mathbf{q}}$ et $c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}$ satisfont¹⁰ à

$$c_{\mathbf{q}} = \pm \text{sgn}(U_{\mathbf{K}})c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}} \quad (9.29)$$

Puisque ces coefficients sont les coefficients dominants du développement en ondes planes (9.1), il s'ensuit que si $U_{\mathbf{K}} > 0$, alors

$$\begin{aligned} |\psi(\mathbf{r})|^2 &\propto \left(\cos \frac{1}{2}\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} \right)^2, & \mathcal{E} &= \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 + |U_{\mathbf{K}}| \\ |\psi(\mathbf{r})|^2 &\propto \left(\sin \frac{1}{2}\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} \right)^2, & \mathcal{E} &= \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 - |U_{\mathbf{K}}| \end{aligned}$$

alors que si $U_{\mathbf{K}} < 0$,

$$\begin{aligned} |\psi(\mathbf{r})|^2 &\propto \left(\sin \frac{1}{2}\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} \right)^2, & \mathcal{E} &= \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 + |U_{\mathbf{K}}| \\ |\psi(\mathbf{r})|^2 &\propto \left(\cos \frac{1}{2}\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} \right)^2, & \mathcal{E} &= \mathcal{E}_{\mathbf{q}}^0 - |U_{\mathbf{K}}| \end{aligned} \quad (9.30)$$

10. Pour simplifier, nous supposons ici que $U_{\mathbf{K}}$ est réel (le cristal possède une symétrie d'inversion).

Parfois, les deux types de combinaisons sont appelés « type p » ($|\psi|^2 \propto \sin^2 \frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}$) et « type s » ($|\psi|^2 \propto \cos^2 \frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}$) à cause de leur dépendance avec la position près des points du réseau. La combinaison de type s , comme un niveau atomique s , ne s'annule pas là où se trouve l'ion ; dans la combinaison de type p , la densité de charge s'annule comme le carré de la distance à l'ion pour des distances faibles, ce qui est aussi une caractéristique des niveaux atomiques p .

9.3 Bandes d'énergie à une dimension

Nous pouvons illustrer ces conclusions à une dimension, où la dégénérescence la plus importante qui peut survenir est d'ordre deux. En l'absence d'interactions, les niveaux d'énergie électroniques sont simplement des paraboles en k (figure 9.4a). À l'ordre dominant dans le potentiel périodique faible unidimensionnel, cette courbe reste correcte sauf près des « plans » de Bragg (qui sont des points à une dimension). Lorsque q est près d'un « plan » de Bragg correspondant au vecteur K du réseau réciproque (c'est-à-dire le point $\frac{1}{2}K$), les niveaux d'énergie corrigés sont déterminés en traçant une autre parabole d'électron libre centrée autour de K (figure 9.4b), en remarquant que la dégénérescence au point d'intersection est levée et que les niveaux s'écartent de $2|U_K|$ de telle manière que les deux courbes aient une pente nulle en ce point, et enfin en retraçant la figure 9.4b pour obtenir la figure 9.4c. La courbe d'électron libre est alors modifiée comme indiqué sur la figure 9.4d. Lorsque tous les plans de Bragg et leurs coefficients de Fourier associés sont inclus, nous obtenons un ensemble de courbes telles que celles de la figure 9.4e. Cette façon particulière de représenter les niveaux d'énergie est appelée *schéma des zones étendues*.

Si nous insistons pour spécifier tous les niveaux par un vecteur d'onde k dans la première zone de Brillouin, nous devons alors translater les morceaux de la figure 9.4e par des vecteurs du réseau réciproque, vers la première zone de Brillouin. Le résultat est indiqué sur la figure 9.4f. La représentation est celle du *schéma de zones réduites* (voir page 169).

On peut aussi insister sur la périodicité de l'étiquetage dans l'espace des k en étendant périodiquement la figure 9.4f à travers tout l'espace des k pour arriver à la figure 9.4g, qui souligne qu'un niveau particulier en k peut être décrit par n'importe quel vecteur d'onde qui diffère de k par un vecteur du réseau réciproque. Cette représentation constitue le *schéma des zones répétées* (voir page 169). Le schéma des zones réduites donne à chaque niveau un indice k dans la première zone, alors que le schéma des zones étendues utilise un étiquetage mettant en évidence la continuité avec les niveaux d'électrons libres. Le schéma des zones répétées est la représentation la plus générale, mais est hautement redondante, car le même niveau est représenté plusieurs fois, pour tous les vecteurs d'onde équivalents $k, k \pm K, k \pm 2K, \dots$

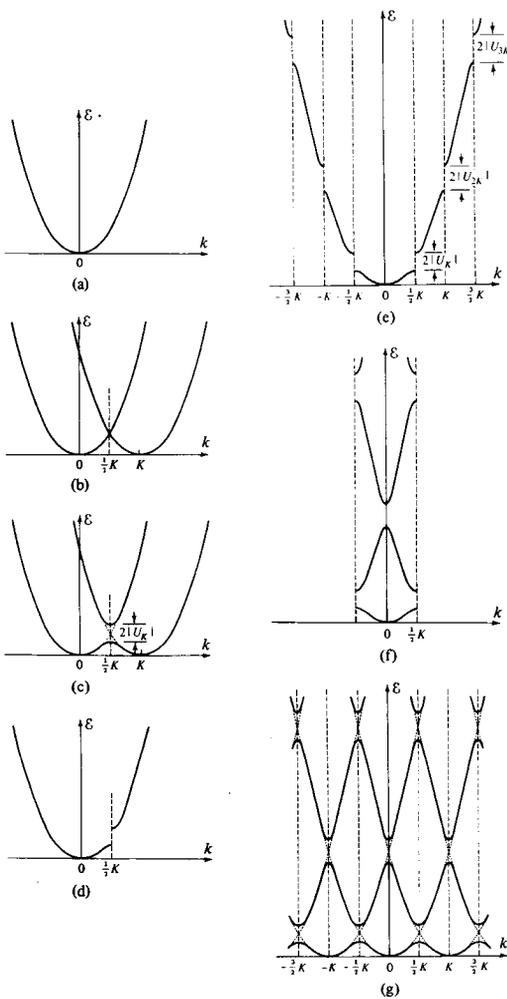


FIG. 9.4 - (a) La parabole \mathcal{E} en fonction de k pour l'électron libre à une dimension. (b) Étape 1 de la construction pour déterminer la distorsion de la parabole d'électron libre au voisinage d'un « plan » de Bragg, due à un potentiel périodique faible. Si le « plan » de Bragg est celui déterminé par K , une deuxième parabole d'électron libre est tracée, centrée sur K . (c) Étape 2 de la construction pour déterminer la distorsion de la parabole d'électron libre au voisinage d'un « plan » de Bragg. La dégénérescence des deux paraboles à $K/2$ est levée. (d) Portions de la partie (c) correspondant à la parabole originale d'électron libre donnée en (a). (e) Effet de tous les plans de Bragg supplémentaires sur la parabole d'électron libre. Cette manière particulière de présenter les niveaux électroniques dans un potentiel périodique est appelée *schéma des zones étendues*. (f) Niveaux de (e) représentés selon le *schéma des zones réduites*. (g) Niveaux d'électrons libres de (e) ou (f) dans le *schéma des zones répétées*.

9.4 Courbes énergie-vecteur d'onde à trois dimensions

À trois dimensions, la structure des bandes d'énergie est parfois représentée en traçant \mathcal{E} en fonction de k le long de droites particulières dans l'espace des k . De telles courbes sont, en général, présentées dans le schéma des zones réduites puisque, pour des directions générales dans l'espace des k , elles ne sont pas périodiques. Même dans l'approximation des électrons parfaitement libres, ces courbes sont, de manière surprenante, très complexes. La figure 9.5 en donne un exemple, construit en traçant, lorsque \mathbf{k} varie le long des droites

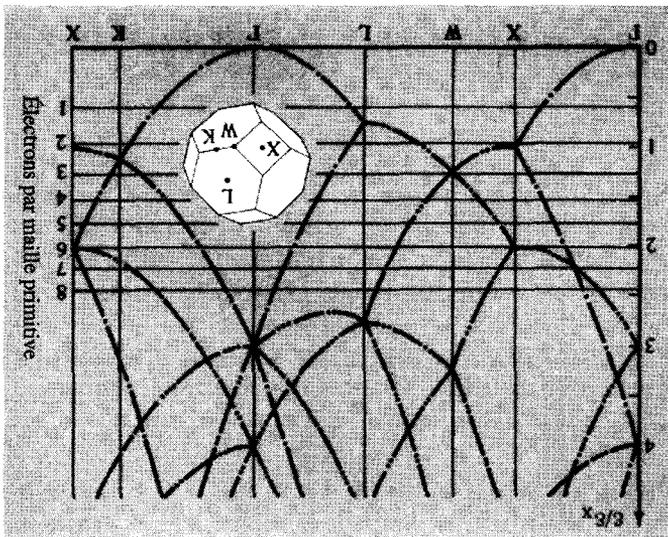


FIG. 9.5 - Niveaux d'énergie d'électrons libres pour un réseau de Bravais etc. Les énergies sont tracées le long des droites joignant les points Γ ($\mathbf{k} = 0$), K, L, W et X dans la première zone de Brillouin. E_X est l'énergie au point X, $(\hbar^2/2m)[2\pi/a]^2$. Les lignes horizontales donnent les énergies de Fermi pour les nombres d'électrons par maille primitive indiqués. Le nombre de points sur une courbe précise le nombre de niveaux d'électrons libres dégénérés représentés par la courbe. (D'après F. Herman, in *An Atomic Approach to the Nature and Properties of Materials*, J. A. Pask, éd., Wiley, New York, 1967.)

particulières indiquées, les valeurs de $E_0^{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \hbar^2(\mathbf{k} - \mathbf{K})^2/2m$ pour tous les vecteurs \mathbf{K} du réseau réciproque assez proches de l'origine pour conduire à des énergies inférieures au maximum de l'échelle verticale.

Remarquons que la plupart des courbes sont hautement dégénérées. La raison en est que les directions le long desquelles les énergies ont été tracées sont des lignes de symétrie relativement élevée, si bien que les points le long de ces lignes sont probablement aussi loin de plusieurs autres vecteurs du réseau réciproque qu'ils le sont de n'importe quel point donné. L'addition d'un potentiel périodique faible va en général lever une partie de cette dégénérescence, mais pas nécessairement toute. La théorie mathématique des groupes est souvent utilisée pour déterminer comment ces dégénérescences sont levées.

9.5 Bande interdite

De manière très générale, un potentiel périodique faible introduit une bande interdite (un « gap d'énergie ») aux plans de Bragg. Par là, nous voulons dire ce qui suit.

Quand $U_{\mathbf{K}} = 0$, lorsque \mathbf{k} traverse un plan de Bragg, l'énergie change continûment de la racine inférieure de (9.26) à la racine supérieure, comme l'illustre la figure 9.4b. Quand $U_{\mathbf{K}} \neq 0$, ce n'est plus le cas. L'énergie ne change continûment avec \mathbf{k} , lorsque le plan de Bragg est traversé, que si l'on reste avec la racine inférieure (ou supérieure), comme l'illustre la figure 9.4c. Pour changer de branche lorsque \mathbf{k} varie de manière continue, il est maintenant nécessaire que l'énergie change de manière *discontinue* d'au moins $2|U_{\mathbf{K}}|$.

Nous verrons au chapitre 12 que cette séparation mathématique des deux bandes se traduit par une séparation physique : quand l'action d'un champ extérieur change le vecteur d'onde d'un électron, la présence de la bande interdite requiert qu'en traversant le plan de Bragg, l'électron apparaisse dans un niveau dont l'énergie reste dans la branche d'origine de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$. C'est cette propriété qui donne à la bande interdite son importance fondamentale pour les propriétés de transport électronique.

9.6 Zones de Brillouin

L'utilisation de la théorie des électrons dans un potentiel périodique faible pour déterminer la structure de bandes d'un cristal tridimensionnel conduit à des constructions géométriques d'une grande complexité. Il est souvent très important de déterminer la surface de Fermi (page 167) et le comportement de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ dans son voisinage immédiat.

En le faisant pour des potentiels faibles, la procédure consiste d'abord à tracer la sphère de Fermi d'électron libre centrée sur $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Ensuite, on remarque que la sphère est déformée d'une manière dont la figure 9.6 est caractéristique¹¹ lorsqu'elle traverse un plan de Bragg, et d'une manière proportionnellement plus complexe lorsqu'elle passe près de plusieurs plans de Bragg. Quand les effets de tous les plans de Bragg sont pris en compte, ceci conduit à représenter la surface de Fermi comme une sphère brisée dans le schéma des zones étendues. Pour construire, dans le schéma des zones répétées, les portions de la surface de Fermi situées dans les diverses bandes, on peut faire une construction similaire, en commençant avec des sphères d'électrons libres centrées sur tous les points du réseau réciproque. Pour construire la surface de Fermi dans le schéma des zones réduites, on peut revenir à la première zone en translatant tous les morceaux de l'unique sphère brisée par des vecteurs du réseau réciproque. Cette procédure est rendue systématique par la notion géométrique de zones de Brillouin d'ordre supérieur.

Il faut se rappeler que la première zone de Brillouin est la maille primitive de Wigner-Seitz du réseau réciproque (pages 85 et 103), c'est-à-dire l'ensemble des points se trouvant plus près de $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ que n'importe quel point du réseau réciproque. Puisque les plans de Bragg coupent les droites joignant l'origine

11. Ceci se déduit de la démonstration de la page 187 selon laquelle une surface d'énergie constante est perpendiculaire aux plans de Bragg quand ils se coupent, dans l'approximation des électrons presque libres.

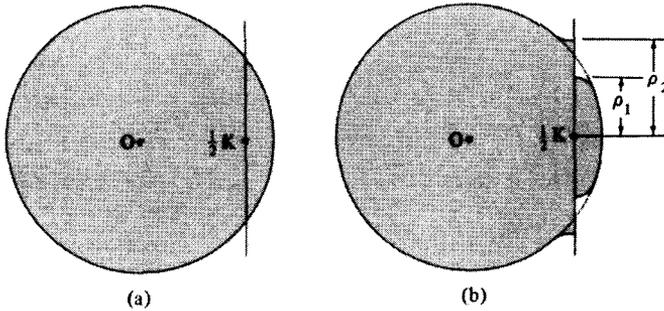


FIG. 9.6 – (a) Sphère d'électron libre coupant un plan de Bragg situé à $\frac{1}{2}\mathbf{K}$ de l'origine ($U_{\mathbf{K}} = 0$). (b) Déformation de la sphère d'électron libre près d'un plan de Bragg lorsque $U_{\mathbf{K}} \neq 0$. La surface d'énergie constante coupe le plan en deux cercles dont les rayons sont calculés dans le problème 1.

aux points du réseau réciproque, on peut tout aussi bien définir la première zone comme l'ensemble des points qui peuvent être atteints à partir de l'origine sans traverser aucun plan de Bragg¹².

Les zones de Brillouin d'ordre supérieur sont simplement des régions limitées par les plans de Bragg, définis comme suit :

La *première zone de Brillouin* est l'ensemble des points de l'espace des k qui peuvent être atteints à partir de l'origine sans traverser *aucun* des plans de Bragg. La *deuxième zone de Brillouin* est l'ensemble des points pouvant être atteints à partir de la première zone en traversant un seul plan de Bragg. La $(n+1)^{\text{e}}$ *zone de Brillouin* est l'ensemble des points qui ne sont pas dans la $(n-1)^{\text{e}}$ *zone* et qui peuvent être atteints à partir de la n^{e} *zone* en traversant un seul plan de Bragg.

Autrement dit, la $n^{\text{ième}}$ *zone de Brillouin* peut être définie comme étant l'ensemble des points pouvant être atteints à partir de l'origine en traversant $n-1$ plans de Bragg, mais pas moins.

Ces définitions sont illustrées à deux dimensions sur la figure 9.7. La surface des trois premières zones pour des réseaux cfc et cc est représentée sur la figure 9.8. Les deux définitions mettent en évidence le fait physique important que les zones sont limitées par les plans de Bragg. Par conséquent, ce sont des régions aux surfaces desquelles les effets d'un potentiel périodique faible sont importants (c'est-à-dire, du premier ordre), mais à l'intérieur desquelles les niveaux d'énergie d'électrons libres sont perturbés uniquement au second ordre.

12. Nous ne prenons pas en considération les points se trouvant *sur* les plans de Bragg, qui s'avèrent être communs aux surfaces de deux ou plusieurs zones. Nous définissons les zones en termes de leurs points intérieurs.

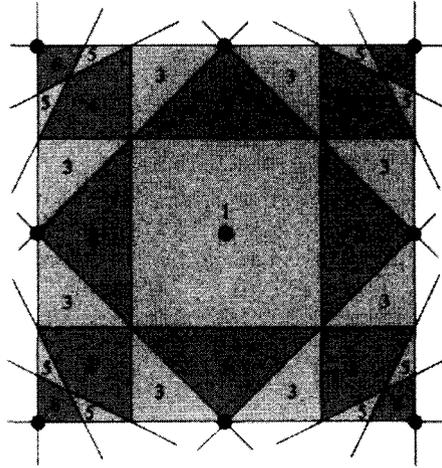


FIG. 9.7 – Illustration de la définition des zones de Brillouin pour un réseau de Bravais carré bidimensionnel. Le réseau réciproque est aussi un réseau carré d'arête b . La figure montre tous les plans de Bragg (des lignes, en deux dimensions) se trouvant dans un carré d'arête $2b$ centré sur l'origine. Ces plans de Bragg divisent ce carré en régions appartenant aux zones 1 à 6. (Cependant, seules les zones 1, 2 et 3 sont entièrement contenues dans le carré.)

Il est très important de remarquer que toute zone de Brillouin est une maille primitive du réseau réciproque. La raison en est que la n^{e} zone de Brillouin est simplement l'ensemble des points ayant comme origine le n^{e} point du réseau réciproque le plus proche (un point \mathbf{K} du réseau réciproque est plus proche de \mathbf{k} que \mathbf{k} de l'origine si et seulement si \mathbf{k} est séparé de l'origine par un plan de Bragg déterminé par \mathbf{K}). Ceci étant donné, la preuve que la n^{e} zone de Brillouin est une maille primitive est identique à la preuve de la page 85 selon laquelle la maille de Wigner-Seitz (c'est-à-dire la première zone de Brillouin) est primitive, à condition que la phrase « n^{e} plus proche voisin » remplace « proche voisin » tout au long du raisonnement.

Puisque chaque zone est une maille primitive, il existe un algorithme simple pour construire les branches de la surface de Fermi dans le schéma des zones répétées¹³ :

1. Tracer la sphère de Fermi d'électron libre.
2. La déformer légèrement (comme sur la figure 9.6) au voisinage immédiat de chaque plan de Bragg. (À la limite des potentiels extrêmement faibles, cette étape est parfois ignorée en première approximation).

13. La représentation de la surface de Fermi dans le schéma des zones répétées est la plus générale. Après avoir examiné chaque branche dans toute sa splendeur périodique, on peut prendre la maille primitive représentant, de la manière la plus claire, la structure topologique de l'ensemble (qui est souvent, mais en aucun cas toujours, la première zone de Brillouin).

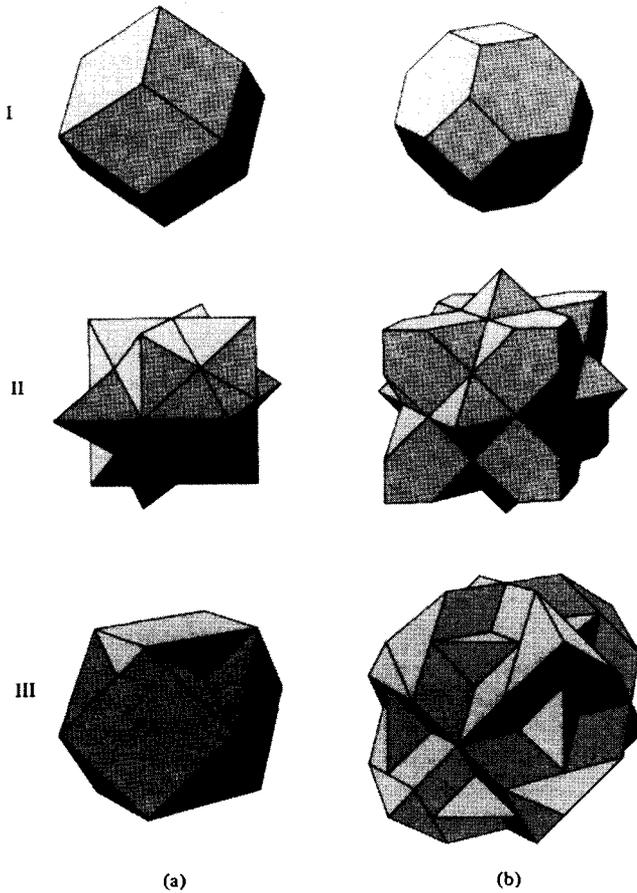


FIG. 9.8 – Surfaces de la première, seconde et troisième zones de Brillouin pour les cristaux (a) cubiques centrés et (b) cubiques à faces centrées. (Seules les surfaces *externes* sont représentées. Il découle de la définition de la page 193 que la surface *interne* de la n^{e} zone est identique à la surface *externe* de la $(n - 1)^{\text{e}}$ zone.) Les surfaces limitant les zones deviennent évidemment de plus en plus complexes à mesure que l'indice de zone augmente. Dans la pratique, il est souvent plus simple de construire les surfaces de Fermi d'électrons libres en suivant des procédures (comme celles décrites dans le problème 4) qui évitent l'emploi de la forme explicite des zones de Brillouin. (D'après R. Lück, thèse de Doctorat, Technische Hochschule, Stuttgart, 1965.)

3. Prendre la portion de la surface de la sphère d'électron libre se trouvant dans la n^{e} zone de Brillouin, et la déplacer en utilisant tous les vecteurs du réseau réciproque. La surface qui en résulte est la branche de la

surface de Fermi (attribuée conventionnellement à la n^e bande) dans le schéma des zones répétées¹⁴.

En règle générale, l'effet du potentiel périodique faible sur les surfaces construites à partir de la sphère de Fermi d'électron libre sans l'étape 2, est simplement d'arrondir les côtés et les sommets aigus. Si, cependant, une branche de la surface de Fermi est constituée de petits morceaux de surface (entourant des niveaux occupés ou inoccupés, appelés « poches d'électrons » ou « poches de trous »), alors un potentiel périodique faible peut les faire disparaître. De plus, si la surface de Fermi d'électron libre possède des parties de section efficace très étroite, un potentiel périodique faible peut la rendre discontinue en ces points.

D'autres constructions adaptées à l'étude des électrons presque libres dans des cristaux cfc sont illustrées sur la figure 9.10. Ces surfaces de Fermi d'électrons presque libres sont d'une grande importance pour la compréhension des véritables surfaces de Fermi de nombreux métaux. Ceci sera illustré au chapitre 15.

9.7 Facteur de structure géométrique dans les réseaux monoatomiques à motif

Rien de ce qui a été dit jusqu'à présent n'a exploité d'autre propriété du potentiel $U(\mathbf{r})$ que sa périodicité, et par commodité, sa symétrie d'inversion. Si nous prêtons plus d'attention à la forme de U , en réalisant qu'il sera constitué d'une somme de potentiels atomiques centrés sur les positions des ions, alors nous pouvons tirer d'autres conclusions qui sont importantes pour l'étude de la structure électronique des réseaux monoatomiques à motif, telle que le diamant et les structures hexagonales compactes.

Supposons que le motif est constitué d'ions identiques aux positions \mathbf{d}_j . Le potentiel périodique $U(\mathbf{r})$ est alors de la forme

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_j \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_j) \quad (9.31)$$

14. Une autre procédure consiste à translater les morceaux de la surface de Fermi de la première zone en utilisant les vecteurs du réseau réciproque qui déplacent les morceaux de la n^e zone dans laquelle ils se trouvent, vers la première zone. (De telles translations existent puisque la n^e zone est une maille primitive.) Ceci est illustré sur la figure 9.9. La surface de Fermi dans le schéma des zones répétées est donc construite en translatant les structures de la première zone qui en résultent par tous les vecteurs du réseau réciproque.

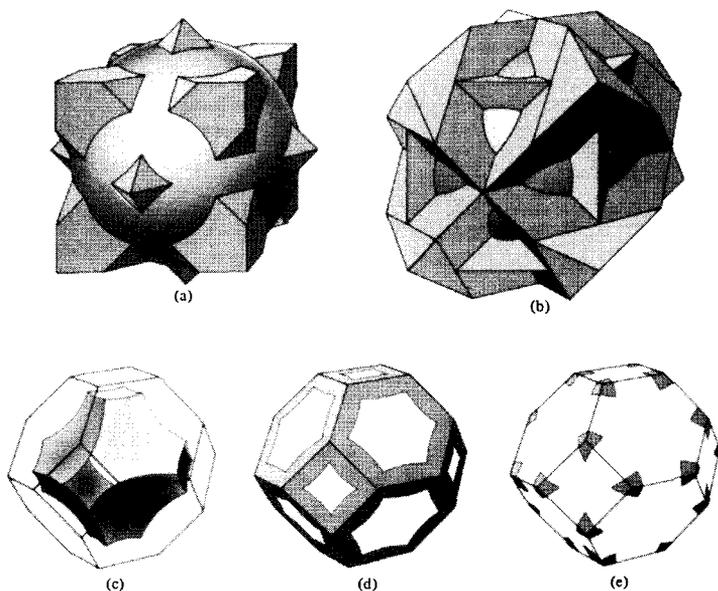


FIG. 9.9 – Sphère de Fermi d'électron libre d'un métal cubique à faces centrées de valence 4. La première zone se trouve entièrement à l'intérieur de la sphère, et la sphère ne s'étend pas au-delà de la 4^e zone. Par conséquent, les seules surfaces de la zone coupées par la surface de la sphère sont les surfaces (externes) des deuxième et troisième zones (cf. figure 9.8b). La surface de Fermi de la deuxième zone est constituée des parties de la surface de la sphère se trouvant entièrement dans le polyèdre limitant la deuxième zone (c'est-à-dire, toute la sphère sauf les parties s'étendant au-delà du polyèdre en (a)). Quand ils sont translatés par des vecteurs du réseau réciproque vers la première zone, les morceaux de la surface de la deuxième zone donnent simplement la figure connexe représentée en (c). (Elle est appelée « surface de trous » ; les niveaux qu'elle contient ont des énergies plus élevées que ceux qui sont à l'extérieur). La surface de Fermi de la troisième zone est constituée des parties de la surface de la sphère se trouvant en dehors de la deuxième zone (c'est-à-dire, des parties dépassant le polyèdre en (a)) qui ne se trouvent pas à l'extérieur de la troisième zone (c'est-à-dire, qui sont contenues dans le polyèdre représenté en (b)). Quand ils sont translatés par des vecteurs du réseau réciproque vers la première zone, ces morceaux de la sphère conduisent à la structure multiplément connexe représentée en (d). La surface de Fermi de la quatrième zone est constituée des parties restantes de la surface de la sphère se trouvant à l'extérieur de la troisième zone (comme représenté en (b)). Quand elles sont translatées par des vecteurs du réseau réciproque vers la première zone, elles forment des « poches d'électrons » représentées en (e). Par souci de clarté, (d) et (e) représentent uniquement l'intersection des surfaces de Fermi des troisième et quatrième zones avec la surface de la première zone. (De R. Lück, *op. cit.*)

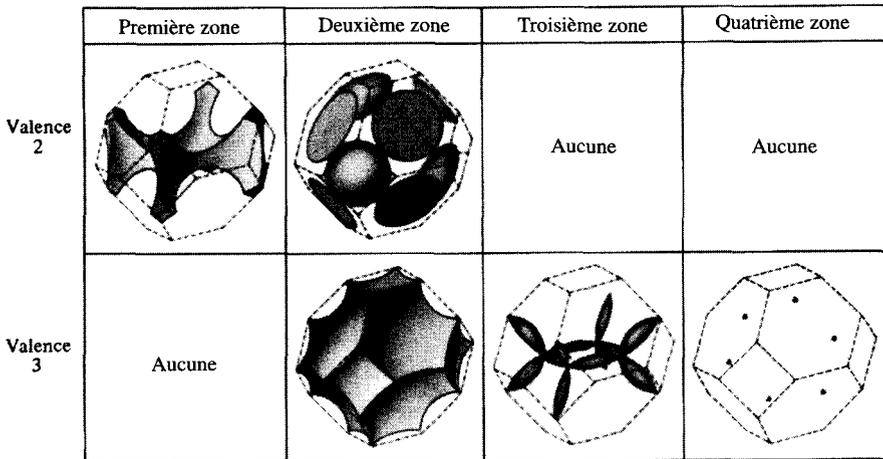


FIG. 9.10 – Surfaces de Fermi d'électrons libres des métaux cubiques à faces centrées de valence 2 et 3. (Pour la valence 1, la surface se trouve entièrement à l'intérieur de la première zone et reste donc une sphère à l'ordre la plus bas ; la surface pour la valence 4 est représentée sur la figure 9.9.) Toutes les branches de la surface de Fermi sont représentées. Les mailles primitives dans lesquelles elles s'inscrivent ont la forme et l'orientation de la première zone de Brillouin. Cependant, la maille est en fait la première zone (c'est-à-dire, centrée sur $\mathbf{K} = \mathbf{0}$) uniquement sur les figures illustrant les surfaces de la deuxième zone. Sur les figures de la première et de la troisième zones, $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ se trouve au centre de l'une des faces horizontales, alors que pour la figure de la quatrième zone, il se trouve au centre de la face hexagonale en haut à droite (ou la face parallèle opposée (cachée)). Les six petites poches d'électrons constituant la surface de la quatrième zone pour la valence 3 se trouvent aux sommets de l'hexagone régulier obtenu en déplaçant la face hexagonale dans la direction $[111]$ par la moitié de la distance à la face qui lui est opposée. (D'après W. Harrison, Phys. Rev. **118**, 1190, (1960).) Des constructions analogues pour des métaux cubiques centrés peuvent être trouvées dans l'article de Harrison.

Si nous remplaçons cette expression dans (8.32) pour $U_{\mathbf{K}}$, il vient

$$\begin{aligned}
 U_{\mathbf{K}} &= \frac{1}{v} \int_{\text{maille}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{R}, j} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_j) \\
 &= \frac{1}{v} \int_{\text{l'espace}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \sum_j \phi(\mathbf{r} - \mathbf{d}_j)
 \end{aligned} \tag{9.32}$$

ou

$$U_{\mathbf{K}} = \frac{1}{v} \phi(\mathbf{K}) S_{\mathbf{K}}^* \tag{9.33}$$

où $\phi(\mathbf{K})$ est la transformée de Fourier du potentiel atomique,

$$\phi(\mathbf{K}) = \int_{\text{l'espace}}^{\text{tout}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}) \quad (9.34)$$

et $S_{\mathbf{K}}$ est le facteur de structure géométrique que nous avons introduit lors de notre étude de la diffraction des rayons X (chapitre 6) :

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_j e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{d}_j} \quad (9.35)$$

Par conséquent, lorsque le motif conduit à un facteur de structure nul pour quelques plans de Bragg, c'est-à-dire lorsque les pics de diffraction des rayons X sur ces plans sont absents, alors le coefficient de Fourier du potentiel périodique associé à ces plans s'annule ; autrement dit, l'écart d'énergie à l'ordre le plus bas entre les niveaux d'électrons libres disparaît.

Ce résultat a une importance particulière dans la théorie des métaux avec une structure hexagonale compacte, dont le nombre dépasse 25 (table 4.4). La première zone de Brillouin du réseau hexagonal simple est un prisme sur une base hexagonale régulière. Cependant, le facteur de structure associé aux hexagones du haut et du bas du prisme est nul (problème 3, chapitre 6).

Donc, selon la théorie des électrons presque libres, il n'y a, au premier ordre, aucune décomposition des niveaux d'électrons libres sur ces faces. Il pourrait arriver que de petites décompositions, résultant d'effets du second ordre (et d'ordres supérieurs), puissent encore se produire. Cependant, si l'hamiltonien à un électron est indépendant du spin, alors, dans la structure hc, on peut montrer que tout niveau de Bloch de vecteur d'onde \mathbf{k} sur la face hexagonale de la première zone de Brillouin est au moins deux fois dégénéré. Par conséquent, la décomposition est rigoureusement nulle. Dans une telle situation, il est souvent plus pratique de considérer une représentation de la structure des zones dans laquelle on ignore en fait les plans sans bande interdite. Les régions que l'on est alors amené à considérer sont appelées *zones de Jones* ou *zones larges*.

9.8 Importance du couplage spin-orbite aux points de symétrie élevée

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré le spin de l'électron comme étant dynamiquement inerte. Cependant, en réalité, un électron se déplaçant dans un champ électrique, tel que celui du potentiel périodique $U(\mathbf{r})$, subit un potentiel proportionnel au produit scalaire de son moment magnétique de spin et du produit vectoriel de sa vitesse et du champ électrique. Cette interaction supplémentaire est appelée *couplage spin-orbite*, et est d'une grande importance en physique atomique (voir chapitre 31). Le couplage spin-orbite

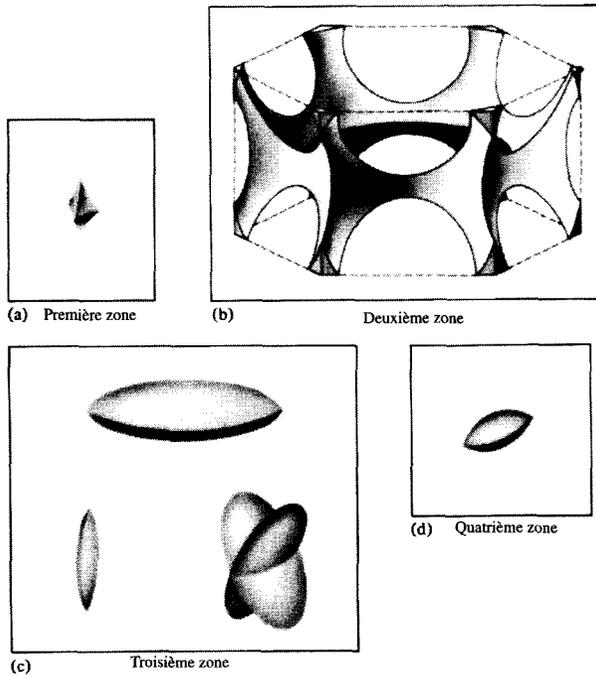


FIG. 9.11 – Surface de Fermi d'électrons libres d'un métal hc divalent avec un rapport idéal $c/a = 1,633$. Puisque la structure hc est hexagonale simple avec deux atomes par maille primitive, il faut placer quatre électrons par maille primitive. La surface de Fermi qui en résulte apparaît en plusieurs morceaux dont les noms révèlent un niveau intéressant d'imagination et de goût. (a) *La casquette*. La première zone est presque entièrement remplie par la sphère d'électrons libres, mais il existe des petites régions inoccupées dans les six coins supérieurs et les six coins inférieurs. Celles-ci peuvent être assemblées, par translations selon des vecteurs du réseau réciproque, en deux des objets représentés. (b) *Le monstre*. Des portions de la sphère d'électrons libres dans la deuxième zone peuvent être ramenées par translation vers la première zone pour former l'une des grandes structures représentée dans le schéma de deuxième zone. Le monstre inclut les niveaux inoccupés. (c) Des portions de la sphère d'électrons libres dans la troisième zone peuvent être réassemblées en plusieurs surfaces entourant des électrons. Il y a une *lentille*, deux *cigares* et trois *papillons*. (d) Les rares niveaux d'électrons libres occupés dans la quatrième zone peuvent être réassemblés en trois poches du type dessiné.

Ces structures apparaissent quand il y a une décomposition significative des niveaux d'électrons libres sur les faces hexagonales de la première zone due au couplage spin-orbite. Lorsque le couplage spin-orbite est faible (comme c'est le cas dans les éléments légers), la décomposition est négligeable sur ces faces, et les structures appropriées sont celles représentées sur la figure 9.12. (D'après J. B. Ketterson et R. W. Stark, *Phys. Rev.* **156**, 751 (1967).)

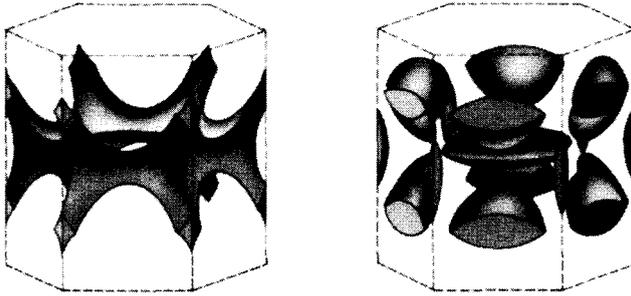


FIG. 9.12 – Une représentation de la surface de Fermi d'un métal hc divalent obtenue en réassemblant les morceaux de la figure 9.11 qui étaient séparés les uns des autres par les faces hexagonales horizontales de la première zone de Brillouin. Les première et deuxième zones forment ensemble la structure de gauche, et les nombreux morceaux de la troisième et de la quatrième zone conduisent à la structure de droite. Cette représentation ignore la décomposition due au couplage spin-orbite à travers la face hexagonale. (D'après W. Harrison, *Phys. Rev.* **118**, 1190 (1960).)

est important pour le calcul des niveaux d'électrons presque libres aux points de l'espace des k de symétrie élevée, puisqu'il arrive souvent que des niveaux, qui sont rigoureusement dégénérés lorsqu'il est ignoré, se scindent en raison du couplage spin-orbite.

Par exemple, la décomposition des niveaux électroniques sur les faces hexagonales de la première zone des métaux hc est entièrement due au couplage spin-orbite. Puisque l'intensité du couplage spin-orbite augmente avec le numéro atomique, cette décomposition est appréciable dans les métaux hexagonaux lourds, mais peut être suffisamment faible pour être négligée dans les métaux plus légers. Il existe également deux procédés de construction des surfaces de Fermi du type électron libre dans les métaux hexagonaux. Ils sont illustrés sur les figures 9.11 et 9.12.

9.9 Problèmes

1. Surface de Fermi d'électrons presque libres près d'un seul plan de Bragg

Pour étudier la structure de bandes d'électrons presque libres donnée par (9.26) près d'un plan de Bragg, il est pratique de mesurer le vecteur d'onde \mathbf{q} par rapport au point $\frac{1}{2}\mathbf{K}$ sur le plan de Bragg. Si nous écrivons $\mathbf{q} = \frac{1}{2}\mathbf{K} + \mathbf{k}$, et que nous séparions \mathbf{k} en ses composantes parallèle (k_{\parallel}) et

perpendiculaire (k_{\perp}) à \mathbf{K} , alors (9.26) devient

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{K}/2}^0 + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \pm \left(4\mathcal{E}_{\mathbf{K}/2}^0 \frac{\hbar^2}{2m} k_{\parallel}^2 + |U_{\mathbf{K}}|^2 \right)^{1/2} \quad (9.36)$$

Il est aussi pratique de mesurer l'énergie de Fermi \mathcal{E}_F par rapport à la valeur la plus basse prise par l'une ou l'autre des bandes données par (9.36) dans le plan de Bragg, en écrivant :

$$\mathcal{E}_F = \mathcal{E}_{\mathbf{K}/2}^0 - |U_{\mathbf{K}}| + \Delta \quad (9.37)$$

de telle sorte que, lorsque $\Delta < 0$, aucune surface de Fermi ne coupe le plan de Bragg.

(a) Montrer que, quand $0 < \Delta < 2|U_{\mathbf{K}}|$, la surface de Fermi se trouve entièrement dans la bande inférieure et coupe le plan de Bragg suivant un cercle de rayon

$$\rho = \sqrt{\frac{2m\Delta}{\hbar^2}} \quad (9.38)$$

(b) Montrer que, si $\Delta > 2|U_{\mathbf{K}}|$, la surface de Fermi se trouve dans les deux bandes, coupant le plan de Bragg suivant deux cercles de rayons ρ_1 et ρ_2 (figure 9.6), et que la différence d'aire des deux cercles est

$$\pi(\rho_2^2 - \rho_1^2) = \frac{4m\pi}{\hbar^2} |U_{\mathbf{K}}| \quad (9.39)$$

(On peut mesurer l'aire de ces cercles directement dans certains métaux grâce à l'effet de Haas-van Alphen (chapitre 14), et, par conséquent, $|U_{\mathbf{K}}|$ peut être déterminé directement à partir de l'expérience pour ces métaux à électrons presque libres.)

2. Densité de niveaux pour un modèle à deux bandes

Dans une certaine mesure, ce problème est artificiel dans le sens où les effets des plans de Bragg négligés peuvent conduire à des corrections d'ordre comparable aux déviations que nous allons trouver ici à partir du résultat des électrons libres. Toutefois, le problème est instructif dans la mesure où les caractéristiques qualitatives sont générales.

Si nous écrivons \mathbf{q} en termes de ses composantes parallèle (q_{\parallel}) et perpendiculaire (q_{\perp}) à \mathbf{K} , alors (9.26) devient

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2}{2m} q_{\perp}^2 + h_{\pm}(q_{\parallel}) \quad (9.40)$$

où

$$h_{\pm}(q_{\parallel}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[q_{\parallel}^2 + \frac{1}{2} (K^2 - 2q_{\parallel}K) \right] \pm \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{2} (K^2 - 2q_{\parallel}K) \right]^2 + |U_{\mathbf{K}}|^2 \right\}^{1/2} \quad (9.41)$$

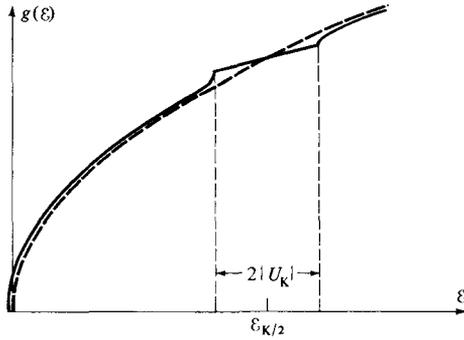


FIG. 9.13 – Densité de niveaux dans l’approximation à deux bandes. La ligne en tirets est le résultat (2.63) des électrons libres. Remarquer que, contrairement aux figures précédentes de ce chapitre, celle-ci montre explicitement les corrections d’ordre deux au résultat des électrons libres loin du plan de Bragg.

est une fonction uniquement de q_{\parallel} . La densité de niveaux peut être évaluée à partir de (8.57) en effectuant l’intégrale dans une maille primitive appropriée sur les vecteurs d’onde \mathbf{q} en coordonnées cylindriques avec l’axe z le long de \mathbf{K} .

(a) Montrer que, lorsque l’intégrale sur \mathbf{q} est effectuée, le résultat pour chaque bande est

$$g(\mathcal{E}) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) (q_{\parallel}^{\max} - q_{\parallel}^{\min}) \tag{9.42}$$

où, pour chaque bande, q_{\parallel}^{\max} et q_{\parallel}^{\min} sont les solutions de $\mathcal{E} = h_{\pm}(q_{\parallel})$. Vérifier que le résultat familier des électrons libres est obtenu à la limite $|U_{\mathbf{K}}| \rightarrow 0$.

(b) Montrer que

$$q_{\parallel}^{\min} = -\sqrt{\frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2}} + O(U_{\mathbf{K}}^2), \quad (\mathcal{E} > 0), \quad q_{\parallel}^{\max} = \frac{1}{2}\mathbf{K} \tag{9.43}$$

pour la bande inférieure, si la surface d’énergie constante (à l’énergie \mathcal{E}) coupe le plan de la zone (c’est-à-dire, $\mathcal{E}_{\mathbf{K}/2}^0 - |U_{\mathbf{K}}| \leq \mathcal{E} \leq \mathcal{E}_{\mathbf{K}/2}^0 + |U_{\mathbf{K}}|$).

(c) Montrer que la bande supérieure (9.42) devrait être interprétée comme conduisant à la densité de niveaux

$$g_+(\mathcal{E}) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \left(q_{\parallel}^{\max} - \frac{1}{2}K \right), \quad \text{pour } \mathcal{E} > \mathcal{E}_{\mathbf{K}/2} + |U_{\mathbf{K}}| \tag{9.44}$$

(d) Montrer que $dg/d\mathcal{E}$ est singulier en $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\mathbf{K}/2} \pm |U_{\mathbf{K}}|$, de telle sorte que la densité de niveaux a la forme représentée sur la figure 9.13. (Ces singularités ne sont particulières ni au potentiel faible ni aux approximations à deux bandes. Voir page 172.)

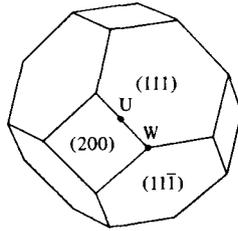


FIG. 9.14 – Première zone de Brillouin pour un cristal cubique à faces centrées.

3. Effets du potentiel périodique faible aux endroits de l'espace des \mathbf{k} où les plans de Bragg se rencontrent

Considérons le point W ($\mathbf{k}_W = (\frac{2\pi}{a})(1, \frac{1}{2}, 0)$) de la zone de Brillouin de la structure fcc représentée sur la figure 9.14. Ici, trois plans de Bragg ((200), (111), (11 $\bar{1}$)) se rencontrent, et, par conséquent, les énergies d'électrons libres

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}_1^0 &= \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \\
 \mathcal{E}_2^0 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\mathbf{k} - \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1) \right)^2 \\
 \mathcal{E}_3^0 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\mathbf{k} - \frac{2\pi}{a} (1, 1, \bar{1}) \right)^2 \\
 \mathcal{E}_4^0 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\mathbf{k} - \frac{2\pi}{a} (2, 0, 0) \right)^2
 \end{aligned} \tag{9.45}$$

sont dégénérées quand $\mathbf{k} = \mathbf{k}_W$, et égales à $\mathcal{E}_W = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_W^2$.

(a) Montrer que, dans une région de l'espace des k près de W, les énergies au premier ordre sont données par les solutions¹⁵ de

$$\begin{vmatrix}
 \mathcal{E}_1^0 - \mathcal{E} & U_1 & U_1 & U_2 \\
 U_1 & \mathcal{E}_2^0 - \mathcal{E} & U_2 & U_1 \\
 U_1 & U_2 & \mathcal{E}_3^0 - \mathcal{E} & U_1 \\
 U_2 & U_1 & U_1 & \mathcal{E}_4^0 - \mathcal{E}
 \end{vmatrix} = 0$$

où $U_2 = U_{200}$, $U_1 = U_{111} = U_{11\bar{1}}$, et, qu'en W, les racines sont

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_W - U_2, \quad (\text{deux fois}), \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_W + U_2 \pm 2U_1 \tag{9.46}$$

(b) En utilisant une méthode similaire, montrer que les énergies au point

15. Supposer que le potentiel périodique U possède la symétrie d'inversion, de telle sorte que les $U_{\mathbf{k}}$ soient réels.

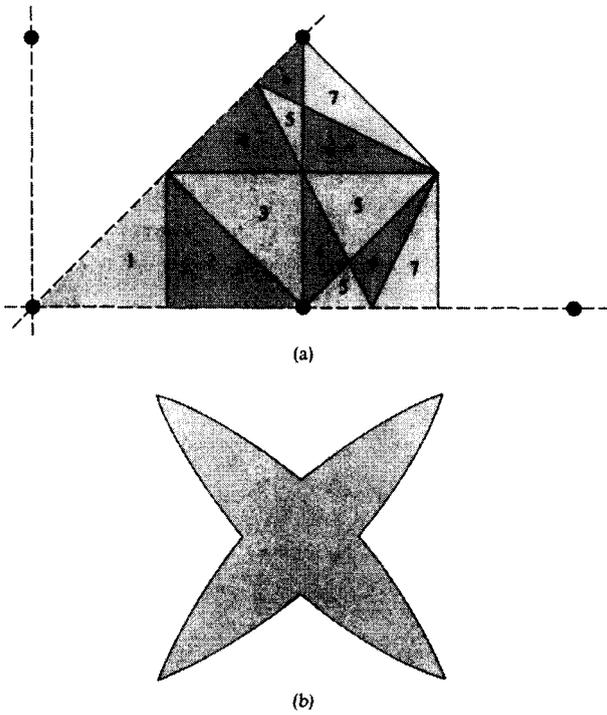


FIG. 9.15 – (a) Les sept premières zones de Brillouin pour un réseau carré bidimensionnel. À cause de la symétrie du réseau, il est nécessaire de représenter seulement le huitième de la figure. Le reste peut être reconstruit par réflexion par rapport aux droites en tirets (qui ne sont pas les bords des zones). (b) Surface de Fermi dans la troisième zone pour un réseau carré avec quatre électrons par maille primitive. (L'échelle en (b) a été dilatée de manière considérable.)

$U(\mathbf{k}_U = (\frac{2\pi}{a})(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}))$ sont

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_U - U_2, \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_U + \frac{1}{2}U_2 \pm \frac{1}{2}(U_2^2 + 8U_1^2)^{1/2} \tag{9.47}$$

où $\mathcal{E}_U = \frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}_U^2$.

4. Définition alternative des zones de Brillouin

Soit \mathbf{k} un point de l'espace réciproque. Supposons que des sphères de rayon k soient dessinées autour de chaque point \mathbf{K} du réseau réciproque sauf autour de l'origine. Montrer que, si \mathbf{k} est à l'intérieur de $n - 1$ sphères, et sur la surface d'aucune d'elles, alors il se trouve à l'intérieur de la n^{e} zone de Brillouin. Montrer que, si \mathbf{k} est à l'intérieur de $n - 2$ sphères et sur la surface de m sphères supplémentaires, alors c'est un point commun aux bords des $n^{\text{e}}, (n + 1)^{\text{e}}, \dots, (n + m)^{\text{e}}$ zones de Brillouin.

5. Zones de Brillouin dans un réseau carré bidimensionnel

Considérons un réseau carré bidimensionnel de constante de réseau a .

(a) Écrire, en unités de $2\pi/a$, le rayon du cercle pouvant contenir m électrons libres par maille primitive. Construire une table donnant la liste des zones parmi les sept premières du réseau carré (voir figure 9.15a) qui sont complètement pleines, qui sont partiellement vides et qui sont complètement vides pour $m = 1, 2, \dots, 12$. Vérifier que si $m \leq 12$, les niveaux occupés se trouvent entièrement à l'intérieur des sept premières zones, et que, lorsque $m \geq 13$, les niveaux de la huitième zone et des zones supérieures deviennent occupés.

(b) Dessiner des schémas dans des mailles primitives appropriées de toutes les branches de la surface de Fermi pour les cas $1, 2, \dots, 7$. La surface de la troisième zone pour $m = 4$, par exemple, peut être représentée comme sur la figure 9.15b.

Chapitre 10

Méthode des liaisons fortes

Combinaisons linéaires d'orbitales atomiques
Applications aux bandes des niveaux S
Caractéristiques générales des niveaux de liaisons fortes
Fonctions de Wannier

AU CHAPITRE 9, nous avons calculé les niveaux électroniques d'un métal en le considérant comme un gaz d'électrons de conduction presque libres, faiblement modifié par le potentiel périodique des ions. Nous pouvons aussi prendre un point de vue tout à fait différent, en considérant un solide (métal ou isolant) comme une collection d'atomes neutres interagissant faiblement. Comme exemple extrême, imaginons que l'on rassemble un groupe d'atomes de sodium dans un réseau cubique centré avec une constante de réseau de l'ordre du centimètre plutôt que de l'angström. Tous les électrons seraient alors dans des niveaux atomiques localisés aux sites du réseau, sans aucune ressemblance avec les combinaisons linéaires de quelques ondes planes décrites au chapitre 9.

Si nous devons diminuer la constante artificiellement élevée de notre réseau d'atomes de sodium à une certaine valeur plus grande que la constante réelle du réseau du sodium métallique, il nous faudrait modifier l'identification que nous venons de faire entre les niveaux électroniques du réseau et ceux des atomes de sodium isolés. Ceci deviendrait nécessaire pour un niveau atomique particulier, si la distance interatomique devenait comparable à l'extension spatiale de sa fonction d'onde, puisqu'un électron dans le niveau en question sentirait la présence des atomes voisins.

La situation réelle, en ce qui concerne les niveaux $1s$, $2s$, $2p$ et $3s$ du sodium atomique, est représentée sur la figure 10.1. Les fonctions d'onde atomiques de ces niveaux sont dessinées autour de deux noyaux séparés de

3,7 Å, distance entre plus proches voisins dans le sodium métallique. Le recouvrement des fonctions d'onde $1s$ centrées sur deux sites est parfaitement négligeable, indiquant que ces niveaux atomiques sont essentiellement inchangés dans le sodium métallique. Le recouvrement des niveaux $2s$ et $2p$ est extrêmement faible, et l'on pourrait espérer trouver des niveaux dans le métal qui soient très proches de ceux-ci. Cependant, le recouvrement des niveaux $3s$ (qui portent les électrons atomiques de valence) est considérable, et il n'y a aucune raison pour que les niveaux électroniques réels du métal ressemblent à ces niveaux atomiques.

L'*approximation des liaisons fortes* permet de traiter le cas où le recouvrement des fonctions d'onde atomiques est suffisant pour exiger des corrections à la représentation d'atomes isolés, mais pas assez pour rendre la description atomique complètement inappropriée. L'approximation est utile surtout pour décrire les bandes d'énergie émanant des couches d partiellement remplies des atomes d'un métal de transition et pour décrire la structure électronique des isolants.

Mise à part son utilité pratique, l'approximation des liaisons fortes donne une vision instructive des niveaux de Bloch, complémentaire de l'image des électrons presque libres, permettant de réconcilier, d'une part, les caractéristiques apparemment contradictoires des niveaux atomiques localisés, et, d'autre part, les niveaux d'ondes planes du type électrons libres.

10.1 Formulation générale

Pour développer l'approximation des liaisons fortes, nous supposons qu'au voisinage de chaque nœud du réseau, l'hamiltonien périodique total du cristal, H , peut s'écrire approximativement comme l'hamiltonien H_{at} d'un seul atome localisé au nœud du réseau. Nous supposons également que les niveaux liés de l'hamiltonien atomique sont bien localisés ; autrement dit, si ψ_n est un niveau lié de H_{at} pour un atome situé à l'origine,

$$H_{\text{at}}\psi_n = E_n\psi_n \quad (10.1)$$

alors on impose à ψ_n d'être très petit lorsque r dépasse une distance de l'ordre de la constante de réseau, que nous appellerons « portée » de ψ_n .

Dans le cas extrême où l'hamiltonien du cristal commence à différer de H_{at} (pour un atome dont la position sur le réseau est prise pour origine), uniquement à des distances de $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ dépassant la portée de $\psi_n(\mathbf{r})$, la fonction d'onde $\psi_n(\mathbf{r})$ constituera une excellente approximation de la fonction d'onde de l'état stationnaire de l'hamiltonien total, de valeur propre E_n . Il en sera aussi de même pour les fonctions d'onde $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ pour tout \mathbf{R} du réseau de Bravais, puisque H a la périodicité du réseau.

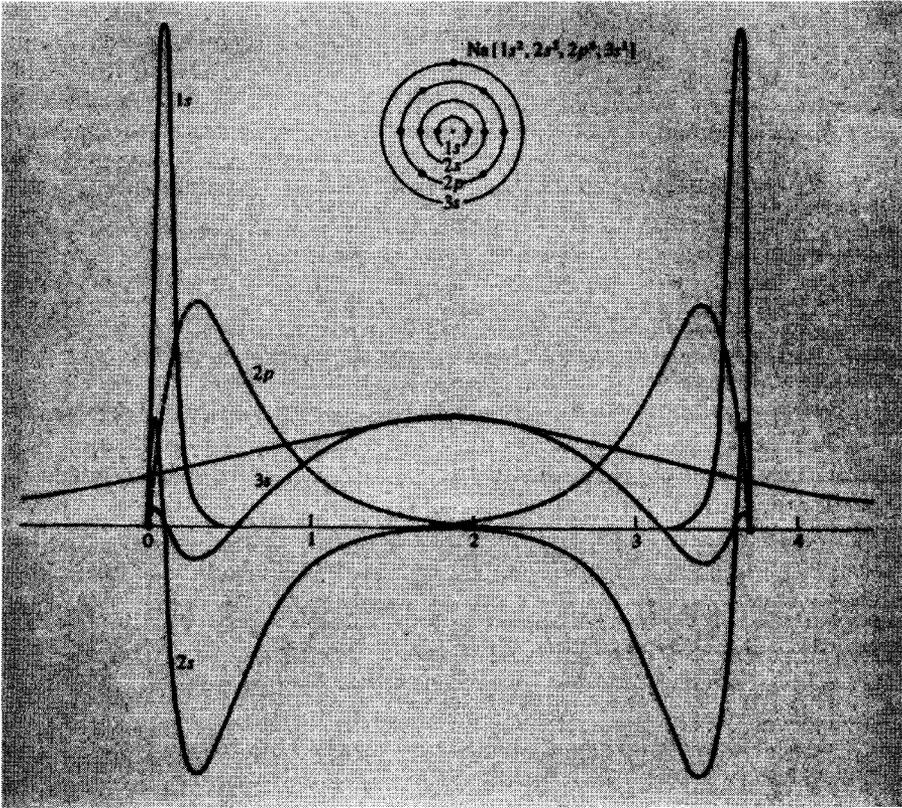


FIG. 10.1 – Fonctions d'onde électroniques calculées des niveaux du sodium atomique tracées autour de deux noyaux séparés par la distance entre plus proches voisins dans le sodium métallique, 3,7 Å. Les traits pleins représentent $r\psi(r)$ pour les niveaux 1s, 2s et 3s. La courbe en tirets représente r multiplié par la fonction d'onde radiale pour les niveaux 2p. Noter que les courbes 3s se recouvrent de manière considérable, que les courbes 2s et 2p se recouvrent très peu, et que les courbes 1s ne se recouvrent presque pas. Ces courbes sont extraites des calculs de D. R. Hartree and W. Hartree, *Proc. Roy. Soc.* **A193**, 299 (1948). L'échelle sur l'axe des r est en angström.

Pour calculer les corrections à ce cas extrême, nous écrivons l'hamiltonien H du cristal comme suit :

$$H = H_{\text{at}} + \Delta U(\mathbf{r}) \quad (10.2)$$

où $\Delta U(\mathbf{r})$ contient toutes les corrections du potentiel atomique requises pour reconstruire le potentiel périodique total du cristal (voir figure 10.2). Si $\psi_n(\mathbf{r})$ vérifie l'équation atomique de Schrödinger (10.1), elle satisfera aussi

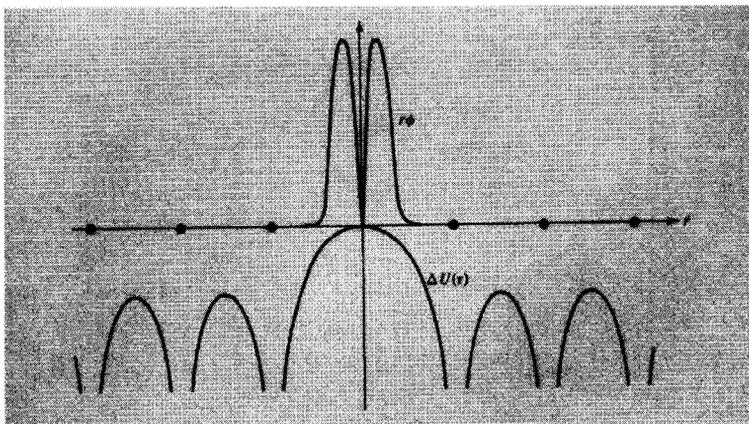


FIG. 10.2 – La courbe inférieure représente la fonction $\Delta U(\mathbf{r})$ tracée le long d'une ligne de sites atomiques. Lorsque $\Delta U(\mathbf{r})$ est additionné à un seul potentiel atomique localisé à l'origine, le potentiel périodique total $U(\mathbf{r})$ est reconstitué. La courbe supérieure représente r multiplié par une fonction d'onde atomique localisée à l'origine. Lorsque $r\phi(\mathbf{r})$ est grand, $\Delta U(\mathbf{r})$ est petit, et *vice versa*.

à l'équation de Schrödinger du cristal (10.2), à condition que $\Delta U(\mathbf{r})$ s'annule en tout point où $\psi_n(\mathbf{r})$ est non nul. Si c'était effectivement le cas, alors chaque niveau atomique $\psi_n(\mathbf{r})$ donnerait N niveaux dans le potentiel périodique, de fonctions d'onde $\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, pour chacun des N sites \mathbf{R} du réseau. Pour préserver la description de Bloch, on doit trouver N combinaisons linéaires de ces fonctions d'ondes dégénérées satisfaisant à la condition de Bloch (voir Éq. (8.6)) :

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) \quad (10.3)$$

Les N combinaisons linéaires que nous recherchons sont

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (10.4)$$

où \mathbf{k} parcourt les N valeurs de la première zone de Brillouin compatibles avec la condition aux limites de Born-von Karman¹. La condition de Bloch (10.3)

1. Sauf lorsqu'on étudie explicitement les effets de surface, il faut éviter la tentation de décrire un cristal fini en restreignant la sommation sur \mathbf{R} dans (10.4) aux sites d'une portion finie du réseau de Bravais. Il est beaucoup plus pratique de sommer sur un réseau de Bravais infini (la somme convergeant rapidement à cause de la courte portée de la fonction d'onde atomique ψ_n) et de représenter le cristal fini avec la condition aux limites habituelle de Born-von Karman qui impose la restriction standard (8.27) à \mathbf{k} , lorsque la condition de Bloch est vérifiée. Si la somme est prise sur tous les sites, par exemple, il est alors permis de remplacer la variable \mathbf{R}' par $\bar{\mathbf{R}} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}$, de la deuxième à la dernière ligne de l'équation (10.5).

est vérifiée pour les fonctions d'onde (10.4) en remarquant que

$$\begin{aligned}
 \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} \psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R} - \mathbf{R}') & (10.5) \\
 &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left[\sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}' - \mathbf{R})} \psi_n(\mathbf{r} - (\mathbf{R}' - \mathbf{R})) \right] \\
 &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left[\sum_{\bar{\mathbf{R}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\bar{\mathbf{R}}} \psi_n(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{R}}) \right] \\
 &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})
 \end{aligned}$$

Par conséquent, les fonctions d'onde (10.4) vérifient la condition de Bloch avec un vecteur d'onde \mathbf{k} , tout en gardant le caractère atomique des niveaux. Cependant, les bandes d'énergie ainsi obtenues ont très peu de structure, $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ étant simplement l'énergie du niveau atomique E_n , quelle que soit la valeur de \mathbf{k} . Pour remédier à cette faiblesse, il faut prendre en compte une hypothèse plus réaliste qui consiste à prendre un $\psi_n(\mathbf{k})$ plus petit, mais pas exactement nul, avant que $\Delta U(\mathbf{r})$ ne devienne appréciable (voir figure 10.2). Ceci suggère de chercher une solution de l'équation de Schrödinger pour tout le cristal qui retienne la forme générale de (10.4)² :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (10.6)$$

mais avec une fonction $\phi(\mathbf{r})$ qui n'est pas nécessairement une fonction d'onde atomique exacte de l'état stationnaire, mais une fonction qui reste à déterminer par des calculs plus poussés. Si le produit $\Delta U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})$, bien qu'il ne soit pas nul, est extrêmement petit, on pourrait s'attendre à ce que la fonction $\phi(\mathbf{r})$ soit très proche de la fonction d'onde atomique $\psi_n(\mathbf{r})$ ou bien des fonctions d'onde avec lesquelles $\psi_n(\mathbf{r})$ est dégénérée. Dans cette attente, on cherche un $\phi(\mathbf{r})$ pouvant être développé en un nombre relativement petit de fonctions d'onde atomiques localisées^{3,4} :

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (10.7)$$

2. Il s'avère que (voir page 221) toute fonction de Bloch peut être écrite sous la forme (10.6), la fonction ϕ étant appelée *fonction de Wannier*, et ainsi, cette hypothèse n'enlève aucune généralité à notre étude.

3. En n'incluant que les fonctions d'onde atomiques localisées (c'est-à-dire, liées) dans (10.7), nous faisons notre première approximation sérieuse. Un ensemble complet de niveaux atomiques inclut aussi les fonctions ionisées. C'est en ce point que la méthode cesse de s'appliquer aux niveaux bien décrits par l'approximation des électrons presque libres.

4. À cause de cette méthode d'approximation de ϕ , la méthode des liaisons fortes est parfois appelée méthode des *combinaisons linéaires d'orbitales atomiques*, (« linear combination of atomic orbitals ») (LCAO).

Si nous multiplions l'équation de Schrödinger du cristal

$$H\psi(\mathbf{r}) = (H_{\text{at}} + \Delta U(\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E}(\mathbf{k})\psi(\mathbf{r}) \quad (10.8)$$

par la fonction d'onde atomique $\psi_m^*(\mathbf{r})$, intégrons sur tous les \mathbf{r} , et utilisons le fait que

$$\int \psi_m^*(\mathbf{r})H_{\text{at}}\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int (H_{\text{at}}\psi_m(\mathbf{r}))^*\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = E_m \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (10.9)$$

nous trouvons que

$$(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m) \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \psi_m^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (10.10)$$

En insérant (10.6) et (10.7) dans (10.10) et en utilisant l'orthonormalité des fonctions d'onde atomiques,

$$\int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{mn} \quad (10.11)$$

on aboutit à une équation aux valeurs propres déterminant les coefficients $b_n(\mathbf{k})$ et les énergies de Bloch $\mathcal{E}(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m)b_m &= -(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m) \sum_n \left(\sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \int \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}d\mathbf{r} \right) b_n \\ &+ \sum_n \left(\int \psi_m^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right) b_n \\ &+ \sum_n \left(\sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \int \psi_m^*(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}d\mathbf{r} \right) b_n \end{aligned} \quad (10.12)$$

Le premier terme dans le membre de droite de l'équation (10.12) fait intervenir des intégrales de la forme⁵

$$\int d\mathbf{r} \psi_m^*(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (10.13)$$

Nous interprétons notre hypothèse des niveaux atomiques bien localisés comme signifiant que (10.13) est petit devant un. Nous supposons que les intégrales dans le troisième terme du membre de droite de l'équation (10.12) sont petites, car elles font aussi intervenir le produit de deux fonctions d'onde atomiques

5. Les intégrales contenant un produit de deux fonctions d'onde centrées sur différents nœuds du réseau sont appelées *intégrales de recouvrement*. L'approximation des liaisons fortes exploite la petitesse de ce recouvrement. Elles jouent aussi un rôle important dans la théorie du magnétisme (chapitre 32).

centrées sur des sites différents. Enfin, nous supposons que le deuxième terme du membre de droite de l'équation (10.12) est petit car nous nous attendons à ce que les fonctions d'onde atomiques deviennent petites sur des distances suffisamment grandes pour que le potentiel périodique dévie de manière appréciable du potentiel atomique⁶.

Par conséquent, le membre de droite de (10.12) (et ainsi $(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m)b_m$) est toujours petit. Ceci est possible si $\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_m$ est petit chaque fois que b_n ne l'est pas (et *vice versa*). Ainsi, $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ doit être proche d'un niveau atomique, E_0 par exemple, et tous les b_n sauf ceux correspondant à ce niveau, et aux niveaux dégénérés (ou d'énergies proches) qui l'accompagnent, doivent être petits⁷ :

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \approx E_0, \quad b_m \approx 0 \quad \text{sauf si } E_m \approx E_0 \quad (10.14)$$

Si les estimations (10.14) étaient des égalités strictes, on reviendrait au cas extrême où les niveaux du cristal sont identiques aux niveaux atomiques. Cependant, nous pouvons maintenant déterminer les niveaux dans le cristal de manière plus précise, en exploitant (10.14) pour estimer le membre de droite de (10.12) en permettant à la somme sur n de parcourir uniquement les niveaux dont les énergies sont soit dégénérées avec E_0 soit très proches de E_0 . Si le niveau atomique 0 n'est pas dégénéré⁸, c'est-à-dire un niveau s , alors, dans cette approximation, (10.12) se réduit à une seule équation fournissant une expression explicite de l'énergie de la bande émanant de ce niveau s (appelée, en général, « bande s »). Si nous nous intéressons aux bandes émanant d'un niveau atomique p , qui est trois fois dégénéré, alors (10.12) conduirait à un ensemble de trois équations homogènes, dont les valeurs propres fourniraient les $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ pour les trois bandes p , et dont les solutions $b(\mathbf{k})$ fourniraient les combinaisons linéaires appropriées des niveaux atomiques p construisant ϕ aux différents \mathbf{k} de la zone de Brillouin. Pour obtenir une bande d à partir des niveaux atomiques d , il faudrait résoudre une équation séculaire 5×5 , etc.

6. Les bases de cette dernière hypothèse sont moins stables que les autres, puisque les potentiels ioniques ne décroissent pas nécessairement aussi rapidement que les fonctions d'onde atomiques. Cependant, elle joue un rôle moins critique dans la détermination des conclusions que nous voulons atteindre, puisque le terme en question ne dépend pas de \mathbf{k} . En un sens, ce terme corrige simplement les potentiels atomiques à l'intérieur de chaque maille pour inclure les champs des ions à l'extérieur de celle-ci ; il peut être rendu aussi petit que les deux autres termes par une redéfinition judicieuse de l'hamiltonien et des niveaux « atomiques ».

7. Remarquer la similarité de ce raisonnement avec celui que nous avons utilisé, aux pages 180 à 185. Là-bas, cependant, nous avons conclu que la fonction d'onde était une combinaison linéaire seulement d'un nombre faible d'ondes planes, dont les énergies d'électrons libres étaient très proches les unes des autres. Ici, nous concluons que la fonction d'onde peut être représentée, en utilisant (10.7) et (10.6), seulement par un nombre faible de fonctions d'onde atomiques, dont les énergies atomiques sont très proches les unes des autres.

8. Pour le moment, nous ignorons le couplage spin-orbite. Nous pouvons donc nous concentrer entièrement sur les parties orbitales des niveaux. On peut tenir compte du spin simplement en multipliant les fonctions d'onde orbitales par des spineurs appropriés, et en doublant la dégénérescence de chacun des niveaux orbitaux.

Si les $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ déviaient considérablement des valeurs atomiques en un certain \mathbf{k} , il serait nécessaire de répéter la procédure, en ajoutant au développement (10.7) de ϕ les niveaux atomiques supplémentaires dont les énergies sont approchées par $\mathcal{E}(\mathbf{k})$. En pratique, par exemple, on résout une équation séculaire 6×6 incluant aussi bien les niveaux d que les niveaux s dans le calcul de la structure de bandes des métaux de transition, qui ont, à l'état atomique, une couche s externe et une couche d partiellement remplie. Cette procédure est appelée « mélange $s-d$ » ou « hybridation ».

Les fonctions d'onde atomiques ont souvent une portée tellement courte que seuls les termes de plus proches voisins doivent être retenus dans la somme sur \mathbf{R} de (10.12), ce qui simplifie beaucoup l'analyse ultérieure. Nous illustrons brièvement la structure de bandes qui apparaît dans le cas le plus simple⁹.

10.2 Application à une bande s émanant d'un seul niveau atomique s

Si tous les coefficients b dans (10.12) sont nuls sauf celui correspondant à un seul niveau atomique s , alors (10.12) donne directement la structure de bandes de la bande s correspondante :

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = E_s - \frac{\beta + \sum \gamma(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}}{1 + \sum \alpha(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}} \quad (10.15)$$

où E_s est l'énergie du niveau atomique s , et

$$\beta = - \int d\mathbf{r} \Delta U(\mathbf{r}) |\phi(\mathbf{r})|^2 \quad (10.16)$$

$$\alpha(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (10.17)$$

et

$$\gamma(\mathbf{R}) = - \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (10.18)$$

Les coefficients (10.16) à (10.18) peuvent être simplifiés en faisant appel à une certaine symétrie. Puisque ϕ est un niveau s , $\phi(\mathbf{r})$ est réel et dépend uniquement de la norme r . Il s'ensuit que $\alpha(-\mathbf{R}) = \alpha(\mathbf{R})$. Ceci et la symétrie d'inversion du réseau de Bravais, qui requiert que $\Delta U(-\mathbf{r}) = \Delta U(\mathbf{r})$, impliquent aussi que $\gamma(-\mathbf{R}) = \gamma(\mathbf{R})$. Nous ignorons les termes en α dans le dénominateur de (10.15), puisqu'ils conduisent à de faibles corrections du

9. Le cas le plus simple est celui d'une bande s . Le cas le plus compliqué suivant, une bande p , est étudié dans le problème 2.

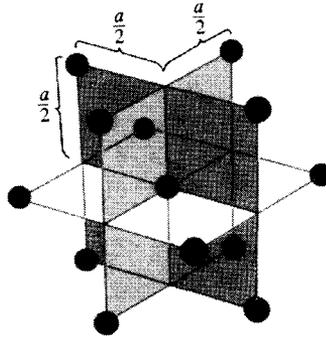


FIG. 10.3 – Les 12 plus proches voisins de l'origine dans un réseau cubique à faces centrées avec la maille conventionnelle cubique d'arête a .

numérateur. Une dernière simplification vient de l'hypothèse selon laquelle seules les distances entre plus proches voisins donnent des intégrales de recouvrement appréciables.

Mettant ensemble toutes ces observations, on peut simplifier (10.15) en

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = E_s - \beta - \sum_{\text{p.p.v.}} \gamma(\mathbf{R}) \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}, \tag{10.19}$$

où la somme est effectuée uniquement sur les \mathbf{R} du réseau de Bravais joignant l'origine à ses plus proches voisins.

Pour être explicite, appliquons (10.19) à un cristal cubique à faces centrées. Les 12 plus proches voisins de l'origine (voir figure 10.3) sont situés en

$$\mathbf{R} = \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0), \quad \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1), \quad \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1) \tag{10.20}$$

Si $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$, alors les 12 valeurs correspondantes de $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$ sont

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = \frac{a}{2}(\pm k_i, \pm k_j), \quad i, j = x, y; y, z; z, x \tag{10.21}$$

$\Delta U(\mathbf{r}) = \Delta U(x, y, z)$ possède la symétrie cubique complète du réseau, et est donc invariant par permutation de ses arguments ou par changement de leurs signes. Ceci, et le fait que la fonction d'onde $\phi(\mathbf{r})$ du niveau s dépend uniquement de la norme de \mathbf{r} , impliquent que $\gamma(\mathbf{R})$ est la même constante γ pour les 12 vecteurs (10.20). Par conséquent, la somme dans (10.19) donne, à l'aide de (10.21) :

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = E_s - \beta - 4\gamma \left(\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} \cos \frac{k_x a}{2} \right) \tag{10.22}$$

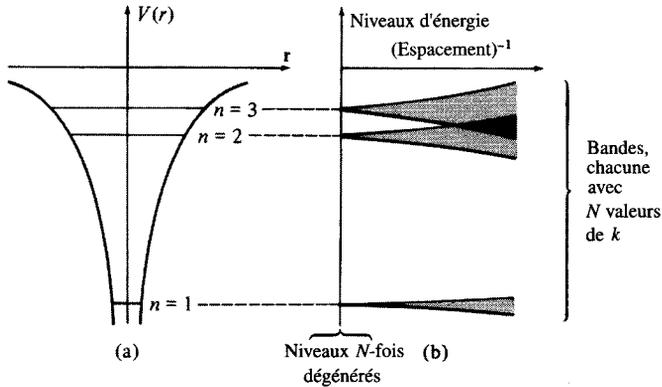


FIG. 10.4 – (a) Représentation schématique des niveaux électroniques non dégénérés dans un potentiel atomique. (b) Niveaux d'énergie pour ces N atomes dans un réseau périodique, tracés en fonction de l'inverse de la distance interatomique moyenne. Quand les atomes sont loin les uns des autres (intégrales de recouvrement faibles), les niveaux sont presque dégénérés, mais quand les atomes sont plus proches (intégrales de recouvrement importantes), les niveaux s'élargissent en bandes.

où

$$\gamma = - \int dr \phi^*(x, y, z) \Delta U(x, y, z) \phi(x - \frac{a}{2}, y - \frac{a}{2}, z) \quad (10.23)$$

L'équation (10.22) révèle la propriété caractéristique des bandes d'énergie de liaisons fortes : la largeur de la bande, c'est-à-dire, l'intervalle entre les énergies minimale et maximale de la bande, est proportionnelle à la faible intégrale de recouvrement γ . Par conséquent, les bandes de liaisons fortes sont des bandes étroites, et plus le recouvrement est faible, plus la bande est étroite. À la limite de recouvrement nul, la largeur de la bande s'annule aussi, et la bande devient N fois dégénérée, correspondant au cas extrême où l'électron se trouve simplement sur n'importe lequel des N atomes isolés. La dépendance de largeur de bande avec l'intégrale de recouvrement est illustrée sur la figure 10.4.

En plus du fait qu'elle reflète l'effet du recouvrement sur la largeur de bande, l'équation (10.22) illustre plusieurs propriétés générales de la structure de bandes d'un cristal cubique à faces centrées qui ne sont pas propres aux cas des liaisons fortes. Parmi celles-ci, on a typiquement les suivantes :

1. À la limite de ka petit, (10.22) se réduit à :

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = E_s - \beta - 12\gamma + \gamma k^2 a^2 \quad (10.24)$$

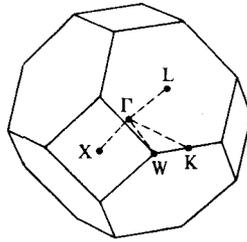


FIG. 10.5 – Première zone de Brillouin pour les cristaux cubiques à faces centrées. Le point Γ est au centre de la zone. Les noms K, L, W et X sont communément utilisés pour les points de symétrie élevée des bords de la zone.

Ceci est indépendant de la direction de \mathbf{k} — autrement dit, les surfaces d'énergie constante au voisinage de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ sont sphériques¹⁰.

2. Si l'on trace \mathcal{E} le long de n'importe quelle droite perpendiculaire à l'une des faces carrées de la première zone de Brillouin (figure 10.5), elle coupe la face carrée avec une pente nulle (problème 1).
3. Si l'on trace \mathcal{E} le long de n'importe quelle droite perpendiculaire à l'une des faces hexagonales de la première zone de Brillouin (figure 10.5), en général, elle ne coupe pas nécessairement la face avec une pente nulle (problème 1)¹¹.

10.3 Remarques générales sur la méthode des liaisons fortes

1. Dans les cas d'intérêt pratique, plus d'un niveau atomique interviennent dans le développement (10.7), conduisant à une équation séculaire 3×3 dans le cas de trois niveaux p , et à une équation séculaire 5×5 dans le cas de cinq niveaux d , etc. La figure 10.6, par exemple, présente la structure de bandes qui ressort des calculs de liaisons fortes utilisant les niveaux atomiques 3- d cinq fois dégénérés du nickel. Les bandes sont tracées pour trois directions de symétrie dans la zone, chacune ayant son ensemble de dégénérescences caractéristiques¹².

10. Ceci peut être démontré de manière très générale pour toute bande non dégénérée dans un cristal à symétrie cubique.

11. À comparer avec le cas des électrons presque libres (page 187), où le taux de variation de \mathcal{E} le long d'une droite normale à un plan de Bragg s'avérait toujours être nulle lorsque le plan était traversé en des points éloignés de tout autre plan de Bragg. Le résultat des liaisons fortes illustre la possibilité, plus générale, qui survient en raison de l'absence de plan de symétrie miroir parallèle à la face hexagonale.

12. Les bandes calculées sont tellement larges qu'elles jettent un doute sur la validité de la totalité du développement. Des calculs plus réalistes devraient tenir compte, au moins, des effets du niveau 4s.

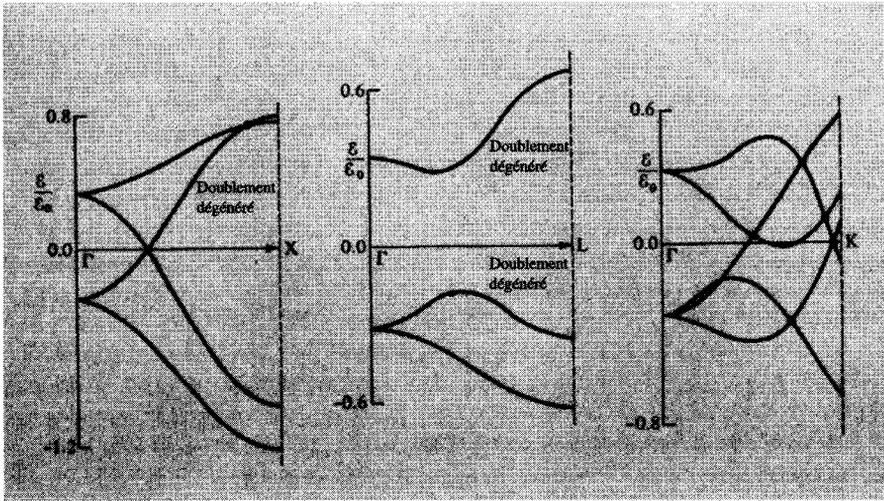


FIG. 10.6 – Calculs de liaisons fortes des bandes 3d du nickel. (G. C. Fletcher, *Proc. Phys. Soc.* **A65**, 192 (1952).) Les énergies sont données en unités de $\mathcal{E}_0 = 1,349$ eV, ainsi les bandes ont une largeur de 2,7 eV environ. Les droites le long desquelles \mathcal{E} est tracée sont représentées sur la figure 10.5. Remarquez les dégénérescences caractéristiques le long de ΓX et ΓL , ainsi que l'absence de dégénérescence le long de ΓK . La grande largeur des bandes révèle l'insuffisance d'un traitement aussi élémentaire.

2. Une caractéristique très générale de la méthode des liaisons fortes est la relation entre la largeur de bande et les intégrales de recouvrement

$$\gamma_{ij}(\mathbf{R}) = - \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (10.25)$$

Si les γ_{ij} sont petits, alors la largeur de bande est proportionnellement faible. En règle générale, quand l'énergie d'un niveau atomique donné augmente (c'est-à-dire, quand l'énergie de liaison diminue), il en va de même pour l'extension spatiale de sa fonction d'onde. Par conséquent, les bandes de basse énergie dans un solide sont très étroites, mais les épaisseurs de bande augmentent avec l'énergie moyenne de la bande. Dans les métaux, la bande (ou les bandes) la plus haute est très large, puisque les portées spatiales des niveaux atomiques les plus hauts sont comparables à la constante de réseau, et la validité de l'approximation des liaisons fortes est donc douteuse.

3. Même si la fonction d'onde de liaisons fortes (10.6) est construite à partir des niveaux atomiques ϕ localisés, un électron dans un niveau de liaisons fortes se trouvera, avec la même probabilité, dans n'importe quelle maille du cristal, puisque sa fonction d'onde (comme toute fonction d'onde de Bloch) change simplement d'un facteur de phase $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ à mesure que l'on se déplace d'une

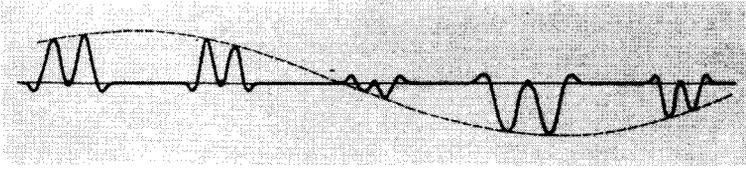


FIG. 10.7 – Variation spatiale caractéristique de la partie réelle (ou imaginaire) de la fonction d'onde de liaisons fortes (10.6).

distance \mathbf{R} d'une maille à une autre. Ainsi, lorsque \mathbf{r} varie d'une maille à l'autre, une variation sinusoïdale des amplitudes de $\text{Re}\psi$ et $\text{Im}\psi$ vient se superposer, dans chaque maille, à la structure atomique, comme l'illustre la figure 10.7.

Une autre indication que les niveaux de liaisons fortes ont un caractère d'onde en mouvement ou itinérant est donnée par le théorème selon lequel la vitesse moyenne d'un électron dans un niveau de Bloch de vecteur d'onde \mathbf{k} et d'énergie $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ est donnée par $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = (1/\hbar)(\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{k})$. (Voir l'appendice E). Si \mathcal{E} est indépendant de \mathbf{k} , $\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{k}$ est nul, ce qui est compatible avec le fait que, dans des niveaux atomiques véritablement isolés (qui conduisent à une épaisseur de bande nulle), les électrons sont effectivement liés aux atomes individuels. Si, cependant, il existe un recouvrement non nul des fonctions d'onde atomiques, alors $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ n'est pas constante dans toute la zone. Puisqu'une faible variation de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ implique une valeur faible non nulle de $\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{k}$, et par conséquent, une vitesse moyenne petite mais non nulle, tant qu'il existe un recouvrement quel qu'il soit, les électrons sont capables de se déplacer librement à travers le cristal ! La diminution du recouvrement réduit simplement la vitesse ; elle n'exclut pas le mouvement. On peut considérer ce mouvement comme un effet tunnel quantique d'un site du réseau à un autre. Plus le recouvrement est faible, plus la probabilité de l'effet tunnel est faible, et par conséquent, plus il faut de temps pour parcourir une distance donnée.

4. Dans les solides qui ne sont pas des réseaux de Bravais monoatomiques, l'approximation des liaisons fortes est plus compliquée. Ce problème apparaît dans les métaux de structure hexagonale compacte, qui est hexagonale simple avec un motif à deux points. Formellement, on peut traiter le motif à deux points comme une molécule, dont les fonctions d'onde sont supposées connues, et procéder comme ci-dessus, en utilisant les fonctions d'onde moléculaires plutôt qu'atomiques. Si le recouvrement des plus proches voisins reste faible, alors, en particulier, il le restera dans chaque « molécule », et un niveau atomique s conduira à deux niveaux moléculaires presque dégénérés. Par conséquent, un seul niveau atomique s donnera deux bandes dans la structure hexagonale compacte.

On peut également continuer à construire des combinaisons linéaires de niveaux atomiques centrés sur les points du réseau de Bravais *et* sur les points

du motif, en généralisant (10.6) à

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} (a\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + b\phi(\mathbf{r} - \mathbf{d} - \mathbf{R})) \quad (10.26)$$

(où \mathbf{d} est la distance séparant les deux atomes du motif). C'est essentiellement la première approche, dans laquelle on emploie des fonctions d'onde moléculaires approximatives, l'approximation des niveaux moléculaires étant combinée avec l'approximation des liaisons fortes des niveaux du cristal tout entier¹³.

5. Dans les éléments plus lourds, le couplage spin-orbite (voir page 199) est d'une grande importance dans la détermination des niveaux atomiques, et devrait donc être pris en compte dans un traitement de liaisons fortes de l'élargissement de ces niveaux en bandes dans le solide. En principe, l'extension est simple. Il faut simplement inclure dans $\Delta U(\mathbf{r})$ l'interaction entre le spin de l'électron et le champ électrique de tous les ions, excepté celui qui se trouve à l'origine, et incorporer ainsi cette interaction dans l'hamiltonien. Ceci fait, on ne peut plus utiliser des combinaisons linéaires des fonctions d'onde orbitales atomiques indépendantes du spin, mais on doit employer des combinaisons linéaires à la fois des niveaux orbitaux et des niveaux de spin. Ainsi, la théorie des liaisons fortes d'un niveau s , lorsque le couplage spin-orbite est appréciable, donnera une approximation de ϕ non pas en termes d'un seul niveau atomique s mais par une combinaison linéaire (à coefficients dépendants de \mathbf{k}) de deux niveaux ayant les mêmes fonctions d'onde orbitales, et des spins opposés. La théorie des liaisons fortes d'une bande d , passera d'un problème de déterminant 5×5 à un problème de déterminant 10×10 , etc. Comme nous l'avons mentionné au chapitre 9, les effets du couplage spin-orbite, bien qu'ils soient souvent faibles, peuvent être fréquemment cruciaux dans la mesure où ils lèvent la dégénérescence qui serait présente, de manière rigoureuse, si ce type de couplage était ignoré¹⁴.

6. Toute l'étude des niveaux électroniques dans un potentiel périodique de ce chapitre (et des deux précédents) a été réalisée dans le cadre de l'approximation des électrons indépendants qui soit néglige l'interaction entre électrons, soit, au mieux, en tient compte en moyenne à l'aide du potentiel périodique effectif subi par chacun des électrons. Nous verrons au chapitre 32 que l'approximation des électrons indépendants peut échouer lorsqu'elle conduit au moins à une bande *partiellement* remplie provenant des niveaux atomiques bien localisés à faibles intégrales de recouvrement. Dans de nombreux cas intéressants (notamment dans les isolants et pour les bandes les plus basses dans les métaux), ce problème ne survient pas, puisque les bandes de liaisons fortes ont des énergies tellement basses qu'elles sont complètement remplies.

13. Les « fonctions d'onde moléculaires approximatives » dépendront donc de \mathbf{k} .

14. La prise en compte du couplage spin-orbite dans la méthode des liaisons fortes est étudiée par J. Friedel, P. Lenghart, and G. Leman, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 781 (1964).

Cependant, la possibilité d'un tel échec de l'approximation des électrons indépendants doit être gardée à l'esprit lorsque l'on obtient des bandes de liaisons fortes étroites à partir des couches atomiques partiellement remplies — dans les métaux, en général, ce sont les couches d et f . Il faut être particulièrement conscient de cette possibilité dans les solides ayant une structure magnétique.

Cet échec de l'approximation des électrons indépendants obscurcit l'image suggérée par l'approximation des liaisons fortes : celle d'une transition continue de l'état métallique à l'état atomique lorsque la distance interatomique augmente de manière continue¹⁵. Si nous prenions l'approximation des liaisons fortes au pied de la lettre, alors, à mesure que la constante de réseau dans un métal augmenterait, le recouvrement entre les niveaux atomiques deviendrait finalement faible, et toutes les bandes, même la bande (ou les bandes) de conduction partiellement remplie, deviendraient en fin de compte des bandes de liaisons fortes étroites. À mesure que la bande de conduction devient étroite, la vitesse des électrons qui s'y trouvent diminue et la conductivité du métal baisse. Par conséquent, on s'attend à ce que la conductivité diminue continûment et s'annule avec les intégrales de recouvrement à mesure que le métal se dilate.

En réalité, il est probable que des calculs complets allant au-delà de l'approximation des électrons indépendants prédisent qu'au-delà d'une certaine distance entre plus proches voisins, la conductivité tombe brutalement à zéro, le matériau devenant ainsi isolant (ce qu'on appelle *transition de Mott*).

La raison de cette déviation par rapport à la prédiction des liaisons fortes réside dans l'incapacité de l'approximation des électrons indépendants à traiter la très forte répulsion supplémentaire qu'un deuxième électron ressent en un site atomique donné lorsqu'un autre électron s'y trouve déjà. Nous commenterons cet effet plus en détail au chapitre 32, mais nous mentionnons ici le problème car il est parfois décrit comme étant une faille de la méthode des liaisons fortes¹⁶. Ceci est quelque peu trompeur dans la mesure où cette difficulté surgit quand l'approximation des liaisons fortes du modèle des électrons indépendants fonctionne au mieux ; c'est l'approximation des électrons indépendants elle-même qui n'est plus valable.

10.4 Fonctions de Wannier

Nous terminons ce chapitre par une démonstration du fait que les fonctions de Bloch de *n'importe quelle* bande peuvent toujours être écrites sous la forme (10.4) sur laquelle se fonde l'approximation des liaisons fortes. Les fonctions ϕ qui jouent le rôle des fonctions d'onde atomiques sont appelées *fonctions de Wannier*. Ces fonctions de Wannier peuvent être définies pour

15. Une procédure difficile à réaliser au laboratoire, mais très tentante en tant que représentation théorique, pour comprendre la nature des bandes d'énergie.

16. Voir, par exemple, H. Jones, *The Theory of Brillouin Zones and Electron States in Crystals*, North-Holland, Amsterdam, 1960, p. 229.

n'importe quelle bande, qu'elle soit ou non bien décrite par l'approximation des liaisons fortes ; mais, si la bande n'est pas une bande de liaisons fortes étroite, les fonctions de Wannier ne ressemblent à aucune des fonctions d'ondes électroniques de l'atome isolé.

Pour établir que toute fonction de Bloch peut être écrite sous la forme (10.4), nous remarquons d'abord que, en tant que fonction de \mathbf{k} pour un \mathbf{r} fixé, $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est périodique sur le réseau réciproque. Elle possède par conséquent un développement de Fourier en ondes planes de vecteurs d'onde appartenant au réciproque du réseau réciproque, c'est-à-dire dans le réseau direct. Ainsi, pour tout \mathbf{r} fixé, on peut écrire

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} \quad (10.27)$$

où les coefficients dans la somme dépendent aussi bien de \mathbf{r} que des « vecteurs d'onde » \mathbf{R} , puisque, pour chaque \mathbf{r} , c'est une fonction différente de \mathbf{k} qui est développée.

Les coefficients de Fourier dans (10.27) sont obtenus par la formule d'inversion¹⁷

$$f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{v_0} \int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (10.28)$$

L'équation (10.27) est de la forme (10.4), à condition que la fonction $f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ dépende de \mathbf{r} et de \mathbf{R} uniquement par l'intermédiaire de leur différence, $\mathbf{r} - \mathbf{R}$. Mais si \mathbf{r} et \mathbf{R} sont tous les deux déplacés d'un vecteur \mathbf{R}_0 du réseau de Bravais, alors f reste inchangée, ce qui est une conséquence directe de (10.28) et du théorème de Bloch, sous la forme (8.5). Ainsi, $f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ est de la forme

$$f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (10.29)$$

Contrairement aux fonctions atomiques de liaisons fortes $\phi(\mathbf{r})$, les fonctions de Wannier $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ aux différents sites (ou d'indices de bande différents) sont orthogonales (voir le problème 3, Éq. (10.35)). Puisque l'ensemble complet des fonctions de Bloch peut s'écrire comme des combinaisons linéaires de fonctions de Wannier, les fonctions de Wannier $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ pour tous les n et \mathbf{R} forment un ensemble complet orthogonal. Elles offrent donc une base alternative pour une description exacte des niveaux d'électrons indépendants dans un potentiel cristallin.

La similarité de forme entre les fonctions de Wannier et les fonctions de liaisons fortes nous permet d'espérer que les fonctions de Wannier sont aussi localisées, c'est-à-dire, lorsque \mathbf{r} est largement plus grand qu'une certaine

17. Ici, v_0 est le volume dans l'espace des k de la première zone de Brillouin, et l'intégrale porte sur la zone. Les équations (10.27) et (10.28) (où \mathbf{r} est considéré comme un paramètre fixe) sont tout simplement les équations (D.1) et (D.2) de l'appendice D, avec les espaces direct et réciproque interchangeés.

longueur à l'échelle atomique, $\phi_n(\mathbf{r})$ est négligeable. Dans la mesure où ceci peut être établi, les fonctions de Wannier offrent un outil idéal pour étudier les phénomènes dans lesquels la localisation spatiale des électrons joue un rôle important. Les domaines d'application sans doute les plus importants sont les suivants.

1. Les tentatives visant à développer une théorie du transport pour les électrons de Bloch. L'analogie des paquets d'ondes d'électrons libres, niveaux électroniques dans un cristal qui sont localisés à la fois en \mathbf{r} et \mathbf{k} , se construisent de manière pratique à l'aide des fonctions de Wannier. La théorie des fonctions de Wannier est étroitement liée à l'étude des limites de validité la théorie semi-classique du transport par les électrons de Bloch (chapitres 12 et 13).
2. Les phénomènes faisant intervenir les niveaux électroniques localisés dus, par exemple, aux impuretés attractives qui lient un électron. Un exemple très important est celui de la théorie des niveaux donneur et accepteur dans les semi-conducteurs (chapitre 28).
3. Les phénomènes magnétiques, où l'on constate l'existence de moments magnétiques localisés sur des sites d'impuretés appropriés.

Les études théoriques concernant la portée des fonctions de Wannier sont en général très subtiles¹⁸. Globalement, la portée de la fonction de Wannier décroît à mesure que la largeur de la bande interdite augmente (comme on pourrait s'y attendre dans l'approximation des liaisons fortes, où les bandes deviennent plus étroites à mesure que la portée des fonctions d'onde atomiques décroît). Les différentes « ruptures » que nous mentionnerons au chapitre 12 et qui surviennent quand la bande interdite est petite sont liées au fait que les théories fondées sur la localisation des fonctions de Wannier deviennent moins fiables dans cette limite.

10.5 Problèmes

1. (a) Montrer que le long des directions principales de symétrie représentées sur la figure 10.5, l'expression des liaisons fortes (10.22) pour les énergies d'une bande s dans un cristal cubique à faces centrées, se réduit à ce qui suit :

(i) Le long de GX ($k_y = k_z = 0$, $k_x = \mu 2\pi/a$, $0 \leq \mu \leq 1$)

$$\mathcal{E} = E_s - \beta - 4\gamma(1 + 2 \cos \mu\pi)$$

18. Un argument relativement simple, mais uniquement à une dimension, est donné par W. Kohn, *Phys. Rev.* **115**, 809 (1959). On peut trouver une étude plus générale dans E. I. Blount, *Solid State Physics*, Vol. 13, Academic Press, New York, 1962, p. 305.

(ii) Le long de ΓL ($k_x = k_y = k_z = \mu 2\pi/a$, $0 \leq \mu \leq \frac{1}{2}$)

$$\mathcal{E} = E_s - \beta - 12\gamma \cos^2 \mu\pi$$

(iii) Le long de ΓK ($k_z = 0$, $k_x = k_y = \mu 2\pi/a$, $0 \leq \mu \leq \frac{3}{4}$)

$$\mathcal{E} = E_s - \beta - 4\gamma(\cos^2 \mu\pi + 2 \cos \mu\pi)$$

(iv) Le long de ΓW ($k_z = 0$, $k_x = \mu 2\pi/a$, $k_y = \frac{1}{2}\mu 2\pi/a$, $0 \leq \mu \leq 1$)

$$\mathcal{E} = E_s - \beta - 4\gamma(\cos \mu\pi + \cos \frac{\mu\pi}{2} + \cos \mu\pi \cos \frac{\mu\pi}{2})$$

(b) Montrer que, sur les faces carrées de la zone, la dérivée normale de \mathcal{E} est nulle.

(c) Montrer que, sur les faces hexagonales de la zone, la dérivée normale de \mathcal{E} s'annule uniquement le long des droites joignant le centre de l'hexagone à ses sommets.

2. Bandes p de liaisons fortes dans les cristaux cubiques

Quand on étudie des cristaux cubiques, les combinaisons linéaires les plus adéquates de trois niveaux p dégénérés sont de la forme $x\phi(r)$, $y\phi(r)$ et $z\phi(r)$, où la fonction ϕ dépend uniquement de la norme du vecteur \mathbf{r} . Les énergies des trois bandes p correspondantes sont obtenues à partir de (10.12) en annulant le déterminant

$$|(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_p)\delta_{ij} + \beta_{ij} + \tilde{\gamma}_{ij}(\mathbf{k})| = 0 \quad (10.30)$$

où

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_{ij}(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \gamma_{ij}(\mathbf{R}) \\ \gamma_{ij}(\mathbf{R}) &= - \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \\ \beta_{ij} &= \gamma_{ij}(\mathbf{R} = \mathbf{0}) \end{aligned} \quad (10.31)$$

(Dans (10.30), nous avons omis un facteur multiplicatif de $(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - E_p)$, qui conduit à des corrections très faibles analogues à celles obtenues à partir du dénominateur de (10.15) dans le cas de la bande s .)

(a) Comme conséquence de la symétrie cubique, montrer que

$$\begin{aligned} \beta_{xx} &= \beta_{yy} = \beta_{zz} = \beta \\ \beta_{xy} &= 0 \end{aligned} \quad (10.32)$$

(b) En supposant que les $\gamma_{ij}(\mathbf{R})$ sont négligeables sauf pour les plus proches voisins \mathbf{R} , montrer que $\tilde{\gamma}_{ij}(\mathbf{k})$ est diagonal pour un réseau de Bravais cubique simple, de telle sorte que $x\phi(r)$, $y\phi(r)$ et $z\phi(r)$ engendrent chacun

des bandes indépendantes. (Remarquer que ce n'est plus le cas si l'on retient les $\gamma_{ij}(\mathbf{R})$ pour les seconds plus proches voisins.)

(c) Pour un réseau de Bravais cubique à faces centrées où uniquement les γ_{ij} de plus proches voisins sont appréciables, montrer que les bandes d'énergie sont données par les racines de

$$\begin{vmatrix} \mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mathcal{E}^0(\mathbf{k}) & -4\gamma_1 \sin \frac{k_x a}{2} \sin \frac{k_y a}{2} & -4\gamma_1 \sin \frac{k_x a}{2} \sin \frac{k_z a}{2} \\ +4\gamma_0 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} & \mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mathcal{E}^0(\mathbf{k}) & -4\gamma_1 \sin \frac{k_y a}{2} \sin \frac{k_z a}{2} \\ -4\gamma_1 \sin \frac{k_y a}{2} \sin \frac{k_x a}{2} & +4\gamma_0 \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} & \mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mathcal{E}^0(\mathbf{k}) \\ -4\gamma_1 \sin \frac{k_z a}{2} \sin \frac{k_x a}{2} & -4\gamma_1 \sin \frac{k_z a}{2} \sin \frac{k_y a}{2} & +4\gamma_0 \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \end{vmatrix} = 0 \quad (10.33)$$

où

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^0(\mathbf{k}) &= E_p - \beta - 4\gamma_2 \left(\cos \frac{k_z a}{2} \cos \frac{k_x a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right) \\ \gamma_0 &= - \int d\mathbf{r} \left[x^2 - y \left(y - \frac{a}{2} \right) \right] \phi(r) \phi \left(\left[x^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(z - \frac{a}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \right) \Delta U(\mathbf{r}) \\ \gamma_1 &= - \int d\mathbf{r} x \left(y - \frac{a}{2} \right) \phi(r) \phi \left(\left[\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + z^2 \right]^{1/2} \right) \Delta U(\mathbf{r}) \\ \gamma_2 &= - \int d\mathbf{r} x \left(x - \frac{a}{2} \right) \phi(r) \phi \left(\left[\left(x - \frac{a}{2} \right)^2 + \left(y - \frac{a}{2} \right)^2 + z^2 \right]^{1/2} \right) \Delta U(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (10.34)$$

(d) Montrer que les trois bandes sont dégénérées en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, et que, lorsque \mathbf{k} est dirigé suivant soit une arête (ΓX) soit la diagonale (ΓL) du cube, il y a une double dégénérescence. Esquisser les bandes d'énergie (en analogie avec la figure 10.6) le long de ces directions.

3. Prouver que les fonctions de Wannier centrées sur des sites différents du réseau sont orthogonales,

$$\int \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \phi_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') d\mathbf{r} \propto \delta_{n,n'} \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \quad (10.35)$$

en faisant appel à l'orthonormalité des fonctions de Bloch et à l'identité (F.4) de l'appendice F. Montrer aussi que

$$\int d\mathbf{r} |\phi_n(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (10.36)$$

si l'intégrale de $|\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$ sur une maille primitive est normalisée à un.

Chapitre 11

Autres méthodes pour calculer la structure de bandes

Approximation des électrons indépendants
Caractéristiques générales des fonctions d'onde de la bande de valence
Méthode cellulaire
Potentiels de muffin-tin
Méthode des ondes planes augmentées (OPA)
Méthode des fonctions de Green (KKR)
Méthode des ondes planes orthogonalisées (OPO)
Pseudopotentiels

DANS LES CHAPITRES 9 et 10, nous avons exploré des solutions approximatives de l'équation de Schrödinger à un électron dans les cas limites des électrons presque libres, et des liaisons fortes. Dans la plupart des cas, l'approximation des liaisons fortes (au moins sous la forme simple dont nous avons exposé les grandes lignes au chapitre 10) est adéquate uniquement pour la représentation des bandes émanant des niveaux appartenant aux cœurs des ions, alors que l'approximation des électrons presque libres ne peut être directement appliquée à aucun solide réel¹. Le but de ce chapitre est donc de décrire quelques-unes des méthodes les plus courantes qui sont en fait utilisées dans le calcul des structures de bandes réelles.

1. Cependant, des techniques plus sophistiquées se prêtent souvent à une analyse qui ressemble beaucoup à l'approximation des électrons libres dans un potentiel convenablement modifié, appelé pseudopotential (voir ci-dessous).

Nous avons souligné, au chapitre 8, qu'en écrivant simplement une équation de Schrödinger²

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (11.1)$$

séparée pour chaque électron, on simplifie énormément le problème réel de nombreux électrons en *interaction* dans un potentiel périodique. Dans un traitement exact, un électron ne peut pas être décrit par une fonction d'onde déterminée par une équation de Schrödinger à une seule particule, indépendante de toutes les autres.

En réalité, l'approximation des électrons indépendants ne néglige pas complètement les interactions électron-électron. Elle suppose plutôt que leurs effets les plus importants peuvent être pris en compte par un choix suffisamment judicieux du potentiel périodique $U(\mathbf{r})$ intervenant dans l'équation de Schrödinger à un seul électron. Par conséquent, $U(\mathbf{r})$ contient non seulement le potentiel périodique dû uniquement aux ions, mais aussi des effets périodiques dus aux interactions de l'électron (dont la fonction d'onde apparaît dans (11.1)) avec tous les autres. Ces dernières interactions dépendent de la configuration des autres électrons ; autrement dit, elles dépendent de leurs fonctions d'onde individuelles qui sont aussi déterminées par une équation de Schrödinger de la forme (11.1). Par conséquent, pour connaître le potentiel dans (11.1), il faut connaître toutes les solutions de (11.1). Puisque, pour connaître les solutions, on doit connaître le potentiel, on est en face d'une situation nécessitant des efforts mathématiques difficiles.

La procédure la plus simple (et souvent la plus pratique) est de commencer avec un choix astucieux, $U_0(\mathbf{r})$, de $U(\mathbf{r})$, de calculer à partir de (11.1) les fonctions d'onde des niveaux électroniques occupés, et, à partir de ceux-ci, de recalculer $U(\mathbf{r})$. Si le nouveau potentiel, $U_1(\mathbf{r})$, est le même que (ou très proche de) $U_0(\mathbf{r})$, on dit que l'*autocohérence* a été atteinte, et l'on prend $U = U_1$ comme étant le vrai potentiel. Si U_1 est différent de U_0 , on répète la procédure en recommençant avec U_1 , on prend alors U_2 comme étant le vrai potentiel s'il est proche de U_1 , sinon on poursuit le calcul avec U_3 . L'espoir est que cette procédure converge, aboutissant finalement à un potentiel autocohérent qui se reproduit lui-même³.

Nous allons supposer dans ce chapitre (comme dans les chapitres 8-10) que le potentiel $U(\mathbf{r})$ est une fonction donnée, autrement dit, ou bien nous sommes engagés dans la première étape de cette procédure itérative ou bien, par un choix heureux, nous sommes capables de travailler avec un $U(\mathbf{r})$ raisonnablement autocohérent dès le début. La fiabilité des méthodes que nous sommes sur le point de décrire est limitée non seulement par la précision des

2. Nous continuons à omettre la référence explicite à l'indice de bande n , sauf si cela conduit à une confusion.

3. On doit se rappeler, que même la solution autocohérente n'est encore qu'une solution approximative du problème à N corps largement plus complexe.

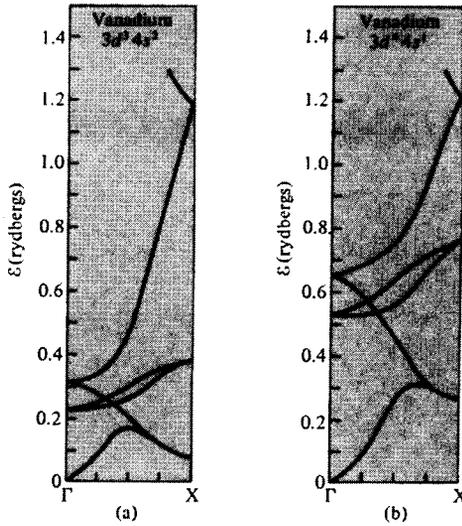


FIG. 11.1 – Bandes d'énergie du vanadium, calculées pour deux choix possibles du potentiel cristallin $U(\mathbf{r})$. Le vanadium est cubique à faces centrées et les bandes sont tracées le long de la direction $[100]$ à partir de l'origine jusqu'aux bords de la zone de Brillouin. La structure atomique du vanadium est constituée de cinq électrons autour d'une couche complète correspondant à la configuration de l'argon. Les bandes représentées sont les bandes $3d$ et $4s$ (et d'autres plus élevées). (a) Les bandes représentées ont été calculées dans un potentiel $U(\mathbf{r})$ obtenu à partir de la configuration $3d^3 4s^2$ du vanadium atomique. (b) Les bandes représentées sont basées sur la configuration atomique $3d^4 4s^1$. (Extrait de L. F. Matheiss, *Phys. Rev. A* **970** 134, (1964).)

solutions obtenues pour (11.1), qui peut être assez bonne, mais aussi par la précision avec laquelle nous avons été capables d'estimer le potentiel $U(\mathbf{r})$. Les $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ qui en résultent présentent une sensibilité déconcertante aux erreurs de construction du potentiel, et il arrive souvent que la précision finale de la structure de bandes calculée soit limitée plus par la difficulté de trouver le potentiel que par celle de résoudre l'équation de Schrödinger (11.1) pour un U donné. Ceci est illustré de façon évidente dans la figure 11.1.

Un autre point à souligner dès le début est le fait qu'aucune des méthodes que nous allons décrire ne peut être menée jusqu'au bout analytiquement, sauf dans les exemples les plus simples à une dimension. Elles nécessitent toutes des ordinateurs performants pour les exécuter. Les progrès du calcul théorique des bandes d'énergie se sont fait à la même allure que la mise au point d'ordinateurs plus puissants et plus rapides, et le type d'approximations

que l'on peut éventuellement considérer est influencé par les techniques de calcul disponibles⁴.

11.1 Caractéristiques générales des fonctions d'onde de la bande de valence

Puisque les niveaux de cœur de basse énergie sont bien décrits par des fonctions d'onde de liaisons fortes, les techniques de calcul visent les bandes d'énergies plus élevées (qui peuvent être soit remplies, partiellement remplies, ou vides). Dans ce contexte, contrairement aux bandes de cœur de liaisons fortes, ces bandes sont appelées *bandes de valence*⁵. Les bandes de valence déterminent le comportement électronique d'un solide dans toute une variété de circonstances, les électrons dans le niveau de cœur étant inertes dans de nombreux cas.

La difficulté principale des calculs pratiques des fonctions d'onde et des énergies de la bande de valence se manifeste lorsqu'on se demande pourquoi l'approximation des électrons presque libres du chapitre 9 ne peut pas être appliquée aux bandes de valence d'un solide réel. Une raison simple, mais superficielle, est que le potentiel n'est pas faible. On pourrait, au moins grossièrement, estimer que, bien à l'intérieur du cœur de l'ion, $U(\mathbf{r})$ a la forme de Coulomb

$$-\frac{Z_a e^2}{r} \quad (11.2)$$

où Z_a est le numéro atomique. La contribution de (11.2) aux coefficients de Fourier $U_{\mathbf{K}}$ dans (9.2) est (voir p. 196 et équation (17.73)) :

$$U_{\mathbf{K}} \approx - \left(\frac{4\pi Z_a e^2}{K^2} \right) \frac{1}{v} \quad (11.3)$$

Si l'on écrit ceci sous la forme

$$|U_{\mathbf{K}}| \approx \frac{e^2}{2a_0} \left(\frac{a_0^3}{v} \right) \frac{1}{(a_0 K)^2} 8\pi Z_a, \quad \frac{e^2}{2a_0} = 13,6 \text{ eV} \quad (11.4)$$

on voit que $U_{\mathbf{K}}$ peut être de l'ordre de plusieurs électron-volts pour un grand nombre de vecteurs \mathbf{K} du réseau réciproque, et est donc comparable aux énergies cinétiques intervenant dans (9.2). Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle $U_{\mathbf{K}}$ est faible par rapport aux énergies cinétiques n'est pas acceptable.

4. Voir, par exemple, *Computational Methods in Band Theory*, P. M. Marcus, J. F. Janak, et A. R. Williams, éd. Plenum Press, New York, 1971 ; et *Methods in Computational Physics : Energy Bands in Solids*, Vol. 8, B. Adler, S. Fernbach, et M. Rotenberg, éd., Academic Press, New York, 1968.

5. Malheureusement, le même terme de « bande de valence » est utilisé dans la théorie des semi-conducteurs avec une signification beaucoup plus restreinte. Voir le chapitre 28.

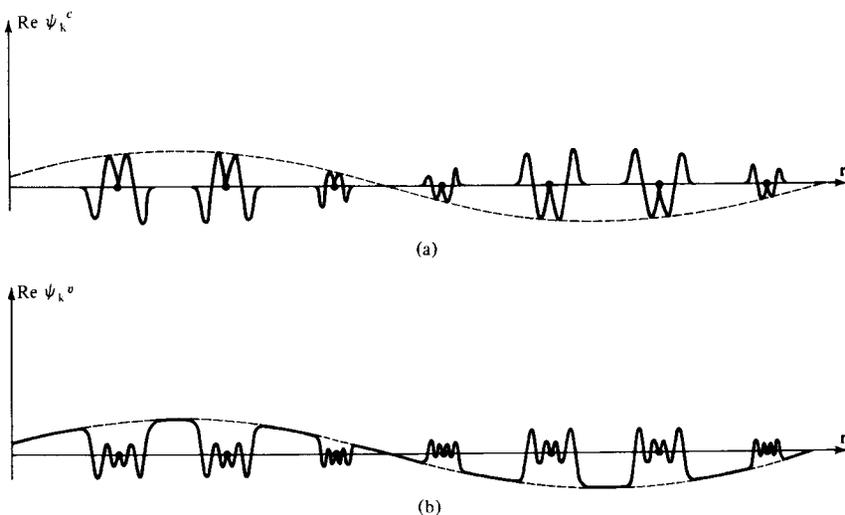


FIG. 11.2 – (a) Dépendance spatiale caractéristique d'une fonction d'onde de cœur $\psi_k^c(\mathbf{r})$. La courbe représente $\text{Re}\psi$ en fonction de la position le long d'une rangée d'ions. Remarquez les oscillations atomiques caractéristiques au voisinage de chaque ion. L'enveloppe en tirets des parties atomiques est sinusoïdale, de longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$. Entre les sites du réseau, la fonction d'onde est négligeable. (b) Dépendance spatiale caractéristique d'une fonction d'onde de valence $\psi_k^v(\mathbf{r})$. Les oscillations atomiques sont encore présentes dans la région du cœur. La fonction d'onde n'est pas du tout nécessairement faible entre les sites du réseau, mais elle y varie probablement lentement et est du type onde plane.

On peut acquérir une compréhension plus profonde de cet échec en considérant la nature des fonctions d'onde de cœur et de valence. Les fonctions d'onde de cœur sont appréciables seulement au voisinage immédiat de l'ion, où elles ont une forme oscillatoire, caractéristique des fonctions d'onde atomiques (figure 11.2a). Ces oscillations sont une manifestation de la grande énergie cinétique électronique à l'intérieur du cœur⁶, qui, en combinaison avec la grande énergie potentielle négative, produit l'énergie totale des niveaux de cœur. Puisque les niveaux de valence ont des énergies totales plus élevées que les niveaux de cœur, dans la région du cœur, où ils ont la même énergie potentielle négative importante que les électrons de cœur, les électrons de valence doivent avoir des énergies cinétiques encore plus élevées. Par conséquent, à l'intérieur de la région du cœur, les fonctions d'onde de valence doivent osciller encore plus que les fonctions d'onde de cœur.

6. L'opérateur de vitesse est $(\hbar/mi)\nabla$, ce qui signifie que plus la fonction d'onde varie rapidement dans une région, plus la vitesse électronique dans cette région doit être grande.

On peut aussi arriver à cette conclusion à partir d'un raisonnement en apparence différent.

Les états propres d'un même hamiltonien de valeurs propres différentes doivent être orthogonaux. En particulier, toute fonction d'onde de valence $\psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r})$ et toute fonction d'onde de cœur $\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})$ doit vérifier :

$$0 = \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})^* \psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) \quad (11.5)$$

Les fonctions d'onde de cœur sont seulement appréciables dans le voisinage immédiat de l'ion, et ainsi la contribution principale de cette intégrale doit venir de la région du cœur. Il suffit de considérer la contribution à (11.5) de la région du cœur d'un seul ion, puisque le théorème de Bloch (8.3) exige que l'intégrand reste le même en allant d'une maille à l'autre. À l'intérieur de cette région, $\psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r})$ doit avoir des oscillations qui s'entrelacent soigneusement avec celles de tous les $\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})$ pour que les intégrales (11.5) s'annulent pour tous les niveaux de cœur.

L'un ou l'autre de ces raisonnements conduit à la conclusion selon laquelle une fonction d'onde de valence doit avoir la forme représentée sur la figure 11.2b. Si, toutefois, les fonctions d'onde de valence ont une structure oscillante à l'échelle de la région du cœur, un développement de Fourier tel que (9.1) doit contenir plusieurs ondes planes de courte longueur d'onde, c'est-à-dire, plusieurs termes avec de grands vecteurs d'onde. Ainsi, la méthode des électrons presque libres, conduisant à une fonction d'onde approximative composée d'un nombre très faible d'ondes planes, est certainement indéfendable.

D'une manière ou d'une autre, toutes les méthodes de calcul utilisées maintenant sont des tentatives pour reproduire cette structure détaillée, de type atomique, des fonctions d'onde de valence dans la région du cœur, tout en faisant face au fait que les niveaux de valence ne sont pas du type des liaisons fortes, et ont, par conséquent, des fonctions d'onde appréciables dans les régions interstitielles.

11.2 Méthode cellulaire

Le premier essai sérieux pour calculer la structure de bandes (mise à part l'utilisation originale de la méthode des liaisons fortes par Bloch) a été la méthode cellulaire de Wigner et Seitz⁷. La méthode commence par observer qu'en raison de la relation de Bloch (8.6) :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (11.6)$$

il suffit de résoudre l'équation de Schrödinger (11.1) à l'intérieur d'une seule maille primitive C_0 . La fonction d'onde peut donc être déterminée grâce

7. E. P. Wigner et F. Seitz, *Phys. Rev.* **43**, 804 (1933) ; **46**, 509 (1934).

à (11.6) dans n'importe qu'elle autre maille primitive à partir de ses valeurs dans C_0 .

Cependant, il n'est pas vrai que toute solution de (11.1) dans C_0 conduite de cette façon à une fonction d'onde acceptable pour tout le cristal, puisque $\psi(\mathbf{r})$ et $\nabla\psi(\mathbf{r})$ doivent être continus lorsque \mathbf{r} traverse le bord de la maille primitive⁸. À cause de (11.6), cette condition peut être formulée entièrement en termes des valeurs de ψ à l'intérieur et sur la surface de C_0 . C'est cette condition aux limites qui introduit le vecteur d'onde \mathbf{k} dans la solution cellulaire et élimine toutes les solutions, excepté celles correspondant à un ensemble discret d'énergies qui sont tout simplement les bandes d'énergie $\mathcal{E} = \mathcal{E}_n(\mathbf{k})$.

Les conditions aux limites à l'intérieur de C_0 sont

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (11.7)$$

et

$$\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) = -e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (11.8)$$

où \mathbf{r} et $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ sont tous les deux des points sur la surface de la maille et $\hat{\mathbf{n}}$ est la normale dirigée vers l'extérieur (voir le problème 1).

Le problème analytique est donc de résoudre (11.1) à l'intérieur de la maille primitive C_0 avec les conditions aux limites. Pour préserver la symétrie du cristal, on prend la maille primitive C_0 comme étant la maille primitive de Wigner-Seitz (chapitre 4) centrée sur le point du réseau $\mathbf{R} = \mathbf{0}$.

Ce qui précède est une reformulation exacte du problème. La première approximation de la méthode cellulaire est le remplacement du potentiel périodique $U(\mathbf{r})$ dans la maille primitive de Wigner-Seitz par un potentiel $V(r)$ à symétrie sphérique autour de l'origine (voir figure 11.3). On pourrait, par exemple, choisir $V(r)$ comme étant le potentiel d'un seul ion à l'origine, ignorant le fait que les voisins de l'origine contribueront aussi à $U(\mathbf{r})$ à l'intérieur de C_0 , en particulier près de ses bords. Cette approximation est faite entièrement pour des raisons pratiques, afin de rendre plus maniable un problème de calcul difficile.

Une fois qu'un potentiel a été choisi à symétrie sphérique à l'intérieur de C_0 , alors, à l'intérieur de la maille primitive, un ensemble complet de solutions de l'équation de Schrödinger (11.1) peut être obtenu sous la forme⁹

$$\psi_{lm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi)\chi_l(r) \quad (11.9)$$

8. Si ψ ou $\nabla\psi$ était discontinue au bord de la maille, alors $\nabla^2\psi$ aurait des singularités (qui sont soit des fonctions δ ou des dérivées de fonctions δ) sur le bord. Comme de tels termes n'apparaissent pas dans $U\psi$ sur le bord, l'équation de Schrödinger ne pourrait pas être satisfaite.

9. Voir D. Park, *Introduction to the Quantum Theory*, McGraw-Hill, New York, 1964, pp. 516-519, ou tout autre ouvrage de mécanique quantique. Il existe, cependant, une différence importante avec le cas atomique familier : en physique atomique, la condition aux limites (selon laquelle ψ s'annule à l'infini) est aussi à symétrie sphérique, et par conséquent, un seul terme de la forme (11.9) conduit à un état stationnaire (autrement dit, le moment cinétique est un bon nombre quantique). Dans le cas présent (mis à part le modèle cellulaire sphérique décrit ci-dessous), la condition aux limites n'a pas la symétrie

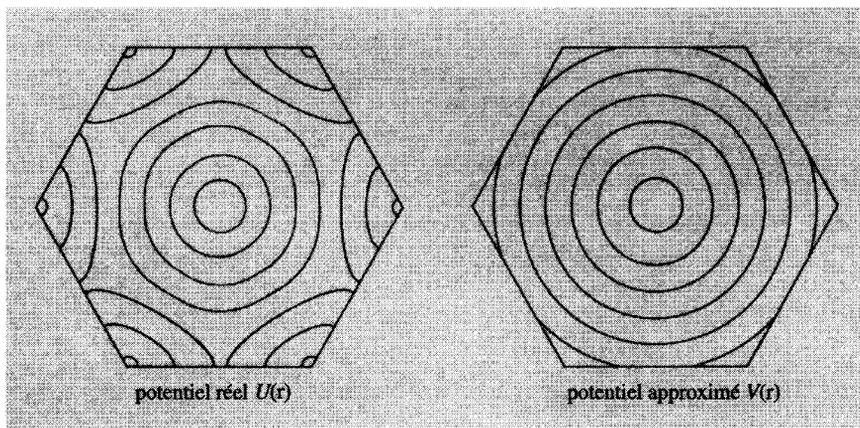


FIG. 11.3 – Equipotentiels (c'est-à-dire, courbes de $U(\mathbf{r})$ constant) à l'intérieur de la maille primitive. Pour le vrai potentiel cristallin, celles-ci ont une symétrie sphérique près du centre de la maille où le potentiel est dominé par la contribution venant de l'ion central. Cependant, près du bord de la maille, le potentiel dévient considérablement de la symétrie sphérique. La méthode cellulaire fait une approximation du potentiel en le considérant comme un potentiel à symétrie sphérique partout dans la maille, avec des équipotentiels comme celles représentées sur la droite.

où les $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques et $\chi_l(r)$ satisfait à l'équation différentielle ordinaire

$$\chi_l''(r) + \frac{2}{r}\chi_l'(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\mathcal{E} - V(r) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi_l(r) = 0 \quad (11.10)$$

Étant donné le potentiel $V(r)$ et une valeur quelconque de \mathcal{E} , il existe un unique $\chi_{l,\mathcal{E}}$, solution régulière de (11.10) à l'origine¹⁰. Ces $\chi_{l,\mathcal{E}}$ peuvent être calculées numériquement, les équations différentielles ordinaires étant plus faciles à manier sur des ordinateurs. Puisque toute combinaison linéaire de

sphérique. Donc, les fonctions d'onde stationnaires sont de la forme (11.11) à coefficients non nuls pour plusieurs valeurs distinctes de l et m ; autrement dit, le moment cinétique n'est pas un bon nombre quantique.

10. Cette affirmation peut être quelque peu choquante pour ceux qui, familiers de la physique atomique, sont habitués au fait que l'on obtient seulement un ensemble discret de valeurs propres, à savoir les niveaux d'énergie de l'atome pour le moment cinétique l . Cela est dû au fait que, dans le problème atomique, nous avons la condition aux limites selon laquelle $\chi_l(r)$ s'annule quand $r \rightarrow \infty$. Ici, nous nous intéressons uniquement à χ_l à l'intérieur de la maille de Wigner-Seitz, et nous n'avons besoin d'aucune condition supplémentaire de cette forme ; en fin de compte, les valeurs permises de \mathcal{E} seront déterminées par les conditions aux limites du cristal (11.7) et (11.8). En les imposant, on aboutit bien à un ensemble discret d'énergies : les $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$.

solutions de l'équation de Schrödinger de même énergie est elle-même une solution,

$$\psi(\mathbf{r}, \mathcal{E}) = \sum_{l,m} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_{l,\mathcal{E}}(r) \quad (11.11)$$

est une solution de (11.1) d'énergie \mathcal{E} pour des coefficients A_{lm} arbitraires. Cependant, (11.11) conduit à une fonction d'onde acceptable uniquement si elle vérifie les conditions aux limites (11.7) et (11.8). C'est en imposant ces conditions aux limites que la méthode cellulaire fait sa seconde approximation majeure.

Pour commencer, on prend autant de termes dans le développement (11.11) qu'il est possible d'en manier dans les calculs¹¹. Puisqu'il y a un nombre fini de coefficients dans le développement, nous pouvons, pour une maille générale, ajuster la condition aux limites uniquement en un nombre fini de points sur sa surface. Imposer cet ensemble fini de conditions aux limites (choisies en nombre égal aux coefficients inconnus) conduit à un ensemble d'équations homogènes linéaires dépendantes de \mathbf{k} pour les A_{lm} . Les valeurs de \mathcal{E} pour lesquelles le déterminant de ces équations s'annule sont les énergies $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ recherchées.

De cette façon, on peut chercher les valeurs propres $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ pour chaque \mathbf{k} fixé. Sinon, on peut fixer \mathcal{E} , faire une seule intégration numérique de (11.10), et chercher ensuite des valeurs de \mathbf{k} pour lesquelles le déterminant s'annule. À condition de ne pas avoir été malchanceux au point de choisir \mathcal{E} dans une bande interdite, de telles valeurs peuvent toujours être trouvées, et ainsi les surfaces d'énergie constante peuvent être tracées.

Différentes techniques astucieuses ont été utilisées pour minimiser les défauts de la fonction d'onde sur les bords dus au fait que les conditions aux limites ne peuvent être imposées qu'en un nombre fini de points ; une telle ingéniosité, et la capacité des ordinateurs à manier de très grands déterminants ont conduit à des calculs cellulaires d'une grande précision¹², produisant des structures de bandes en très bon accord avec quelques-unes des autres méthodes que nous allons décrire.

L'application la plus célèbre de la méthode cellulaire est le calcul original de Wigner et Seitz du niveau d'énergie le plus bas dans la bande de valence du sodium métallique. Puisque le niveau le plus bas de la bande est situé en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, le facteur exponentiel disparaît des conditions aux limites (11.7) et (11.8). Wigner et Seitz firent une approximation supplémentaire en remplaçant la maille primitive de Wigner-Seitz par une sphère de rayon r_0 de même volume, réalisant ainsi une condition aux limites de même symétrie

11. Conforté par l'assurance que le développement doit finalement converger, puisque, pour des valeurs assez élevées des moments cinétiques l , la fonction d'onde sera très faible partout dans la maille.

12. Notamment par S. L. Altmann et ses collaborateurs (voir *Proc. Roy. Soc.* **A244**, 141, 153 (1958)).

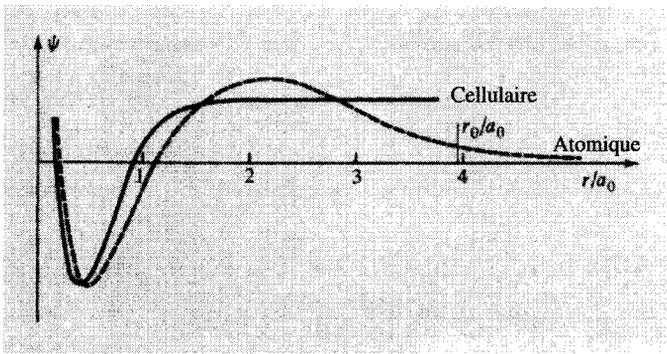


FIG. 11.4 – Comparaison des fonctions d’onde $3s^1$ cellulaire (courbe en trait plein) et atomique (courbe en tirets) pour le sodium.

sphérique que le potentiel $V(r)$. Ils pouvaient ainsi imposer, de manière cohérente, à la solution $\psi(\mathbf{r})$ d’avoir la symétrie sphérique, qui implique que seul le terme $l = 0$, $m = 0$ doit être retenu dans (11.11). Avec ces conditions, les conditions aux limites se réduisent à

$$\chi'_0(r_0) = 0 \quad (11.12)$$

Par conséquent, les solutions de l’unique équation (11.10) pour $l = 0$, vérifiant la condition aux limites (11.12), conduisent aux fonctions d’onde cellulaires et aux énergies à symétrie sphérique.

Nous remarquons que le problème a la même forme qu’un problème atomique, excepté le fait que la condition aux limites, selon laquelle la fonction d’onde s’annule à l’infini, est remplacée par la condition aux limites cellulaire, à savoir que la fonction d’onde a une dérivée radiale nulle en r_0 . Les fonctions d’onde atomiques et cellulaires $3s^1$ sont tracées ensemble dans la figure 11.4. Remarquez que la fonction d’onde cellulaire a des valeurs plus élevées que la fonction d’onde atomique dans la région interstitielle, mais ces deux fonctions diffèrent très peu dans la région du cœur.

La méthode cellulaire a peut-être deux difficultés majeures.

1. Difficultés de calcul intervenant dans la vérification numérique de la condition aux limites sur la surface de la maille primitive de Wigner-Seitz, une structure polyédrique très complexe.
2. La question, physiquement discutable, de savoir si un potentiel représentant un ion isolé constitue la meilleure approximation du potentiel correct à l’intérieur de la maille primitive de Wigner-Seitz tout entière. En particulier, le potentiel employé dans les calculs cellulaires a une dérivée discontinue chaque fois qu’on traverse la limite entre deux mailles (figure 11.5), alors qu’en réalité, le potentiel est assez plat dans ces régions.

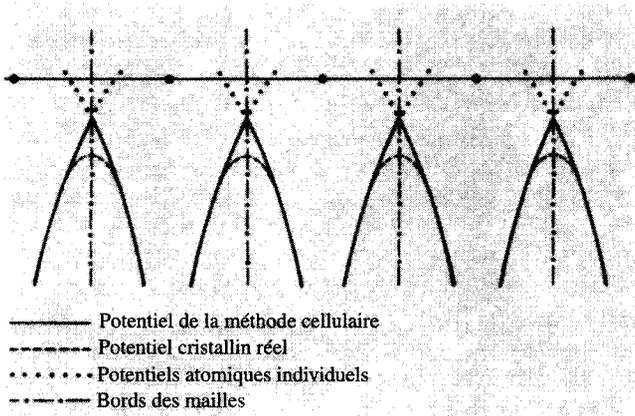


FIG. 11.5 – Le potentiel de la méthode cellulaire a une dérivée discontinue à mi-chemin des nœuds du réseau, mais le potentiel réel est assez plat en ces endroits.

Un potentiel satisfaisant aux deux objections est le *potentiel de muffin-tin*, qui est pris pour représenter un ion isolé à l'intérieur d'une sphère de rayon r_0 autour de chaque nœud du réseau, et égal à zéro (c'est-à-dire, constant) ailleurs (r_0 étant choisi assez petit pour que les sphères ne se recouvrent pas). (Voir figure 11.6). Le potentiel de muffin-tin atténue les deux problèmes. En effet, il est plat dans les régions interstitielles, et conduit à un ajustement des conditions à une surface sphérique plutôt qu'à une surface polyédrique.

Le potentiel de muffin-tin peut être formellement défini (pour tout \mathbf{R}) par :

$$\begin{aligned}
 U(\mathbf{r}) &= V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|), & \text{lorsque } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_0 & \text{ (région de cœur ou atomique)} \\
 &= V(r_0) = 0, & \text{lorsque } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| > r_0 & \text{ (région interstitielle)}
 \end{aligned} \quad (11.13)$$

où r_0 est plus petit que la moitié de la distance entre proches voisins¹³.

Si nous acceptons que la fonction $V(r)$ s'annule lorsque son argument dépasse r_0 , alors nous pouvons écrire $U(\mathbf{r})$ très simplement comme

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \quad (11.14)$$

Deux méthodes sont largement utilisées pour le calcul des bandes dans le potentiel de muffin-tin : la méthode des ondes planes augmentées (OPA, ou "augmented plane waves", APW), et la méthode de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR).

13. r_0 est fréquemment pris égal à la moitié de la distance entre plus proches voisins ; autrement dit, la sphère est celle inscrite dans la maille de Wigner-Seitz. Dans ce cas, il y a quelques complications techniques mineures, qu'on évite en imposant à r_0 d'être plus petit que cette distance.

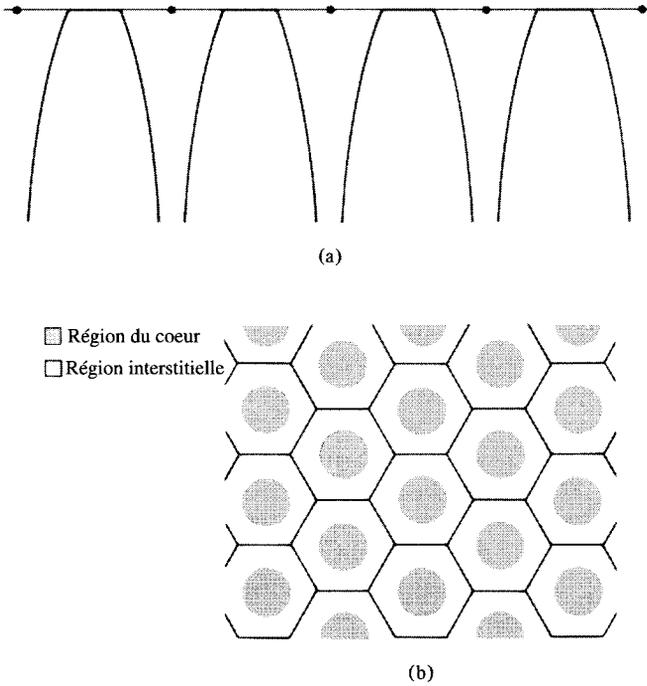


FIG. 11.6 – (a) Potentiel de muffin-tin tracé le long d’une rangée d’ions. (b) Le potentiel de muffin-tin est constant (nul) dans les régions interstitielles et représente un ion isolé dans chaque région de cœur.

11.3 Méthode des ondes planes augmentées (OPA)

Cette approche, due à J. C. Slater¹⁴, consiste à représenter $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sous la forme d’une superposition d’un nombre fini d’onde planes dans la région plate interstitielle, et la force, en même temps, à avoir un comportement atomique oscillatoire plus rapide dans la région du cœur. Ceci est réalisé en développant $\psi_{\mathbf{k},\mathcal{E}}$ sur un ensemble d’ondes planes augmentées (OPA)¹⁵. La fonction $\phi_{\mathbf{k},\mathcal{E}}$ des OPA est définie comme suit :

1. $\phi_{\mathbf{k},\mathcal{E}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ dans la région interstitielle. Il est important de remarquer qu’il n’y a aucune contrainte reliant \mathcal{E} à \mathbf{k} (telle que, par exemple, $\mathcal{E} = \hbar^2 k^2 / 2m$). On peut définir une OPA pour toute énergie \mathcal{E} et tout vecteur

14. *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).

15. Nous rajoutons l’énergie d’un niveau comme indice supplémentaire quand sa spécification nous aide à éviter d’éventuelles ambiguïtés.

d'onde \mathbf{k} . Par conséquent, une OPA seule ne satisfait pas à l'équation de Schrödinger du cristal avec l'énergie \mathcal{E} dans la région interstitielle.

2. $\phi_{\mathbf{k},\mathcal{E}}$ est continue à la limite entre les régions atomiques et interstitielles.
3. Dans la région atomique autour de \mathbf{R} , $\phi_{\mathbf{k},\mathcal{E}}$ vérifie bien l'équation de Schrödinger atomique :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_{\mathbf{k},\mathcal{E}}(\mathbf{r})+V(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|)\phi_{\mathbf{k},\mathcal{E}}(\mathbf{r})=\mathcal{E}\phi_{\mathbf{k},\mathcal{E}}(\mathbf{r})$$

$$|\mathbf{r}-\mathbf{R}|<r_0 \quad (11.15)$$

Puisque \mathbf{k} n'intervient pas dans cette équation, $\phi_{\mathbf{k},\mathcal{E}}$ acquiert sa dépendance de \mathbf{k} uniquement par l'intermédiaire de la condition aux limites (2) et de la dépendance en \mathbf{k} déterminée par (1) dans la région interstitielle.

On peut montrer que ces conditions conduisent à une OPA $\phi_{\mathbf{k},\mathcal{E}}$ unique pour tous \mathbf{k} et \mathcal{E} . Remarquons que, dans la région interstitielle, l'OPA vérifie non pas (11.15) mais $H\phi_{\mathbf{k},\mathcal{E}}=(\hbar^2k^2/2m)\phi_{\mathbf{k},\mathcal{E}}$. Remarquons aussi qu'en général, $\phi_{\mathbf{k},\mathcal{E}}$ aura une dérivée discontinue sur le bord entre les régions interstitielle et atomique, de telle manière que $\nabla^2\phi_{\mathbf{k},\mathcal{E}}(\mathbf{r})$ y aura des singularités de type fonction δ .

La méthode des OPA essaie d'écrire approximativement la solution correcte de l'équation de Schrödinger du cristal (11.1) comme une superposition d'OPA, ayant toutes la même énergie. Pour tout vecteur \mathbf{K} du réseau réciproque, la fonction $\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\mathcal{E}}$ de l'OPA vérifie la condition de Bloch avec un vecteur d'onde \mathbf{k} (problème 2), et par conséquent, le développement de $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sera de la forme

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{K}}c_{\mathbf{K}}\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\mathcal{E}(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \quad (11.16)$$

où la somme porte sur les vecteurs du réseau réciproque.

En prenant l'énergie de l'OPA comme étant l'énergie réelle du niveau de Bloch, nous sommes sûrs que $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ vérifie l'équation de Schrödinger du cristal dans les régions atomiques. L'espoir est qu'un nombre raisonnable d'OPA suffit à donner une approximation des solutions de l'équation de Schrödinger dans la région interstitielle¹⁶ et au bord. En pratique, près d'une centaine d'OPA peuvent être utilisées ; dès que ce stade a été atteint, $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ ne change pas beaucoup lorsqu'on ajoute plus d'OPA, et l'on ressent avec une certaine confiance qu'une bonne convergence a été atteinte.

16. Le lecteur est averti de ne pas tomber dans le piège qui consiste à penser que les solutions exactes de $-(\hbar^2/2m)\nabla^2\psi=\mathcal{E}\psi$ dans la région de forme complexe, où le potentiel de muffin-tin est plat, doivent être des combinaisons linéaires des ondes planes $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ avec $\mathcal{E}=\hbar^2k^2/2m$.

En raison du fait que chaque OPA a une dérivée discontinue sur les bords des régions atomiques et interstitielles, le mieux est de travailler non pas avec l'équation de Schrödinger mais avec un principe variationnel équivalent :

Étant donnée une fonction $\psi(\mathbf{r})$ différentiable (mais pas nécessairement deux fois différentiable)¹⁷, définissons la fonctionnelle d'énergie :

$$E[\psi] = \frac{\int \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla\psi(\mathbf{r})|^2 + U(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2 \right) d\mathbf{r}}{\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}} \quad (11.17)$$

On peut montrer¹⁸ qu'une solution de l'équation de Schrödinger (11.1) vérifiant la condition de Bloch avec un vecteur d'onde \mathbf{k} et une énergie $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ rend (11.17) stationnaire par rapport aux fonctions différentiables $\psi(\mathbf{r})$ satisfaisant à la condition de Bloch avec un vecteur d'onde \mathbf{k} . La valeur de $E[\psi_{\mathbf{k}}]$ est exactement l'énergie $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ du niveau $\psi_{\mathbf{k}}$.

Le principe variationnel est exploité en utilisant le développement en OPA (11.16) pour calculer $E[\psi_{\mathbf{k}}]$. Il conduit à une approximation de $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = E[\psi_{\mathbf{k}}]$ dépendant des coefficients $c_{\mathbf{k}}$. Le fait d'exiger que $E[\psi_{\mathbf{k}}]$ soit stationnaire mène aux conditions $\partial E/\partial c_{\mathbf{k}} = 0$, qui forment un ensemble d'équations homogènes pour $c_{\mathbf{k}}$. Les coefficients de cet ensemble d'équations dépendent de l'énergie recherchée $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, à travers la dépendance des OPA en $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ et à cause du fait que la valeur de $E[\psi_{\mathbf{k}}]$ au point stationnaire est $\mathcal{E}(\mathbf{k})$. Poser le déterminant de ces coefficients égal à zéro, conduit à une équation dont les racines déterminent les $\mathcal{E}(\mathbf{k})$.

Comme dans le cas cellulaire, il est souvent préférable de travailler avec un ensemble d'OPA d'énergie précise et de chercher le \mathbf{k} pour lequel le déterminant séculaire s'annule, traçant ainsi les surfaces d'énergie constante dans l'espace des \mathbf{k} . En se servant des techniques de calcul modernes, on s'aperçoit qu'il est possible d'inclure assez d'ondes planes augmentées pour atteindre une excellente convergence¹⁹, et que la méthode des OPA est l'un des procédés les plus fructueux pour calculer la structure de bandes²⁰.

Dans la figure 11.7, nous présentons des portions de bandes d'énergies pour quelques éléments métalliques, calculées par L. F. Mattheiss en utilisant la méthode des OPA. L'un des résultats intéressants de cette analyse réside dans la ressemblance des bandes du zinc, qui a une couche atomique d remplie, avec les bandes d'électrons libres. Une comparaison des courbes de Mattheiss pour

17. La fonction ψ peut avoir un nœud là où $\nabla\psi$ est discontinu.

18. Pour une preuve simple (et une formulation plus détaillée du principe variationnel), voir l'appendice G.

19. Dans certains cas, un nombre faible d'OPA peut suffire pour donner une convergence raisonnable pour les mêmes raisons que dans les cas des ondes planes orthogonalisées, et des méthodes de pseudopotentiels, étudiées plus bas.

20. Des détails complets de la méthode ainsi que des exemples de programmes numériques peuvent être trouvés sous forme de manuel dans : T. L. Loucks, *Augmented Plane Wave Method*, W. A. Benjamin, Menlo Park, California, 1967.

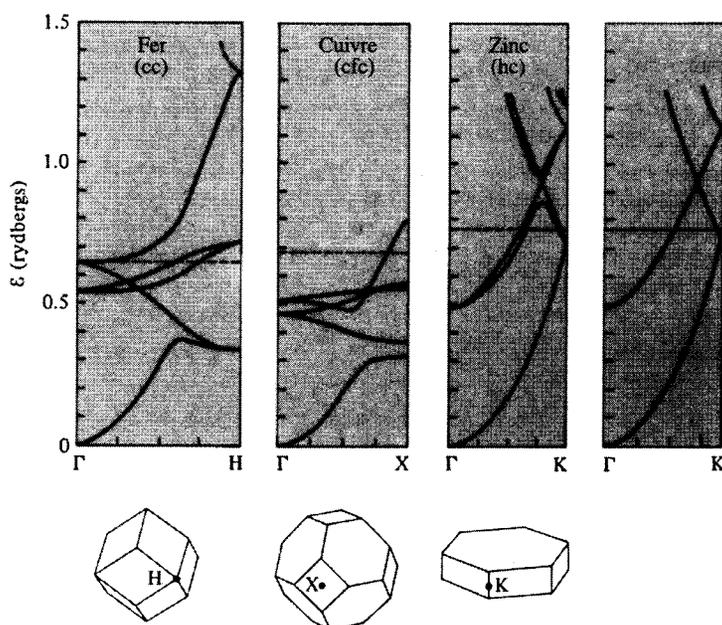


FIG. 11.7 – Bandes d'énergie d'OPA pour le fer, le cuivre et le zinc, calculées par L. F. Mattheiss, *Phys. Rev.* **134**, A970 (1964). Les bandes sont tracées à partir de l'origine de l'espace des k jusqu'aux points indiqués sur les surface des zones. Remarquez la ressemblance frappante entre les bandes du zinc calculées et les bandes d'électrons libres (représentées à droite). Le zinc a une configuration avec deux électrons s à l'extérieur d'une couche complète. Les lignes horizontales en tirets indiquent l'énergie de Fermi.

le titane avec les calculs cellulaires d'Altmann (figure 11.8) devrait, cependant, inspirer une prudence toujours bienvenue : bien qu'il y ait des ressemblances reconnaissables, il existe des différences notables. Celles-ci sont probablement dues plus aux choix des potentiels qu'à la validité des méthodes de calcul, mais elles servent à indiquer qu'il faut être prudent dans l'utilisation des résultats des calculs de structure de bandes d'après ces principes de base.

11.4 Méthode des fonctions de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)

Une approche alternative du potentiel de muffin-tin est fournie par la méthode due à Korringa, et à Kohn et Rostoker²¹. Celle-ci commence avec la

²¹ J. Korringa, *Physica* **13**, 392 (1947) ; W. Kohn et N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).

forme intégrale de l'équation de Schrödinger²²

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G_{\mathcal{E}(\mathbf{k})}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')U(\mathbf{r}')\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (11.18)$$

où l'intégrale porte sur tout l'espace et

$$\begin{aligned} G_{\mathcal{E}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{iK|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ K &= \sqrt{2m\mathcal{E}/\hbar^2}, \quad \mathcal{E} > 0 \\ &= i\sqrt{2m(-\mathcal{E})/\hbar^2}, \quad \mathcal{E} < 0 \end{aligned} \quad (11.19)$$

En substituant la forme (11.14) du potentiel de muffin-tin dans (11.18), et en faisant le changement de variable $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{R}$ dans chacun des termes de la somme obtenue, on peut réécrire (11.18) sous la forme

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \int d\mathbf{r}'' G_{\mathcal{E}(\mathbf{k})}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'' - \mathbf{R})V(\mathbf{r}'')\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'' + \mathbf{R}) \quad (11.20)$$

La condition de Bloch donne $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'' + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'')$, et l'on peut alors réécrire (11.20) (en remplaçant \mathbf{r}'' par \mathbf{r}') :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathcal{E}(\mathbf{k})}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')V(\mathbf{r}')\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') \quad (11.21)$$

où

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathcal{E}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{R}} G_{\mathcal{E}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad (11.22)$$

L'équation (11.21) a la caractéristique plaisante d'incorporer toute la dépendance vis-à-vis du vecteur d'onde et de la structure du cristal dans la fonction $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathcal{E}}$, qui peut être calculée, une fois pour toute, pour une variété de structures cristallines avec des valeurs précises de \mathcal{E} et de \mathbf{k} ²³. On montre dans le problème 3 que l'équation (11.21) implique que, sur la sphère de rayon

22. L'équation (11.18) est le point de départ de la théorie élémentaire de la diffusion. Son équivalence avec l'équation de Schrödinger ordinaire (11.1) est due au fait (chapitre 17, problème 3) que G vérifie $(\mathcal{E} + \hbar^2\nabla^2/2m)G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Pour une étude élémentaire de ces aspects, voir, par exemple, D. S. Saxon, *Elementary Quantum Mechanics*, Holden-Day, San Francisco, 1968, p. 360 ff. Dans la théorie de la diffusion, on a l'habitude d'introduire un terme hétérogène $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ dans (11.18), où $\hbar k = \sqrt{2m\mathcal{E}}$, pour satisfaire à la condition aux limites appropriée à une onde plane incidente. Ici, cependant, la condition aux limites est la relation de Bloch qui est vérifiée par (11.18) sans terme hétérogène.

23. Pour effectuer la somme sur \mathbf{R} , on utilise les mêmes techniques que pour calculer les énergies réticulaires des cristaux ioniques (chapitre 20).

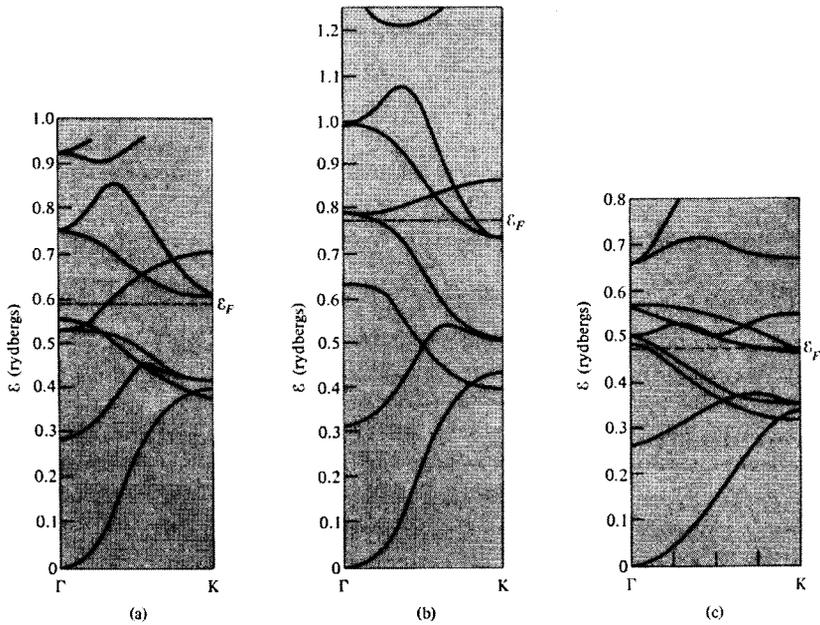


FIG. 11.8 – Trois structures de bandes calculées pour le titane. Les courbes (a) et (b) ont été calculées par la méthode cellulaire pour deux potentiels possibles. Elles sont extraites de S. L. Altmann, in *Soft X-Ray Band Spectra*, D. Fabian (éd.), Academic Press-London, 1968. La courbe (c) est extraite du calcul d'OPA de Mattheiss.

r_0 , les valeurs de $\psi_{\mathbf{k}}$ sont contraintes de vérifier l'équation intégrale suivante :

$$0 = \int d\Omega' \left[\mathcal{G}_{\mathbf{k}, \varepsilon(\mathbf{k})}(r_0 \theta \phi, r_0 \theta' \phi') \frac{\partial}{\partial r} \psi(r \theta' \phi') \right]_{r=r_0} - \psi(r_0 \theta' \phi') \left. \frac{\partial}{\partial r} \mathcal{G}_{\mathbf{k}, \varepsilon(\mathbf{k})}(r_0 \theta \phi, r \theta' \phi') \right|_{r=r_0} \quad (11.23)$$

Puisque la fonction $\psi_{\mathbf{k}}$ est continue, elle garde la forme déterminée par le problème atomique ((11.9) à (11.11)) en r_0 . L'approximation de la méthode KKR (qui est exacte pour le potentiel de muffin-tin jusqu'à maintenant) est de supposer que $\psi_{\mathbf{k}}$ est obtenue, à un niveau raisonnable de précision, en gardant seulement un nombre fini (disons N) d'harmoniques sphériques dans le développement (11.11). En substituant ce développement tronqué dans (11.23), en multipliant par $Y_{lm}(\theta, \phi)$, et en intégrant le résultat sur l'angle solide $d\theta d\phi$ pour tous l et m intervenant dans le développement tronqué, on obtient un

ensemble de N équations linéaires pour les A_{lm} intervenant dans le développement (11.11). Les coefficients de ce développement dépendent de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ et de \mathbf{k} par l'intermédiaire de $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathcal{E}(\mathbf{k})}$ et de la fonction radiale $\chi_{l,\mathcal{E}}$ ainsi que sa dérivée $\chi'_{l,\mathcal{E}}$. Poser le déterminant $N \times N$ des coefficients égal à zéro conduit encore une fois à une équation donnant la relation entre \mathcal{E} et \mathbf{k} . Comme dans les méthodes décrites précédemment, on peut soit chercher des valeurs de \mathcal{E} conduisant à des solutions pour \mathbf{k} fixé, soit fixer \mathcal{E} et tracer la surface dans l'espace des \mathbf{k} sur laquelle le déterminant s'annule, ce qui conduit alors à la surface d'énergie constante $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}$.

Les deux méthodes KKR et OPA peuvent être considérées comme des techniques qui, si elles sont appliquées de manière exacte pour le potentiel de muffin-tin, conduiraient à des conditions de déterminants d'ordre infini. À partir de celles-ci, on fait ensuite une approximation consistant à prendre seulement un sous-déterminant fini. Dans la méthode des OPA, on tronque en \mathbf{K} ; une approximation est faite sur la fonction d'onde dans la région interstitielle. Dans la méthode KKR, la somme sur \mathbf{K} est effectuée lorsque $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathcal{E}}$ est calculée²⁴. L'approximation réside plutôt dans la forme de la fonction d'onde dans la région atomique. Dans les deux cas, la procédure converge bien si l'on retient suffisamment de termes ; en pratique, la méthode KKR semble requérir moins de termes dans le développement en harmoniques sphériques que la technique OPA n'en requiert dans le développement en \mathbf{K} . Quand les méthodes d'OPA et KKR sont appliquées au même potentiel de muffin-tin, elles donnent des résultats en très bon accord.

Le résultat d'un calcul KKR pour les bandes $3s^2$ et $3p^1$ de l'aluminium sont présentés dans la figure 11.9. Remarquez la ressemblance extraordinaire entre les bandes calculées et les niveaux d'électrons libres représentés par des lignes en tirets sur la même figure.

Les seuls effets perceptibles de l'interaction entre les électrons et les ions, comme le prédit la théorie des électrons presque libres, est de lever les dégénérescences de bande. Ceci est une illustration frappante de notre observation (voir page 180) selon laquelle les métaux dont la configuration atomique consiste en un nombre faible d'électrons s et p à l'extérieur de la configuration des gaz rares, ont des structures de bandes qui peuvent être très bien reproduites par les bandes d'électrons presque libres. Les deux méthodes qui restent à étudier tentent d'éclaircir un peu ce fait remarquable.

24. Il n'est pas nécessaire de calculer $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathcal{E}}$ pour toutes les valeurs de \mathbf{r} , mais uniquement les intégrales

$$\int d\Omega d\Omega' Y_{lm}^*(\theta, \phi) \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathcal{E}}(r_0\theta\phi, r_0\theta'\phi') Y_{l'm'}(\theta', \phi') \quad \text{et}$$

$$\int d\Omega d\Omega' Y_{lm}^*(\theta, \phi) \left. \frac{\partial}{\partial r} \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathcal{E}}(r_0\theta\phi, r\theta'\phi') \right|_{r=r_0} Y_{l'm'}(\theta', \phi')$$

Elles ont été tabulées pour différentes structures cristallines sur un intervalle de valeurs de \mathcal{E} et de \mathbf{k} , r_0 étant habituellement pris comme le rayon d'une sphère inscrite dans la maille de Wigner-Seitz.

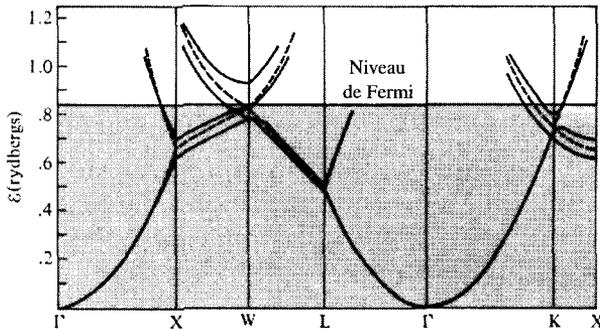


FIG. 11.9 – Bandes de valence calculées pour l'aluminium (trois électrons à l'extérieur de la couche complète correspondant à la configuration du néon) comparées aux bandes d'électrons libres (lignes en tirets). Les bandes sont calculées par la méthode KKR. (B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1797 (1961).)

11.5 Méthode des ondes planes orthogonalisées (OPO)

Une approche alternative, pour combiner les oscillations rapides dans la région du cœur ionique avec le comportement interstitiel du type onde plane, est la méthode des ondes planes orthogonalisées due à Herring²⁵. La méthode des OPO (ou, "orthogonal plane waves" OPW) ne requiert *pas* un potentiel de muffin-tin pour rendre les calculs faisables, et a donc une valeur particulière si l'on insiste sur l'utilisation d'un potentiel qui ne soit pas très soigné. De plus, la méthode permet de mieux voir pourquoi l'approximation des électrons presque libres réussit remarquablement bien à prédire les structures de bandes de toute une variété de métaux.

Nous commençons par distinguer explicitement les électrons de cœur des électrons de valence. Les fonctions d'onde de cœur sont bien localisées autour des sites du réseau. En revanche, les électrons de valence peuvent être trouvés, avec une probabilité appréciable dans les régions interstitielles, où notre espoir est que leurs fonctions d'onde peuvent s'écrire approximativement à l'aide d'un nombre faible d'ondes planes. Dans cette section et dans la suivante, nous ajouterons des indices *c* et *v* aux fonctions d'onde pour indiquer si elles décrivent des niveaux de cœur ou de valence.

La difficulté de l'approximation consistant à écrire une fonction d'onde de valence à l'aide de quelques ondes planes *partout* dans l'espace (comme dans la méthode des électrons presque libres) réside dans le fait qu'elle échoue complètement à reproduire le comportement oscillatoire rapide requis dans

25. C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).

la région du cœur. Herring nota que ceci pouvait être réglé en utilisant non pas les ondes planes simples, mais plutôt des ondes planes orthogonalisées avec les niveaux de cœur dès le début. Ainsi, nous définissons l'onde plane *orthogonalisée* (OPO) $\phi_{\mathbf{k}}$ par :

$$\phi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_c b_c \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) \tag{11.24}$$

où la somme porte sur tous les niveaux de cœur de vecteur d'onde de Bloch \mathbf{k} . Les fonctions d'onde de cœur sont supposées connues (elles sont généralement prises comme étant des combinaisons de liaisons fortes des niveaux atomiques calculés), et les constantes b_c sont déterminées en imposant à $\phi_{\mathbf{k}}$ d'être orthogonal à tout niveau de cœur²⁶ :

$$\int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0 \tag{11.25}$$

ce qui implique que

$$b_c = - \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{11.26}$$

La fonction $\phi_{\mathbf{k}}$ des OPO possède les propriétés suivantes qui sont caractéristiques des fonctions d'onde d'un niveau de valence.

1. Elle est, par construction, orthogonale à tous les niveaux de cœur. Par conséquent, elle présente aussi les oscillations rapides requises dans la région du cœur. Ceci est particulièrement clair d'après (11.24), puisque les fonctions d'onde $\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})$ intervenant dans les $\phi_{\mathbf{k}}$ elles-mêmes oscillent dans cette région.
2. Puisque les niveaux de cœur sont localisés autour des nœuds du réseau, le deuxième terme dans (11.24) est petit dans la région interstitielle, où $\phi_{\mathbf{k}}$ est très proche d'une seule onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$.

Puisque l'onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ et les fonctions d'onde de cœur $\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})$ vérifient la condition de Bloch avec le vecteur d'onde \mathbf{k} , il en sera de même pour les $\phi_{\mathbf{k}}$ d'OPO. On peut donc, comme dans la méthode des OPA, chercher un développement des états propres électroniques réels de l'équation Schrödinger sous la forme de combinaisons linéaires des OPO :

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \tag{11.27}$$

Comme dans la méthode des OPA, on peut déterminer les coefficients $c_{\mathbf{K}}$ dans (11.27) et les énergies $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ en insérant (11.27) dans le principe variationnel (11.17), et en demandant que les dérivées de l'expression obtenue par

26. Nous adoptons la condition de normalisation $\int d\mathbf{r} |\psi_{\mathbf{k}}^c|^2 = 1$. Remarquer que $\phi_{\mathbf{k}}$ est aussi orthogonal à $\psi_{\mathbf{k}'}^c$, pour $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$ à cause de la condition de Bloch.

rapport à tous les $c_{\mathbf{K}}$ soient nulles. Le potentiel cristallin $U(\mathbf{r})$ interviendra dans le problème séculaire ainsi obtenu uniquement par l'intermédiaire de ses éléments de matrice d'OPO :

$$\int \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}^*(\mathbf{r})U(\mathbf{r})\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (11.28)$$

La méthode des OPO doit son succès au fait que, même si les éléments de matrice d'ondes planes de U sont grands, ses éléments de matrice d'OPO s'avèrent beaucoup plus petits. Par conséquent, bien qu'il soit sans espoir d'essayer d'obtenir une convergence en développant $\psi_{\mathbf{k}}$ en ondes planes, la convergence du développement sur les OPO est beaucoup plus rapide.

En pratique, la méthode des OPO est employée de deux façons très différentes. D'une part, on peut mener numériquement des calculs d'OPO selon les principes de base, en commençant avec un potentiel atomique, en calculant ses éléments de matrice d'OPO, et en travaillant avec des problèmes séculaires assez importants (qui, parfois, s'avèrent remarquablement petits, mais qui peuvent aussi demander près d'une centaine d'OPO) pour garantir une bonne convergence. D'autre part, on rencontre fréquemment des « calculs » de structure de bandes qui ne sont rien d'autre que la théorie des électrons presque libres du chapitre 9, dans laquelle les coefficients de Fourier $U_{\mathbf{k}}$ du potentiel sont traités comme des paramètres ajustables plutôt que comme des quantités connues. Les $U_{\mathbf{k}}$ sont déterminés en comparant les bandes d'électrons presque libres soit aux données empiriques soit aux bandes calculées en détail par l'une des méthodes les plus réalistes. Par exemple, les bandes KKR de l'aluminium, représentées sur la figure 11.9, peuvent être reproduites avec une précision remarquable à travers toute la zone par un calcul du type électrons presque libres utilisant seulement quatre ondes planes et nécessitant uniquement deux paramètres²⁷ : U_{111} et U_{200} .

Puisque la théorie des électrons presque libres ne peut sûrement pas fonctionner aussi bien, il se peut que le problème séculaire apparemment d'électrons presque libres soit en fait l'étape finale d'une analyse beaucoup plus compliquée, telle que celle de la méthode des OPO, les coefficients de Fourier $U_{\mathbf{k}}$ étant du type OPO plutôt que des éléments de matrice d'ondes planes du potentiel. Ce genre de calcul est donc désigné comme calcul d'OPO. Dans ce contexte, cette désignation est un peu plus qu'un rappel du fait que même si l'analyse est formellement identique à la théorie des électrons presque libres, elle peut être placée sur une base théorique plus sûre.

Il n'est pas certain, cependant, que l'approche des OPO soit la meilleure façon de réduire le vrai problème d'un électron dans un potentiel périodique à un calcul en réalité du type électrons « presque libres ». Une façon plus

27. B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1797 (1961). (Un troisième paramètre est utilisé sous la forme de l'énergie d'électrons presque libres qui est écrite sous la forme $\alpha\hbar^2k^2/2m$.) Il arrive que ces bandes ne conduisent pas à une surface de Fermi ayant une structure détaillée correcte (une illustration de la difficulté d'obtenir des potentiels précis).

systématique d'étudier ce problème ainsi qu'une variété d'approches calculatoires supplémentaires, est fournie par les *méthodes de pseudopotentiels*.

11.6 Pseudopotentiel

La théorie du pseudopotentiel a débuté comme une extension de la méthode des OPO. Mise à part la possibilité qu'elle fournit de raffiner les calculs d'OPO, elle donne aussi une explication, au moins partielle, du succès des calculs d'électrons presque libres dans l'ajustement aux structures de bandes réelles.

Nous décrivons la méthode du pseudopotentiel uniquement dans sa toute première formulation²⁸, qui est fondamentalement un remaniement de l'approche des OPO. Supposons que nous écrivions la fonction d'onde exacte d'un niveau de valence comme une combinaison linéaire d'OPO, comme dans (11.27). Soit $\phi_{\mathbf{k}}^v$ la partie en ondes planes de ce développement :

$$\phi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} \quad (11.29)$$

Nous pouvons alors réécrire les développements (11.27) et (11.24) sous la forme

$$\psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) - \sum_c \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}') \right) \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) \quad (11.30)$$

Puisque $\psi_{\mathbf{k}}^v$ est une fonction d'onde de valence exacte, elle vérifie l'équation de Schrödinger de valeur propre $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^v$:

$$H\psi_{\mathbf{k}}^v = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^v \psi_{\mathbf{k}}^v \quad (11.31)$$

La substitution de (11.30) dans (11.31) conduit à

$$H\phi_{\mathbf{k}}^v - \sum_c \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*} \phi_{\mathbf{k}}^v \right) H\psi_{\mathbf{k}}^c = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^v \left(\phi_{\mathbf{k}}^v - \sum_c \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*} \phi_{\mathbf{k}}^v \right) \psi_{\mathbf{k}}^c \right) \quad (11.32)$$

En remarquant que $H\psi_{\mathbf{k}}^c = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^c \psi_{\mathbf{k}}^c$ pour les niveaux de cœur exacts, alors on peut réécrire (11.32) comme suit

$$(H + V^R)\phi_{\mathbf{k}}^v = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^v \phi_{\mathbf{k}}^v \quad (11.33)$$

où nous avons caché quelques termes encombrants dans l'opérateur V^R qui est défini par

$$V^R\psi = \sum_c (\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^v - \mathcal{E}_c) \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*} \psi \right) \psi_{\mathbf{k}}^c \quad (11.34)$$

²⁸ E. Antoncik, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 314 (1959) ; J. C. Phillips et L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287, 880 (1959).

Nous avons donc obtenu une équation de Schrödinger effective (11.33) vérifiée par $\phi_{\mathbf{k}}^v$, la partie lisse de la fonction de Bloch. Puisque l'expérience de la méthode des OPO suggère que $\phi_{\mathbf{k}}^v$ peut être écrit approximativement comme une combinaison linéaire d'un faible nombre d'ondes planes, on pourrait s'attendre à ce que la théorie des électrons presque libres du chapitre 9 puisse être appliquée pour trouver les niveaux de valence de $H + V^R$. Ceci est le point de départ du calcul et de l'analyse du pseudopotentiel.

Le *pseudopotentiel* est défini comme étant la somme du vrai potentiel périodique U , et de V^R :

$$H + V^R = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V^{\text{pseudo}} \quad (11.35)$$

L'espoir est que le pseudopotentiel soit suffisamment faible pour justifier un calcul des niveaux de valence par la méthode des électrons presque libres. On peut trouver une indication de la concrétisation de cet espoir dans le fait que même si le vrai potentiel périodique est attractif près des cœurs ioniques, et par conséquent que $(\psi, U\psi) = \int d\mathbf{r}\psi^*(\mathbf{r})U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ est négatif, l'élément de matrice correspondant du potentiel V^R est, d'après (11.34),

$$(\psi, V^R\psi) = \sum_c (\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^v - \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^c) \left| \int d\mathbf{r}\psi_{\mathbf{k}}^{c*}\psi_{\mathbf{k}} \right|^2 \quad (11.36)$$

Puisque les énergies de valence se trouvent au-dessus des énergies de cœur, ceci est toujours positif. Par conséquent, l'addition de V^R à U conduit à une compensation au moins partielle, et l'on pourrait espérer avec optimisme qu'elle aboutisse à un potentiel suffisamment faible pour effectuer des calculs de $\phi_{\mathbf{k}}^v$ (appelée pseudo-fonction d'onde) selon la méthode des électrons presque libres, en traitant le pseudopotentiel comme une faible perturbation.

Il existe quelques caractéristiques propres au pseudopotentiel. L'équation (11.34) implique que V^R (et donc le pseudopotentiel) est non local ; autrement dit, son effet sur une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ n'est pas simplement de la multiplier par une certaine fonction de \mathbf{r} . De plus, le pseudopotentiel dépend de l'énergie cherchée, $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^v$, ce qui signifie que plusieurs des théorèmes de base, que l'on utilise d'habitude sans réflexion supplémentaire (comme l'orthogonalité des fonctions propres de valeurs propres différentes), ne sont plus applicables à H^{pseudo} .

L'autre difficulté peut être surmontée en posant $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^v$, dans (11.34) et dans V^{pseudo} , égale à l'énergie des niveaux qui nous intéressent le plus, généralement l'énergie de Fermi. Bien sûr, une fois ce remplacement effectué, les valeurs propres de $H + V^R$ ne sont plus exactement celles de l'hamiltonien de départ, sauf pour les niveaux à l'énergie de Fermi. Puisque ceux-ci sont fréquemment les niveaux de plus grand intérêt, ce n'est pas nécessairement un grand prix à payer. On peut ainsi trouver l'ensemble des \mathbf{k} pour lesquels $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^v = \mathcal{E}_F$, et de cette façon tracer la surface de Fermi.

Il s'avère qu'il existe plusieurs manières autres que (11.34) de définir un V^R tel que $H + V^R$ ait les mêmes valeurs propres de *valence* que l'hamiltonien cristallin réel H . À partir de ces choix, s'est constituée une science des pseudopotentiels très riche, dont l'utilité pour tout ce qui sort de la justification des surfaces de Fermi d'électrons presque libres doit encore être établie de manière convaincante²⁹.

11.7 Méthodes combinées

Il a bien sûr été fait preuve d'une ingéniosité considérable dans la combinaison des différentes techniques. Ainsi, par exemple, il peut être utile de traiter les bandes d des éléments de transition de la manière suggérée par l'approximation des liaisons fortes tout en tenant compte du mélange $s - d$, non pas en ajoutant des fonctions de liaisons fortes pour la bande s , mais en combinant l'une des méthodes d'ondes planes que nous avons décrites d'une manière autocohérente appropriée. Il va sans dire que dans cet aperçu des méthodes de calcul des bandes d'énergie, nous n'avons fait qu'effleurer la surface de quelques vastes domaines.

Ce chapitre et les trois précédents concernaient les aspects structurels de la structure de bandes. Nous allons maintenant nous tourner vers des manifestations basées sur l'observation directe des bandes d'énergie électroniques. Les chapitres 12 et 13 étudient la généralisation de la théorie du transport de Drude et Sommerfeld aux électrons de Bloch ; le chapitre 14 aborde quelques-unes des techniques d'observation directe de la surface de Fermi ; et le chapitre 15 décrit les structures de bandes de quelques-uns des métaux les plus familiers.

11.8 Problèmes

1. Conditions aux limites pour les fonctions d'onde dans les cristaux

Soit \mathbf{r} le vecteur repérant un point immédiatement en deçà du bord d'une maille primitive C_0 , et \mathbf{r}' un autre point déplacé par rapport à \mathbf{r} immédiatement à l'extérieur du même bord. Les équations de continuité de $\psi(\mathbf{r})$ sont

$$\begin{aligned} \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} [\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}')] &= 0 \\ \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} [\nabla \psi(\mathbf{r}) - \nabla \psi(\mathbf{r}')] &= 0 \end{aligned} \quad (11.37)$$

(a) Vérifier que tout point \mathbf{r} sur la surface de la maille primitive est séparé

²⁹. Une étude récapitulative du pseudopotentiel et de ses applications peut être trouvée dans *Solid State Physics*, Vol. 24, D. Turnbull et F. Seitz, eds., Academic, New York, 1970.

par un certain vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais d'un autre point de la surface, et que les normales à la maille aux points \mathbf{r} et $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ sont de sens opposés.

(b) En utilisant le fait que ψ peut être choisi sous la forme de Bloch, montrer que les équations de continuité peuvent être également bien écrites en termes des valeurs de ψ situées entièrement à l'intérieur la maille primitive :

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ \nabla\psi(\mathbf{r}) &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\nabla\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})\end{aligned}\quad (11.38)$$

pour des paires de points sur la surface séparés par des vecteurs \mathbf{R} du réseau direct.

(c) Montrer que la seule information dans la deuxième des équations (11.38) qui ne soit pas déjà contenue dans la première se trouve dans l'équation

$$\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) = -e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (11.39)$$

où le vecteur $\hat{\mathbf{n}}$ est normal à la surface de la maille.

2. En utilisant le fait que l'OPA est continue sur les surfaces définissant le potentiel de muffin-tin, donner un argument pour montrer que la fonction $\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\varepsilon}$ d'OPA vérifie la condition de Bloch avec un vecteur d'onde \mathbf{k} .

3. L'équation intégrale pour une fonction de Bloch dans un potentiel périodique est donnée par l'équation (11.21) où, pour les potentiels du type muffin-tin, la région d'intégration est limitée à $|\mathbf{r}'| < r_0$.

(a) À partir de la définition (11.22) de \mathcal{G} montrer que

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla'^2 + \varepsilon\right)\mathcal{G}_{\mathbf{k},\varepsilon}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad r, r' < r_0 \quad (11.40)$$

(b) Montrer en écrivant

$$\mathcal{G}\nabla'^2\psi = \nabla' \cdot (\mathcal{G}\nabla'\psi - \nabla'\psi\mathcal{G}) + \psi\nabla'^2\mathcal{G}$$

que (11.21), (11.40) et l'équation de Schrödinger pour $r' < r_0$ conduit à

$$0 = \int_{r' < r_0} d\mathbf{r}' \nabla' \cdot [\mathcal{G}_{\mathbf{k},\varepsilon(\mathbf{k})}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\nabla'\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') - \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')\nabla'\mathcal{G}_{\mathbf{k},\varepsilon(\mathbf{k})}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \quad (11.41)$$

(c) Utiliser le théorème de Gauss pour transformer (11.41) en une intégrale sur la surface d'une sphère de rayon $r' = r_0$ et montrer que, lorsque r est pris égal à r_0 , on obtient l'équation (11.23).

Chapitre 12

Modèle semi-classique de la dynamique des électrons

Paquets d'ondes d'électrons de Bloch
Mécanique semi-classique
Aspects généraux du modèle semi-classique
Champs électriques statiques
Théorie générale des trous
Champs magnétiques uniformes statiques
Effet Hall et magnétorésistance

LA THÉORIE de Bloch (chapitre 8) étend la théorie d'équilibre de Sommerfeld des électrons libres (chapitre 2) au cas où les électrons sont soumis à un potentiel périodique (non constant). Dans la table 12.1, nous comparons les aspects majeurs des deux théories.

Pour étudier la conduction, nous avons dû étendre la théorie d'équilibre de Sommerfeld aux cas hors d'équilibre. Nous avons affirmé au chapitre 2 que l'on pouvait calculer le comportement dynamique d'un gaz d'électrons libres en utilisant la mécanique classique ordinaire, à condition qu'il ne soit pas nécessaire de localiser un électron sur une échelle comparable à la distance interélectronique. Ainsi, la trajectoire de chaque électron entre deux collisions était calculée grâce aux équations du mouvement classiques habituelles pour une particule de quantité de mouvement $\hbar\mathbf{k}$:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}} &= \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} \\ \hbar\dot{\mathbf{k}} &= -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \wedge \mathbf{H} \right)\end{aligned}\tag{12.1}$$

TAB. 12.1 – Comparaison des niveaux d'équilibre a un électron de Sommerfeld et de Bloch.

	Sommerfeld	Bloch
Nombre quantique (Spin exclu)	\mathbf{k} ($\hbar\mathbf{k}$ est la quantité de mouvement.)	\mathbf{k} , n ($\hbar\mathbf{k}$ est le moment cristallin et n l'indice de bande.)
Intervalle de variation Des nombres quantiques	\mathbf{k} décrit tout l'espace des k compatibles avec les conditions aux limites périodiques de Born-von Karman.	Pour chaque n , \mathbf{k} décrit tous les vecteurs d'onde dans une maille primitive du réseau réciproque compatibles avec les conditions aux limites périodiques de Born-von Karman ; n décrit un ensemble infini de valeurs discrètes.
Énergie	$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$	Pour un indice de bande n donné, $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ n'a pas de forme explicite simple. La seule propriété générale est la périodicité sur le réseau réciproque : $\mathcal{E}_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \mathcal{E}_n(\mathbf{k}).$
Vitesse	La vitesse moyenne d'un électron dans un niveau de vecteur d'onde \mathbf{k} est : $\mathbf{v} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{k}}.$	La vitesse moyenne d'un électron dans un niveau d'indice de bande n et de vecteur d'onde \mathbf{k} est : $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}.$
Fonction d'onde	La fonction d'onde d'un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} est : $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{V^{1/2}}.$	La fonction d'onde d'un électron d'indice de bande n et de vecteur d'onde \mathbf{k} est : $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ où la fonction $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ n'a pas de forme explicite simple. La seule propriété générale est la périodicité sur le réseau direct : $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$

Si l'on était contraint de justifier cette procédure d'un point de vue quantique, nous maintiendrions que (12.1) décrit réellement le comportement d'un paquet d'ondes de niveaux d'électrons libres,

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') \exp \left[i \left(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \frac{\hbar k'^2 t}{2m} \right) \right]$$

$$g(\mathbf{k}') \approx 0, \quad |\mathbf{k}' - \mathbf{k}| > \Delta k \quad (12.2)$$

où \mathbf{k} et \mathbf{r} sont les position et quantité de mouvement moyennes autour desquelles le paquet d'ondes est localisé (avec la limitation $\Delta x \Delta k > 1$ imposée par le principe d'incertitude).

Cette approche a une généralisation simple et élégante aux électrons dans un potentiel périodique général, appelée *modèle semi-classique*. Justifier le modèle semi-classique en détail est une tâche redoutable, considérablement plus difficile que la justification de la limite classique ordinaire pour des électrons libres. Dans ce livre, nous ne proposerons pas une démonstration systématique. Nous mettrons plutôt l'accent sur l'utilisation du modèle. Nous le décrirons donc simplement, donnerons ses limites de validité, et extrairons quelques-unes de ses conséquences physiques majeures¹.

Le lecteur insatisfait des bases très incomplètes et peu suggestives que nous allons offrir du modèle semi-classique est invité à examiner le large domaine des mystères et des anomalies de la théorie des électrons libres que le modèle résout. L'attitude convenable à adopter est peut-être la suivante : s'il n'y avait aucune théorie quantique microscopique sous-jacente des électrons dans les solides, on pourrait encore imaginer une mécanique semi-classique (devinée par quelque Newton des espaces cristallins de la fin du dix-neuvième siècle) qui serait brillamment confirmée par l'explication qu'elle donne du comportement électronique observé, tout comme la mécanique classique a été confirmée par son explication du mouvement planétaire, et seulement bien après démontrée de manière plus fondamentale en tant que forme limite de la mécanique quantique.

Comme avec les électrons libres, l'étude de la conduction par des électrons de Bloch² soulève deux questions : (a) Quelle est la nature des collisions ? (b) Comment se déplacent les électrons de Bloch entre les collisions ? Le modèle semi-classique traite de la deuxième question, mais la théorie de Bloch répond aussi à la première. Drude supposait que les électrons entraînent en collision avec des ions lourds fixes. Cette hypothèse ne peut être conciliée

1. L'un des efforts les plus récents d'une démonstration systématique se trouve dans J. Zak, *Phys. Rev.* **168**, 686 (1968). Les références aux travaux les plus récents y sont indiquées. Un traitement très séduisant des électrons de Bloch dans un champ magnétique (sans doute le domaine le plus difficile dans lequel démontrer le modèle semi-classique) est donné par R.G. Chambers, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 695 (1966), qui construit explicitement un paquet d'ondes dépendant du temps dont le centre se déplace le long de l'orbite déterminée par les équations du mouvement semi-classiques.

2. Nous utiliserons le terme d'« électrons de Bloch » pour désigner des « électrons dans un potentiel périodique général ».

avec les libres parcours moyens très longs qui sont possibles dans les métaux, et échoue dans l'explication de leur dépendance observée en température³. La théorie de Bloch l'exclut également pour des raisons théoriques. Les niveaux de Bloch sont des solutions *stationnaires* de l'équation de Schrödinger en présence du potentiel périodique complet des ions. Si un électron dans le niveau $\psi_{n\mathbf{k}}$ possède une vitesse moyenne non nulle (ce qui est le cas à moins que $\partial\mathcal{E}_n(\mathbf{k})/\partial\mathbf{k}$ ne s'annule), alors cette vitesse restera la même pour toujours⁴. On ne peut faire appel aux collisions avec des ions statiques en tant que mécanisme de diminution de la vitesse, car l'interaction de l'électron avec le réseau périodique des ions a été *complètement* prise en compte *ab initio* dans l'équation de Schrödinger que résout la fonction d'onde de Bloch. Ainsi, la conductivité d'un cristal périodique parfait est infinie.

Ce résultat, si déconcertant au regard du penchant classique de chacun qui consiste à représenter les électrons comme subissant des chocs avec les ions qui dégradent le courant, peut être compris comme une simple manifestation de la nature ondulatoire des électrons. Dans un réseau *périodique* de diffuseurs, une onde peut se propager sans atténuation à cause de l'interférence constructive cohérente des ondes diffusées⁵.

Les métaux ont une résistance électrique car aucun solide réel n'est un cristal parfait. Il existe toujours des impuretés, des ions manquants, ou d'autres imperfections qui peuvent diffuser les électrons, et à très basse température ce sont eux qui limitent la conduction. Même si les imperfections pouvaient être entièrement éliminées, la conductivité resterait finie à cause des vibrations thermiques des ions qui produisent des distorsions de la périodicité parfaite dans le potentiel que les électrons subissent, et qui dépendent de la température. Ces déviations par rapport à la périodicité sont capables de diffuser les électrons, et sont la source de la dépendance en température du temps de relaxation électronique qui avait été notée au chapitre 1.

Nous remettons l'étude complète des mécanismes réels de diffusion aux chapitres 16 et 26. Nous ne ferons que remarquer ici que la théorie de Bloch nous force maintenant à abandonner l'image naïve de Drude de la diffusion électron-ion. Nous continuerons néanmoins à extraire des résultats qui découlent de l'hypothèse simple qu'un *certain* mécanisme de diffusion existe, sans tenir compte de ses aspects détaillés.

Ainsi, le problème principal auquel nous devons faire face est de décrire le mouvement des électrons de Bloch entre des collisions. Le fait que la vitesse moyenne d'un électron dans un niveau de Bloch défini $\psi_{n\mathbf{k}}$ est⁶

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial\mathcal{E}_n(\mathbf{k})}{\partial\mathbf{k}} \quad (12.3)$$

3. Voir page 9.

4. Voir page 167.

5. Pour une vision unifiée de tels phénomènes, voir L. Brillouin, *Wave Propagating in Periodic Structures*, Dover, New York, 1953.

6. Voir page 167. Le résultat est prouvé dans l'appendice E.

est très suggestif. Considérons un paquet d'ondes de niveaux de Bloch d'une bande donnée, construit en analogie avec le paquet d'ondes d'électrons libres (12.2) :

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') \psi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \mathcal{E}_n(\mathbf{k}') t \right]$$

$$g(\mathbf{k}') \approx 0, \quad |\mathbf{k}' - \mathbf{k}| > \Delta k \quad (12.4)$$

Prenons une incertitude sur le vecteur d'onde petite comparée aux dimensions de la zone de Brillouin, de telle sorte que $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ varie peu sur tous les niveaux apparaissant dans le paquet d'ondes. La formule de la vitesse (12.3) peut alors être vue comme l'affirmation habituelle selon laquelle la vitesse de groupe d'un paquet d'ondes est $\partial\omega/\partial\mathbf{k} = (\partial/\partial\mathbf{k})(\mathcal{E}/\hbar)$.

Le modèle semi-classique décrit de tels paquets d'ondes quand il n'est pas nécessaire de donner la position d'un électron sur une échelle comparable avec l'incertitude sur le paquet.

Estimons la largeur que le paquet d'ondes (12.4) doit avoir lorsque l'incertitude sur le vecteur d'onde est petite comparée aux dimensions de la zone de Brillouin. Examinons le paquet d'ondes en des points séparés par un vecteur du réseau réciproque. En posant $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{R}$, et en utilisant la propriété de base (8.6) des fonctions de Bloch, nous pouvons écrire (12.4) sous la forme

$$\psi_n(\mathbf{r}_0 + \mathbf{R}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} [g(\mathbf{k}') \psi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_0)] \exp \left[i \left(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R} - \frac{1}{\hbar} \mathcal{E}_n(\mathbf{k}') t \right) \right] \quad (12.5)$$

Envisagé en tant que fonction de \mathbf{R} à \mathbf{r}_0 fixé, c'est exactement une superposition d'ondes planes, de la forme (12.2), avec un poids $\bar{g}(\mathbf{k}) = [g(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)]$. Ainsi, si Δk mesure la région à l'intérieur de laquelle g (et donc \bar{g}) est appréciable⁷, alors $\psi_n(\mathbf{r}_0 + \mathbf{R})$, en accord avec les règles usuelles concernant les paquets d'ondes, devrait être appréciable à l'intérieur d'une région de dimensions $\Delta R \approx 1/\Delta k$. Puisque Δk est petit devant les dimensions de la zone, qui sont de l'ordre de l'inverse de la constante de réseau $1/a$, il s'ensuit que ΔR doit être grand comparé à a . Cette conclusion est indépendante de la valeur particulière de \mathbf{r}_0 , et nous concluons donc qu'un *paquet d'ondes de niveaux de Bloch de vecteur d'onde bien défini à l'échelle de la zone de Brillouin doit être réparti dans l'espace réel sur plusieurs mailles primitives*.

Le modèle semi-classique décrit la réponse des électrons à des champs électriques et magnétiques extérieurs qui varient lentement sur des dimensions d'un tel paquet d'ondes (figure 12.1) et donc extrêmement lentement sur quelques mailles primitives.

Dans le modèle semi-classique, de tels champs donnent naissance à des forces classiques ordinaires dans une équation du mouvement décrivant l'évolution de la position et du vecteur d'onde du paquet. La subtilité du modèle

7. Si g est appréciable seulement dans un voisinage de \mathbf{k} petit comparé aux dimensions de la zone, alors $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)$ variera peu sur ce domaine, et, en tant que fonction de \mathbf{k} , \bar{g} ne différera que peu d'une constante multipliée par g .

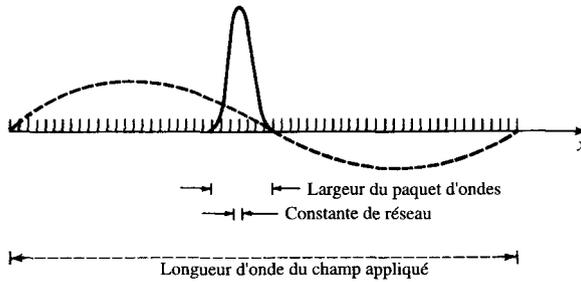


FIG. 12.1 – Vue schématique de la situation décrite par le modèle semi-classique. La longueur sur laquelle le champ appliqué (ligne en pointillé) varie est beaucoup plus grande que la largeur du paquet d'ondes de l'électron (ligne continue), qui, à son tour, est plus grande que la constante de réseau.

semi-classique, qui le rend plus complexe que la limite classique ordinaire des électrons *libres*, réside dans le fait que le potentiel périodique du réseau varie sur des dimensions qui sont *petites* comparées à la largeur du paquet d'ondes, et ne peut donc pas être traité classiquement. Ainsi, le modèle semi-classique est une limite classique partielle : les champs extérieurs appliqués sont traités classiquement, mais le champ périodique des ions ne l'est pas.

12.1 Description du modèle semi-classique

Le modèle semi-classique prédit comment, en l'absence de collisions, la position \mathbf{r} et le vecteur d'onde \mathbf{k} de chaque électron⁸ évolue en présence de champs électrique et magnétique appliqués extérieurement. *Cette prédiction est fondée entièrement sur la connaissance de la structure de bandes du métal, c'est-à-dire sur les formes des fonctions $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$, et sur aucune autre information explicite sur le potentiel périodique des ions.* Le modèle considère les $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ comme des fonctions données, et ne dit rien sur la manière de les calculer. Le but du modèle est de relier la structure de bandes aux propriétés de transport, c'est-à-dire à la réponse des électrons aux champs appliqués ou aux gradients de température. On utilise le modèle à la fois pour déduire les propriétés de transport à partir d'une structure de bandes (calculée) et pour déduire des aspects de la structure de bandes à partir des propriétés de transport observées.

Les fonctions $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ étant données, le modèle semi-classique associe à chaque électron une position \mathbf{r} , un vecteur d'onde \mathbf{k} , et un indice de bande n . Au cours du temps et en présence de champs électrique et magnétique

8. Dans la suite, nous parlerons d'un électron comme possédant à la fois une position et un vecteur d'onde. Nous faisons en fait, bien sûr, référence à un paquet d'ondes, comme décrit plus haut.

extérieurs $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ et $\mathbf{H}(\mathbf{r},t)$, la position, le vecteur d'onde et l'indice de bande peuvent évoluer selon les règles suivantes.

1. L'indice de bande n est une constante du mouvement. Le modèle semi-classique ignore la possibilité de « transitions interbandes ».
2. L'évolution dans le temps de la position et du vecteur d'onde d'un électron d'indice de bande n est déterminée par les équations du mouvement :

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (12.6a)$$

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e \left[\mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \frac{1}{c} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \wedge \mathbf{H}(\mathbf{r},t) \right] \quad (12.6b)$$

3. (Cette règle réexprime simplement les aspects de la théorie quantique de Bloch complète qui sont retenus dans le modèle semi-classique.) Le vecteur d'onde d'un électron n'est défini qu'à un vecteur du réseau réciproque additif \mathbf{K} près. On ne peut avoir deux électrons *distincts* avec le même indice de bande n et la même position \mathbf{r} , et des vecteurs d'onde \mathbf{k} et \mathbf{k}' qui diffèrent d'un vecteur du réseau réciproque \mathbf{K} ; les indices $n, \mathbf{r}, \mathbf{k}$ et $n, \mathbf{r}, \mathbf{k} + \mathbf{K}$ sont des manières complètement équivalentes de décrire le *même* électron⁹. Tous les vecteurs d'onde distincts pour une unique bande sont donc situés dans une seule maille primitive du réseau réciproque. À l'équilibre thermique, la contribution à la densité électronique des électrons de la n^e bande de vecteurs d'onde dans l'élément de volume infinitésimal $d\mathbf{k}$ de l'espace des k est donnée par la distribution de Fermi habituelle (2.56)¹⁰ :

$$f(\mathcal{E}_n(\mathbf{k})) \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} = \frac{d\mathbf{k}/4\pi^3}{e^{(\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) - \mu)/k_B T} + 1} \quad (12.7)$$

12.2 Commentaires et restrictions

Une théorie à nombreux porteurs

Puisque les champs appliqués sont supposés ne causer aucune transition interbandes, on peut considérer que chaque bande contient un nombre fixé d'électrons d'un type particulier. Les propriétés de ces types d'électrons

9. Les équations du mouvement semi-classiques (12.6) préservent cette équivalence à mesure que le temps évolue. Si $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{k}(t)$ sont une solution pour la n^e bande, alors $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{k}(t) + \mathbf{K}$ le sont aussi pour tout vecteur du réseau réciproque \mathbf{K} , en raison de la périodicité de $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$.

10. Ceci suppose que les interactions du spin des électrons avec tout champ magnétique soit sans conséquence ; dans le cas contraire, chaque population de spin donne une contribution à n donnée par la moitié de (12.7) où $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ doit inclure l'énergie d'interaction du spin donné avec le champ magnétique.

peuvent différer considérablement d'une bande à l'autre, puisque le type de mouvement que les électrons d'indice de bande n peuvent posséder dépend de la forme particulière de $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$. À (ou près de) l'équilibre, les bandes d'énergies situées très au-dessus de l'énergie de Fermi \mathcal{E}_F sont inoccupées. Ainsi, il n'est pas nécessaire de considérer une infinité de types de porteurs, mais seulement ceux dans les bandes d'énergies situées à l'intérieur d'un intervalle de quelques $k_B T$ autour de \mathcal{E}_F ou au-dessous de \mathcal{E}_F . De plus, nous verrons plus bas que des bandes dans lesquelles toutes les énergies sont de nombreux $k_B T$ au-dessous de \mathcal{E}_F — c'est-à-dire, des bandes complètement remplies à l'équilibre — peuvent également être ignorées ! Par conséquent, seul un petit nombre de bandes (ou de types de porteurs) a besoin d'être considéré dans la description d'un métal ou d'un semi-conducteur réel.

Le moment cristallin n'est pas la quantité de mouvement

Remarquons qu'à l'intérieur de chaque bande, les équations du mouvement (12.6) sont les mêmes que les équations pour des électrons libres (12.1) mis à part le fait que $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ apparaît à la place de l'énergie d'électron libre $\hbar^2 k^2/2m$. Néanmoins, le moment cristallin $\hbar\mathbf{k}$ n'est pas la quantité de mouvement d'un électron de Bloch, comme nous l'avons déjà fait remarquer au chapitre 8. La vitesse de variation de la quantité de mouvement d'un électron est donnée par la force totale exercée sur l'électron, mais la vitesse de variation du moment cristallin d'un électron est donnée par les équations (12.6), dans lesquelles les forces sont exercées uniquement par l'intermédiaire des champs extérieurs et non par le champ périodique du réseau¹¹.

Limites de validité

À la limite de potentiel périodique nul, le modèle semi-classique doit s'effondrer car, dans cette limite, l'électron est un électron libre. Dans un champ électrique uniforme, un électron libre peut continuellement accroître son énergie cinétique aux dépens de l'énergie potentielle électrostatique. Cependant, le modèle semi-classique interdit les transitions interbandes, et requiert donc que l'énergie d'un électron reste confinée à l'intérieur des limites de la bande dans laquelle l'électron se trouvait lui-même à l'origine¹². Ainsi,

11. Bien que le champ périodique du réseau joue un rôle crucial dans les équations semi-classiques (par l'intermédiaire de la structure de la fonction $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ déterminée par ce potentiel), ce rôle ne peut être celui d'une force dépendant de la position. Pour étudier une force possédant la périodicité du réseau, il faudrait localiser un électron à l'intérieur d'une seule maille primitive. Une telle localisation n'est pas cohérente avec la structure du paquet d'ondes qui sous-tend le modèle semi-classique (voir figure 12.1), le paquet d'ondes s'étendant sur de nombreux sites du réseau.

12. Cette condition est violée à chaque fois que le vecteur d'onde de l'électron libre franchit un plan de Bragg, puisque l'électron saute alors d'une bande d'électron libre inférieure à une bande supérieure.

le potentiel périodique doit avoir une intensité minimale avant que le modèle semi-classique ne puisse être appliqué. De telles restrictions ne sont pas faciles à obtenir, mais ont une forme très simple que nous donnons sans démonstration¹³. En un point donné de l'espace des \mathbf{k} , les équations semi-classiques sont valables pour des électrons de la n^e bande à condition que les amplitudes des champs électrique et magnétique extérieurs variant lentement satisfassent à

$$eEa \ll \frac{[\mathcal{E}_{\text{gap}}(\mathbf{k})]^2}{\mathcal{E}_F} \quad (12.8)$$

$$\hbar\omega_c \ll \frac{[\mathcal{E}_{\text{gap}}(\mathbf{k})]^2}{\mathcal{E}_F} \quad (12.9)$$

Dans ces inégalités, la longueur a est de l'ordre de la constante de réseau, $\mathcal{E}_{\text{gap}}(\mathbf{k})$ est la différence entre $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ et l'énergie la plus proche de $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ au même point de l'espace des k , mais dans une bande différente, et ω_c est la fréquence cyclotron (Éq. (1.18)).

La condition (12.8) n'est jamais facilement violée dans un métal. Même avec une densité de courant de 10^2 A.cm⁻² et une résistivité de $100 \mu\Omega$.cm, le champ dans le métal ne vaut que $E = \rho j = 10^{-2}$ V/cm. D'où, pour une valeur de a de l'ordre de 10^{-8} cm, eEa est de l'ordre de 10^{-10} eV. Puisque \mathcal{E}_F est de l'ordre d'un électron-volt ou plus, $\mathcal{E}_{\text{gap}}(\mathbf{k})$ doit être aussi petit que 10^{-5} eV avant que la condition (12.8) ne soit violée. En pratique, des bandes interdites de cette taille ne se rencontrent jamais sauf près des points où deux bandes dégénèrent, et alors seulement dans une région extrêmement petite de l'espace des \mathbf{k} autour de tels points. Des bandes interdites petites typiques sont de l'ordre de 10^{-1} eV, et donc (12.8) est satisfaite avec une marge de 10^8 . Dans la pratique, on ne considère la condition que pour des isolants et des semi-conducteurs hétérogènes, où il est possible d'établir des champs électriques immenses ; lorsque la condition est violée, les électrons peuvent subir une transition de bande pilotée par le champ électrique, un phénomène appelé *rupture électrique*.

La condition (12.9) sur l'intensité du champ magnétique n'est pas aussi difficile à violer. L'énergie $\hbar\omega_c$ est de l'ordre de 10^{-4} eV dans un champ de 10^4 G, auquel cas (12.9) n'est plus vraie pour des bandes interdites de l'ordre de 10^{-2} eV. Bien que ce soit encore une bande d'énergie interdite petite, de telles bandes sont tout à fait communes, tout particulièrement lorsqu'elles sont entièrement dues à une levée de dégénérescence par couplage spin-orbite. Quand la condition (12.9) n'est plus remplie, les électrons peuvent ne plus parcourir les orbites déterminées par les équations du mouvement semi-classiques (12.6), un phénomène appelé *rupture magnétique*. La possibilité d'une rupture magnétique doit toujours rester à l'esprit dans l'interprétation des propriétés électroniques dans des champs magnétiques forts.

13. Une justification rudimentaire est donnée dans l'appendice J.

En plus des conditions (12.8) et (12.9) sur l'amplitude des champs appliqués, il faut ajouter une condition de basse fréquence sur les champs,

$$\hbar\omega \ll \mathcal{E}_{\text{gap}} \tag{12.10}$$

sinon un seul photon pourrait fournir assez d'énergie pour produire une transition interbandes. Il y a aussi une condition sur la longueur d'onde des champs appliqués,

$$\lambda \gg a \tag{12.11}$$

nécessaire si l'on veut raisonnablement introduire les paquets d'onde¹⁴.

Base pour les équations du mouvement

Comme nous l'avons discuté ci-dessus, l'équation (12.6a) affirme simplement que la vitesse d'un électron semi-classique est égale à la vitesse de groupe du paquet d'onde sous-jacent. L'équation (12.6b) est considérablement plus difficile à justifier. Elle est hautement plausible en présence d'un champ électrique statique en tant que manière la plus simple de garantir la conservation de l'énergie, car si le champ est donné par $\mathbf{E} = -\nabla\phi$, alors nous nous attendons à ce que chaque paquet d'ondes se déplace de telle sorte que l'énergie

$$\mathcal{E}_n(\mathbf{k}(t)) - e\phi(\mathbf{r}(t)) \tag{12.12}$$

reste constante. La dérivée par rapport au temps de cette énergie est

$$\frac{\partial \mathcal{E}_n}{\partial \mathbf{k}} \cdot \dot{\mathbf{k}} - e \nabla \phi \cdot \dot{\mathbf{r}} \tag{12.13}$$

que l'équation (12.6a) nous permet d'écrire comme

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \cdot [\hbar \dot{\mathbf{k}} - e \nabla \phi] \tag{12.14}$$

Ceci s'annulera si

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = e \nabla \phi = -e \mathbf{E} \tag{12.15}$$

qui n'est autre que l'équation (12.6b) en l'absence de champ magnétique. Cependant, (12.15) n'est pas nécessaire pour que l'énergie soit conservée, puisque (12.14) s'annule si tout terme perpendiculaire à $\mathbf{v}_n(\mathbf{k})$ est ajouté à (12.15). Justifier avec rigueur que le seul terme supplémentaire doit être

14. Il est aussi parfois nécessaire de prendre en compte d'autres effets quantiques dus à la possibilité d'orbites électroniques fermées dans l'espace des k dans un champ magnétique. Ces effets peuvent être traités par une ingénieuse extension du modèle semi-classique, et ce n'est donc pas une limitation dans le sens des restrictions décrites ci-dessus. Le problème se pose dans la théorie de l'effet de Haas-van Alphen et des phénomènes qui lui sont associés, et est décrit au chapitre 14.

$[\mathbf{v}_n(\mathbf{k})/c] \wedge \mathbf{H}$, et que l'équation qui en résulte doit rester valable pour des champs qui dépendent également du temps, est un sujet très difficile que nous ne poursuivrons pas plus avant. Le lecteur insatisfait est renvoyé à l'appendice H où nous indiquons une manière de rendre les équations semi-classiques plus plausibles. On y montre qu'elles peuvent être écrites sous une forme hamiltonienne très compacte. Pour trouver un ensemble vraiment convaincant d'arguments, il est cependant nécessaire de se plonger assez profondément dans la littérature (toujours croissante) concernant ce sujet¹⁵.

12.3 Conséquences des équations du mouvement semi-classiques

Le reste de ce chapitre étudie quelques conséquences directes fondamentales des équations du mouvement semi-classiques. Au chapitre 13, nous nous tournerons vers une voie plus systématique d'extraction des théories de la conduction.

Dans la plupart des discussions qui suivent, nous considérerons une seule bande à la fois, et nous abandonnerons l'indice de bande sauf dans la comparaison explicite des propriétés de deux ou plusieurs bandes. Par simplicité, nous prendrons également la fonction de distribution d'équilibre des électrons égale à celle de température nulle. Dans les métaux, les effets de température finie auront une influence négligeable sur les propriétés discutées ci-dessous. Les effets thermoélectriques dans les métaux seront analysés au chapitre 13, et les semi-conducteurs seront traités au chapitre 28.

L'esprit de l'analyse qui suit est tout à fait similaire à celui dans lequel nous avons étudié les propriétés de transport aux chapitres 1 et 2 : nous décrirons les collisions en termes d'une approximation de temps de relaxation simple, et nous concentrerons notre attention sur le mouvement des électrons entre des collisions, déterminé (en contraste avec les chapitres 1 et 2) par les équations du mouvement *semi-classiques* (12.6).

Les bandes remplies sont inertes

Une bande remplie est une bande dans laquelle toutes les énergies sont situées au-dessous¹⁶ de \mathcal{E}_F . Les électrons d'une bande remplie, de vecteurs d'onde situés dans une région de l'espace des k de volume dk , contribuent de $dk/4\pi^3$ à la densité électronique totale (Éq. (12.7)). Ainsi, le nombre de tels électrons dans une région de l'espace des positions de volume dr est égal à $dr dk/4\pi^3$. On peut donc caractériser de manière semi-classique une bande remplie par le fait que la densité d'électrons dans un espace rk à six

15. Voir, par exemple, les références données dans la note 1.

16. Plus généralement, les énergies devraient être si inférieures au potentiel chimique μ comparées à $k_B T$ que la fonction de Fermi devrait être indistinguable de l'unité dans toute la bande.

dimensions (appelé espace des phases, en analogie avec l'espace rp de la mécanique classique ordinaire) est égale à $1/4\pi^3$.

Les équations semi-classiques (12.6) impliquent qu'une bande remplie reste remplie à tout instant, même en présence de champs électrique et magnétique variant dans le temps et l'espace. C'est une conséquence directe de l'analogie semi-classique du théorème de Liouville, qui s'énonce de la manière suivante¹⁷ :

Étant donné une région quelconque de l'espace des phases à six dimensions Ω_t , considérons le point \mathbf{r}' , \mathbf{k}' vers lequel chaque point \mathbf{r} , \mathbf{k} de Ω_t est conduit par les équations du mouvement semi-classiques entre les instants¹⁸ t et t' . L'ensemble de tous les \mathbf{r}' , \mathbf{k}' constitue une nouvelle région $\Omega_{t'}$, dont le volume est le même que le volume de Ω_t (voir figure 12.2) ; autrement dit, les volumes de l'espace des phases sont conservés par les équations du mouvement semi-classiques.

Ceci implique immédiatement que si la densité dans l'espace des phases est égale à $1/4\pi^3$ à l'instant zéro, elle doit garder cette valeur à tous les instants ; considérons en effet une région quelconque Ω à l'instant t . Les électrons dans Ω à l'instant t sont ceux qui étaient dans une autre région Ω_0 à l'instant zéro où, d'après le théorème de Liouville, Ω_0 possède le même volume que Ω . Puisque les deux régions ont également le même nombre d'électrons, ils ont la même densité d'électrons dans l'espace des phases. Puisque cette densité était égale à $1/4\pi^3$, indépendamment de la région à l'instant zéro, elle doit également valoir $1/4\pi^3$, indépendamment de la région à l'instant t . Ainsi, le mouvement semi-classique entre des collisions ne peut altérer la configuration d'une bande remplie, même en présence de champs extérieurs variant dans l'espace et dans le temps¹⁹.

Cependant, une bande de densité constante $1/4\pi^3$ dans l'espace des phases ne peut contribuer à un courant électrique ou thermique. Pour le voir, remarquons qu'un élément de volume infinitésimal de l'espace des phases dk autour

17. Voir l'appendice H où l'on prouve que le théorème s'applique au mouvement semi-classique. D'un point de vue quantique, l'inertie des bandes remplies est une simple conséquence du principe d'exclusion de Pauli : la « densité dans l'espace des phases » ne peut augmenter si chaque niveau contient le nombre maximum d'électrons permis par le principe de Pauli ; de plus, si les transitions interbandes sont interdites, la densité ne peut non plus décroître, car le nombre d'électrons dans un niveau ne peut être réduit que s'il existe des niveaux incomplètement remplis dans la bande pour que ces électrons s'y déplacent. Cependant, par cohérence logique, il est nécessaire de démontrer que cette conclusion découle également directement des équations du mouvement semi-classiques, sans réinvoker la théorie quantique sous-jacente que le modèle est censé remplacer.

18. Le temps t' n'est pas nécessairement plus grand que t ; autrement dit, les régions à partir desquelles Ω_t a évolué possèdent le même volume que Ω_t , ainsi que les régions vers lesquelles Ω_t évolue.

19. Les collisions ne peuvent pas non plus altérer cette stabilité des bandes remplies, à condition que nous retenions notre hypothèse de base (chapitre 1, page 7 et chapitre 13, page 290) selon laquelle, quels que soient leurs autres effets, les collisions ne peuvent altérer la distribution des électrons lorsqu'elle a sa forme d'équilibre thermique. Car une fonction de distribution de valeur constante $1/4\pi^3$ est précisément la forme d'équilibre à température nulle pour toute bande dont l'énergie est située en dessous de l'énergie de Fermi.

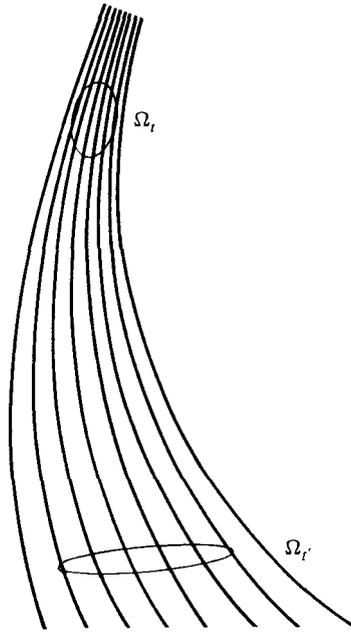


FIG. 12.2 – Trajectoires semi-classiques dans l'espace rk . La région Ω_t contient à l'instant t' les points que le mouvement semi-classique a transporté de la région Ω_t à l'instant t . Le théorème de Liouville affirme que Ω_t et $\Omega_{t'}$ ont le même volume. (L'illustration est donnée pour un espace rk bidimensionnel situé dans le plan de la page, c'est-à-dire pour un mouvement semi-classique à une dimension.).

du point \mathbf{k} contribue au courant de $d\mathbf{k}/4\pi^3$ électrons par unité de volume, tous de vitesse $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = (1/\hbar)\partial\mathcal{E}(\mathbf{k})/\partial\mathbf{k}$. En sommant sur tous les \mathbf{k} de la zone de Brillouin, nous trouvons que la contribution totale aux densités de courant électrique et d'énergie d'une bande remplie est

$$\mathbf{j} = (-e) \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{k}}$$

$$\mathbf{j}_\mathcal{E} = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathcal{E}(\mathbf{k}) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} (\mathcal{E}(\mathbf{k}))^2 \tag{12.16}$$

Mais elles s'annulent toutes les deux à cause du théorème²⁰ selon lequel l'intégrale sur toutes les mailles primitives du gradient d'une fonction périodique doit s'annuler.

Ainsi, seules des bandes partiellement remplies doivent être considérées dans le calcul des propriétés électroniques d'un solide. Ceci explique comment

20. Le théorème est prouvé dans l'appendice I. Les fonctions périodiques dans ce cas sont $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ pour \mathbf{j} , et $(\mathcal{E}(\mathbf{k}))^2$ pour $\mathbf{j}_\mathcal{E}$.

on doit arriver à ce mystérieux paramètre de la théorie des électrons libres, le nombre d'électrons de conduction : *la conduction est due seulement aux électrons qui se trouvent dans des bandes partiellement remplies*. La raison pour laquelle l'association de Drude à chaque atome d'un nombre d'électrons de conduction égal à sa valence est souvent couronnée de succès est que, dans de nombreux cas, les bandes obtenues à partir des électrons de valence atomiques sont les seules qui sont partiellement remplies.

Évidemment, un solide dans lequel toutes les bandes sont complètement remplies ou vides est un isolant électrique et (au moins dans la mesure où le transport *électronique* de la chaleur est concerné) thermique. Puisque le nombre de niveaux dans chaque bande est le double du nombre de mailles primitives dans le cristal, toutes les bandes peuvent être remplies ou vides *seulement* dans des solides possédant un nombre pair d'électrons par maille primitive. Remarquons que l'inverse n'est pas vrai : des solides avec un nombre pair d'électrons par maille primitive peuvent être (et sont fréquemment) des conducteurs, puisque le recouvrement des énergies de bandes peut conduire à un état fondamental dans lequel plusieurs bandes sont partiellement remplies (voir, par exemple, la figure 12.3). Nous avons ainsi obtenu une condition nécessaire mais en aucun cas suffisante, pour qu'une substance soit un isolant.

En parcourant le tableau périodique et en regardant les structures cristallines de tous les éléments solides isolants, on trouvera qu'ils possèdent tous soit une valence paire ou (par exemple, les halogènes) une structure cristalline qui peut être caractérisée par un réseau avec un motif contenant un nombre pair d'atomes, confirmant par là même cette règle très générale.

Mouvement semi-classique dans un champ électrique appliqué en courant continu

Dans un champ électrique statique uniforme, l'équation du mouvement semi-classique pour \mathbf{k} (Éq. (12.6)) a pour solution générale

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - \frac{e\mathbf{E}t}{\hbar} \quad (12.17)$$

Ainsi, en un temps t , chaque électron change son vecteur d'onde d'une même quantité. Ceci est cohérent avec notre observation du fait que des champs appliqués peuvent n'avoir aucun effet sur une bande remplie dans le modèle semi-classique. En effet, un décalage uniforme du vecteur d'onde de *tous* les niveaux occupés n'altère pas la densité d'électrons dans l'espace des phases quand cette densité est constante, ce qui est le cas pour une bande remplie. Cependant, il semble quelque peu étrange à l'intuition classique de tout un chacun qu'en décalant le vecteur d'onde de tous les électrons d'une même quantité, nous ne puissions pas obtenir une configuration portant un courant.

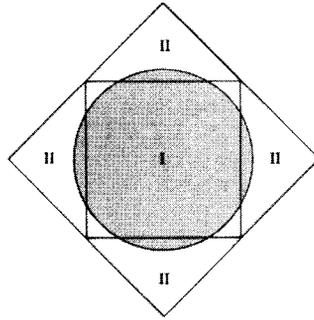


FIG. 12.3 – Illustration bidimensionnelle de la raison pour laquelle un solide divalent peut être conducteur. Un cercle d'électrons libres, dont l'aire est égale à la celle de la première zone de Brillouin (I) d'un réseau de Bravais carré, s'étend dans la seconde zone (II), produisant ainsi deux bandes partiellement remplies. Sous l'influence d'un potentiel périodique suffisamment fort, les poches de trous de la première zone et celles d'électrons de la seconde peuvent se réduire à zéro. De manière tout à fait générale, cependant, un potentiel périodique faible conduit toujours à ce genre de recouvrement (sauf à une dimension).

Pour le comprendre, il faut se souvenir que le courant transporté par un électron est proportionnel à sa vitesse, qui n'est pas proportionnelle à \mathbf{k} dans le modèle semi-classique. La vitesse d'un électron à l'instant t est

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}(t)) = \mathbf{v} \left(\mathbf{k}(0) - \frac{e\mathbf{E}t}{\hbar} \right) \quad (12.18)$$

Puisque $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ est périodique sur le réseau réciproque, la vitesse (12.18) est une fonction bornée dans le temps et, quand le champ \mathbf{E} est parallèle à un vecteur du réseau réciproque, c'est une fonction oscillante ! C'est en contraste frappant avec le cas des électrons libres, où \mathbf{v} est proportionnelle à \mathbf{k} et croît linéairement avec le temps.

La dépendance en \mathbf{k} (et, à un facteur d'échelle près, la dépendance en t) de la vitesse est illustrée sur la figure 12.4, où à la fois $\mathcal{E}(k)$ et $v(k)$ sont représentées à une dimension. Bien que la vitesse soit linéaire en k près du minimum de la bande, elle atteint un maximum lorsque le bord de la zone est approché, et s'effondre alors, tendant vers zéro à la limite de la zone. Dans la région entre le maximum de v et la limite de la zone, la vitesse décroît en réalité pour des k croissants, de telle sorte que l'accélération d'un électron est opposée à la force électrique extérieure appliquée !

Ce comportement extraordinaire est une conséquence de la force supplémentaire exercée par le potentiel périodique, qui, bien que n'apparaissant plus explicitement dans le modèle semi-classique, est enterré en lui (par l'entremise de la forme de la fonction $\mathcal{E}(\mathbf{k})$). Lorsqu'un électron approche un plan de

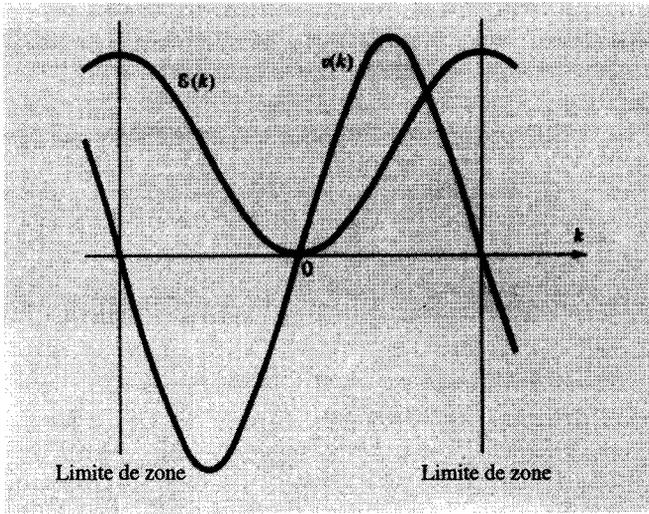


FIG. 12.4 - $\mathcal{E}(k)$ et $v(k)$ en fonction de k (ou en fonction du temps, par l'intermédiaire de l'équation (12.17)) à une dimension (ou à trois dimensions, dans une direction parallèle à un vecteur du réseau réciproque qui détermine une des faces de la première zone).

Bragg, le champ électrique extérieur le déplace vers des niveaux dans lesquels il est, de manière croissante, susceptible de subir une réflexion de Bragg dans la direction opposée²¹.

Ainsi, si un électron pouvait voyager entre deux collisions sur une distance dans l'espace des k plus grande que les dimensions de la zone, il serait possible à un champ en régime continu d'induire un courant alternatif. Les collisions, cependant, excluent catégoriquement cette possibilité. Pour des valeurs raisonnables du champ et du temps de relaxation, la variation du vecteur d'onde entre deux collisions, donnée par (12.17), est une minuscule fraction des dimensions de la zone²².

Mais, bien que les effets hypothétiques du mouvement périodique dans un champ en régime continu soient inaccessibles à l'observation, des effets dominés par des électrons assez proches de la frontière de la zone pour être décélérés par un champ appliqué sont facilement observables par l'intermédiaire du comportement curieux des « trous ».

21. Par exemple, c'est seulement au voisinage des plans de Bragg que les niveaux d'ondes planes de différents vecteurs d'onde sont le plus fortement mélangés dans l'approximation des électrons presque libres (chapitre 9).

22. Avec un champ électrique de l'ordre de 10^{-2} V.cm⁻¹ et un temps de relaxation de l'ordre de 10^{-14} s, $eE\tau/\hbar$ est de l'ordre de 10^{-1} cm⁻¹. Les dimensions de la zone sont de l'ordre de $1/a \sim 10^8$ cm⁻¹.

Trous

L'un des succès les plus impressionnants du modèle semi-classique est son explication des phénomènes dont la théorie des électrons libres ne peut rendre compte que si les porteurs ont une charge positive. Le plus notable de tous est le signe anormal de la constante de Hall dans certains métaux (voir page 65). Il y a trois points importants à saisir pour comprendre comment les électrons d'une bande peuvent contribuer à des courants de manière à suggérer des porteurs chargés positivement.

1. Puisque les électrons dans un élément de volume $d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{k} contribuent de $-e\mathbf{v}(\mathbf{k})d\mathbf{k}/4\pi^3$ à la densité de courant, la contribution de tous les électrons, dans une bande donnée, à la densité de courant est égale à

$$\mathbf{j} = (-e) \int_{\text{occupés}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \quad (12.19)$$

où l'intégrale porte sur tous les niveaux occupés dans la bande²³. En exploitant le fait qu'une bande complètement remplie ne transporte aucun courant,

$$0 = \int_{\text{zone}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \int_{\text{occupés}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) + \int_{\text{inoccupés}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \quad (12.20)$$

nous pouvons aussi bien écrire (12.19) sous la forme :

$$\mathbf{j} = (+e) \int_{\text{inoccupés}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \quad (12.21)$$

Ainsi, le courant produit en occupant avec des électrons un ensemble défini de niveaux est précisément le même que le courant qui serait produit si (a) les niveaux définis étaient inoccupés et (b) tous les autres niveaux étaient occupés par des particules de charge $+e$ (opposée à la charge de l'électron).

Ainsi, même si les seuls porteurs de charge sont des électrons, nous pouvons, quand cela est pratique, considérer le courant comme étant transporté entièrement par des particules fictives de charge positive qui remplissent tous les niveaux dans la bande qui ne sont pas occupés par des électrons²⁴. Ces particules fictives sont appelées *trous*.

Lorsqu'on choisit de considérer que le courant est transporté par des trous positifs plutôt que par des électrons négatifs, les électrons sont envisagés au mieux simplement comme une absence de trous ; autrement dit, des niveaux occupés par des électrons doivent être considérés comme inoccupés par des

23. Ce n'est pas nécessairement l'ensemble des niveaux d'énergies inférieures à \mathcal{E}_F , puisque nous nous intéressons aux configurations hors équilibre qu'apportent les champs appliqués.

24. Remarquons que ceci contient, comme cas particulier, le fait qu'une bande remplie ne peut transporter aucun courant, car une bande remplie n'a pas de niveaux inoccupés et donc pas de porteurs fictifs positifs.

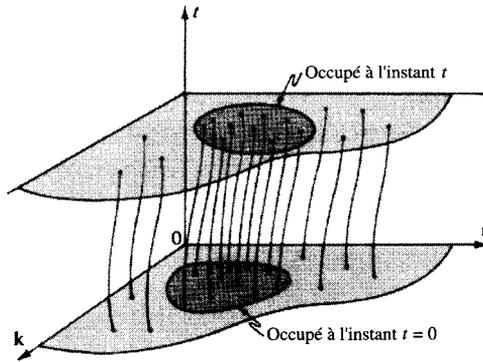


FIG. 12.5 – Illustration schématisée de l'évolution temporelle des orbites dans l'espace des phases semi-classiques (ici, \mathbf{r} et \mathbf{k} sont indiqués chacun par une seule coordonnée). La région occupée à l'instant t est déterminée par les orbites qui sont situées dans la région occupée à l'instant $t = 0$.

trous. Il faut insister sur le fait que ces représentations ne peuvent être mélangées à l'intérieur d'une bande donnée. Si l'on souhaite considérer les électrons comme transportant le courant, alors les niveaux inoccupés ne donnent aucune contribution ; si l'on veut considérer les trous comme transportant le courant, alors les électrons ne donnent aucune contribution. On peut, cependant, considérer certaines bandes dans une représentation d'électrons et d'autres dans une représentation de trous, à la convenance de chacun.

Pour compléter la théorie des trous, nous devons prendre en compte la manière dont l'ensemble des niveaux inoccupés change sous l'influence des champs appliqués :

2. Les niveaux inoccupés dans une bande évoluent dans le temps sous l'influence des champs appliqués précisément comme ils évolueraient s'ils étaient occupés par de vrais électrons (de charge $-e$).

La raison en est que, étant donné des valeurs de \mathbf{k} et \mathbf{r} à $t = 0$, les équations semi-classiques, six équations du premier ordre à six variables, déterminent uniquement \mathbf{k} et \mathbf{r} à tous les instants suivants (et précédents), comme en mécanique classique ordinaire la position et la quantité de mouvement d'une particule à chaque instant détermine son orbite entière en présence de champs extérieurs définis. Sur la figure 12.5, nous indiquons schématiquement les orbites déterminées par les équations semi-classiques, par des lignes dans un espace rkt à six dimensions. Puisque tout point sur une orbite spécifie de manière unique l'orbite entière, deux orbites distinctes ne peuvent avoir aucun point commun. Nous pouvons donc séparer les orbites en orbites occupées et inoccupées, selon qu'elles contiennent des points occupés ou inoccupés à $t = 0$. À tout instant après $t = 0$, les niveaux inoccupés sont situés sur des orbites inoccupées, et les niveaux occupés sur des orbites occupées. Ainsi,

l'évolution des niveaux occupés et inoccupés est complètement déterminée par la structure des orbites. Mais cette structure dépend seulement de la forme des équations semi-classiques (12.6), et non pas de la nature réelle (électron ou trou) de la particule qui parcourt une orbite particulière.

3. Il suffit donc d'examiner comment les électrons répondent aux champs appliqués pour apprendre comment le font les trous. Le mouvement d'un électron est déterminé par l'équation semi-classique :

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = (-e) \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \wedge \mathbf{H} \right) \quad (12.22)$$

Que l'orbite de l'électron ressemble ou non à celle d'une particule libre de charge négative dépend de savoir si l'accélération, $d\mathbf{v}/dt$, est ou non parallèle à $\dot{\mathbf{k}}$. Si l'accélération est opposée à $\dot{\mathbf{k}}$, alors l'électron répondra plus comme une particule libre chargée positivement. Précisément, le cas arrive souvent où $d\mathbf{v}(\mathbf{k})/dt$ est vraiment dirigé à l'opposé de $\dot{\mathbf{k}}$ quand \mathbf{k} est le vecteur d'onde d'un niveau inoccupé, pour les raisons suivantes.

À l'équilibre et dans des configurations qui ne dévient pas beaucoup de l'équilibre (comme c'est généralement le cas pour les configurations électroniques hors équilibre concernées), les niveaux inoccupés sont souvent situés près du sommet de la bande. Si l'énergie de la bande $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ a sa valeur maximum en \mathbf{k}_0 , alors si \mathbf{k} est suffisamment proche de \mathbf{k}_0 , nous pouvons développer $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ autour de \mathbf{k}_0 . Le terme linéaire en $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ s'annule au maximum, et si nous supposons, pour le moment, que \mathbf{k}_0 est un point de symétrie suffisamment élevée (par exemple, cubique), alors le terme quadratique est proportionnel à $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2$. Ainsi

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \approx \mathcal{E}(\mathbf{k}_0) - A(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2 \quad (12.23)$$

où A est positif (puisque \mathcal{E} est maximum en \mathbf{k}_0). Il est conventionnel de définir une quantité positive m^* de la dimension d'une masse par :

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} = A \quad (12.24)$$

Pour des niveaux de vecteurs d'onde proches de \mathbf{k}_0 ,

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{k}} \approx -\frac{\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)}{m^*} \quad (12.25)$$

et donc

$$\mathbf{a} = \frac{d}{dt} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar}{m^*} \dot{\mathbf{k}} \quad (12.26)$$

autrement dit, l'accélération est opposée à $\dot{\mathbf{k}}$.

En substituant la relation entre vecteur d'onde et accélération (12.26) dans l'équation du mouvement (12.22), on trouve qu'aussi longtemps que l'orbite

d'un électron est confinée dans des niveaux assez proches du maximum de la bande pour que le développement (12.23) soit correct, l'électron (chargé négativement) répond aux champs moteurs comme s'il possédait une masse négative $-m^*$. En changeant simplement le signe des deux membres, nous pouvons tout aussi bien (et de manière beaucoup plus intuitive) considérer l'équation (12.22) comme décrivant le mouvement d'une particule chargée positivement avec une masse positive m^* .

Puisque la réponse d'un trou est la même que la réponse qu'un électron aurait s'il était dans le niveau inoccupé (point 2 ci-dessus), ceci complète la démonstration du fait que les trous se comportent sur tous les plans comme des particules ordinaires chargées positivement.

La condition selon laquelle les niveaux inoccupés doivent être situés suffisamment près d'un maximum de bande hautement symétrique peut être relâchée à un degré considérable²⁵. On pourrait s'attendre à un comportement dynamique suggérant des particules chargées positivement ou négativement, selon que l'angle entre $\dot{\mathbf{k}}$ et l'accélération est ou non plus grand que 90° ($\dot{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{a}$ négatif ou positif). Puisque

$$\dot{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{a} = \dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{d}{dt} \mathbf{v} = \dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{d}{dt} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \sum_{ij} \dot{k}_i \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_i \partial k_j} \dot{k}_j \quad (12.27)$$

une condition suffisante pour que $\dot{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{a}$ soit négatif est que

$$\sum_{ij} \Delta_i \frac{\partial^2 \mathcal{E}(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \Delta_j < 0 \quad (\text{pour tout vecteur } \Delta) \quad (12.28)$$

Lorsque \mathbf{k} est en un maximum local de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, (12.28) doit être valable, car si l'inégalité était inversée pour tout vecteur Δ_0 , l'énergie augmenterait à mesure que \mathbf{k} se déplacerait à partir du « maximum » dans la direction de Δ_0 . Par continuité, (12.28) est donc valable dans un certain voisinage du maximum, et l'on s'attend à ce qu'un électron réponde d'une manière suggérant une charge positive, à condition que son vecteur d'onde reste dans ce voisinage.

La quantité m^* déterminant la dynamique des trous près des maxima de haute symétrie d'une bande est appelée « masse effective du trou ». Plus généralement, on définit un « tenseur de masse effective » :

$$[\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})]_{ij} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} = \pm \frac{1}{\hbar} \frac{\partial v_i}{\partial k_j} \quad (12.29)$$

où le signe est $-$ ou $+$ selon que \mathbf{k} est près d'un maximum de bande (trous) ou d'un minimum (électrons). Puisque

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \pm \mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k}) \hbar \dot{\mathbf{k}} \quad (12.30)$$

25. Si la géométrie de la région inoccupée de l'espace des k devient trop complexe, l'image des trous devient cependant d'une utilité limitée.

l'équation du mouvement (12.22) prend la forme

$$\mathbf{M}(\mathbf{k})\mathbf{a} = \mp e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \wedge \mathbf{H} \right) \quad (12.31)$$

Le tenseur de masse joue un rôle important dans la détermination de la dynamique des trous situés près de maxima anisotropes (ou des électrons près de minima anisotropes). Si la poche de trous (ou d'électrons) est assez petite, on peut remplacer le tenseur de masse par sa valeur au maximum (ou au minimum), ce qui mène à une équation linéaire un peu plus compliquée que celle des particules libres. De telles équations décrivent précisément la dynamique des électrons et des trous dans les semi-conducteurs (chapitre 28).

Mouvement semi-classique dans un champ magnétique uniforme

Une profusion d'informations importantes sur les propriétés électroniques des métaux et des semi-conducteurs proviennent des mesures de leur réponse à des sondes variées en présence d'un champ magnétique uniforme. Dans un tel champ, les équations semi-classiques sont

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (12.32)$$

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = (-e) \frac{1}{c} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \wedge \mathbf{H} \quad (12.33)$$

Il découle immédiatement des ces équations que la composante de \mathbf{k} le long du champ magnétique ainsi que l'énergie électronique $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ sont toutes les deux des constantes du mouvement. Ces deux lois de conservation déterminent complètement les orbites électroniques dans l'espace des k : les électrons se déplaçant sur des courbes données par les intersections des surfaces d'énergie constante avec des plans perpendiculaires au champ magnétique (figure 12.6).

Le sens de parcours de l'orbite s'obtient en observant que $\mathbf{v}(\mathbf{k})$, étant proportionnelle au gradient de \mathcal{E} suivant k , est dirigée dans l'espace des k dans le sens des énergies croissantes. En conjonction avec (12.33), ceci implique que si l'on s'imaginait marcher dans l'espace des k le long de l'orbite dans la direction du mouvement électronique avec un champ magnétique dirigé de ses pieds à sa tête, le côté de haute énergie de l'orbite serait situé sur notre droite. En particulier, des orbites fermées dans l'espace des k entourant des niveaux d'énergies plus grandes que celles sur l'orbite (orbites de trous) sont parcourues dans le sens opposé aux orbites fermées entourant des niveaux d'énergies plus basses (orbites d'électrons). Ceci est cohérent avec les conclusions atteintes dans notre étude des trous, mais légèrement plus général.

On peut trouver la projection de l'orbite dans l'espace réel sur un plan perpendiculaire au champ, $\mathbf{r}_\perp = \mathbf{r} - \hat{\mathbf{H}}(\hat{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{r})$, en prenant le produit vectoriel

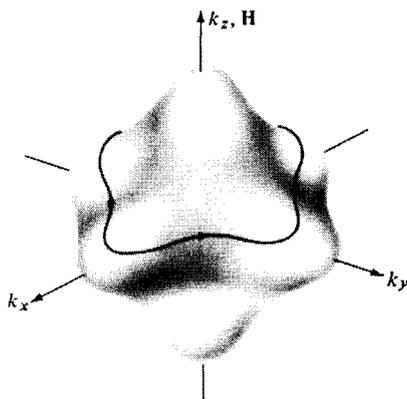


FIG. 12.6 – Intersection d’une surface d’énergie constante avec un plan perpendiculaire au champ magnétique. La flèche indique la direction du mouvement le long de l’orbite si les niveaux délimités par la surface possèdent une énergie inférieure à celle des niveaux situés à l’extérieur.

des deux membres de (12.33) avec un vecteur parallèle au champ. Ceci donne

$$\hat{\mathbf{H}} \wedge \hbar \dot{\mathbf{k}} = -\frac{eH}{c} \left(\dot{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{H}} (\hat{\mathbf{H}} \cdot \dot{\mathbf{r}}) \right) = -\frac{eH}{c} \dot{\mathbf{r}}_{\perp} \quad (12.34)$$

qui s’intègre en

$$\mathbf{r}_{\perp}(t) - \mathbf{r}_{\perp}(0) = -\frac{\hbar c}{eH} \hat{\mathbf{H}} \wedge (\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)) \quad (12.35)$$

Puisque le produit vectoriel d’un vecteur unitaire avec un vecteur perpendiculaire est simplement le second vecteur tourné de 90° autour du vecteur unitaire, nous concluons que la projection de l’orbite dans l’espace réel sur un plan perpendiculaire au champ est simplement l’orbite dans l’espace des k tournée de 90° autour de la direction du champ et dilatée d’un facteur $\hbar c/eH$ (figure 12.7)²⁶.

Remarquons que, dans le cas des électrons libres ($\mathcal{E} = \hbar^2 k^2/2m$), les surfaces d’énergies constantes sont des sphères, dont les intersections avec des plans sont des cercles. Un cercle tourné de 90° reste un cercle, et nous retrouvons le résultat familier selon lequel un électron libre se déplace sur un cercle

26. La composante de l’orbite dans l’espace réel parallèle au champ n’est pas si simplement décrite. En prenant le champ le long de l’axe z , nous avons

$$z(t) = z(0) + \int_0^t v_z(t) dt ; \quad v_z = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_z}$$

En contraste avec le cas des électrons libres, v_z n’est pas nécessairement constante (même si k_z l’est). Donc, le mouvement d’un électron le long du champ n’est pas nécessairement uniforme.

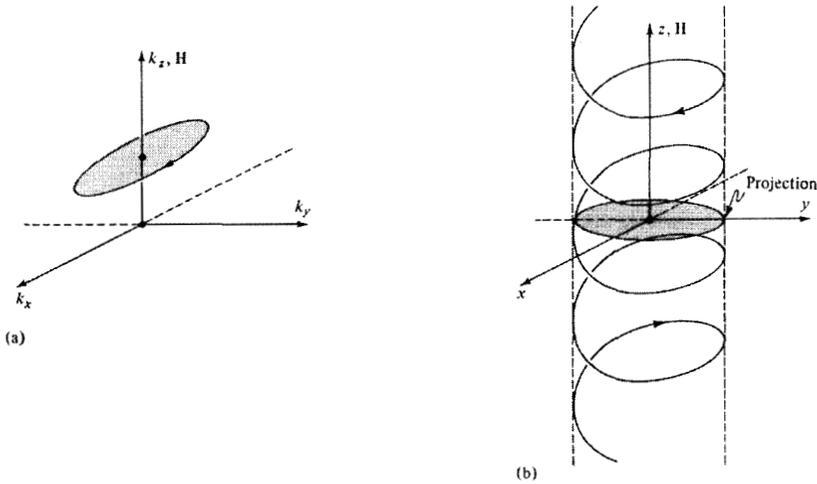


FIG. 12.7 – La projection de l’orbite dans l’espace r (b) dans un plan perpendiculaire au champ est obtenue à partir de l’orbite dans l’espace des k (a) par un changement d’échelle de facteur $\hbar c/eH$ et par une rotation de 90° autour de l’axe déterminé par H .

lorsque son mouvement est projeté sur un plan perpendiculaire au champ. Dans la généralisation semi-classique, les orbites ne sont pas nécessairement circulaires, et dans de nombreux cas (figure 12.8), ce ne sont même pas des courbes fermées.

On peut aussi exprimer la vitesse avec laquelle l’orbite est parcourue en termes de certains aspects géométriques de la structure de bandes. Considérons une orbite d’énergie \mathcal{E} dans un plan particulier perpendiculaire au champ (figure 12.9a). Le temps mis pour parcourir la portion de l’orbite située entre \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 est

$$t_2 - t_1 = \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \frac{dk}{|\dot{\mathbf{k}}|} \tag{12.36}$$

En éliminant $\dot{\mathbf{k}}$ grâce aux équations (12.32) et (12.33), nous avons

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{eH} \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \frac{dk}{|(\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{k})_\perp|} \tag{12.37}$$

où $(\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{k})_\perp$ est la composante de $\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{k}$ perpendiculaire au champ, c’est-à-dire sa projection sur le plan de l’orbite.

La quantité $|(\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{k})_\perp|$ a l’interprétation géométrique suivante : soit $\Delta(\mathbf{k})$ un vecteur du plan de l’orbite perpendiculaire à l’orbite au point \mathbf{k} reliant le

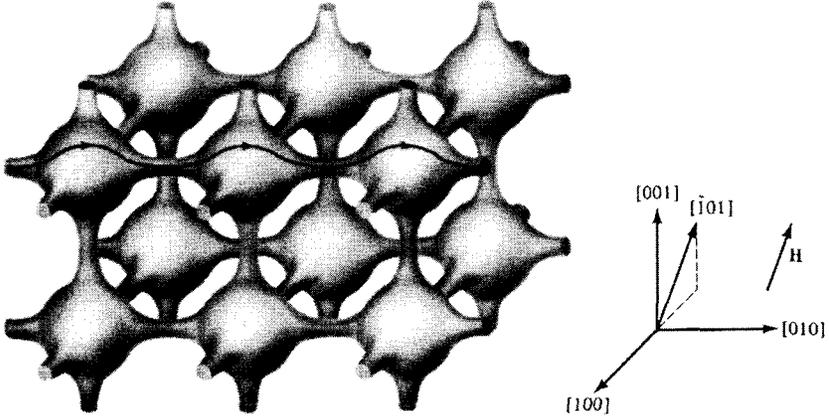


FIG. 12.8 – Représentation dans le schéma des zones répétées d'une surface d'énergie constante de symétrie cubique simple, capable de donner naissance à des orbites ouvertes dans des champs magnétiques orientés convenablement. Une telle orbite est représentée pour un champ magnétique parallèle. Pour un autre exemple survenant dans les métaux réels, voir page 344.

point \mathbf{k} à une orbite voisine dans le même plan d'énergie $\mathcal{E} + \Delta\mathcal{E}$ (figure 12.9b). Lorsque $\Delta\mathcal{E}$ est très petit, nous avons

$$\Delta\mathcal{E} = \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\mathbf{k}} \cdot \Delta(\mathbf{k}) = \left(\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\mathbf{k}} \right)_{\perp} \cdot \Delta(\mathbf{k}) \quad (12.38)$$

De plus, puisque $\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{k}$ est perpendiculaire aux surfaces d'énergie constante, le vecteur $(\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{k})_{\perp}$ est perpendiculaire à l'orbite, et donc parallèle à $\Delta(\mathbf{k})$. Nous pouvons donc remplacer (12.38) par

$$\Delta\mathcal{E} = \left| \left(\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\mathbf{k}} \right)_{\perp} \right| \Delta(\mathbf{k}) \quad (12.39)$$

et réécrire (12.37) sous la forme

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{eH} \frac{1}{\Delta\mathcal{E}} \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \Delta(\mathbf{k}) dk \quad (12.40)$$

L'intégrale dans l'équation (12.40) donne simplement l'aire du plan entre les deux orbites voisines de \mathbf{k}_1 à \mathbf{k}_2 (figure 12.9). Ainsi, si l'on prend la limite de (12.40) lorsque $\Delta\mathcal{E} \rightarrow 0$, on a

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{eH} \frac{\partial A_{1,2}}{\partial\mathcal{E}} \quad (12.41)$$

où $\partial A_{1,2}/\partial\mathcal{E}$ est la vitesse avec laquelle la portion de l'orbite entre \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 commence à balayer la surface dans le plan donné quand \mathcal{E} croît.

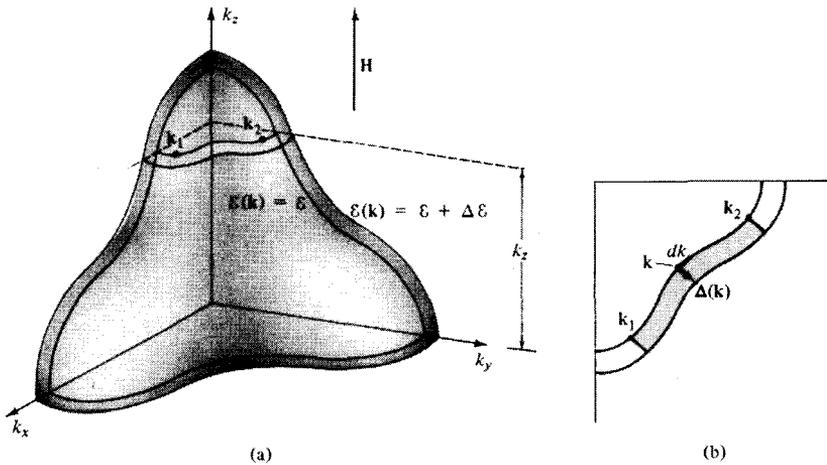


FIG. 12.9 – Géométrie de la dynamique des orbites. Le champ magnétique \mathbf{H} est dirigé suivant l'axe z . (a) Portions de deux orbites de même k_z situées sur des surfaces d'énergies constantes $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}$ et $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E} + \Delta\mathcal{E}$. Le temps de parcours entre \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 est donné par (12.41). (b) Une section de (a) dans un plan perpendiculaire à \mathbf{H} contenant les orbites. L'élément de longueur dk et le vecteur $\Delta(\mathbf{k})$ sont indiqués. L'aire ombrée est égale à $(\partial A_{1,2}/\partial\mathcal{E})\Delta\mathcal{E}$.

Le résultat (12.41) se rencontre fréquemment dans le cas où l'orbite est une simple courbe fermée, et \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 sont choisis pour donner un seul circuit complet ($\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$). La quantité $t_2 - t_1$ est alors la période T de l'orbite. Si A est l'aire dans l'espace des k délimitée par l'orbite dans son plan, alors (12.41) donne²⁷

$$T(\mathcal{E}, k_z) = \frac{\hbar^2 c}{eH} \frac{\partial}{\partial\mathcal{E}} A(\mathcal{E}, k_z) \tag{12.42}$$

Pour faire en sorte que ce résultat ressemble à celui des électrons libres²⁸

$$T = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi mc}{eH} \tag{12.43}$$

il est habituel de définir la masse effective cyclotron $m^*(\mathcal{E}, k_z)$:

$$m^*(\mathcal{E}, k_z) = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A(\mathcal{E}, k_z)}{\partial\mathcal{E}} \tag{12.44}$$

Nous insistons sur le fait que cette masse effective n'est pas nécessairement la même que les autres masses effectives qu'il est pratique de définir dans

27. Les quantités A et T dépendent de l'énergie \mathcal{E} de l'orbite et de son plan qui est spécifié par k_z où l'axe z est pris le long du champ.

28. Voir page 15 et l'équation (1.18). L'équation (12.43) est obtenue à partir du résultat général (12.42) dans le problème 1.

d'autres contextes, comme la masse effective de chaleur spécifique. (Voir le problème 2.)

Mouvement semi-classique dans des champs électrique et magnétique uniformes perpendiculaires

Lorsqu'un champ électrique uniforme \mathbf{E} s'ajoute au champ magnétique statique \mathbf{H} , l'équation (12.35) donnant la projection de l'orbite dans l'espace réel sur un plan perpendiculaire à \mathbf{H} acquiert un terme supplémentaire :

$$\mathbf{r}_\perp(t) - \mathbf{r}_\perp(0) = -\frac{\hbar c}{eH} \hat{\mathbf{H}} \wedge [\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)] + \mathbf{w}t \quad (12.45)$$

où

$$\mathbf{w} = c \frac{E}{H} (\hat{\mathbf{E}} \wedge \hat{\mathbf{H}}) \quad (12.46)$$

Ainsi, le mouvement dans l'espace réel perpendiculaire à \mathbf{H} est la superposition (a) de l'orbite dans l'espace des k tourné et dilaté comme ce serait le cas si le champ magnétique était le seul présent et (b) d'une dérive uniforme de vitesse \mathbf{w} ²⁹.

Pour déterminer l'orbite dans l'espace des k , remarquons que, lorsque \mathbf{E} et \mathbf{H} sont perpendiculaires, l'équation du mouvement (12.6b) peut être écrite sous la forme

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{c} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \bar{\mathcal{E}}}{\partial \mathbf{k}} \wedge \mathbf{H} \quad (12.47)$$

où³⁰

$$\bar{\mathcal{E}}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}(\mathbf{k}) - \hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{w} \quad (12.48)$$

L'équation (12.47) est l'équation du mouvement qu'un électron aurait si le champ magnétique \mathbf{H} était le seul présent, et si la structure de bandes était donnée par $\bar{\mathcal{E}}(\mathbf{k})$ plutôt que par $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ (Éq. (12.33)). Nous pouvons donc conclure de l'analyse de ce cas que les orbites dans l'espace des k sont données par les intersections des surfaces de $\bar{\mathcal{E}}$ constant avec les plans perpendiculaires au champ magnétique.

Nous avons donc trouvé une construction géométrique explicite des orbites semi-classiques dans des champs électrique et magnétique croisés.

29. Le lecteur versé dans la théorie électromagnétique reconnaîtra dans \mathbf{w} la vitesse du référentiel dans lequel le champ électrique s'annule.

30. Pour un électron libre, $\bar{\mathcal{E}}$ est simplement l'énergie de l'électron dans le référentiel qui se déplace à la vitesse \mathbf{w} (à une constante additive indépendante de k près).

Effet Hall en champ fort et magnétorésistance³¹

Nous poursuivons l'analyse en champs électrique et magnétique perpendiculaires lorsque (a) le champ magnétique est très grand (typiquement 10^4 G ou plus ; la condition physique pertinente dépend de la structure de bandes et apparaîtra plus bas), et (b) $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ ne diffère que légèrement de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$. La seconde hypothèse est presque certainement valable lorsque la première l'est, puisqu'un vecteur d'onde typique \mathbf{k} est au plus de l'ordre de $1/a_0$. Par conséquent

$$\hbar\mathbf{k} \cdot \mathbf{w} < \frac{\hbar}{a_0} c \frac{E}{H} = \left(\frac{e^2}{a_0} \right) \left(\frac{eEa_0}{\hbar\omega_c} \right) \quad (12.49)$$

Puisque eEa_0 est au plus³² de l'ordre de 10^{-10} eV et $\hbar\omega_c$ est de l'ordre de 10^{-4} eV dans un champ de 10^4 G, $\hbar\mathbf{k} \cdot \mathbf{w}$ est de l'ordre de 10^{-6} Ry. Puisque $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ atteint typiquement une fraction appréciable d'un rydberg, $\bar{\mathcal{E}}(\mathbf{k})$ (Éq. (12.48)) est vraiment proche de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$.

Le comportement limite du courant induit par le champ électrique dans des champs magnétiques forts est tout à fait différent selon que (a) tous les niveaux électroniques occupés (ou inoccupés) sont situés sur des orbites qui sont des courbes fermées ou que (b) certains des niveaux occupés ou inoccupés sont situés sur des orbites qui ne se ferment pas sur elles-mêmes, mais qui s'étendent ou sont « ouvertes » dans l'espace des k . Puisque $\bar{\mathcal{E}}(\mathbf{k})$ est très proche de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, nous supposons que, quel que soit, parmi ces critères, celui qui est satisfait par les orbites déterminées par $\bar{\mathcal{E}}$, il est aussi satisfait par les orbites déterminées par \mathcal{E} .

Cas 1 Lorsque toutes les orbites occupées (ou inoccupées) sont fermées, la condition de champ magnétique fort signifie que ces orbites peuvent être parcourues de nombreuses fois entre des collisions successives. Dans le cas des électrons libres, ceci se réduit à la condition $\omega_c\tau \gg 1$, et nous la prendrons comme indiquant l'ordre de grandeur du champ requis dans le cas général. Satisfaire à la condition nécessite non seulement des champs très intenses (10^4 G ou plus) mais aussi des monocristaux très purs à très basse température, pour garantir de longs temps de relaxation. Avec quelques efforts, des valeurs de $\omega_c\tau$ de 100 ou plus ont été atteintes.

Supposons alors que la période T soit petite comparée au temps de relaxation τ , pour toutes les orbites contenant des niveaux occupés³³. Pour calculer

31. En appliquant l'analyse précédente des champs \mathbf{E} et \mathbf{H} perpendiculaires à la théorie de l'effet Hall et de la magnétorésistance, nous nous restreignons à des géométries suffisamment symétriques disposées, par rapport aux axes cristallins, de telle sorte qu'à la fois le champ électrique appliqué et le champ de Hall soient perpendiculaires au champ magnétique. Cependant, des conclusions similaires peuvent être obtenues par les méthodes plus élaborées du chapitre 13, dans le cas général.

32. Voir le paragraphe qui suit l'équation (12.9).

33. Concrètement, nous supposons que les niveaux occupés sont tous situés sur des orbites fermées. Si ce sont les niveaux inoccupés, nous pouvons faire appel à la discussion

la densité de courant à l'instant $t = 0$, remarquons³⁴ que $\mathbf{j} = -nev$, où \mathbf{v} est la vitesse moyenne acquise par un électron depuis sa dernière collision, moyennée sur tous les états occupés. Puisque le temps moyen depuis la dernière collision est égal à τ , nous pouvons conclure de (12.45) que la composante de cette vitesse perpendiculaire au champ magnétique pour un électron particulier est simplement

$$\frac{\mathbf{r}_\perp(0) - \mathbf{r}_\perp(-\tau)}{\tau} = -\frac{\hbar c}{eH} \hat{\mathbf{H}} \wedge \frac{\mathbf{k}(0) - \mathbf{k}(-\tau)}{\tau} + \mathbf{w} \quad (12.50)$$

Puisque toutes les orbites occupées sont fermées, $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}(0) - \mathbf{k}(-\tau)$ est borné dans le temps, et ainsi, pour des τ suffisamment grands, la vitesse de dérive \mathbf{w} donne la contribution dominante à (12.50) et on a³⁵

$$\lim_{\tau/T \rightarrow \infty} \mathbf{j}_\perp = -n\mathbf{e}\mathbf{w} = -\frac{ne c}{H} (\mathbf{E} \wedge \hat{\mathbf{H}}) \quad (12.51)$$

Si ce sont les niveaux inoccupés qui sont situés sur des orbites fermées, le résultat correspondant est³⁶

$$\lim_{\tau/T \rightarrow \infty} \mathbf{j}_\perp = +\frac{n_t e c}{H} (\mathbf{E} \wedge \hat{\mathbf{H}}) \quad (12.52)$$

sur les trous pour justifier essentiellement la même analyse, à l'exception du fait que la densité de courant sera donnée par $\mathbf{j} = +n_t e\mathbf{v}$, où n_t est la densité de trous, et \mathbf{v} la vitesse moyenne qu'un électron obtiendrait en un temps τ moyennée sur tous les niveaux inoccupés.

34. Voir l'équation (1.4). L'analyse qui suit est tout à fait similaire dans l'esprit à la démonstration de Drude de la conductivité en régime continu du chapitre 1. Nous calculerons le courant transporté par une seule bande, puisque les contributions de plus d'une bande s'ajoutent simplement.

35. En écrivant la limite de champ fort sous cette forme, nous interprétons cette limite comme un τ grand à H fixé, plutôt que comme un H grand à τ fixé. Montrer que le même terme principal émerge dans ce dernier cas, ou estimer la valeur de ω_c pour laquelle le terme principal commence à dominer, nécessite une analyse quelque peu plus profonde. Nous remarquons tout d'abord que si le champ électrique était nul, alors la contribution globale au courant moyen du terme proportionnel à $\Delta\mathbf{k}$ dans (12.50) s'annulerait en calculant la moyenne sur les orbites occupées (puisque à la fois \mathbf{j} et \mathbf{w} doivent s'annuler lorsque $\mathbf{E} = \mathbf{0}$). Lorsque $\mathbf{E} \neq \mathbf{0}$, $\Delta\mathbf{k}$ ne s'annule plus après calcul de la moyenne sur les orbites, car le remplacement de \mathcal{E} par $\tilde{\mathcal{E}}$ (Éq. (12.48)) déplace toutes les orbites dans l'espace des k dans la même direction générale. On le constate le plus simplement dans le cas des électrons libres, puisque si $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2/2m$, $\tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{k})$ est alors donné (à une constante additive près sans conséquence dynamique) par $\tilde{\mathcal{E}}(\mathbf{k}) = \hbar^2(\mathbf{k} - m\mathbf{w}/\hbar)^2/2m$. Ainsi, après une moyenne sur toutes les orbites, $\Delta\mathbf{k}$ ne donne plus zéro, mais $m\mathbf{w}/\hbar$. Il découle de (12.50) que la contribution de $\Delta\mathbf{k}$ à la vitesse moyenne \mathbf{v} , après une moyenne sur toutes les orbites, est $(m\mathbf{w}/\hbar)(\hbar c/eH)(1/\tau) = \mathbf{w}/(\omega_c \tau)$. C'est plus petit de $1/\omega_c \tau$ que le terme principal \mathbf{w} . Ainsi, la forme limite (12.51) devient vraiment valable lorsque les orbites peuvent être parcourues de nombreuses fois entre des collisions. Pour une structure de bandes générale, la moyenne de $\Delta\mathbf{k}$ est plus complexe (par exemple, elle dépend de l'orbite particulière), mais on peut s'attendre à ce que l'estimation d'électrons libres donne le bon ordre de grandeur si m est remplacé par une masse effective convenablement définie.

36. Puisque (12.51) et (12.52) sont manifestement différentes, il ne peut y avoir aucune bande dans laquelle toutes les orbites (occupées et inoccupées) sont des courbes fermées. Le lecteur versé en topologie est invité à déduire directement ce résultat de la périodicité de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$.

Les équations (12.51) et (12.52) expriment le fait que, lorsque toutes les orbites pertinentes sont fermées, la déflexion de la force de Lorentz est si efficace à empêcher les électrons d'acquérir de l'énergie du champ électrique que la vitesse de dérive uniforme \mathbf{w} perpendiculaire à \mathbf{E} donne la contribution dominante au courant. Le résultat incarné par les équations (12.51) et (12.52) est habituellement exprimé en termes de la constante de Hall, définie (voir (1.15)) comme la composante du champ électrique perpendiculaire au courant, divisée par le produit du champ magnétique et de la densité de courant. Si le courant dans son entier est transporté par des électrons d'une seule bande, pour lesquels (12.51) ou (12.52) est valable, la constante de Hall en champ fort est alors simplement³⁷

$$R_{\infty} = -\frac{1}{nec}, \quad \text{électrons ;} \quad R_{\infty} = +\frac{1}{n_t ec}, \quad \text{trous} \quad (12.53)$$

C'est simplement le résultat élémentaire (1.21) de la théorie des électrons libres qui réapparaît dans des circonstances remarquablement plus générales à condition que (a) toutes les orbites occupées (ou inoccupées) soient fermées, que (b) le champ soit assez fort pour que chaque orbite soit parcourue de nombreuses fois entre des collisions, et que (c) les porteurs soient des trous si ce sont les orbites inoccupées qui sont fermées. Ainsi, la théorie semi-classique peut rendre compte du signe « anormal » de quelques constantes de Hall mesurées³⁸, peut également préserver, sous des conditions générales raisonnables, l'information très précieuse sur le signe de la densité des porteurs que donne la mesure des constantes de Hall (en champ fort).

Si plusieurs bandes contribuent à la densité de courant, chacune d'elle n'a que des orbites fermées d'électrons (ou de trous), alors (12.51) ou (12.52) est valable séparément pour chaque bande, et la densité de courant totale à la limite de champ fort est

$$\lim_{\tau/T \rightarrow \infty} \mathbf{j}_{\perp} = -\frac{n_{\text{eff}} ec}{H} (\mathbf{E} \wedge \hat{\mathbf{H}}) \quad (12.54)$$

où n_{eff} est la densité totale d'électrons moins la densité totale de trous. La constante de Hall en champ fort est alors

$$R_{\infty} = -\frac{1}{n_{\text{eff}} ec} \quad (12.55)$$

Des aspects supplémentaires du cas à plusieurs bandes, incluant la question de savoir comment (12.55) doit être modifiée lorsque la densité d'électrons

37. Ce résultat très général n'est rien d'autre qu'une manière compacte d'exprimer la dominance dans le courant de la vitesse de dérive \mathbf{w} à la limite de champ fort. Il est valable pour une structure de bandes tout à fait générale en raison précisément du fait que les équations semi-classiques préservent le rôle fondamental que joue \mathbf{w} dans la théorie des électrons libres. Il n'est plus valable (voir plus bas) lorsque certaines orbites d'électrons ou de trous sont ouvertes, car \mathbf{w} ne domine plus le courant en champ fort.

38. Voir la table 1.4, la figure 1.4, et la page 65.

est égale à celle des trous (matériaux dits compensés), sont explorés dans le problème 4.

On peut aussi vérifier (problème 5) que puisque les corrections aux densités de courant en champ fort (12.51) et (12.52) sont plus petites d'un facteur de l'ordre de $1/\omega_c\tau$, la magnétorésistance transverse³⁹ approche une constante indépendante du champ (elle « sature ») à la limite de champ fort⁴⁰ à condition que le courant soit porté par une seule bande avec des orbites d'électrons (ou de trous) fermées. Le cas à plusieurs bandes est considéré dans le problème 4, où l'on montre que si toutes les orbites d'électrons ou de trous sont fermées dans chaque bande, la magnétorésistance continue à saturer à moins que le matériau soit un matériau compensé, auquel cas elle croît sans limite avec le champ magnétique.

Cas 2 Les conclusions ci-dessus changent drastiquement s'il existe au moins une bande dans laquelle ni les orbites toutes occupées ni les orbites toutes inoccupées sont fermées. C'est le cas si au moins quelques orbites à l'énergie de Fermi sont des courbes ouvertes, sans limites (figure 12.8). Les électrons sur de telles orbites ne sont plus forcés par le champ magnétique à subir un mouvement périodique dans la direction du champ électrique, comme ils le sont sur des orbites fermées. Par conséquent, le champ magnétique n'est plus efficace pour frustrer la capacité de tels électrons à acquérir de l'énergie à partir du champ électrique de dérive. Si les orbites non bornées s'étendent dans l'espace réel dans la direction $\hat{\mathbf{n}}$, on s'attend donc à trouver une contribution au courant qui ne s'annule pas à la limite de champ fort, dirigée suivant $\hat{\mathbf{n}}$, et proportionnelle à la projection de \mathbf{E} sur $\hat{\mathbf{n}}$:

$$\mathbf{j} = \sigma^{(0)}\hat{\mathbf{n}}(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{E}) + \boldsymbol{\sigma}^{(1)} \cdot \mathbf{E}, \quad \begin{aligned} \sigma^{(0)} &\rightarrow \text{constante quand } H \rightarrow \infty \\ \boldsymbol{\sigma}^{(1)} &\rightarrow 0 \text{ quand } H \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (12.56)$$

Cette attente est confirmée par les équations semi-classiques, car l'accroissement du vecteur d'onde ($\Delta\mathbf{k}$) d'un électron émergeant d'une collision sur une orbite ouverte n'est pas borné dans le temps, mais croît à une vitesse⁴¹ proportionnelle à H , menant à une contribution à la vitesse moyenne (12.50) qui est indépendante de l'intensité du champ magnétique et dirigée suivant la direction, dans l'espace réel, de l'orbite ouverte à la limite de champ fort⁴².

39. Voir page 14.

40. Dans la théorie des électrons libres, la magnétorésistance est indépendante de l'intensité du champ magnétique (page 15).

41. Puisque la vitesse avec laquelle l'orbite est parcourue est proportionnelle à H (Éq. (12.41)).

42. Remarquons que, lorsque $\mathbf{E} = \mathbf{0}$, cette contribution doit encore donner zéro après une moyenne sur toutes les orbites ouvertes (puisque \mathbf{j} et \mathbf{w} sont nuls) et ainsi, il doit exister des orbites ouvertes de directions opposées dont les contributions se compensent. En présence d'un champ électrique, cependant, les orbites dirigées de manière à extraire de l'énergie du champ deviennent plus peuplées aux dépens de celles dirigées de manière à perdre de l'énergie (figure 12.10). Cette différence de population est proportionnelle à la projection de la vitesse de dérive \mathbf{w} le long de la direction de l'orbite dans l'espace des k , ou, de manière équivalente, à la projection de \mathbf{E} le long de la direction de l'orbite dans l'espace réel. C'est la source de la dépendance en $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{E}$ dans (12.56).

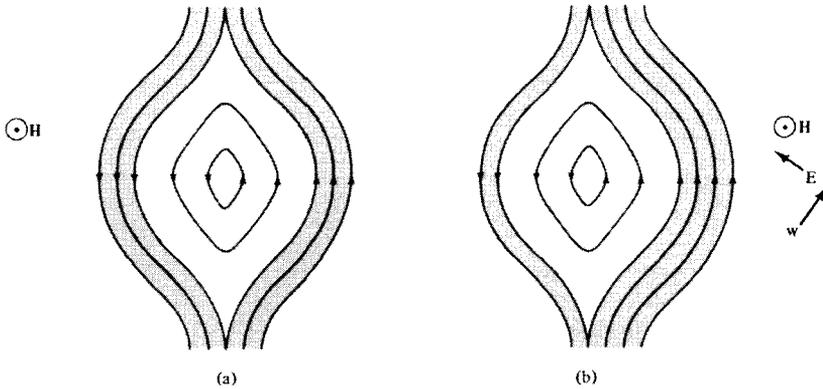


FIG. 12.10 – Section de surfaces d'énergie constante dans un plan perpendiculaire au champ magnétique \mathbf{H} , montrant des orbites occupées ouvertes (ombrées) et fermées (claires). En (a), aucun champ électrique n'est présent et les courants transportés par les orbites ouvertes dans des directions opposées se compensent. En (b), un champ électrique \mathbf{E} est présent, menant en régime permanent à un déséquilibre dans les orbites ouvertes peuplées de directions opposées, et donc à un courant. (Ceci découle du fait que \mathcal{E} (Éq. (12.48)) est conservé par le mouvement semi-classique entre des collisions.).

La forme de champ fort (12.56) est radicalement différente des formes (12.51) ou (12.52) appropriées aux porteurs qui ont tous des orbites fermées. Par conséquent, la constante de Hall n'a plus la limite de champ fort simple (12.53). De plus, la conclusion selon laquelle la magnétorésistance en champ fort approche une constante n'est plus valable ; en effet, le fait que la magnétorésistance ne puisse plus saturer est l'un des signaux caractéristiques qu'une surface de Fermi peut supporter des orbites ouvertes.

Pour comprendre les implications du comportement limite (12.56) sur la magnétorésistance en champ fort, considérons une expérience (figure 12.11) dans laquelle la direction du courant (déterminée par la géométrie de l'échantillon) n'est pas la direction $\hat{\mathbf{n}}$ de l'orbite ouverte dans l'espace réel. À cause de (12.56), ceci est possible à la limite de champ fort seulement si la projection du champ électrique suivant $\hat{\mathbf{n}}$, $\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{n}}$, s'annule⁴³. Le champ électrique a donc la forme (voir figure 12.11)

$$\mathbf{E} = E^{(0)} \hat{\mathbf{n}}' + E^{(1)} \hat{\mathbf{n}} \tag{12.57}$$

où $\hat{\mathbf{n}}'$ est un vecteur unitaire perpendiculaire à la fois à $\hat{\mathbf{n}}$ et à $\hat{\mathbf{H}}$ ($\hat{\mathbf{n}}' = \hat{\mathbf{n}} \wedge \hat{\mathbf{H}}$), $E^{(0)}$ est indépendant de H à la limite de champ fort, et $E^{(1)}$ s'annule quand $H \rightarrow \infty$.

43. Dans l'expérience (figure 12.11), la composante de \mathbf{E} suivant \mathbf{j} est précisée. Cependant, en régime permanent, il y a aussi un champ de Hall perpendiculaire à \mathbf{j} (voir page 14), ce qui rend possible l'annulation de $\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{n}}$ à la limite de champ fort.

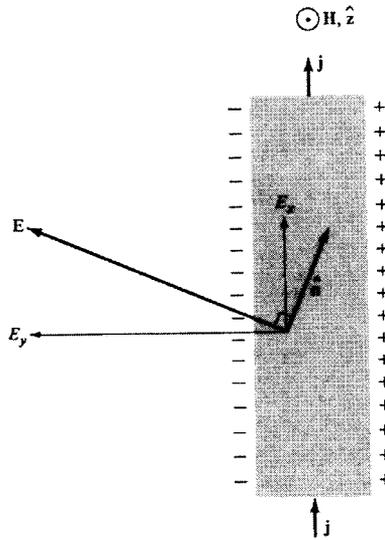


FIG. 12.11 – Représentation schématique du courant \mathbf{j} dans un fil perpendiculaire à un champ magnétique \mathbf{H} , lorsqu'une orbite ouverte est située dans une direction $\hat{\mathbf{n}}$ de l'espace réel perpendiculaire au champ. À la limite de champ fort, le champ électrique total \mathbf{E} devient perpendiculaire à $\hat{\mathbf{n}}$. Puisque la composante E_x parallèle à \mathbf{j} est déterminée par le potentiel appliqué, c'est l'apparition du champ transverse E_y , dû aux charges accumulées sur les surfaces de l'échantillon, qui donne cette orientation. Ainsi, l'angle de Hall (l'angle entre \mathbf{j} et \mathbf{E}) est simplement le complément de l'angle entre \mathbf{j} et la direction de l'orbite ouverte. Il ne peut donc pas approcher 90° (en contraste avec le cas des électrons libres, page 15) à la limite de champ fort.

La magnétorésistance est le rapport de la composante de \mathbf{E} suivant \mathbf{j} , à j :

$$\rho = \frac{\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{j}}}{j} \quad (12.58)$$

Lorsque le courant n'est pas parallèle à la direction $\hat{\mathbf{n}}$ de l'orbite ouverte, ceci donne à la limite de champ fort

$$\rho = \left(\frac{E^{(0)}}{j} \right) \hat{\mathbf{n}}' \cdot \hat{\mathbf{j}} \quad (12.59)$$

Pour trouver $E^{(0)}/j$, commençons par substituer le champ électrique (12.57) dans la relation entre le champ et le courant (12.56) pour trouver, à la limite de champ fort, le comportement principal

$$\mathbf{j} = \sigma^{(0)} \hat{\mathbf{n}} E^{(1)} + \sigma^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{n}}' E^{(0)} \quad (12.60)$$

Puisque $\hat{\mathbf{n}}'$ est perpendiculaire à $\hat{\mathbf{n}}$, ceci implique que

$$\hat{\mathbf{n}}' \cdot \mathbf{j} = E^{(0)} \hat{\mathbf{n}}' \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{n}}' \quad (12.61)$$

ou

$$\frac{E^{(0)}}{j} = \frac{\hat{\mathbf{n}}' \cdot \hat{\mathbf{j}}}{\hat{\mathbf{n}}' \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{n}}'} \quad (12.62)$$

En substituant ce résultat dans l'équation (12.59), on trouve qu'à la limite de champ fort, le terme principal de la magnétorésistance est

$$\rho = \frac{(\hat{\mathbf{n}}' \cdot \hat{\mathbf{j}})^2}{\hat{\mathbf{n}}' \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{n}}'} \quad (12.63)$$

Puisque $\boldsymbol{\sigma}^{(1)}$ s'annule à la limite de champ fort, ceci donne une magnétorésistance qui croît sans limite avec le champ, et qui est proportionnelle au carré du sinus de l'angle entre le courant et la direction de l'orbite ouverte dans l'espace réel.

Ainsi, le modèle semi-classique résout une autre anomalie de la théorie des électrons libres, en fournissant deux mécanismes⁴⁴ possibles grâce auxquels la magnétorésistance peut croître sans limite avec le champ magnétique.

Nous remettons au chapitre 15 quelques illustrations de la manière dont ces prédictions sont confirmées par le comportement des métaux réels, et nous nous tournons maintenant vers une méthode plus systématique d'extraction des coefficients de transport à partir du modèle semi-classique.

12.4 Problèmes

1. Pour des électrons libres $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$. Calculer $\partial A(\mathcal{E}, k_z) / \partial \mathcal{E}$ et montrer que l'expression générale (12.42) pour la période dans un champ magnétique se réduit au résultat des électrons libres (12.43).

2. Pour des électrons près d'un minimum de bande (ou d'un maximum), $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ a la forme

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \text{constante} + \frac{\hbar^2}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \quad (12.64)$$

où la matrice \mathbf{M} est indépendante de \mathbf{k} . (Les électrons dans un semi-conducteur sont presque toujours traités dans cette approximation.)

44. Des orbites ouvertes ou (problème 4) une compensation. Dans la théorie des électrons libres, la magnétorésistance est indépendante du champ.

(a) Calculer la masse cyclotron effective à partir de (12.44) et montrer qu'elle est indépendante de \mathcal{E} et k_z , et donnée par

$$m^* = \left(\frac{|\mathbf{M}|}{\mathbf{M}_{zz}} \right)^{1/2} \quad (\text{cyclotron}) \quad (12.65)$$

où $|\mathbf{M}|$ est le déterminant de la matrice \mathbf{M} .

(b) Calculer la chaleur spécifique électronique (2.80) résultant de la structure de bandes (12.64), et, en la comparant avec le résultat correspondant pour des électrons libres, montrer que la contribution de la structure de bandes à la masse effective de chaleur spécifique (page 56) est donnée par

$$m^* = |\mathbf{M}|^{1/3} \quad (\text{chaleur spécifique}) \quad (12.66)$$

3. Lorsque $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ a la forme (12.64), les équations du mouvement semi-classiques sont linéaires, et donc facilement résolues.

(a) Généraliser l'analyse du chapitre 1 pour montrer que, pour de tels électrons, la conductivité en courant continu est donnée par

$$\boldsymbol{\sigma} = ne^2\tau\mathbf{M}^{-1} \quad (12.67)$$

(b) Redémontrer le résultat (12.65) pour la masse cyclotron effective en trouvant explicitement les solutions dépendantes du temps de l'équation (12.31) :

$$\mathbf{M} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \wedge \mathbf{H} \right) \quad (12.68)$$

et en remarquant que la pulsation est reliée à m^* par $\omega = eH/m^*c$.

4. Le résultat de la théorie des électrons libres (1.19) pour le courant induit par un champ électrique perpendiculaire à un champ magnétique uniforme peut être écrit sous la forme

$$\mathbf{E} = \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{j} \quad (12.69)$$

où le tenseur de résistivité $\boldsymbol{\rho}$ a la forme

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \rho & -RH \\ RH & \rho \end{pmatrix} \quad (12.70)$$

(Il découle des définitions (1.14) et (1.15) que ρ est égale à la magnétorésistance et R à la constante de Hall.)

(a) Considérons un métal avec plusieurs bandes remplies partiellement, dans lesquelles le courant induit est relié au champ par $\mathbf{E}_n = \boldsymbol{\rho}_n \mathbf{j}_n$, où les $\boldsymbol{\rho}_n$

ont la forme (12.70)⁴⁵ :

$$\rho_n = \begin{pmatrix} \rho_n & -R_n H \\ R_n H & \rho_n \end{pmatrix} \quad (12.71)$$

Montrer que le courant induit total est donné par $\mathbf{E} = \rho \cdot \mathbf{j}$, avec

$$\rho = (\Sigma \rho_n^{-1})^{-1} \quad (12.72)$$

(b) Montrer que, s'il n'y a que deux bandes, la constante de Hall et la magnétorésistance sont alors données par :

$$R = \frac{R_1 \rho_2^2 + R_2 \rho_1^2 + R_1 R_2 (R_1 + R_2) H^2}{(\rho_1 + \rho_2)^2 + (R_1 + R_2)^2 H^2} \quad (12.73)$$

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_2 (\rho_1 + \rho_2) + (\rho_1 R_2^2 + \rho_2 R_1^2) H^2}{(\rho_1 + \rho_2)^2 + (R_1 + R_2)^2 H^2} \quad (12.74)$$

Remarquer la dépendance explicite vis-à-vis de l'intensité du champ magnétique même si les R_i et les ρ_i sont indépendants du champ (comme ils le sont pour des bandes d'électrons libres).

(c) Dédurre directement de (12.73) la forme (12.55) de la constante de Hall en champ fort lorsque les deux bandes ont des orbites fermées, et discuter le comportement limite en champ fort dans le cas $n_{\text{eff}} = 0$ (c'est-à-dire, pour un métal compensé à deux bandes). Montrer que, dans ce cas, la magnétorésistance croît comme H^2 avec le champ.

5. Puisque la correction du résultat en champ fort (12.51) est de l'ordre de H^2 , la forme générale pour le courant induit dans une bande d'électrons avec des orbites fermées est

$$\mathbf{j} = -\frac{ne c}{H} (\mathbf{E} \wedge \hat{\mathbf{H}}) + \boldsymbol{\sigma}^{(1)} \cdot \mathbf{E} \quad (12.75)$$

où

$$\lim_{H \rightarrow \infty} H^2 \boldsymbol{\sigma}^{(1)} < \infty \quad (12.76)$$

Montrer que la magnétorésistance en champ fort est donnée par

$$\rho = \frac{1}{(nec)^2} \lim_{H \rightarrow \infty} H^2 \sigma_{yy}^{(1)} \quad (12.77)$$

où l'axe y est perpendiculaire au champ magnétique et à la direction du courant. Remarquer que l'équation (12.76) nécessite la *saturation* de la magnétorésistance.

45. La forme (12.71) ne nécessite pas, en général, que chaque bande soit une bande d'électrons libres, mais seulement que le champ magnétique soit situé le long d'un axe de symétrie suffisante.

6. La validité du résultat semi-classique $\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - e\mathbf{E}t/\hbar$ pour un électron dans un champ électrique uniforme est fortement soutenue par le théorème suivant (qui fournit également un point de départ utile pour une théorie rigoureuse de la rupture électrique) :

Considérons l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour un électron dans un potentiel périodique $U(\mathbf{r})$ et un champ électrique uniforme :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \right] \psi = H\psi \quad (12.78)$$

Supposons qu'à l'instant $t = 0$, $\psi(\mathbf{r}, 0)$ est une combinaison linéaire de niveaux de Bloch, de même vecteur d'onde \mathbf{k} . Alors, à l'instant t , $\psi(\mathbf{r}, t)$ sera une combinaison linéaire de niveaux de Bloch⁴⁶, de même vecteur d'onde $\mathbf{k} - e\mathbf{E}t/\hbar$.

Prouver ce théorème en remarquant que la solution formelle de l'équation de Schrödinger est

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-iHt/\hbar} \psi(\mathbf{r}, 0) \quad (12.79)$$

et en exprimant la propriété supposée du niveau initial et la propriété à prouver du niveau final en termes de l'effet sur la fonction d'onde des translations par des vecteurs du réseau de Bravais.

7. (a) L'orbite sur la figure 12.7 délimite-t-elle des niveaux occupés ou inoccupés ?

(b) Les orbites fermées sur la figure 12.10 délimitent-elles des niveaux occupés ou inoccupés ?

46. La théorie semi-classique d'un électron dans un champ électrique uniforme n'est pas exacte en dépit de ce théorème, car les coefficients dans la combinaison linéaire des niveaux de Bloch dépendent, en général, du temps ; ainsi, des transitions interbandes pourront survenir.

Chapitre 13

Théorie semi-classique de la conduction dans les métaux

Approximation du temps de relaxation
Forme générale des fonctions de distribution hors équilibre
Conductivité électrique en courant continu
Conductivité électrique en courant alternatif
Conductivité thermique
Effets thermoélectriques
Conductivité dans un champ magnétique

NOTRE ÉTUDE de la conduction électronique des chapitres 1, 2 et 12 a souvent été quelque peu qualitative et dépendait fréquemment de la manière de simplifier le cas particulier examiné. Dans ce chapitre, nous allons décrire une méthode plus systématique de calcul des conductivités, applicable au mouvement semi-classique général en présence de champs dépendant des coordonnées et du temps ainsi que de gradients de température. Les approximations physiques qui sous-tendent cette analyse ne sont pas plus rigoureuses ou sophistiquées que celles utilisées dans le chapitre 12, mais elles sont simplement énoncées plus précisément. Cependant, la méthode avec laquelle les courants sont calculés à partir des hypothèses physiques de base est plus générale et plus systématique, et d'une forme telle, qu'une comparaison avec des théories plus précises peut être faite facilement (chapitre 16).

La description de la conduction dans ce chapitre utilise une fonction de distribution hors équilibre $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ définie de telle sorte que $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{k} / 4\pi^3$ représente le nombre d'électrons dans la n^{e} bande au temps t dans le volume de l'espace des phases semi-classique $d\mathbf{r} d\mathbf{k}$ autour du point \mathbf{r}, \mathbf{k} . À l'équilibre,

g se réduit à la fonction de Fermi,

$$g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \equiv f(\mathcal{E}_n(\mathbf{k}))$$

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mu)/k_B T} + 1} \quad (13.1)$$

mais en présence de champs appliqués et/ou de gradients de température, elle différera de sa forme d'équilibre.

Dans ce chapitre, nous allons obtenir une expression fermée de g , fondée sur (a) l'hypothèse selon laquelle entre deux collisions, le mouvement des électrons est déterminé par les équations semi-classiques (12.6), et (b) un traitement particulièrement simple des collisions, appelé approximation du temps de relaxation, qui donne un contenu précis à l'image qualitative des collisions que nous avons avancée dans les premiers chapitres. Nous utiliserons alors la fonction de distribution hors équilibre pour calculer les courants électriques et thermiques dans plusieurs cas dont l'intérêt dépasse ceux que nous avons considérés au chapitre 12.

13.1 Approximation du temps de relaxation

Notre représentation fondamentale des collisions retient les traits généraux, décrits au chapitre 1, que nous allons maintenant formuler plus précisément sous la forme d'un ensemble d'hypothèses appelées approximation du temps de relaxation. Nous continuons à supposer qu'un électron subit une collision dans un intervalle de temps infinitésimal dt avec une probabilité dt/τ , mais maintenant, nous tenons compte de ce que le taux de collision dépend de la position, du vecteur d'onde et de l'indice de bande de l'électron : $\tau = \tau_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})$. Nous exprimons le fait que des collisions conduisent le système électronique vers un équilibre thermodynamique local par les hypothèses supplémentaires suivantes.

1. La distribution des électrons émergeant des collisions à un instant quelconque ne dépend pas de la structure de la fonction de distribution hors équilibre $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ immédiatement avant la collision.
2. Si les électrons dans une région autour de \mathbf{r} suivent la distribution d'équilibre appropriée à une température locale¹ $T(\mathbf{r})$,

$$g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = g_n^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}_n(\mathbf{k})-\mu(\mathbf{r}))/k_B T(\mathbf{r})} + 1} \quad (13.2)$$

1. Le seul cas que nous étudierons dans lequel la distribution d'équilibre local n'est pas la distribution d'équilibre (13.2) (avec T et μ constants) se produit quand la température variant dans l'espace $T(\mathbf{r})$ est imposée par application de sources et/ou de puits de chaleur, comme lors de la mesure de la conductivité thermique. Dans ce cas, puisque la densité électronique n est contrainte (électrostatiquement) à rester constante, le potentiel chimique local dépend aussi de la position, de telle sorte que $\mu(\mathbf{r}) = \mu_{\text{équilib}}(n, T(\mathbf{r}))$. Dans le cas le plus général, la température et le potentiel chimique locaux peuvent dépendre du temps autant que de la position. Voir, par exemple, le problème 4 à la fin de ce chapitre, et le problème 1b du chapitre 16.

alors les collisions ne changeront pas la forme de la fonction de distribution.

L'hypothèse 1 assure que les collisions oblitérent totalement toute information concernant la configuration hors équilibre que les électrons auraient pu porter. Ceci surestime très certainement l'efficacité des collisions dans la restauration de l'équilibre (voir chapitre 16).

L'hypothèse 2 est une manière particulièrement simple de représenter quantitativement le fait que c'est le rôle des collisions de maintenir l'équilibre quelle que soit la température locale imposée par les conditions de l'expérience².

Ces deux hypothèses déterminent complètement la forme $dg_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ de la fonction de distribution décrivant seulement les électrons qui ont émergé d'une collision près du point \mathbf{r} dans l'intervalle de temps dt autour de t . D'après l'hypothèse 1, dg ne peut dépendre de la forme particulière de la fonction de distribution hors équilibre $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$. Il suffit donc de déterminer dg pour toute forme particulière de g . Le cas le plus simple est celui où g possède la forme d'équilibre local (13.2), car, d'après l'hypothèse 2, l'effet des collisions est alors de laisser cette forme inchangée. Nous savons, cependant, que, dans l'intervalle de temps dt , une fraction $dt/\tau_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ des électrons de la bande n de vecteur d'onde \mathbf{k} près de la position \mathbf{r} subiront une collision qui affecte leur indice de bande et/ou leur vecteur d'onde. Si la forme (13.2) de la fonction de distribution doit néanmoins rester inchangée, alors la distribution des électrons qui émergent des collisions vers la bande n de vecteur d'onde \mathbf{k} pendant le même intervalle doit précisément compenser cette perte. Ainsi :

$$dg_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \frac{dt}{\tau_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})} g_n^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (13.3)$$

L'équation (13.3) représente la formulation mathématique précise de l'approximation du temps de relaxation³.

Ces hypothèses étant posées, nous pouvons calculer la fonction de distribution hors équilibre en présence de champs extérieurs et de gradients de température⁴.

13.2 Calcul de la fonction de distribution hors équilibre

Considérons le groupe d'électrons de la n^{e} bande qui se trouve à l'instant t dans l'élément de volume $d\mathbf{r} d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{r}, \mathbf{k} . Le nombre d'électrons dans

2. Une théorie plus fondamentale démontrerait un tel rôle des collisions, plutôt que le supposerait.

3. L'approximation du temps de relaxation est à nouveau examinée de manière critique au chapitre 16, où elle est comparée à un traitement plus précis des collisions.

4. Noter les différents rôles joués par les champs, qui déterminent les mouvements électroniques entre les collisions, et le gradient de température qui détermine la forme (13.3) prise par la distribution des électrons émergeant des collisions.

ce groupe est donné en termes de la fonction de distribution par

$$dN = g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{k}}{4\pi^3} \quad (13.4)$$

Nous pouvons calculer ce nombre en regroupant les électrons d'après le moment de leur dernière collision. Soit $\mathbf{r}_n(t')$, $\mathbf{k}_n(t')$ la solution des équations semi-classiques du mouvement dans la n^e bande qui passe par le point \mathbf{r} , \mathbf{k} quand $t = t'$:

$$\mathbf{r}_n(t) = \mathbf{r}, \quad \mathbf{k}_n(t) = \mathbf{k} \quad (13.5)$$

Les électrons dans l'élément de volume $d\mathbf{r} d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{r} , \mathbf{k} à l'instant t dont la dernière collision avant t a eu lieu dans l'intervalle dt' autour de t' , doivent avoir émergé de cette dernière collision dans un volume de l'espace des phases $d\mathbf{r}' d\mathbf{k}'$ autour de $\mathbf{r}_n(t')$, $\mathbf{k}_n(t')$, puisqu'après t' leur mouvement est complètement déterminé par les équations semi-classiques, qui doivent les amener en \mathbf{r} , \mathbf{k} . D'après l'approximation du temps de relaxation (13.3), le nombre total d'électrons émergeant de collisions en $\mathbf{r}_n(t')$, $\mathbf{k}_n(t')$ dans l'élément de volume $d\mathbf{r}' d\mathbf{k}'$ dans l'intervalle dt' autour de t' est simplement :

$$\frac{dt'}{\tau_n(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))} g_n^0(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t')) \frac{d\mathbf{r}' d\mathbf{k}'}{4\pi^3} \quad (13.6)$$

où nous avons utilisé le théorème de Liouville⁵ pour faire le remplacement

$$d\mathbf{r}' d\mathbf{k}' = d\mathbf{r} d\mathbf{k} \quad (13.7)$$

De ce nombre, seule une fraction $P_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t; t')$ (que nous calculerons plus bas) survit en réalité de l'instant t' à l'instant t sans subir aucune autre collision. Donc, dN s'obtient en multipliant (13.6) par cette probabilité et en sommant sur tous les temps t' possibles pour la dernière collision avant t :

$$dN = \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{k}}{4\pi^3} \int_{-\infty}^t \frac{dt' g_n^0(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t')) P_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t; t')}{\tau_n(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))} \quad (13.8)$$

La comparaison avec (13.4) donne

$$g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \int_{-\infty}^t \frac{dt' g_n^0(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t')) P_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t; t')}{\tau_n(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))} \quad (13.9)$$

La structure du résultat (13.9) est quelque peu obscurcie par la notation, qui nous rappelle explicitement que la fonction de distribution est valable pour la n^e bande, évaluée au point \mathbf{r} , \mathbf{k} , et que la dépendance en t' de l'intégrande est déterminée en évaluant g_n^0 et τ_n au point $\mathbf{r}_n(t')$, $\mathbf{k}_n(t')$ de la trajectoire

5. Le théorème assure que les volumes de l'espace $r\mathbf{k}$ sont préservés par les équations du mouvement semi-classiques; il est prouvé dans l'appendice H.

semi-classique qui passe par \mathbf{r} , \mathbf{k} à l'instant t . Pour éviter d'obscurcir la simplicité de quelques manipulations à venir sur (13.9), nous adoptons temporairement une notation abrégée dans laquelle l'indice de bande n , le point \mathbf{r} , \mathbf{k} , et les trajectoires \mathbf{r}_n , \mathbf{k}_n sont fixés et supposés implicites. Ainsi

$$\begin{aligned} g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) &\rightarrow g(t), & g_n^0(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t')) &\rightarrow g^0(t') \\ \tau_n(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t')) &\rightarrow \tau(t'), & P_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t; t') &\rightarrow P(t, t') \end{aligned} \quad (13.10)$$

de telle sorte que (13.9) s'écrit⁶ :

$$g(t) = \int_{-\infty}^t \frac{dt'}{\tau(t')} g^0(t') P(t, t') \quad (13.11)$$

Nous insistons sur la structure simple de cette relation. Les électrons dans un élément de l'espace des phases donné au temps t sont groupés selon l'instant de leur dernière collision. Le nombre d'électrons dont les dernières collisions se sont produites dans un intervalle de temps dt' autour de t' est le produit de deux facteurs.

1. Le nombre *total* d'électrons émergeant de collisions dans cet intervalle de temps dont les trajectoires sont orientées de telle sorte que si aucune autre collision ne se produit, ils atteindront l'élément de l'espace des phases donné à l'instant t . Ce nombre est déterminé par l'approximation du temps de relaxation (13.3).
2. La fraction $P(t, t')$ des électrons spécifiés en 1 qui survivent effectivement de t' à t sans collision.

Il reste à calculer $P(t, t')$, la fraction des électrons de la bande n qui suit la trajectoire passant par \mathbf{r} , \mathbf{k} à l'instant t , sans subir de collision entre t' et t . La fraction qui survit de t' à t est inférieure à la fraction qui survit de $t' + dt'$ à t d'un facteur $[1 - dt'/\tau(t')]$, qui donne la probabilité pour qu'un électron subisse une collision entre t' et $t' + dt'$. Ainsi

$$P(t, t') = P(t, t' + dt') \left[1 - \frac{dt'}{\tau(t')} \right] \quad (13.12)$$

À la limite $dt' \rightarrow 0$, ceci donne l'équation différentielle

$$\frac{\partial}{\partial t'} P(t, t') = -\frac{P(t, t')}{\tau(t')} \quad (13.13)$$

6. Ce résultat et la méthode avec laquelle il a été construit sont associés au nom de R.G. Chambers, *Proc. Phys. Soc. (London)* **81**, 877 (1963).

dont la solution, avec la condition aux limites

$$P(t, t) = 1 \quad (13.14)$$

est

$$P(t, t') = \exp\left(-\int_{t'}^t \frac{d\bar{t}}{\tau(\bar{t})}\right) \quad (13.15)$$

Nous pouvons utiliser l'équation (13.13) pour réécrire la fonction de distribution (13.11) sous la forme

$$g(t) = \int_{-\infty}^t dt' g^0(t') \frac{\partial}{\partial t'} P(t, t'). \quad (13.16)$$

Il est pratique d'intégrer l'équation (13.16) par parties, en utilisant l'équation (13.14) et la condition physique selon laquelle aucun électron ne peut survivre indéfiniment sans subir une collision : $P(t, -\infty) = 0$. Le résultat est

$$\boxed{g(t) = g^0(t) - \int_{-\infty}^t dt' P(t, t') \frac{d}{dt'} g^0(t')} \quad (13.17)$$

qui exprime la fonction de distribution par la distribution d'équilibre plus une correction.

Pour évaluer la dérivée par rapport au temps de g^0 , noter (voir les équations (13.10) et (13.2)) qu'elle dépend du temps uniquement par l'intermédiaire de $\mathcal{E}_n(\mathbf{k}_n(t'))$, $T(\mathbf{r}_n(t'))$, et de $\mu(\mathbf{r}_n(t'))$, de telle sorte que⁷

$$\frac{dg^0(t')}{dt'} = \frac{\partial g^0}{\partial \mathcal{E}_n} \frac{\partial \mathcal{E}_n}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{k}_n}{dt'} + \frac{\partial g^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{d\mathbf{r}_n}{dt'} + \frac{\partial g^0}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{d\mathbf{r}_n}{dt'} \quad (13.18)$$

Si nous utilisons les équations semi-classiques du mouvement (12.6) pour éliminer $d\mathbf{r}_n/dt'$ et $d\mathbf{k}_n/dt'$ de l'équation (13.18), alors l'équation (13.17) peut être écrite sous la forme

$$g(t) = g^0 + \int_{-\infty}^t dt' P(t, t') \left[\left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \mathbf{v} \cdot \left(-e\mathbf{E} - \nabla\mu - \left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{T} \right) \nabla T \right) \right] \quad (13.19)$$

où f est la fonction de Fermi (13.1) (évaluée avec les température et potentiel chimique locaux), et où toutes les quantités entre crochets⁸ dépendent de t' par l'entremise de leurs arguments $\mathbf{r}_n(t')$ et $\mathbf{k}_n(t')$.

7. Si nous nous intéressions à des applications dans lesquelles la température et le potentiel chimique local possédaient une dépendance temporelle explicite, nous devrions ajouter à (13.18) des termes en $\partial T/\partial t$ et $\partial \mu/\partial t$. Un exemple est donné dans le problème 4.

8. Noter qu'un champ magnétique \mathbf{H} n'apparaîtra pas explicitement dans (13.19) puisque la force de Lorentz est perpendiculaire à \mathbf{v} . (Il apparaîtra, bien sûr, implicitement par l'intermédiaire de la dépendance temporelle de $\mathbf{r}_n(t')$ et $\mathbf{k}_n(t')$.)

13.3 Simplification de la fonction de distribution hors équilibre dans des cas particuliers

L'équation (13.19) donne la fonction de distribution semi-classique dans l'approximation du temps de relaxation sous des conditions très générales, et est donc applicable à une grande variété de problèmes. Dans de nombreux cas, cependant, des circonstances spéciales autorisent des simplifications supplémentaires considérables.

1. Champs électriques et gradients de température faibles Comme nous l'avons remarqué au chapitre 1, les champs électriques et les gradients de température couramment appliqués aux métaux sont presque invariablement assez faibles pour permettre le calcul des courants induits à l'ordre linéaire⁹. Puisque le second terme de (13.19) est explicitement linéaire¹⁰ en \mathbf{E} et ∇T , la dépendance en t' de l'intégrand peut être calculée pour un champ électrique nul et une température T constante.

2. Champs électromagnétiques et gradients de température uniformes, et temps de relaxation indépendants de la position¹¹ Dans ce cas, l'intégrande tout entier dans (13.19) est indépendant de $\mathbf{r}_n(t')$. La seule dépendance en t' (mise à part la dépendance temporelle explicite possible de \mathbf{E} et T) se fait par l'entremise de $\mathbf{k}_n(t')$, qui dépend du temps en présence d'un champ magnétique. Puisque la fonction de Fermi f dépend de \mathbf{k} seulement par l'intermédiaire de $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$, qui est conservée dans un champ magnétique, la dépendance en t' de l'intégrande de (13.19) est entièrement contenue dans $P(t, t')$, $\mathbf{v}(\mathbf{k}_n(t'))$, et (s'ils dépendent du temps) dans \mathbf{E} et T .

3. Temps de relaxation dépendant de l'énergie Si τ dépend du vecteur d'onde uniquement par l'intermédiaire de $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$, alors, puisque $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ est

9. La linéarisation peut être justifiée directement à partir de (13.19) en observant tout d'abord que la probabilité pour qu'un électron ne subissant aucune collision dans un intervalle de largeur donnée avant t , devient négligeable quand la largeur de l'intervalle est suffisamment grande devant τ . Par conséquent, seuls les instants t de l'ordre de τ contribuent de manière appréciable à l'intégrale (13.19). Cependant (voir page 268), pendant un tel temps, un champ électrique perturbe le vecteur \mathbf{k} électronique d'une quantité infime devant les dimensions de la zone. Ceci implique immédiatement que la dépendance en \mathbf{E} de tous les termes de (13.19) est très faible. De manière similaire, on peut justifier la linéarisation du gradient de température à condition que la variation de température sur un libre parcours moyen soit une petite fraction de la température qui prédomine. Toutefois, il n'est pas possible de linéariser les champs magnétiques, puisqu'il est tout à fait possible de produire des champs magnétiques dans les métaux si forts qu'un électron peut parcourir des distances dans l'espace des \mathbf{k} comparables à la dimension de la zone pendant le temps de relaxation.

10. Le potentiel chimique varie dans l'espace uniquement parce qu'il en est de même pour la température (voir note 1), ainsi $\nabla\mu$ est de l'ordre de ∇T .

11. En général, on pourrait souhaiter permettre à τ de dépendre de la position afin de tenir compte, par exemple, des distributions hétérogènes des impuretés, des effets de diffusion spéciaux associés aux surfaces, etc.

conservée dans un champ magnétique, $\tau(t')$ ne dépend pas de t' , et (13.15) se réduit à

$$P(t, t') = e^{-(t-t')/\tau_n(\mathbf{k})} \quad (13.20)$$

Il n'y a aucune raison particulière qui contraindrait τ à dépendre de \mathbf{k} seulement par l'intermédiaire de $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ dans des systèmes anisotropes, mais, quand la nature de la diffusion électronique dépend de manière significative du vecteur d'onde, la validité de l'approximation du temps de relaxation toute entière est probablement discutable (voir le chapitre 16). Aussi, la plupart des calculs réalisés dans l'approximation du temps de relaxation font cette simplification supplémentaire, et utilisent même souvent un τ constant (indépendant de l'énergie). Puisque la fonction de distribution (13.19) contient un facteur $\partial f/\partial \mathcal{E}$ qui est négligeable sauf dans un intervalle de largeur $O(k_B T)$ autour de l'énergie de Fermi, seule la dépendance en énergie de $\tau(\mathcal{E})$ au voisinage de \mathcal{E}_F est significative dans les métaux.

Sous ces conditions, nous pouvons réécrire (13.19) sous la forme

$$g(\mathbf{k}, t) = g^0(\mathbf{k}) + \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')/\tau_n(\mathcal{E}(\mathbf{k}))} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \times \mathbf{v}(\mathbf{k}(t')) \cdot \left[-e\mathbf{E}(t') - \nabla\mu(t') - \frac{\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mu}{T} \nabla T(t') \right] \quad (13.21)$$

où nous avons continué à supprimer la référence explicite à l'indice de bande n , mais réintroduit explicitement les dépendances en \mathbf{k} et t ¹².

Nous concluons ce chapitre avec des applications de (13.21) à plusieurs cas particuliers de grand intérêt.

13.4 Conductivité électrique en courant continu

Si $\mathbf{H} = \mathbf{0}$, le vecteur $\mathbf{k}(t')$ qui apparaît dans (13.21) se réduit à \mathbf{k} , et l'intégration sur le temps est élémentaire pour un \mathbf{E} et un ∇T statiques. Si la température est uniforme, on trouve :

$$g(\mathbf{k}) = g^0(\mathbf{k}) - e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k})\tau(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \quad (13.22)$$

Puisque le nombre d'électrons par unité de volume dans l'élément de volume $d\mathbf{k}$ est $g(\mathbf{k})d\mathbf{k}/4\pi^3$, la densité de courant dans une bande est¹³

$$\mathbf{j} = -e \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k})g \quad (13.23)$$

12. La quantité $\mathbf{k}(t')$ est la solution de l'équation du mouvement semi-classique pour la bande n dans un champ magnétique uniforme \mathbf{H} , qui est égale à \mathbf{k} quand $t' = t$.

13. Ici et ailleurs dans ce chapitre, les intégrations sur \mathbf{k} sont supposées être faites sur une maille primitive, sauf exception.

Chaque bande partiellement remplie donne une contribution de cet ordre à la densité de courant ; la densité de courant totale est la somme de ces contributions sur toutes les bandes. D'après (13.22) et (13.23), elle peut s'écrire $\mathbf{j} = \boldsymbol{\sigma}\mathbf{E}$, où le tenseur de conductivité $\boldsymbol{\sigma}$ est une somme de contributions de chaque bande¹⁴ :

$$\boldsymbol{\sigma} = \sum_n \boldsymbol{\sigma}^{(n)} \quad (13.24)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^{(n)} = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \tau_n(\mathcal{E}_n(\mathbf{k})) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_n(\mathbf{k})} \quad (13.25)$$

Les propriétés suivantes de la conductivité méritent d'être remarquées.

1. Anisotropie Dans une théorie des électrons libres, \mathbf{j} est parallèle à \mathbf{E} , autrement dit le tenseur $\boldsymbol{\sigma}$ est diagonal $\sigma_{\mu\nu} = \sigma\delta_{\mu\nu}$. Dans une structure cristalline générale, \mathbf{j} n'est pas nécessairement parallèle à \mathbf{E} , et la conductivité est un tenseur. Dans un cristal de symétrie cubique, cependant, \mathbf{j} reste parallèle à \mathbf{E} , car, si les axes x , y et z sont choisis selon les axes du cube alors $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$. De plus, si un champ dans la direction x induit un courant dans la direction y , en exploitant la symétrie cubique on pourrait de manière équivalente prévoir que le même courant doit apparaître dans la direction $-y$. La seule possibilité cohérente est donc un courant nul, de telle sorte que σ_{xy} doit s'annuler (et de même, par symétrie, pour les autres composantes non diagonales). D'où $\sigma_{\mu\nu} = \sigma\delta_{\mu\nu}$ dans des cristaux de symétrie cubique.

2. Les bandes remplies n'interviennent pas La fonction de Fermi possède une dérivée négligeable sauf quand \mathcal{E} est dans un intervalle de largeur $k_B T$ autour de \mathcal{E}_F . Ainsi, les bandes remplies ne donnent aucune contribution à la conductivité, en accord avec l'étude générale des pages 263-266.

3. Équivalence des représentations particule-trou dans les métaux Dans un métal, à une précision de l'ordre de $(k_B T/\mathcal{E}_F)^2$, nous pouvons évaluer¹⁵ (13.25) à $T = 0$. Puisque $(-\partial f/\partial \mathcal{E}) = \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)$, le temps de relaxation peut être évalué en \mathcal{E}_F et sorti de l'intégrale. De plus, puisque¹⁶

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_n(\mathbf{k})} = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \quad (13.26)$$

14. Puisqu'aucun courant ne circule à l'équilibre, le premier terme de la fonction de distribution, g^0 , ne contribue pas à (13.23). Nous utilisons une notation tensorielle dans laquelle $\mathbf{A} = \mathbf{bc}$ signifie $A_{\mu\nu} = b_\mu c_\nu$.

15. Voir l'appendice C.

16. Nous abandonnons la référence explicite à l'indice de bande. Les formules qui suivent donnent la conductivité d'un solide avec une seule bande de porteurs de charge. S'il y a plus d'une bande, il faut sommer sur n pour obtenir la conductivité complète.

nous pouvons intégrer par parties¹⁷ pour trouver

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma} &= e^2\tau(\mathcal{E}_F) \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3\hbar} \frac{\partial}{\partial\mathbf{k}} \mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \\ &= e^2\tau(\mathcal{E}_F) \int_{\text{niveaux occupés}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})\end{aligned}\quad (13.27)$$

Puisque $\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})$ est la dérivée d'une fonction périodique, son intégrale sur toute la cellule primitive doit s'annuler¹⁸, et nous pouvons écrire de manière alternative (13.27) sous la forme

$$\boldsymbol{\sigma} = e^2\tau(\mathcal{E}_F) \int_{\text{niveaux inoccupés}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} (-\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k}))\quad (13.28)$$

En comparant ces deux formes, nous trouvons que la contribution au courant peut être envisagée comme provenant des niveaux inoccupés plutôt que des niveaux occupés, à condition que le signe du tenseur de masse effective soit changé. Notre étude des trous (pages 269–273) impliquait déjà ce résultat, mais il est répété ici pour mettre l'accent sur le fait qu'il émerge également d'une analyse plus formelle.

4. Le résultat du modèle des électrons libres est retrouvé Si $\mathbf{M}_{\mu\nu}^{-1} = (1/m^*)\delta_{\mu\nu}$ est indépendant de \mathbf{k} pour tous les niveaux occupés de la bande, alors (13.27) se réduit à la forme de Drude (Éq. (1.6)) :

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{ne^2\tau}{m^*}\quad (13.29)$$

avec une masse effective. Si $\mathbf{M}_{\mu\nu}^{-1} = -(1/m^*)\delta_{\mu\nu}$ est indépendant de \mathbf{k} pour tous les états inoccupés¹⁹, alors (13.28) se réduit à

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{n_t e^2\tau}{m^*}\quad (13.30)$$

où n_t est le nombre de niveaux inoccupés par unité de volume ; autrement dit, la conductivité de la bande a la forme de Drude, avec m remplacée par la masse effective m^* et la densité électronique remplacée par la densité de trous.

17. Voir l'appendice I.

18. Ceci découle de l'identité (I.1) de l'appendice I, avec une des fonctions périodiques prise égale à l'unité. Le tenseur de masse $\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k})$ est défini par l'équation (12.29).

19. Puisque le tenseur de masse est défini négatif au maximum de la bande, m^* sera positive. Pour la relation entre volumes du k -espace et densités de particules, voir page 39.

13.5 Conductivité électrique en courant alternatif

Si le champ électrique n'est pas statique, mais a la dépendance temporelle

$$\mathbf{E}(t) = \text{Re}[\mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}] \quad (13.31)$$

on obtient alors la conductivité en procédant comme dans le cas continu, mis à part un facteur $e^{-i\omega t}$ supplémentaire dans l'intégrande. On trouve

$$\mathbf{j}(t) = \text{Re}[\mathbf{j}(\omega)e^{-i\omega t}] \quad (13.32)$$

où

$$\mathbf{j}(\omega) = \boldsymbol{\sigma}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega), \quad \boldsymbol{\sigma}(\omega) = \sum_n \boldsymbol{\sigma}^{(n)}(\omega) \quad (13.33)$$

et

$$\boldsymbol{\sigma}^{(n)}(\omega) = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\mathbf{v}_n(\mathbf{k})\mathbf{v}_n(\mathbf{k})(-\partial f/\partial \mathcal{E})_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_n(\mathbf{k})}}{[1/\tau_n(\mathcal{E}_n(\mathbf{k}))]-i\omega} \quad (13.34)$$

Ainsi, comme dans le cas des électrons libres (Éq. (1.29)), la conductivité en courant alternatif est simplement égale à la conductivité en courant continu divisée par $1 - i\omega\tau$, mis à part le fait que nous devons admettre la possibilité que le temps de relaxation diffère d'une bande à l'autre²⁰.

La forme (13.34) permet un test simple et direct de la validité du modèle semi-classique à la limite $\omega\tau \gg 1$, où elle se réduit à

$$\boldsymbol{\sigma}^{(n)}(\omega) = -\frac{e^2}{i\omega} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}_n(\mathbf{k})\mathbf{v}_n(\mathbf{k})(-\partial f/\partial \mathcal{E})_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_n(\mathbf{k})} \quad (13.35)$$

ou, de manière équivalente (comme dans le cas continu),

$$\sigma_{\mu\nu}^{(n)}(\omega) = -\frac{e^2}{i\omega} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f(\mathcal{E}_n(\mathbf{k})) \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_n(\mathbf{k})}{\partial k_\mu \partial k_\nu} \quad (13.36)$$

L'équation (13.36) détermine le courant induit à l'ordre linéaire dans le champ électrique alternatif en l'absence de collisions, puisque la limite de haut $\omega\tau$ peut être interprétée comme $\tau \rightarrow \infty$ pour ω fixé. En l'absence de collisions, cependant, un calcul de mécanique quantique élémentaire permet d'obtenir exactement²¹ la variation à l'ordre linéaire des fonctions d'onde de Bloch induites par le champ électrique. Ces fonctions d'onde étant données, on peut calculer la valeur moyenne de l'opérateur courant à l'ordre linéaire

20. À l'intérieur de chaque bande $\tau_n(\mathcal{E})$ peut être remplacé, dans les métaux, par $\tau_n(\mathcal{E}_F)$ avec une erreur négligeable.

21. Dans l'approximation des électrons indépendants.

dans le champ, arrivant ainsi à une forme complètement quantique de $\sigma(\omega)$ qui n'est plus basée sur les approximations du modèle semi-classique. Un tel calcul est un exercice d'application direct de la théorie des perturbations dépendantes du temps au premier ordre. Il est légèrement trop long pour l'inclure ici, et nous ne donnons que le résultat²² :

$$\sigma_{\mu\nu}^{(n)}(\omega) = -\frac{e^2}{i\omega} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f(\mathcal{E}_n(\mathbf{k})) \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{\hbar^2}{m} \delta_{\mu\nu} - \frac{\hbar^4}{m^2} \sum_{n' \neq n} \left(\frac{\langle n\mathbf{k} | \nabla_\mu | n'\mathbf{k} \rangle \langle n'\mathbf{k} | \nabla_\nu | n\mathbf{k} \rangle}{\hbar\omega + \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_{n'}(\mathbf{k})} + \frac{\langle n\mathbf{k} | \nabla_\nu | n'\mathbf{k} \rangle \langle n'\mathbf{k} | \nabla_\mu | n\mathbf{k} \rangle}{-\hbar\omega + \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_{n'}(\mathbf{k})} \right) \right] \quad (13.37)$$

En général, ce résultat est tout à fait différent de (13.36). Si, cependant, $\hbar\omega$ est petit devant la largeur de la bande interdite pour tous les niveaux occupés, alors les fréquences aux dénominateurs de (13.37) peuvent être ignorées, et la quantité entre crochets se réduit à l'expression de $\partial^2 \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) / \partial k_\mu \partial k_\nu$ obtenue dans l'appendice E (Éq. (E.11)). L'équation (13.37) se ramène alors au résultat semi-classique (13.36), confirmant l'assertion faite au chapitre 12 selon laquelle l'analyse semi-classique devait être correcte à condition que $\hbar\omega \ll \mathcal{E}_{\text{gap}}$ (Éq. (12.10))²³.

13.6 Conductivité thermique

Dans les chapitres 1 et 2, nous avons décrit les densités de courant thermique en analogie avec la densité de courant électrique, l'énergie thermique remplaçant la charge électrique. Nous pouvons maintenant donner une définition plus précise du courant thermique.

Considérons une petite région du solide à l'intérieur de laquelle la température est effectivement constante. La vitesse avec laquelle la chaleur apparaît dans la région est égale à T multipliée par la vitesse avec laquelle l'entropie

22. La notation des éléments de matrice de l'opérateur gradient est celle de l'appendice E.

23. Tant que $\hbar\omega$ est assez petit pour qu'aucun des dénominateurs dans (13.37) ne soit négligeable, le résultat plus général fournit simplement des corrections quantitatives à l'approximation semi-classique, qui peuvent, par exemple, être exprimées sous la forme d'une série en puissances de $\hbar\omega / \mathcal{E}_{\text{gap}}$. Cependant, quand $\hbar\omega$ devient assez grand pour que les dénominateurs deviennent négligeables (c'est-à-dire, quand l'énergie des photons est assez grande pour provoquer des transitions interbandes), alors le résultat semi-classique n'est plus valable même qualitativement, car une démonstration détaillée de (13.37) stipule que, lorsque le dénominateur est singulier, le résultat doit être interprété dans la limite où ω approche l'axe réel du plan complexe des fréquences par le haut. (Quand le dénominateur s'annule, le résultat est indépendant de la partie imaginaire infinitésimale que ω pourrait avoir.) Ceci introduit une partie réelle dans la conductivité, fournissant un mécanisme pour l'absorption en l'absence de collisions, ce que le modèle semi-classique est incapable de produire. Cette partie réelle supplémentaire est d'une importance critique si l'on veut comprendre les propriétés des métaux aux fréquences optiques (voir le chapitre 15), pour lesquelles les transitions interbandes jouent un rôle crucial.

des électrons à l'intérieur de la région varie ($dQ = TdS$). Ainsi²⁴, la densité de courant thermique \mathbf{j}^q est égale au produit de la température et de la densité de courant entropique, \mathbf{j}^s :

$$\mathbf{j}^q = T\mathbf{j}^s \quad (13.38)$$

Puisque le volume de la région est fixé, les variations d'entropie dans la région sont reliées aux variations d'énergie interne et du nombre d'électrons par l'identité thermodynamique :

$$TdS = dU - \mu dN \quad (13.39)$$

ou, en termes de densités de courant,

$$T\mathbf{j}^s = \mathbf{j}^{\mathcal{E}} - \mu\mathbf{j}^n \quad (13.40)$$

où les densités d'énergie et de nombre de particules sont données par²⁵

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{j}^{\mathcal{E}} \\ \mathbf{j}^n \end{array} \right\} = \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) \\ 1 \end{array} \right\} \mathbf{v}_n(\mathbf{k})g_n(\mathbf{k}) \quad (13.41)$$

En combinant (13.40) et (13.41), on trouve une densité de courant thermique²⁶

$$\mathbf{j}^q = \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} [\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) - \mu] \mathbf{v}_n(\mathbf{k})g_n(\mathbf{k}) \quad (13.42)$$

La fonction de distribution qui apparaît dans (13.42) est donnée par (13.21), évaluée à $\mathbf{H} = \mathbf{0}$ en présence d'un champ électrique et d'un gradient de température statiques uniformes²⁷ :

$$g(\mathbf{k}) = g^0(\mathbf{k}) + \tau(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \left[-e\mathcal{E} + \frac{\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mu}{T} (-\nabla T) \right] \quad (13.43)$$

24. Ceci suppose que l'entropie à l'intérieur de la région ne change que les électrons en apportent ou en enlèvent. L'entropie peut également être engendrée à l'intérieur de la région par des collisions. Cependant, on peut montrer qu'une telle production d'entropie est un effet d'ordre deux dans le gradient de température et le champ électrique appliqués (l'effet Joule — « la perte en RI^2 » — en étant l'exemple le plus connu) et peut donc être ignorée dans une théorie linéaire.

25. Noter qu'elles ont la même forme que la densité de courant électrique mis à part le fait que la quantité transportée par chaque électron n'est plus sa charge ($-e$) mais son énergie ($\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$) ou son nombre (unité). Noter aussi que le courant de nombre de particules est simplement le courant électrique divisé par la charge : $j = -ej^n$. (Ne pas confondre l'exposant n , indiquant que j est la densité de courant de nombre de particules, avec l'indice de bande n .)

26. Puisque les conductivités thermiques sont normalement mesurées dans des conditions où aucun courant électrique ne circule, il est souvent suffisant d'identifier le courant thermique avec le courant d'énergie (comme nous l'avons fait au chapitre 1). Quand, cependant, chaleur et charge électrique sont transportées simultanément (comme dans l'effet Peltier, décrit plus bas), il est essentiel d'utiliser (13.42).

27. Voir la discussion des pages 28 et 29 où l'on explique pourquoi un gradient de température est accompagné, en général, d'un champ électrique.

où

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathbf{E} + \frac{\nabla\mu}{e} \quad (13.44)$$

Nous pouvons construire la densité de courant électrique (13.23) et la densité de courant thermique (13.42) à partir de la fonction de distribution suivante :

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \mathbf{L}^{11}\boldsymbol{\mathcal{E}} + \mathbf{L}^{12}(-\nabla T) \\ \mathbf{j}^q &= \mathbf{L}^{21}\boldsymbol{\mathcal{E}} + \mathbf{L}^{22}(-\nabla T) \end{aligned} \quad (13.45)$$

où les matrices \mathbf{L}^{ij} sont définies²⁸ en termes de

$$\mathcal{L}^{(\alpha)} = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \tau(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) (\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mu)^\alpha \quad (13.46)$$

par

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^{11} &= \mathcal{L}^{(0)} \\ \mathbf{L}^{21} &= T\mathbf{L}^{12} = -\frac{1}{e}\mathcal{L}^{(1)} \\ \mathbf{L}^{22} &= \frac{1}{e^2 T}\mathcal{L}^{(2)} \end{aligned} \quad (13.47)$$

La structure de ces résultats est simplifiée en définissant²⁹

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathcal{E}) = e^2 \tau(\mathcal{E}) \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}(\mathbf{k})) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}), \quad (13.48)$$

en termes desquels

$$\mathcal{L}^{(\alpha)} = \int d\mathcal{E} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) (\mathcal{E} - \mu)^\alpha \boldsymbol{\sigma}(\mathcal{E}) \quad (13.49)$$

Pour évaluer (13.49) dans les métaux, nous pouvons exploiter le fait que $(-\partial f/\partial \mathcal{E})$ est négligeable sauf dans un intervalle de largeur $O(k_B T)$ autour de $\mu \approx \mathcal{E}_F$. Puisque les intégrandes dans $\mathcal{L}^{(1)}$ et $\mathcal{L}^{(2)}$ ont des facteurs qui s'annulent quand $\mathcal{E} = \mu$, nous devons retenir, pour les évaluer, la première correction en température du développement de Sommerfeld³⁰. On trouve

28. Pour conserver une notation aussi simple que possible, les résultats qui suivent sont donnés dans le cas où tous les porteurs sont dans une seule bande, et l'indice de bande est supprimé. Dans le cas de plusieurs bandes, chaque \mathbf{L} doit être remplacé par la somme des \mathbf{L} pour les bandes partiellement remplies. Cette généralisation n'affecte pas la validité de la loi de Wiedemann-Franz, mais elle peut compliquer la structure du pouvoir thermoélectrique.

29. Puisque $(-\partial f/\partial \mathcal{E}) = \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)$ à une précision de l'ordre de $(k_B T/\mathcal{E}_F)^2$ dans les métaux, la notation entend rappeler que la conductivité d'un métal en courant continu (13.25) est essentiellement $\boldsymbol{\sigma}(\mathcal{E}_F)$.

30. Voir l'appendice C ou l'équation (2.70), page 53.

alors, avec une précision de l'ordre de $(k_B T / \mathcal{E}_F)^2$

$$\mathbf{L}^{11} = \boldsymbol{\sigma}(\mathcal{E}_F) = \boldsymbol{\sigma} \quad (13.50)$$

$$\mathbf{L}^{21} = T \mathbf{L}^{12} = -\frac{\pi^2}{3e} (k_B T)^2 \boldsymbol{\sigma}' \quad (13.51)$$

$$\mathbf{L}^{22} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e^2} \boldsymbol{\sigma} \quad (13.52)$$

où

$$\boldsymbol{\sigma}' = \left. \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \boldsymbol{\sigma}(\mathcal{E}) \right|_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F} \quad (13.53)$$

Les équations (13.45) et (13.50) à (13.53) sont les résultats de base de la théorie des contributions électroniques aux effets thermoélectriques. Ils restent valables quand plus d'une bande est partiellement occupée, à la seule condition d'interpréter $\sigma_{ij}(\mathcal{E})$ comme la somme de (13.48) sur *toutes* les bandes partiellement occupées.

Pour déduire la conductivité thermique de ces résultats, nous remarquons qu'elle relie le courant thermique au gradient de température dans des conditions où aucun courant électrique ne circule (comme étudié au chapitre 1). La première des équations (13.45) montre que si le courant qui circule est nul, alors

$$\boldsymbol{\varepsilon} = -(\mathbf{L}^{11})^{-1} \mathbf{L}^{12} (-\nabla T) \quad (13.54)$$

En substituant cette relation dans la seconde équation (13.45), on trouve

$$\mathbf{j}^q = \mathbf{K} (-\nabla T) \quad (13.55)$$

où \mathbf{K} , le tenseur de conductivité thermique, est donné par

$$\mathbf{K} = \mathbf{L}^{22} - \mathbf{L}^{21} (\mathbf{L}^{11})^{-1} \mathbf{L}^{12} \quad (13.56)$$

Il découle des équations (13.50) à (13.52) et du fait que $\boldsymbol{\sigma}'$ est typiquement de l'ordre de $\boldsymbol{\sigma} / \mathcal{E}_F$ que, dans les métaux, le premier terme de (13.56) dépasse le second d'un facteur de l'ordre de $(\mathcal{E}_F / k_B T)^2$. Ainsi

$$\mathbf{K} = \mathbf{L}^{22} + O(k_B T / \mathcal{E}_F)^2 \quad (13.57)$$

C'est ce que l'on aurait trouvé si l'on avait ignoré dès le début le champ thermoélectrique. Nous insistons sur le fait que sa validité requiert une statistique de Fermi dégénérée. Dans les semi-conducteurs, (13.57) n'est pas une bonne approximation du résultat correct (13.56).

Si l'équation (13.57) est évaluée en utilisant (13.52), on trouve que

$$\mathbf{K} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \boldsymbol{\sigma} \quad (13.58)$$

Ce n'est rien d'autre que la loi de Wiedemann-Franz (voir l'équation (2.93)) avec un domaine de validité plus général. Pour une structure de bandes arbitraire, composante par composante, le tenseur de conductivité thermique est proportionnel au tenseur de conductivité électrique, avec une constante de proportionnalité universelle $\pi^2 k_B^2 T / 3e^2$. Ainsi, cette observation expérimentale remarquable, faite il y a environ un siècle, continue de resurgir de modèles théoriques de plus en plus raffinés sous une forme fondamentalement inchangée. Si l'on peut se réjouir de ce que le modèle semi-classique préserve ce résultat élégant, il ne faut pas oublier que l'on observe des déviations de la loi de Wiedemann-Franz³¹. Nous verrons au chapitre 16 que ce n'est pas une imperfection de la méthode semi-classique, mais de l'approximation du temps de relaxation.

13.7 Pouvoir thermoélectrique

Quand un gradient de température est maintenu dans un métal sans qu'aucun courant électrique ne puisse circuler, il existe une différence de potentiel électrostatique en régime permanent entre les régions de haute et basse température de l'échantillon³². La mesure de cette différence de potentiel n'est pas complètement directe pour plusieurs raisons.

1. Pour mesurer des tensions avec assez de précision dans le but de détecter une tension thermoélectrique, il est essentiel que le voltmètre relie des points de l'échantillon à la même température. Dans le cas contraire, puisque les fils sont en équilibre thermique avec l'échantillon aux points de contact, il y aurait un gradient de température dans le circuit du voltmètre, accompagné d'une tension thermoélectrique supplémentaire. Puisqu'aucune tension thermoélectrique n'apparaît entre les points d'un seul métal à la même température, il faut utiliser un circuit fait de deux métaux différents (figure 13.1), reliés de telle sorte qu'une jonction est à la température T_1 et l'autre (où est branché le voltmètre) à la température $T_0 \neq T_1$. Une telle mesure donne la différence de tensions thermoélectriques qui apparaît dans les deux métaux.
2. Pour mesurer la tension thermoélectrique absolue dans un métal, on peut exploiter le fait qu'aucune tension thermoélectrique n'apparaît à travers un métal supraconducteur³³. Ainsi, quand l'un des deux métaux du circuit est supraconducteur, la mesure donne directement la tension thermoélectrique à travers l'autre³⁴.

31. Voir le chapitre 3.

32. L'effet Seebeck. Nous donnons aux pages 28-30 une étude grossière mais élémentaire de la physique qui entre en jeu dans cet effet.

33. Voir page 871.

34. Ceci rend possible la mesure de la tension thermoélectrique absolue dans un métal à des températures jusqu'à 20 K (la plus haute température à laquelle la supraconductivité

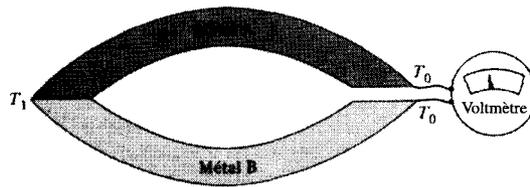


FIG. 13.1 – Circuit de mesure de la différence de tensions thermoélectriques qui apparaît dans deux métaux différents, dans chacun desquels la température varie de T_0 à T_1 .

3. Les points du circuit reliés par le voltmètre possèdent des potentiels électrostatiques *et* des potentiels chimiques différents³⁵. Si, comme dans la plupart des appareils, le voltmètre indique en réalité la tension IR , où I est le petit courant circulant dans une grande résistance R , alors il est essentiel de se rendre compte que le courant n'est pas seulement produit par le champ électrique \mathbf{E} , mais par $\mathcal{E} = \mathbf{E} + (1/e)\nabla\mu$. En effet, le gradient du potentiel chimique mène à un courant de diffusion, en plus du courant engendré mécaniquement par le champ électrique³⁶. Le résultat est que le voltmètre n'indique pas $-\int \mathbf{E} \cdot d\boldsymbol{\ell}$, mais $-\int \mathcal{E} \cdot d\boldsymbol{\ell}$.

Le pouvoir thermoélectrique d'un métal, Q , est défini comme étant la constante de proportionnalité entre la contribution du métal à ce qu'indique un tel voltmètre, et la variation de température :

$$-\int \mathcal{E} \cdot d\boldsymbol{\ell} = Q \Delta T \tag{13.59}$$

ou

$$\mathcal{E} = Q \nabla T \tag{13.60}$$

Puisqu'un courant négligeable circule quand la tension thermoélectrique est mesurée, l'équation (13.45) donne³⁷

$$Q = \frac{L^{12}}{L^{11}} \tag{13.61}$$

a été observée jusqu'à présent). On peut la déduire pour des températures plus élevées à partir de mesures de l'effet Thomson (problème 5).

35. Bien que des électrons circulent d'un métal à l'autre pour égaliser les potentiels chimiques au point de contact (voir le chapitre 18), il existe toujours une différence de potentiel chimique aux points reliés par le voltmètre, car la variation en température du potentiel chimique diffère dans les deux métaux.

36. Le fait que ce soit cette combinaison particulière du champ et du gradient du potentiel chimique qui engendre le courant électrique découle de l'équation (13.45). Ce phénomène est souvent résumé en affirmant qu'un voltmètre ne mesure pas le potentiel électrique mais le « potentiel électrochimique ».

37. Pour simplifier, nous limitons l'étude aux métaux cubiques, pour lesquels les tenseurs L^{ij} sont diagonaux.

ou, à partir des équations (13.50) et (13.51),

$$Q = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{\sigma'}{\sigma} \quad (13.62)$$

Cette relation a une structure considérablement plus complexe que l'estimation du modèle des électrons libres (2.94) qui est indépendante³⁸ du temps de relaxation τ . Nous pouvons mettre σ' sous une forme plus utile, en dérivant (13.48) :

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \sigma(\mathcal{E}) = \frac{\tau'(\mathcal{E})}{\tau(\mathcal{E})} \sigma(\mathcal{E}) + e^2 \tau(\mathcal{E}) \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta'(\mathcal{E} - \mathcal{E}(\mathbf{k})) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \quad (13.63)$$

Puisque

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) \delta'(\mathcal{E} - \mathcal{E}(\mathbf{k})) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}(\mathbf{k})) \quad (13.64)$$

une intégration par parties donne³⁹

$$\sigma' = \frac{\tau'}{\tau} \sigma + \frac{e^2 \tau}{4\pi^3} \int d\mathbf{k} \delta(\mathcal{E}_F - \mathcal{E}(\mathbf{k})) \mathbf{M}^{-1}(\mathbf{k}) \quad (13.65)$$

Si la dépendance en énergie du temps de relaxation n'est pas importante, alors le signe du pouvoir thermoélectrique est déterminé par le signe de la masse effective, moyennée sur la surface de Fermi, c'est-à-dire par la nature des porteurs de charge, des électrons ou des trous. Ce résultat est cohérent avec la théorie générale des trous décrite au chapitre 12 et fournit également une explication possible à une autre des anomalies de la théorie des électrons libres⁴⁰.

Cependant, le pouvoir thermoélectrique ne constitue pas un test appréciable des propriétés électroniques fondamentales d'un métal ; la dépendance en énergie de τ n'est pas très bien comprise, la validité de la forme (13.65) dépend de l'approximation du temps de relaxation, et, le plus important, les vibrations du réseau peuvent affecter le transport de l'énergie thermique d'une manière qui rend très difficile l'obtention d'une théorie précise du pouvoir thermoélectrique.

38. Si l'on prend τ indépendant de l'énergie, alors, à la limite des électrons libres $\sigma'/\sigma = (3/2\mathcal{E}_F)$, et (13.62) se réduit à $Q = -(\pi^2/2e)(k_B^2 T/\mathcal{E}_F)$. C'est trois fois plus grand que l'estimation grossière (2.94). Cette disparité est due à la manière très rudimentaire avec laquelle les moyennes thermiques des énergies et des vitesses ont été traitées aux chapitres 1 et 2. C'est donc en grande partie un heureux hasard qu'une démonstration analogue de la conductivité thermique donne le facteur numérique correct.

39. Bien qu'il soit tentant d'essayer d'interpréter $\sigma'(\mathcal{E}_F)$ comme la variation de la conductivité en courant continu physiquement mesurée avec quelques paramètres contrôlés convenables, ce n'est pas justifié. La quantité $\sigma'(\mathcal{E}_F)$ ne signifie (dans le contexte de l'approximation du temps de relaxation) rien de plus (ou de moins) que (13.65).

40. Voir le chapitre 3.

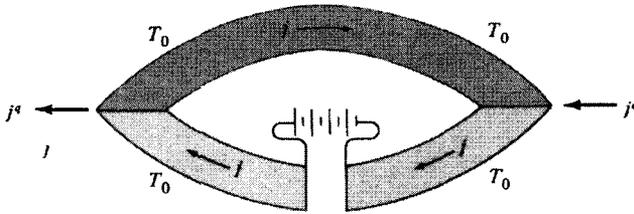


FIG. 13.2 – L'effet Peltier. Un courant j parcourt un circuit bimétallique à température uniforme T_0 . Pour maintenir la température uniforme, il est nécessaire de fournir de la chaleur (par un courant thermique j^q à une jonction, et de l'extraire à l'autre).

13.8 Autres effets thermoélectriques

Il existe divers autres effets thermoélectriques. L'effet Thomson est décrit dans le problème 5, et nous mentionnerons seulement ici l'effet Peltier⁴¹. Si un courant électrique parcourt un circuit bimétallique maintenu à une température uniforme, alors de la chaleur est dégagée à une jonction et absorbée à l'autre (figure 13.2). En effet, un courant électrique isotherme dans un métal est accompagné par un courant thermique,

$$j^q = \Pi j \tag{13.66}$$

où Π est appelé coefficient de Peltier. Puisque le courant électrique est uniforme dans le circuit fermé et que le coefficient de Peltier diffère d'un métal à l'autre, les courants thermiques dans les deux métaux ne sont pas égaux, et la différence doit être dégagée à une jonction et fournie à l'autre si l'on veut maintenir la température uniforme.

Si le gradient de température est mis à zéro dans (13.45), on trouve alors que le coefficient de Peltier est donné par

$$\Pi = \frac{L^{21}}{L^{11}} \tag{13.67}$$

Grâce à l'identité (13.51), le coefficient de Peltier est relié simplement au pouvoir thermoélectrique (13.61) par

$$\Pi = TQ \tag{13.68}$$

une relation obtenue pour la première fois par Lord Kelvin.

41. En présence d'un champ magnétique, ou d'un gradient de température, le nombre de mesures possibles est multiplié. Les effets thermomagnétiques variés (Nernst, Ettingshausen, Righi-Leduc) sont résumés de manière compacte par H. B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley, New York (1960), chapitre 17.

13.9 Conductivité semi-classique dans un champ magnétique uniforme

La conductivité électrique en courant continu à température uniforme dans un champ magnétique uniforme \mathbf{H} peut être mise sous une forme tout à fait similaire au résultat avec $\mathbf{H} = \mathbf{0}$ (13.25). Dans un champ magnétique, $\mathbf{v}(\mathbf{k}(t'))$ dépend de t' , et l'intégrale qui apparaît dans la fonction de distribution hors équilibre (13.21) ne peut plus être explicitement évaluée dans le cas général. À la place, le résultat en champ nul (13.25) doit être remplacé par

$$\sigma^{(n)} = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \tau_n(\mathcal{E}_n(\mathbf{k})) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \bar{\mathbf{v}}_n(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right)_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_n(\mathbf{k})} \quad (13.69)$$

où $\bar{\mathbf{v}}_n(\mathbf{k})$ est une moyenne pondérée de la vitesse sur le passé de l'orbite de l'électron⁴² passant par \mathbf{k} :

$$\bar{\mathbf{v}}_n(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^0 \frac{dt}{\tau_n(\mathbf{k})} e^{t/\tau_n(\mathbf{k})} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}_n(t)) \quad (13.70)$$

À la limite de champ faible, l'orbite est traversée très lentement, seuls des points dans le voisinage immédiat de \mathbf{k} contribuent de manière appréciable à la moyenne (13.70), et l'on retrouve le résultat en champ nul. Dans le cas général, et même à la limite de champ fort, il faut recourir à une analyse assez élaborée, même pour extraire l'information que nous avons obtenue au chapitre 12 à partir d'un examen direct des équations du mouvement semi-classiques. Nous ne poursuivrons pas de tels calculs ici, mais quelques applications de (13.70) seront illustrées dans le problème 6.

13.10 Problèmes

1. À la page 297, nous avons affirmé que, dans un métal à symétrie cubique, le tenseur de conductivité est une constante multipliée par la matrice unité, autrement dit, \mathbf{j} est toujours parallèle à \mathbf{E} . Construire un argument analogue pour un métal de symétrie hexagonale compacte, et montrer que le tenseur de conductivité est diagonal dans un système de coordonnées où z est confondu avec l'axe c , avec $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$, de telle sorte que le courant induit par un champ parallèle ou perpendiculaire à l'axe c est parallèle au champ.

42. Ici $\mathbf{k}_n(t)$ est la solution des équations du mouvement semi-classiques (12.6) dans un champ magnétique uniforme qui passe par le point \mathbf{k} à l'instant nul ($\mathbf{k}_n(0) = \mathbf{k}$). (Nous avons utilisé le fait que la fonction de distribution est indépendante du temps quand les champs en dépendent, et avons écrit l'intégrale dans (13.21) avec la forme qu'elle prend à $t = 0$.)

2. Dédire de (13.25), qu'à $T = 0$ (et donc, avec une excellente approximation, à toute température $T \ll T_F$) la conductivité d'une bande de symétrie cubique est donnée par

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \tau(\mathcal{E}_F) \bar{v} S \quad (13.71)$$

où S est l'aire de la surface de Fermi de la bande, et \bar{v} est la vitesse électronique moyennée sur la surface de Fermi :

$$\bar{v} = \frac{1}{S} \int dS |\mathbf{v}(\mathbf{k})| \quad (13.72)$$

(Noter que ce résultat contient le cas particulier des bandes vides ou remplies (aucune d'elles n'a une surface de Fermi) qui ne transportent pas de courant. Il fournit également une autre manière de voir que des bandes presque vides (peu d'électrons) et presque remplies (peu de trous) ont une faible conductivité, puisqu'elles n'ont que peu de surface de Fermi.)

Vérifier que (13.71) se ramène au résultat de Drude à la limite des électrons libres.

3. Montrer que les équations qui décrivent les courants électriques et thermiques, (13.45) et (13.50) à (13.53), restent valables en présence d'un champ magnétique uniforme, à condition que l'équation (13.48) pour $\sigma(\mathcal{E})$ soit généralisée afin d'inclure les effets du champ magnétique en remplaçant le second $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ par $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{k})$, défini dans l'équation (13.70).

4. La réponse des électrons de conduction à un champ électrique

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \left[\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \right] \quad (13.73)$$

qui dépend de la position autant que du temps, requiert une attention particulière. Un tel champ induit, en général, une densité de charge qui varie dans l'espace

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= -e\delta n(\mathbf{r}, t) \\ \delta n(\mathbf{r}, t) &= \text{Re} \left[\delta n(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \right] \end{aligned} \quad (13.74)$$

Puisque les électrons sont conservés dans les collisions, la distribution d'équilibre local qui apparaît dans l'approximation du temps de relaxation (13.3) doit correspondre à une densité égale à la densité instantanée réelle $n(\mathbf{r}, t)$. Ainsi, même à température uniforme, il faut tenir compte d'un potentiel chimique local de la forme

$$\begin{aligned} \mu(\mathbf{r}, t) &= \mu + \delta\mu(\mathbf{r}, t) \\ \delta\mu(\mathbf{r}, t) &= \text{Re} \left[\delta\mu(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \right] \end{aligned} \quad (13.75)$$

où $\delta\mu(\mathbf{q}, \omega)$ est choisi de manière à satisfaire (à l'ordre linéaire en \mathbf{E}) à la condition

$$\delta n(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\partial n_{\text{éq}}(\mu)}{\partial \mu} \delta\mu(\mathbf{q}, \omega) \quad (13.76)$$

(a) Montrer qu'à température uniforme, l'équation (13.22) doit être remplacée par⁴³

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) + \text{Re} \left[\delta g(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \right]$$

$$\delta g(\mathbf{q}, \omega) = \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \frac{(\delta\mu(\mathbf{q}, \omega/\tau)) - e\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)}{(1/\tau) - i[\omega - \mathbf{q} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k})]} \quad (13.77)$$

(b) En construisant le courant et la densité de charge induits à partir de la fonction de distribution (13.77), montrer que le choix (13.75) de $\delta\mu(\mathbf{q}, \omega)$ est précisément celui requis pour assurer que l'équation de continuité (conservation locale de la charge)

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{q}, \omega) = \omega \rho(\mathbf{q}, \omega) \quad \left(\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \right) \quad (13.78)$$

soit satisfaite.

(c) Montrer que, si aucune densité de charge n'est induite, alors le courant est

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \left[\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{q}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \right]$$

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{q}, \omega) = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \frac{\mathbf{v}\mathbf{v}}{(1/\tau) - i[\omega - \mathbf{q} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k})]} \quad (13.79)$$

Montrer qu'une condition suffisante pour que (13.79) soit valable est que le champ électrique \mathbf{E} soit perpendiculaire à un plan de symétrie dans lequel le vecteur d'onde \mathbf{q} se trouve.

5. Considérons un métal dans lequel circulent simultanément des courants électrique et thermique. La vitesse avec laquelle la chaleur est générée par unité de volume est reliée aux densités d'énergie et de nombre de particules locales par (cf. (13.39)) :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{du}{dt} - \mu \frac{dn}{dt} \quad (13.80)$$

où μ est le potentiel chimique local. En utilisant l'équation de continuité,

$$\frac{dn}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}^n \quad (13.81)$$

43. Voir note 7.

et le fait que la vitesse de variation de la densité locale d'énergie est déterminée par la vitesse avec laquelle les électrons transportent l'énergie dans le volume, plus la vitesse avec laquelle le champ électrique travaille,

$$\frac{du}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}^\mathcal{E} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} \quad (13.82)$$

montrer que (13.80) peut être écrit sous la forme

$$\frac{dq}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j}^q + \mathcal{E} \cdot \mathbf{j} \quad (13.83)$$

où \mathbf{j}^q est le courant thermique (donné par (13.38) et (13.40)), et $\mathcal{E} = \mathbf{E} + (1/e)\nabla\mu$. En supposant une symétrie cubique, de sorte que les tenseurs \mathbf{L}^{ij} soient diagonaux, montrer que, sous des conditions de flux de courant uniforme ($\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$) et gradient de température uniforme ($\nabla^2 T = 0$),

$$\frac{dq}{dt} = \rho \mathbf{j}^2 + \frac{dK}{dT} (\nabla T)^2 - T \frac{dQ}{dT} (\nabla T) \cdot \mathbf{j} \quad (13.84)$$

où ρ est la résistivité, K la conductivité thermique, et Q le pouvoir thermoélectrique. En mesurant la variation de chaleur lorsque la direction du courant est renversée à gradient de température fixé (appelé effet Thomson), on peut donc déterminer la dérivée du pouvoir thermoélectrique par rapport à la température, et ainsi calculer la valeur de Q à haute température, à partir de sa valeur à basse température.

Comparer le coefficient numérique de $\nabla T \cdot \mathbf{j}$ avec celui de l'estimation grossière du problème 3, chapitre 1.

6. La vitesse moyenne $\bar{\mathbf{v}}$ (Éq. (13.70)) qui apparaît dans l'expression (13.69) de la conductivité dans un champ magnétique prend une forme relativement simple à la limite de champ fort.

(a) Montrer que, pour une orbite fermée, la projection de $\bar{\mathbf{v}}$ sur un plan perpendiculaire à \mathbf{H} est

$$\bar{\mathbf{v}}_\perp = -\frac{\hbar c}{eH\tau} \hat{\mathbf{H}} \wedge [\mathbf{k} - \langle \mathbf{k} \rangle]_\perp + O\left(\frac{1}{H^2}\right) \quad (13.85)$$

où $\langle \mathbf{k} \rangle$ est la moyenne temporelle du vecteur d'onde sur l'orbite :

$$\langle \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{T} \oint \mathbf{k} dt \quad (13.86)$$

(b) Montrer que, pour une orbite ouverte, la limite de champ fort de $\bar{\mathbf{v}}$ est simplement égale à la vitesse moyenne du mouvement le long de l'orbite (et donc parallèle à la direction de l'orbite).

(c) Montrer⁴⁴ qu'à la limite de champ fort, quand $\mathbf{E} \cdot \mathbf{H} = 0$,

$$\mathbf{j}_\perp = -e \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \right) \mathbf{k} \cdot \mathbf{w} \quad (13.87)$$

44. Montrer que le terme en $\langle \mathbf{k} \rangle$ dans (13.85) n'apporte aucune contribution car il dépend seulement de \mathcal{E} et k_z .

où $\mathbf{w} = c(\mathbf{E} \wedge \mathbf{H})/H^2$ est la vitesse de dérive définie par (12.46). Dédire les formes (12.51) ou (12.52) à partir de (13.87), selon que la bande est une bande d'électrons ou de trous.

(Remarque : puisque \mathbf{k} n'est pas une fonction périodique dans l'espace des k , on ne peut pas intégrer par parties automatiquement dans (13.87).)

(d) Dédire, à partir du résultat du (b), la forme limite (12.56) de la conductivité en présence d'orbites ouvertes. (Indication : observer que $\bar{\mathbf{v}}$ est indépendant de la composante de \mathbf{k} parallèle à la direction de l'orbite ouverte dans l'espace des k .)

(e) Montrer, à partir de la forme générale de l'équation du mouvement semi-classique dans un champ magnétique (12.3) que le tenseur de conductivité (13.69), pour une bande donnée dans un champ magnétique uniforme, a une dépendance en H et τ de la forme :

$$\boldsymbol{\sigma} = \tau \mathbf{F}(H\tau) \quad (13.88)$$

Dédire de (13.88) que, lorsque le courant est transporté par des électrons dans une seule bande (ou si le temps de relaxation est le même pour toutes les bandes), alors

$$\frac{\rho_{xx}(H) - \rho_{xx}(0)}{\rho_{xx}(0)} \quad (13.89)$$

dépend de H et τ seulement par l'intermédiaire du produit $H\tau$ (règle de Kohler), pour toute composante diagonale de résistivité perpendiculaire à \mathbf{H} .

(f) Dédire des propriétés des équations du mouvement semi-classique dans un champ magnétique que

$$\sigma_{\mu\nu}(H) = \sigma_{\nu\mu}(-H) \quad (13.90)$$

C'est une des relations d'Onsager⁴⁵.

(Indication : faire le changement de variable $\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}'$, et utiliser le théorème de Liouville pour remplacer les intégrales dans l'espace des k dans (13.69) par des intégrales sur \mathbf{k}' .)

45. De telles relations entre les coefficients de transport ont été formulées pour la première fois dans une grande généralité par L. Onsager. La première égalité dans (13.51) est un autre exemple de relation d'Onsager.

Chapitre 14

Mesure de la surface de Fermi

Effet de Haas-van Alphen
Autres effets galvanomagnétiques oscillatoires
Niveaux de Landau d'un électron libre
Niveaux de Landau d'un électron de Bloch
Origine physique des phénomènes oscillatoires
Effets du spin de l'électron
Effet magnétoacoustique
Atténuation ultrasonore
Effet de peau anormal
Résonance cyclotron
Effets de taille

IL EXISTE UNE CLASSE de quantités mesurables qui s'avèrent précieuses principalement parce qu'elles contiennent des informations détaillées sur la structure géométrique de la surface de Fermi. De telles quantités dépendent seulement de constantes universelles (e , h , c , ou m), de variables contrôlées expérimentalement (comme la température, la fréquence, l'intensité du champ magnétique, l'orientation du cristal), et d'informations sur la structure de bandes électronique qui est entièrement déterminée par la forme de la surface de Fermi.

Nous avons déjà rencontré une telle quantité, la constante de Hall en champ fort, qui (dans des métaux non compensés, sans orbite ouverte dans la direction du champ) est complètement déterminée par le volume de l'espace des k délimité par les branches d'électrons et de trous de la surface de Fermi.

Les quantités qui donnent de telles informations sur la surface de Fermi sont d'une importance particulière dans la physique des métaux. Leur mesure

requiert presque toujours des monocristaux de substances très pures à très basse température (pour éliminer la dépendance vis-à-vis du temps de relaxation) et est fréquemment réalisée en présence de champs magnétiques très intenses (pour forcer les électrons à échantillonner la géométrie de la surface de Fermi au cours de leur mouvement semi-classique dans l'espace des k).

L'importance de la détermination de la surface de Fermi des métaux est claire : sa forme est intimement liée aux coefficients de transport d'un métal (comme nous l'avons montré dans les chapitres 12 et 13) ainsi qu'aux propriétés d'équilibre et optiques (comme nous l'illustrerons dans le chapitre 15). Une surface de Fermi mesurée expérimentalement constitue un test pour des calculs de structure de bandes fondée sur des principes de base. Elle peut aussi servir à fournir des données utilisées pour ajuster des paramètres dans un potentiel cristallin phénoménologique, qui peut alors être employé pour calculer d'autres phénomènes. En elles-mêmes, les mesures de surface de Fermi sont intéressantes en tant que tests supplémentaires de la validité de la théorie de l'électron semi-classique, puisqu'il existe maintenant de nombreuses manières d'extraire des informations la concernant.

De toutes les techniques utilisées pour déduire la géométrie de la surface de Fermi, une s'est révélée de loin la plus puissante : *l'effet de Haas-van Alphen* (et un groupe d'effets apparentés fondés sur le même mécanisme physique sous-jacent). Ce phénomène est presque entièrement responsable du vaste ensemble croissant de connaissances sur les surfaces de Fermi d'un grand nombre de métaux. Aucune autre technique ne l'approche en puissance et en simplicité. Pour cette raison, la plus grande partie de ce chapitre est dédiée à une exposition de l'effet de Haas-van Alphen. Nous concluons par de brèves discussions d'une sélection d'autres effets qui ont été utilisés pour fournir des informations géométriques supplémentaires.

14.1 Effet de Haas-van Alphen

La figure 14.1 reprend les résultats d'une expérience célèbre de de Haas et van Alphen en 1930. Ils mesurèrent l'aimantation M d'un échantillon de bismuth en fonction du champ magnétique, en champ fort et à 14,2 K, et trouvèrent des oscillations en M/H .

À première vue, ce curieux phénomène, observé seulement à basse température et champ fort, ne semble pas être la clé extraordinaire de la structure électronique des métaux telle qu'elle l'est devenue. L'ampleur de son utilité n'a été remarquée qu'en 1952 par Onsager. Depuis l'expérience originale, et particulièrement depuis 1960 environ, des observations approfondies de cette dépendance oscillatoire de la susceptibilité vis-à-vis du champ magnétique¹, $\chi = dM/dH$, ont été faites sur de nombreux métaux.

1. Quand l'aimantation varie linéairement avec le champ, il est inutile de distinguer M/H de $\partial M/\partial H$. Ici, cependant, (et dans le traitement des phénomènes critiques au chapitre 33) les effets non linéaires sont cruciaux. Dans de tels cas, on s'accorde maintenant à définir la susceptibilité par $\partial M/\partial H$.

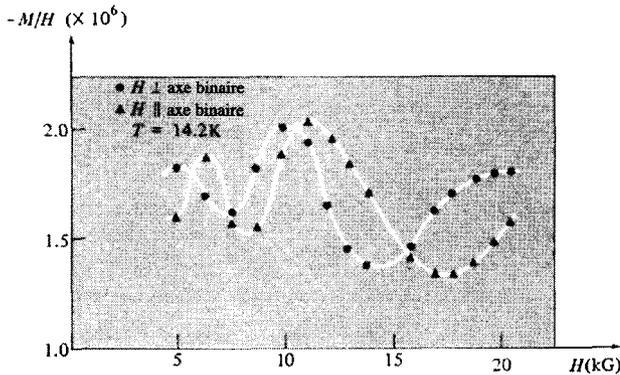


FIG. 14.1 – Résultats de de Haas et van Alphen. Aimantation par gramme divisée par le champ, tracée en fonction du champ pour deux orientations du cristal de bismuth, à 14,2 K. (W. J. de Haas et P. M. van Alphen, *Leiden Comm.* 208d, 212a (1930), et 220d (1932).

Les oscillations montrent une remarquable régularité, si la susceptibilité est tracée en fonction *non* du champ, mais de son *inverse*. Il devient alors clair que χ possède une dépendance périodique en $1/H$, bien qu'une ou plusieurs périodes soient fréquemment superposées. La figure 14.2 présente quelques résultats typiques.

Un comportement oscillatoire similaire a été observé non seulement pour la susceptibilité, mais aussi pour la conductivité (effet Shubnikov-de Haas), la magnétostriction (dépendance de la taille de l'échantillon vis-à-vis de l'intensité du champ magnétique), et, lorsqu'elles sont mesurées avec beaucoup de précautions, pour presque toutes les autres quantités. De minuscules oscillations de ce type ont même été observées dans la "constante" de Hall en champ fort, indiquant clairement que l'effet doit résider dans un défaut du modèle semi-classique. La figure 14.3 montre quelques exemples de tels effets.

L'affinement de l'effet de Haas-van Alphen en une sonde puissante de la surface de Fermi est dû principalement à D. Schoenberg, dont le récit de l'histoire du phénomène² est d'une lecture agréable et instructive. Deux techniques majeures ont été largement exploitées pour mesurer les oscillations. L'une, fondée sur le fait que, dans un champ, un échantillon aimanté subit un couple proportionnel à son moment magnétique³, fournit simplement les oscillations de la position angulaire d'un échantillon de métal attaché à un fil

2. *Proc. 9th Internat. Conf. on Low Temperature Physics*, Daunt, Edwards, Milford, et Yaqub, éd., Plenum Press, New York, 1965, p. 665.

3. Le couple existe seulement quand l'aimantation n'est pas parallèle au champ. Puisque l'effet est non linéaire, c'est en général le cas sauf lorsque le champ se trouve dans certaines directions de symétrie.

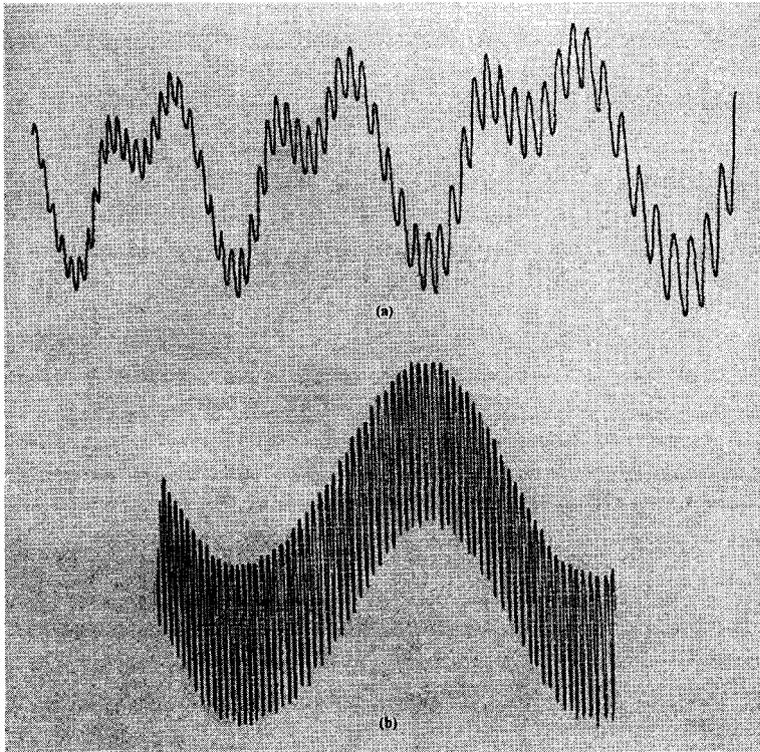


FIG. 14.2 – Oscillations de de Haas-van Alphen dans (a) le rhénium et (b) l'argent. (Avec l'autorisation de A. S. Joseph.)

lorsque l'intensité du champ magnétique, et donc l'aimantation $M(H)$ varie. La seconde technique, particulièrement intéressante pour des champs forts, mesure la tension induite dans une bobine de détection entourant l'échantillon lorsque le champ est appliqué en une impulsion⁴. Puisqu'elle est proportionnelle à $dM/dt = (dM/dH)(dH/dt)$, on peut mesurer les oscillations de la susceptibilité en fonction du champ.

Même avant que la clé de la théorie de l'effet de Haas-van Alphen pour des électrons de Bloch ne soit révélée par Onsager, Landau⁵ fut capable de rendre compte des oscillations par la théorie des électrons libres, comme conséquence directe de la quantification des orbites électroniques fermées dans un champ

4. Cette « impulsion » du champ varie, bien sûr, lentement à l'échelle des temps de relaxation métalliques, de telle sorte que l'aimantation reste en équilibre avec la valeur instantanée du champ.

5. L. D. Landau, *Z. Phys.* **64**, 629 (1930). Remarquons la date. Landau put prédire les oscillations sans connaître les expériences de de Haas et van Alphen, mais pensa qu'un champ magnétique assez uniforme pour les observer ne pouvait être réalisé (voir le problème 3).

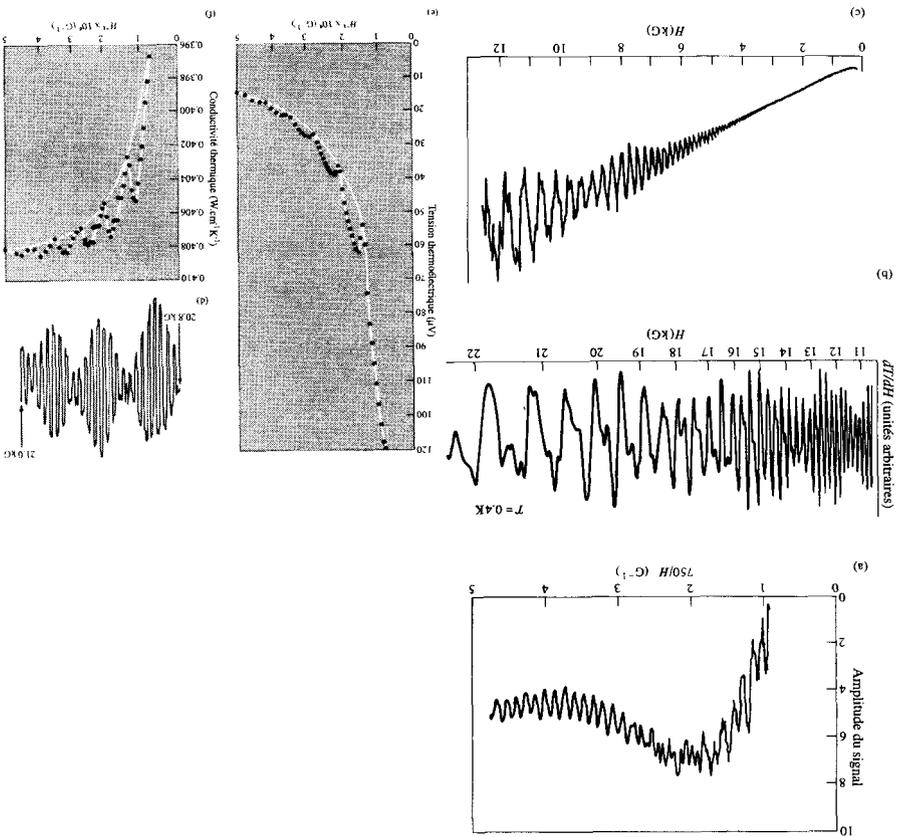


FIG. 14.3 – Ubiquité des oscillations, dont l'effet de Haas-van Alphen est l'exemple le plus célèbre. (a) Atténuation du son dans le tungstène. (C. K. Jones et J. A. Rayne.) (b) dT/dH en fonction du champ dans l'antimoine. (B. D. McCombe et G. Seidel.) (c) Magnéto-résistance du gallium en fonction du champ à 1,3 K. (d) Oscillations accompagnant l'effet Peltier dans le zinc. (e) Tension thermoélectrique du bismuth à 1,6 K. (f) Conductivité thermique du bismuth à 1,6 K. (Sources : (a), *Rev.* **180**, 709 (1969). (e), (f) — M. C. Steele et J. Babinski, *Phys. Rev.* **98**, 359 (1955).)

magnétique, et ainsi comme une manifestation directe d'un phénomène pu-
 rement quantique. Le phénomène devint d'un intérêt et d'une importance
 encore plus grands lorsque Onsager⁶ montra que la variation de $1/H$ pendant

6. L. Onsager, *Phil. Mag.* **43**, 1006 (1952).

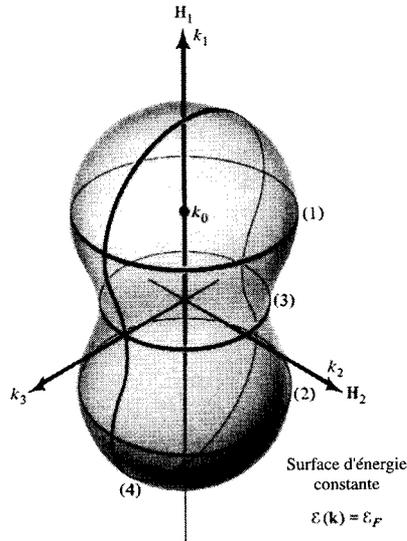


FIG. 14.4 – Illustration de quelques orbites extrêmes. Pour \mathbf{H} dirigé suivant l'axe k_1 , (1) et (2) sont des orbites extrêmes maximales et (3) minimale. Quand le champ est dirigé suivant l'axe k_2 , seule une orbite est extrême, (4).

une seule période d'oscillation, $\Delta(1/H)$, était déterminée par la relation remarquablement simple :

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c} \frac{1}{A_e} \quad (14.1)$$

où A_e est une section extrême de la surface de Fermi dans un plan normal au champ magnétique.

La figure 14.4 illustre quelques aires extrémales. Si l'axe z est pris le long du champ magnétique, alors l'aire de la section de la surface de Fermi à la hauteur k_z est $A(k_z)$, et les aires extrémales A_e sont les valeurs de $A(k_z)$ pour k_z vérifiant $dA/dk_z = 0$. (Ainsi, les sections maximales et minimales font partie des sections extrémales.)

Puisqu'en changeant la direction du champ magnétique, différentes sections extrêmes entrent en jeu, toutes les sections extrêmes de la surface de Fermi peuvent être tracées. Ceci fournit, souvent, assez d'informations pour reconstruire la forme réelle de la surface de Fermi. En pratique, cette reconstruction peut être une tâche complexe, car s'il existe plus d'une orbite extrême dans certaines directions, ou si plus d'une bande est partiellement remplie, plusieurs périodes vont se superposer. Plutôt que de débrouiller directement les informations géométriques à partir des données, il est souvent plus facile de deviner quelle est la surface (en utilisant, par exemple, un calcul

approximatif de la structure de bandes), et d'affiner l'hypothèse en la comparant aux données.

L'argument justifiant (14.1) est simple mais d'une impressionnante audace. L'explication ne peut pas être classique, car un théorème de Bohr et van Leeuwen (voir le chapitre 31) assure qu'aucune propriété d'un système classique à l'équilibre thermique ne peut dépendre d'aucune manière du champ magnétique. Ce puissant résultat s'applique également aux systèmes semi-classiques (au sens des chapitres 12 et 13), et ainsi, l'effet de Haas-van Alphen représente un défaut du modèle semi-classique. Ce défaut survient à chaque fois que la théorie prédit des orbites fermées pour le mouvement des électrons projeté sur un plan perpendiculaire au champ. Quand ceci se produit (ce qui est, en général, le cas), les énergies du mouvement perpendiculaire à \mathbf{H} sont quantifiées. Pour trouver ces niveaux d'énergie, il faut en principe revenir à l'équation de Schrödinger d'un électron dans un potentiel cristallin périodique en présence d'un champ magnétique. La solution complète de ce problème représente une tâche formidable, qui a été accomplie seulement dans le cas simple des électrons libres (c'est-à-dire, sans potentiel) dans un champ magnétique. Nous décrivons ci-dessous les résultats dans le cas des électrons libres, renvoyant le lecteur à l'un des textes standard pour leur démonstration⁷. Nous n'utiliserons pas les résultats de la théorie des électrons libres sauf pour illustrer et tester la validité de la théorie d'Onsager des niveaux magnétiques dans un potentiel périodique, beaucoup plus générale, mais quelque peu moins rigoureuse.

14.2 Électrons libres dans un champ magnétique uniforme

Les niveaux d'énergie orbitaux⁸ d'un électron dans une boîte cubique d'arêtes de longueur L parallèles aux axes x , y et z sont déterminés, en présence d'un champ magnétique uniforme H dirigé suivant z , par deux nombres quantiques, ν et k_z :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_\nu(k_z) &= \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c \\ \omega_c &= \frac{eH}{mc} \end{aligned} \quad (14.2)$$

7. L. D. Landau et E. M. Lifschitz, *Mécanique quantique*, (3^e édition) Mir, 1975, pages 524-526, ou R.E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford, New York, 1955, pages 146-147. Peierls donne une meilleure discussion de la condition aux limites spatiale relativement subtile. Les niveaux d'énergie s'obtiennent en réduisant le problème, par une transformation simple, à celui d'un oscillateur harmonique à une dimension.

8. L'équation (14.2) n'inclut pas l'énergie d'interaction entre le champ et le spin de l'électron. Nous considérerons plus bas les conséquences de ce terme supplémentaire, mais pour le moment, nous l'ignorons.

Le nombre quantique ν parcourt tous les entiers positifs, et k_z prend les mêmes valeurs qu'en l'absence de champ magnétique (Éq. (2.16)) :

$$k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad (14.3)$$

pour tout entier n_z . Chaque niveau est très dégénéré. Le nombre de niveaux d'énergie donnée par (14.2), pour ν et k_z fixés est (en incluant le facteur 2 de dégénérescence de spin) :

$$\frac{2e}{hc} HL^2 \quad (14.4)$$

Puisque

$$\frac{hc}{2e} = 2,068 \times 10^{-7} \text{ G.cm}^2 \quad (14.5)$$

dans un champ d'un kilogauss (champ typique dans une expérience de de Haas-van Alphen) et un échantillon d'un centimètre de côté, cette dégénérescence est d'environ 10^{10} . La dégénérescence reflète le fait qu'un électron classique d'énergie et de k_z donnés effectue des spirales autour d'une droite parallèle à l'axe des z , qui peut avoir des coordonnées en x et y arbitraires⁹.

L'équation (14.2) est tout à fait plausible : puisqu'il n'y a aucune composante de la force de Lorentz selon H , l'énergie du mouvement dans la direction z n'est pas affectée par le champ, et continue d'être donnée par $\hbar^2 k_z^2 / 2m$. Cependant, l'énergie du mouvement perpendiculaire au champ, qui serait $\hbar^2(k_x^2 + k_y^2) / 2m$ si aucun champ n'était présent, est quantifiée par pas de $\hbar\omega_c$ — la constante de Planck multipliée par la fréquence du mouvement classique (page 15). Ce phénomène est appelé *quantification de l'orbite*. L'ensemble de tous les niveaux de ν donné (et de k_z arbitraire) est appelé collectivement *ν^e niveau de Landau*¹⁰.

À partir de cette information, une théorie de l'effet de Haas-van Alphen peut être construite dans le contexte du modèle des électrons libres. Plutôt que de reproduire cette analyse¹¹, nous donnons une version légèrement modifiée de l'argument simple mais subtil d'Onsager qui généralise les résultats des électrons libres aux électrons de Bloch, et qui est en rapport direct avec le problème de la détermination de la surface de Fermi.

9. C'est pourquoi la dégénérescence (14.4) est proportionnelle à la section de l'échantillon.

10. Il faut ajouter que les résultats ci-dessus ne sont valables que si le rayon du mouvement circulaire classique d'un électron d'énergie \mathcal{E} et de quantité de mouvement $\hbar k_z$ n'est pas comparable avec les dimensions des sections de la boîte. Pour un électron d'énergie \mathcal{E}_F et de $k_z = 0$, la condition est plus stricte :

$$L \gg r_c = \frac{v_F}{\omega_c} = \frac{\hbar k_F}{m\omega_c} = \left(\frac{\hbar c}{eH} \right) k_F$$

À 10^3 gauss, $\hbar c/eH \approx 10^{-10}$ cm². Puisque k_F est typiquement de l'ordre de 10^8 cm⁻¹, les résultats sont applicables à des échantillons de dimensions de l'ordre des centimètres, mais échouent lorsqu'ils sont de l'ordre de 0,1 mm.

11. Elle peut être trouvée dans le livre de Peierls cité dans la note 7.

14.3 Niveaux des électrons de Bloch dans un champ magnétique uniforme

La généralisation d'Onsager du résultat de Landau pour des électrons libres est valable uniquement pour des niveaux magnétiques de nombres quantiques assez élevés. Cependant, nous verrons que l'effet de Haas-van Alphen est dû à des niveaux à l'énergie de Fermi qui ont presque toujours des nombres quantiques élevés. Dans la théorie des électrons libres, par exemple, à moins que toute l'énergie des électrons ne soit en mouvement parallèlement au champ, un niveau d'énergie \mathcal{E}_F doit avoir un nombre quantique ν de l'ordre de $\mathcal{E}_F/\hbar\omega_c = \mathcal{E}_F/[(e\hbar/mc)H]$. Or :

$$\boxed{\frac{e\hbar}{mc} = \frac{\hbar}{m} \times 10^{-8} \text{ eV}\cdot\text{G}^{-1} = 1,16 \times 10^{-8} \text{ eV}\cdot\text{G}^{-1}} \quad (14.6)$$

Puisque \mathcal{E}_F est typiquement de l'ordre de quelques électron-volts, même dans des champs aussi intenses que 10^4 G, le nombre quantique ν est de l'ordre de 10^4 .

Les énergies des niveaux de très hauts nombres quantiques peuvent être calculées avec précision grâce au principe de correspondance de Bohr qui affirme que la différence d'énergie entre deux niveaux adjacents est égale à la constante de Planck multipliée par la fréquence du mouvement classique à l'énergie des niveaux. Puisque k_z est une constante du mouvement semi-classique, nous appliquons cette condition aux niveaux de k_z fixé et de nombres quantiques ν et $\nu + 1$.

Soit $\mathcal{E}_\nu(k_z)$ l'énergie du ν^{e} niveau permis¹² à k_z donné. Le principe de correspondance donne alors

$$\mathcal{E}_{\nu+1}(k_z) - \mathcal{E}_\nu(k_z) = \frac{h}{T(\mathcal{E}_\nu(k_z), k_z)} \quad (14.7)$$

où $T(\mathcal{E}, k_z)$ est la période du mouvement semi-classique sur l'orbite définie par \mathcal{E} et k_z (Éq. (12.42)) :

$$T(\mathcal{E}, k_z) = \frac{\hbar^2 c}{eH} \frac{\partial A(\mathcal{E}, k_z)}{\partial \mathcal{E}} \quad (14.8)$$

et $A(\mathcal{E}, k_z)$ est l'aire délimitée par l'orbite dans l'espace des k . En combinant (14.8) et (14.7), on peut écrire (en supprimant toute référence explicite à la variable k_z)

$$(\mathcal{E}_{\nu+1} - \mathcal{E}_\nu) \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} A(\mathcal{E}_\nu) = \frac{2\pi eH}{\hbar c} \quad (14.9)$$

12. Dans toute la discussion qui suit, nous considérons une seule bande, et laissons de côté toute référence explicite à l'indice de bande, essentiellement afin d'éviter toute confusion entre l'indice de bande n et le nombre quantique magnétique ν . Dans tout ce chapitre, $\mathcal{E}_\nu(k_z)$ est la ν^{e} énergie permise d'un électron dans une bande donnée, de vecteur d'onde k_z . S'il était nécessaire d'envisager plusieurs bandes, nous utiliserions la notation $\mathcal{E}_{n,\nu}(k_z)$.

Puisque nous nous intéressons à une \mathcal{E}_ν de l'ordre de \mathcal{E}_F , nous pouvons grandement simplifier (14.9). Sur la base des résultats de la théorie des électrons libres, nous nous attendons à ce que l'énergie entre deux niveaux de Landau voisins soit de l'ordre de $\hbar\omega_c$, qui est au moins 10^{-4} fois plus petit que les énergies des niveaux eux-mêmes. C'est donc une excellente approximation que de prendre :

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} A(\mathcal{E}_\nu) = \frac{A(\mathcal{E}_{\nu+1}) - A(\mathcal{E}_\nu)}{\mathcal{E}_{\nu+1} - \mathcal{E}_\nu} \quad (14.10)$$

En remplaçant dans (14.9), on trouve

$$A(\mathcal{E}_{\nu+1}) - A(\mathcal{E}_\nu) = \frac{2\pi eH}{\hbar c} \quad (14.11)$$

qui montre donc que des orbites classiques d'énergies permises adjacentes (et de même k_z) délimitent des surfaces qui diffèrent d'une quantité fixe ΔA , où

$$\boxed{\Delta A = \frac{2\pi eH}{\hbar c}} \quad (14.12)$$

Une autre manière d'énoncer cette conclusion est, qu'à grand ν la surface délimitée par l'orbite semi-classique pour une énergie et un k_z permis doit dépendre de ν selon :

$$\boxed{A(\mathcal{E}_\nu(k_z), k_z) = (\nu + \lambda)\Delta A} \quad (14.13)$$

où λ est indépendant¹³ de ν . C'est le célèbre résultat d'Onsager (qu'il démontra d'une autre manière, en utilisant la condition de quantification de Bohr-Sommerfeld).

14.4 Origine du phénomène oscillatoire

Sous-tendant les oscillations de de Haas-van Alphen et les oscillations apparentées, se trouve une structure oscillatoire marquée de la densité électronique des niveaux imposée par la condition de quantification (14.13). La densité de niveaux a un pic aigu¹⁴ quand \mathcal{E} est égale à l'énergie d'une orbite

13. Nous suivons l'usage commun qui suppose que λ est également indépendant de k_z et H . Le problème 1(a) en propose la vérification pour des électrons libres, pour toute bande ellipsoïdale. Bien que ce ne soit pas prouvé dans le cas général, le lecteur est invité à montrer, à titre d'exercice, que les conclusions auxquelles nous sommes parvenus ci-dessus en supposant λ constant changent seulement si λ est une fonction de k_z ou de H variant extrêmement rapidement, ce qui est très improbable.

14. En fait, une analyse plus détaillée montre que la densité de niveaux devient singulière et diverge comme $(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)^{-1/2}$, quand \mathcal{E} est voisin de l'énergie \mathcal{E}_0 d'une orbite extrême satisfaisant à la condition de quantification.

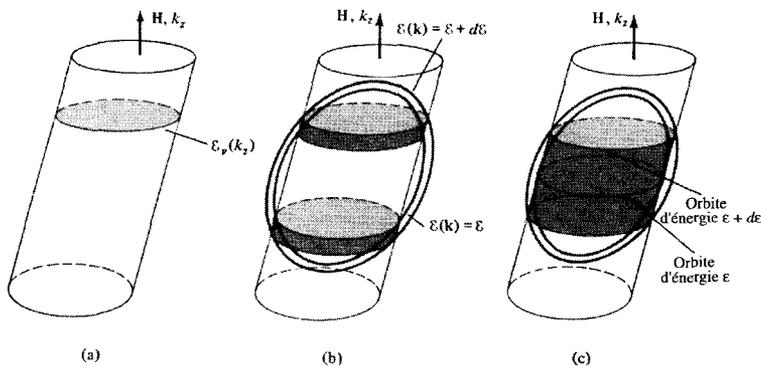


FIG. 14.5 – (a) Un tube de Landau. Ses sections par des plans perpendiculaires à \mathbf{H} ont la même aire — $(\nu + \lambda)\Delta A$ pour le ν^e tube — et sont délimitées par des courbes d'énergie constante $\varepsilon_\nu(k_z)$ à la hauteur k_z . (b) Portion du tube contenant des orbites d'énergies comprises entre \mathcal{E} et $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ lorsqu'aucune de ces orbites n'occupe une position extrême sur leurs surfaces d'énergie constante. (c) Même construction qu'en (b), excepté que \mathcal{E} est maintenant l'énergie d'une orbite extrême. Remarquer le grand accroissement des valeurs de k_z pour lesquelles le tube est contenu entre les surfaces d'énergie constante \mathcal{E} et $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$.

extrême¹⁵ satisfaisant à la condition de quantification. La raison de ce pic de densité est illustrée sur la figure 14.5. La figure 14.5a représente l'ensemble de toutes les orbites satisfaisant à (14.13) à ν donné. Elles forment une structure tubulaire (de section $(\nu + \lambda)\Delta A$) dans l'espace des k . La contribution à $g(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ des niveaux de Landau associés au ν^e tube est le nombre de tels niveaux, d'énergies comprises entre \mathcal{E} et $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$. Ceci, en retour, est proportionnel à l'aire¹⁶ de la portion de tube contenue entre les surfaces d'énergies constantes \mathcal{E} et $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$. La figure 14.5b montre cette portion de tube quand les orbites d'énergie \mathcal{E} sur le tube *ne sont pas* extrêmes, et la figure 14.5c indique la portion de tube quand une orbite extrême d'énergie \mathcal{E} se trouve sur le tube. A l'évidence, l'aire de la portion de tube est énormément accrue dans le dernier cas, résultant de la très lente variation d'énergie des niveaux le long du tube près de l'orbite donnée.

La plupart des propriétés électroniques des métaux dépendent de la densité de niveaux à la surface de Fermi, $g(\mathcal{E}_F)$. Il découle directement de l'argument¹⁷ ci-dessus que $g(\mathcal{E}_F)$ est singulière chaque fois que la valeur du champ magnétique fait qu'une orbite extrême sur la surface de Fermi satisfait à la condition

15. Une orbite extrême d'énergie \mathcal{E} est celle qui délimite une surface de section extrême de la surface $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}$.

16. La densité de niveaux contenus dans un tube est uniforme le long de la direction du champ, les valeurs permises de k_z étant données par (14.3).

17. À strictement parler, le potentiel chimique (qui est égal à \mathcal{E}_F à température nulle) dépend également de l'intensité du champ magnétique, compliquant l'argument, mais c'est un effet très faible et il peut normalement être ignoré.

de quantification (14.13), c'est-à-dire, chaque fois que

$$(\nu + \lambda)\Delta A = A_e(\mathcal{E}_F) \quad (14.14)$$

En utilisant la valeur (14.12) pour ΔA , il s'ensuit que $g(\mathcal{E}_F)$ est singulière pour des intervalles régulièrement espacés en $1/H$ donnés par

$$\Delta \left(\frac{1}{H} \right) = \frac{2\pi e}{\hbar c} \frac{1}{A_e(\mathcal{E}_F)} \quad (14.15)$$

Ainsi, un comportement oscillatoire en fonction de $1/H$ de période (14.15) devrait se manifester dans toute quantité dépendant de la densité de niveaux en \mathcal{E}_F , ce qui, à température nulle, inclut presque toutes les propriétés caractéristiques des métaux.

À température non nulle, les propriétés métalliques typiques sont déterminées par des moyennes sur un intervalle d'énergie de largeur $k_B T$ autour de \mathcal{E}_F . Dans le cas où cet intervalle est si large que, pour toute valeur de H , des orbites extrêmes satisfaisant à (14.13) contribuent de manière appréciable à la moyenne, alors la structure oscillatoire en $1/H$ s'efface. Ceci se produit quand $k_B T$ est plus grand que la séparation en énergie typique entre deux tubes adjacents de niveaux de Landau. Nous estimons cette énergie de séparation par sa valeur donnée par la théorie des électrons libres, $\hbar\omega_c$ (Éq. (14.2)). Puisque

$$\frac{e\hbar}{mck_B} = 1,34 \times 10^{-4} \text{ K.G}^{-1} \quad (14.16)$$

il faut utiliser des champs de l'ordre de 10^4 G et des températures aussi basses que quelques degrés Kelvin pour éviter l'oblitération thermique de ces oscillations.

La diffusion des électrons peut engendrer des problèmes similaires. Un traitement détaillé de son influence sur les oscillations est difficile, mais, pour une estimation grossière, nous n'avons seulement qu'à constater que si le temps de relaxation électronique est égal à τ , alors son énergie peut être définie seulement avec une précision de $\Delta\mathcal{E} \sim \hbar/\tau$. Si $\Delta\mathcal{E}$ est plus grand que l'intervalle entre des pics de $g(\mathcal{E})$, la structure oscillatoire sera notablement diminuée. Dans le cas des électrons libres, cet intervalle est égal à $\hbar\omega_c$, ce qui mène à la condition selon laquelle $\omega_c\tau$ doit être comparable ou plus grand que l'unité pour que les oscillations soient observées. C'est la même condition de champ fort qui apparaît dans la théorie semi-classique du transport électronique (chapitres 12 et 13).

14.5 Effet du spin des électrons sur le phénomène oscillatoire

Si l'on ignore les effets du couplage spin-orbite¹⁸, la complication majeure introduite par le spin des électrons est que l'énergie de chaque niveau est

18. Qui sont petits dans les éléments les plus légers. Voir page 199.

augmentée ou diminuée d'une quantité

$$\frac{ge\hbar H}{4mc} \quad (14.17)$$

selon que le spin est dans la direction du champ ou dans la direction opposée. Le nombre g (à ne pas confondre avec la densité de niveaux $g(\mathcal{E})$) est le « facteur g de l'électron », qui est très proche de 2. Si l'on désigne par $g_0(\mathcal{E})$ la densité de niveaux calculée en ignorant cette énergie supplémentaire, alors le résultat de ces décalages est que la vraie densité de niveaux $g(\mathcal{E})$ est donnée par

$$g(\mathcal{E}) = \frac{1}{2}g_0 \left(\mathcal{E} + \frac{ge\hbar H}{4mc} \right) + \frac{1}{2}g_0 \left(\mathcal{E} - \frac{ge\hbar H}{4mc} \right) \quad (14.18)$$

Remarquer que le décalage des pics est comparable à la séparation entre les pics (comme l'estime la valeur donnée par le modèle des électrons libres, $e\hbar H/mc$). Des cas ont été effectivement observés dans lesquels, pour des directions appropriées du champ, ce décalage entraîne que les oscillations dans les deux termes de (14.18) sont en opposition de phase et ne mènent à aucune oscillation.

14.6 Autres méthodes d'exploration de la surface de Fermi

Diverses autres expériences sont utilisées pour sonder la surface de Fermi. En général, les informations disponibles à partir d'autres techniques sont géométriquement moins directes que les aires extrêmes fournies par l'effet de Haas-van Alphen et les oscillations qui lui sont apparentées. De plus, ces informations sont souvent plus difficiles à extraire des données sans ambiguïté. Nous nous confinerons donc à un bref survol de quelques méthodes choisies.

Effet magnétoacoustique

Des informations assez directes sur la géométrie de la surface de Fermi peuvent parfois être extraites en mesurant l'atténuation des ondes sonores dans un métal lorsqu'elles se propagent perpendiculairement à un champ magnétique¹⁹, particulièrement si l'onde est portée par des déplacements d'ions qui sont à la fois perpendiculaires à sa direction de propagation et au champ magnétique (figure 14.6). Puisque les ions sont chargés électriquement, une telle onde est accompagnée d'un champ électrique de mêmes fréquence, vecteur d'onde, et polarisation. Les électrons dans le métal peuvent interagir avec l'onde sonore par l'intermédiaire de ce champ électrique, facilitant ou empêchant ainsi sa propagation.

19. Une théorie détaillée de ce phénomène dans le cas des électrons libres a été donnée par M. H. Cohen et al., *Phys. Rev.* **117**, 937 (1960).

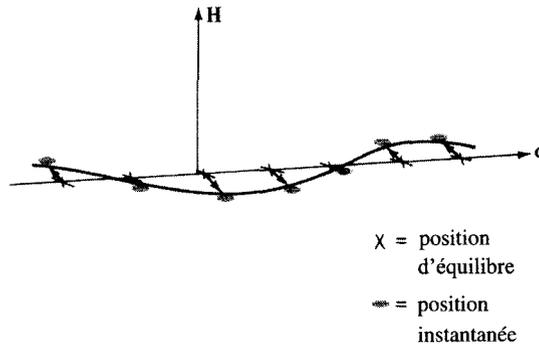


FIG. 14.6 – Déplacements instantanés de l'équilibre des ions dans une onde sonore adaptée à l'effet magnétoacoustique. Une seule rangée d'ions est représentée.

Si les conditions permettent aux électrons de parcourir plusieurs orbites dans le champ magnétique entre deux collisions²⁰, alors l'atténuation du son peut dépendre de la longueur d'onde d'une manière qui reflète la géométrie de la surface de Fermi. En effet²¹, les électrons suivent des orbites dans l'espace réel dont les projections sur des plans perpendiculaires au champ sont simplement des sections de surfaces d'énergie constante, multipliées par un facteur d'échelle $\hbar c/eH$ (et tournées de 90°). Quand la longueur d'onde du son est comparable aux dimensions de l'orbite de l'électron²², l'amplitude de la perturbation provoquée par le champ électrique de l'onde sur l'électron dépend du rapport entre la longueur d'onde et la dimension linéaire maximale l_c de l'orbite le long de la direction de la propagation de l'onde (appelée dans ce contexte « diamètre » de l'orbite). Par exemple, des électrons sur des orbites de diamètres égaux à la moitié d'une longueur d'onde (figure 14.7a) peuvent être accélérés (ou décélérés) par l'onde sur toute l'orbite, alors que des électrons sur des orbites de diamètres égaux à une longueur d'onde (figure 14.7b) doivent toujours être accélérés sur des parties de leur orbite et décélérés sur d'autres.

Plus généralement, un électron est faiblement couplé à l'onde quand le diamètre de son orbite est un nombre entier de longueurs d'onde, mais peut être fortement couplé quand le diamètre de l'orbite diffère d'un nombre entier

20. Ceci requiert que $\omega_c \tau \gg 1$, autrement dit que l'échantillon doit être un monocristal de grande pureté à basse température dans un champ fort.

21. Voir pages 273 et 274.

22. Un diamètre d'orbite typique est de l'ordre de v_F/ω_c . Puisque la pulsation du son est de l'ordre de v_s/l , quand $l \approx l_c$ on a $\omega \approx \omega_c(v_s/v_F)$. Les vitesses typiques du son valent à peu près 1% de la vitesse de Fermi, et ainsi les électrons peuvent parcourir de nombreuses orbites pendant une seule période des ondes qui nous intéressent. En particulier, pendant une seule révolution d'un électron, le champ électrique qui la perturbe peut être considéré comme statique.

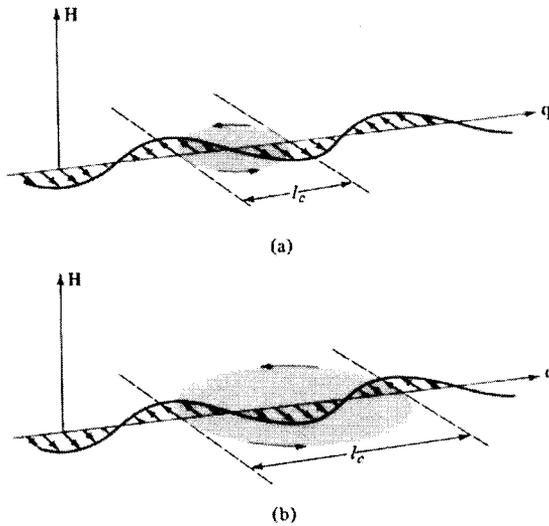


FIG. 14.7 – (a) Une orbite d'un électron de diamètre l_c égal à la moitié de la longueur d'onde, placée de manière à être accélérée par le champ électrique accompagnant l'onde sonore sur tous les points de son orbite. (b) Une orbite électronique de diamètre égal à une longueur d'onde. Quelle que soit la position de l'orbite dans la direction \hat{q} , le type d'accélération (ou de décélération) possible sur toute l'orbite dans le cas (a) ne peut survenir.

de longueurs d'onde par une demi-longueur d'onde :

$$\begin{aligned}
 l_c &= nl && \text{(faiblement couplé)} \\
 l_c &= (n + \frac{1}{2})l && \text{(fortement couplé)}
 \end{aligned}
 \tag{14.19}$$

Les électrons qui peuvent affecter l'atténuation du son sont ceux qui sont proches de la surface de Fermi, puisque le principe d'exclusion interdit aux électrons d'énergies plus basses d'échanger de petites quantités d'énergie avec l'onde. La surface de Fermi a un intervalle continu de diamètres, mais les électrons sur des orbites de diamètres proches des diamètres extrêmes jouent un rôle dominant, puisqu'ils sont beaucoup plus nombreux²³.

Par conséquent, l'atténuation du son peut présenter une variation périodique en fonction de l'inverse de la longueur d'onde, dans laquelle la période (Éq. (14.19)) est égale à l'inverse des diamètres extrêmes de la surface de

23. Ce qui est tout à fait analogue au rôle joué par les sections d'aire extrême dans la théorie de l'effet de Haas-van Alphen.

Fermi dans la direction de propagation du son :

$$\Delta \left(\frac{1}{l} \right) = \frac{1}{l_c} \quad (14.20)$$

En faisant varier la direction de propagation (pour mettre en jeu différents diamètres extrêmes) et la direction du champ magnétique (pour mettre en jeu différentes sections de la surface de Fermi), on peut parfois déduire la forme de la surface de Fermi à partir de la structure de l'atténuation du son.

Atténuation ultrasonore

On peut également extraire des informations sur la surface de Fermi à partir des mesures d'atténuation du son sans champ magnétique. On n'examine plus un effet de résonance, mais on calcule simplement le taux d'atténuation en supposant qu'il est entièrement dû à l'énergie cédée aux électrons. On peut montrer que si c'est le cas²⁴, l'atténuation est alors entièrement déterminée par la géométrie de la surface de Fermi. Cependant, les informations géométriques extraites de cette manière ne sont jamais, dans les meilleures circonstances, aussi simples que les aires extrêmes fournies par l'effet de Haas-van Alphen ou les diamètres extrêmes que l'on peut déduire de l'effet magnétoacoustique.

Effet de peau anormal

L'une des premières déterminations de surface de Fermi (du cuivre) a été réalisée par Pippard²⁵ à partir de mesures de réflexion et d'absorption de rayonnement électromagnétique (micro-ondes) (en l'absence de champ magnétique). Si la fréquence ω n'est pas trop élevée, un tel champ pénètre dans le métal sur une distance δ_0 (« l'épaisseur de peau classique ») donnée²⁶ par

$$\delta_0 = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}} \quad (14.21)$$

La démonstration de (14.21) suppose que le champ dans le métal varie peu sur un libre parcours moyen : $\delta_0 \gg \ell$. Quand δ_0 est comparable à ℓ , une théorie beaucoup plus compliquée est nécessaire, et quand $\delta_0 \ll \ell$ (« le régime anormal extrême »), l'image simple d'un champ décroissant exponentiellement sur une distance δ_0 échoue complètement. Cependant, dans ce cas anormal extrême, on peut montrer que la profondeur de pénétration ainsi que la réflectivité dans le domaine des micro-ondes sont alors entièrement déterminées par certaines caractéristiques de la géométrie de la surface de Fermi qui dépend de l'orientation de celle-ci par rapport à la surface réelle de l'échantillon.

24. C'est, en général, une hypothèse injustifiée. Il existe d'autres mécanismes d'atténuation du son. Voir, par exemple, le chapitre 25.

25. A. B. Pippard, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **A250**, 325 (1957).

26. Voir, par exemple, J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York, 1962, p. 225.

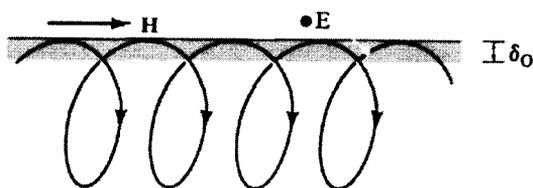


FIG. 14.8 – Géométrie en champ parallèle d’Azbel-Kaner.

Résonance cyclotron

Cette technique exploite également l’atténuation des micro-ondes lorsqu’elles pénètrent dans un métal. À strictement parler, la méthode ne mesure pas la géométrie de la surface de Fermi, mais la « masse cyclotron » (12.44), déterminée par $\partial A/\partial \mathcal{E}$. On observe la fréquence à laquelle un champ électrique résonne avec le mouvement des électrons dans un champ magnétique uniforme. Une haute valeur de $\omega_c \tau$ est nécessaire pour que les électrons subissent un mouvement périodique, et la condition de résonance $\omega = \omega_c$ est satisfaite pour des micro-ondes.

Puisque le champ ne pénètre pas profondément à l’intérieur du métal, les électrons peuvent absorber de l’énergie seulement s’ils se trouvent dans l’épaisseur de peau²⁷. Aux fréquences des micro-ondes et aux grandes valeurs de ω_c , on se trouve dans le régime anormal extrême, où l’épaisseur de peau est petite devant le libre parcours moyen. Puisque les dimensions de l’orbite de l’électron dans l’espace réel à la surface de Fermi sont comparables au libre parcours moyen, l’épaisseur de peau sera également petite devant la taille de l’orbite.

Ces considérations amènent Azbel’ et Kaner²⁸ à suggérer de placer le champ magnétique parallèlement à la surface, conduisant à la géométrie indiquée sur la figure 14.8. Si l’électron est soumis à un champ électrique de même phase à chaque fois qu’il entre dans la peau, alors il peut absorber de manière résonante de l’énergie du champ. C’est le cas si le champ appliqué a effectué un nombre entier de périodes, T_E , chaque fois que l’électron retourne vers la surface :

$$T = nT_E \quad (14.22)$$

où T est la période du mouvement cyclotron et n est un entier. Puisque les fréquences sont inversement proportionnelles aux périodes, nous pouvons écrire (14.22) sous la forme

$$\omega = n\omega_c \quad (14.23)$$

27. Dans les semi-conducteurs, la densité électronique est beaucoup plus basse, des micro-ondes peuvent pénétrer beaucoup plus profondément, et la technique de résonance cyclotron est beaucoup plus directe. (Voir le chapitre 28.)

28. M. I. Azbel’ et E. A. Kaner, *Sov. Phys. JETP* **3**, 772 (1956).

Habituellement, on travaille à fréquence fixée ω , et l'on fait varier l'intensité du champ magnétique H , en écrivant la condition de résonance par

$$\frac{1}{H} = \frac{2\pi e}{\hbar^2 c \omega} \frac{1}{\partial A / \partial \mathcal{E}} n \quad (14.24)$$

Ainsi, si l'absorption est tracée en fonction de $1/H$, les pics de résonance dus à une période cyclotron donnée sont uniformément espacés.

L'analyse des données est compliquée par le fait qu'il faut savoir quelles orbites fournissent la plus grande contribution à la résonance. Dans le cas d'une surface de Fermi ellipsoïdale, on peut montrer que la fréquence cyclotron dépend seulement de la direction du champ magnétique, indépendante de la hauteur, k_z , de l'orbite. Cette méthode est donc sans ambiguïté dans ce cas. Cependant, en présence d'un continuum de périodes pour une direction donnée de champ, ce qui arrive à chaque fois que $T(\mathcal{E}_F, k_z)$ dépend de k_z , quelques précautions doivent être prises dans l'interprétation des données. Comme d'habitude, seules les orbites sur la surface de Fermi doivent être prises en compte, car le principe d'exclusion empêche les électrons situés sur des orbites plus basses d'absorber de l'énergie. Un calcul quantitatif indique que les orbites pour lesquelles la période cyclotron $T(\mathcal{E}_F, k_z)$ prend sa valeur extrême par rapport à k_z déterminent très probablement les fréquences de résonance. Cependant, la dépendance détaillée en fréquence de la perte d'énergie peut posséder une structure très complexe, et il faut se méfier de la possibilité qui existe de ne pas toujours mesurer des valeurs extrêmes de $T(\mathcal{E}_F, k_z)$, mais une moyenne assez compliquée de T sur la surface de Fermi. La situation n'est jamais aussi tranchée qu'elle l'est dans l'effet de Haas-van Alphen. Quelques données de résonance cyclotron sont indiquées sur la figure 14.9. Remarquons que plusieurs périodes extrêmes entrent en jeu. L'espacement uniforme en $1/H$ de tous les pics produits par une seule période est d'une grande aide pour trier la structure plutôt complexe.

Effets de taille

Une autre classe de sondes de la surface de Fermi fonctionne avec de très petits échantillons de surfaces planes parallèles, en recherchant des effets de résonance produits par les orbites électroniques qui ont la taille de l'intervalle entre les deux surfaces. La plus directe de ces sondes est l'effet Gantmakher en champ parallèle²⁹, dans lequel une plaque mince de métal est placée dans un champ magnétique parallèle à sa surface, et exposé à des micro-ondes polarisées perpendiculairement au champ (figure 14.10).

Supposons que la plaque soit épaisse comparée à l'épaisseur de la peau, mais pas devant le libre parcours moyen (qui requiert d'être dans le régime

29. V. F. Gantmakher, *Sov. Phys. JETP* **15**, 982 (1962). Les effets Gantmakher en champ parallèle et incliné sont également d'importantes sources d'informations sur les temps de relaxation électroniques.

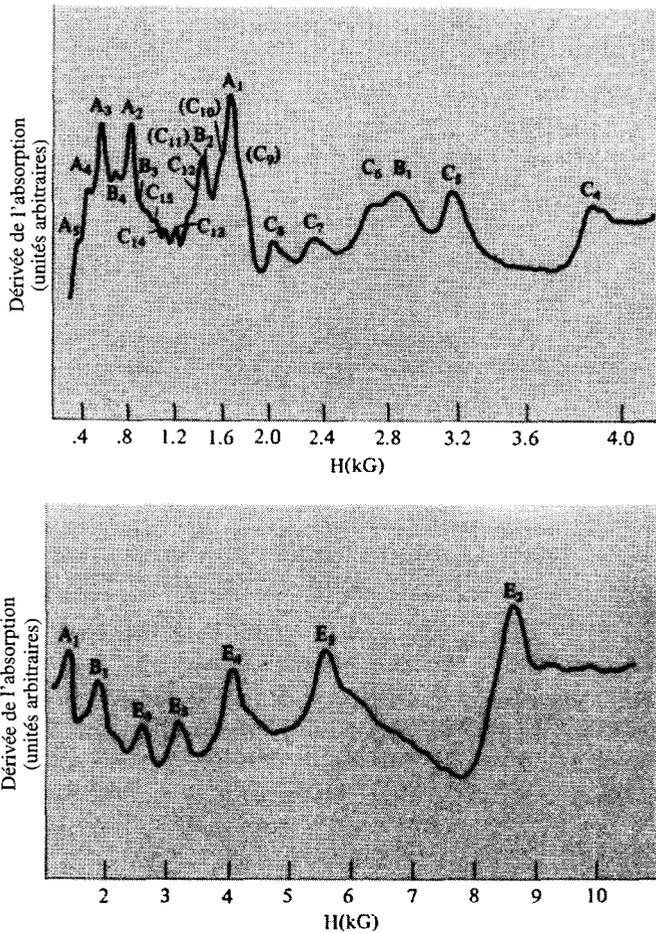


FIG. 14.9 – Pics de résonance cyclotron typiques dans l'aluminium pour deux orientations différentes du champ. Les pics dans la dérivée par rapport au champ du pouvoir absorbant dus à quatre masses cyclotrons extrêmes distinctes peuvent être identifiées. (Les pics dus à la même masse extrême sont uniformément espacés en $1/H$, comme on peut le vérifier en examinant la figure avec soin.) (T. W. Moore et F. W. Spong, *Phys. Rev.* **125**, 846 (1962).).

anormal extrême). Un champ électrique peut alors influencer les électrons seulement quand ils sont à l'intérieur de la peau sous la surface, et, réciproquement, les électrons peuvent en retour rayonner de l'énergie hors du métal quand ils sont dans cette peau. Considérons maintenant les électrons dont les orbites dans le champ magnétique les transportent de la peau du dessus à la peau du dessous. On peut montrer que les électrons sur de telles orbites

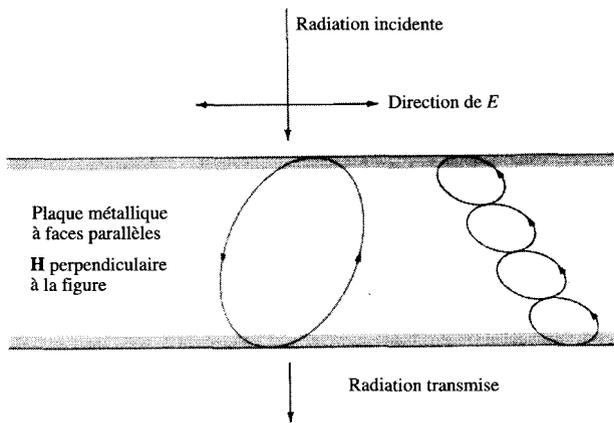


FIG. 14.10 – Effet Gantmakher en champ parallèle. Quand l'épaisseur de la plaque coïncide avec un diamètre extrême d'une orbite (ou un de ses multiples entiers), il y a transmission résonante à travers la plaque. Le champ peut pénétrer dans la plaque seulement à l'intérieur de la peau (région ombrée sur le dessus), et seuls des électrons à l'intérieur de la peau peuvent réémettre l'énergie hors du métal (région ombrée sur le dessous).

peuvent reproduire, sur le côté éloigné de la plaque, le courant induit par le champ électrique sur le côté proche, causant ainsi le rayonnement d'une énergie électromagnétique du côté éloigné de la plaque. Par suite, il y a accroissement résonant de la transmission de l'énergie électromagnétique à travers la plaque à chaque fois que l'épaisseur et le champ magnétique sont tels que des orbites peuvent ainsi être placées par rapport aux surfaces. Ici, à nouveau, seuls des électrons proches de la surface de Fermi sont efficaces puisqu'ils ont, seuls, la permission, en raison du principe d'exclusion, d'échanger de l'énergie avec le champ. Ici également, seules des orbites de dimensions linéaires extrêmes contribueront à la résonance.

Les mesures de l'effet Gantmakher sont souvent réalisées dans la région des mégahertz pour éviter la situation complexe qui survient lorsque les résonances de taille se superposent aux fréquences de résonance cyclotron, ce qui peut arriver dans le régime des micro-ondes. Il est nécessaire, alors, que la fréquence soit assez élevée pour être dans le régime anormal.

Les sondes de surfaces de Fermi décrites plus haut, avec une variété de sondes apparentées, ont été appliquées à un grand nombre de métaux. Les informations extraites sont étudiées dans le chapitre 15.

14.7 Problèmes

1. (a) Montrer que la condition de quantification d'Onsager (14.13) (avec $\lambda = \frac{1}{2}$) appliquée aux orbites d'un électron libre mène directement aux niveaux du modèle des électrons libres (14.2).

(b) Montrer que la dégénérescence (14.4) des niveaux à électrons libres (14.2) est simplement le nombre de niveaux en champ nul à k_z donné, et avec k_x et k_y à l'intérieur d'une région plane d'aire ΔA (Éq. (14.12)).

2. En utilisant la relation fondamentale (14.1), déduire le rapport des aires de deux orbites extrémales responsables des oscillations de la figure 14.2b.

3. S'il existe une non-uniformité du champ magnétique sur l'échantillon de métal utilisé dans l'expérience de de Haas-van Alphen, alors la structure de $g(\mathcal{E})$ reflétera cette variation. Différentes régions auront des maxima en $g(\mathcal{E})$ pour différentes intensités du champ, et la susceptibilité, qui somme les contributions de toutes les régions, pourra perdre sa structure oscillatoire. Pour éviter ceci, toute variation spatiale δH du champ doit mener à une variation $\delta \mathcal{E}_\nu$ petite comparée à $\mathcal{E}_{\nu+1} - \mathcal{E}_\nu$ pour les orbites extrêmes. En utilisant le fait que $\partial A(\mathcal{E}_\nu, k_z)/\partial k_z$ s'annule pour les orbites extrêmes, calculer $\partial \mathcal{E}_\nu(k_z)/\partial H$ à partir de (14.13) pour une telle orbite. En déduire que, pour préserver la structure oscillatoire, l'inhomogénéité du champ doit satisfaire

$$\frac{\delta H}{H} < \frac{\Delta A}{A} \quad (14.25)$$

où ΔA est donné dans (14.12).

4. (a) Montrer que, dans l'intervalle des fréquences des micro-ondes ($\omega \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$), l'équation (1.33) décrivant la propagation d'une onde électromagnétique dans un métal se réduit à

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \left(\frac{4\pi i \sigma \omega}{c^2} \right) \mathbf{E} \quad (14.26)$$

(b) En déduire l'expression (14.21) de l'épaisseur de peau classique.

(c) Pourquoi cette analyse est-elle incorrecte quand le champ varie de manière appréciable sur un libre parcours moyen ?

(Indication : il est nécessaire de réexaminer la démonstration de Drude de la loi d'Ohm.)

Chapitre 15

Structure de bandes de quelques métaux

Métaux alcalins

Métaux nobles

Métaux divalents simples

Métaux trivalents simples

Métaux tétravalents simples

Semi-métaux

Métaux de transition

Terres rares

Alliages

DANS CE CHAPITRE, nous allons décrire quelques-unes des particularités les mieux comprises des structures de bandes de métaux spécifiques, déduites des expériences par des techniques telles que celles présentées au chapitre 14. Notre objectif principal est simplement d'illustrer la grande variété des structures de bandes des éléments métalliques. Quand, cependant, un trait particulier de la structure de bande d'un métal se reflète de manière frappante dans ses propriétés physiques, nous le soulignerons. En particulier, nous donnerons des exemples de surfaces de Fermi qui fournissent des illustrations claires de l'influence de la structure de bandes sur les propriétés de transport, étudiées aux chapitres 12 et 13. Nous indiquerons également quelques-uns des exemples les plus directs de la manière dont elle peut affecter les chaleurs spécifiques et les propriétés optiques.

TAB. 15.1 – Métaux monovalents.

Métaux alcalins		Métaux nobles	
(cubiques centrés) ^a		(cubiques à faces centrées)	
Li:	$1s^2 2s^1$		—
Na:	$[\text{Ne}] 3s^1$		—
K:	$[\text{Ar}] 4s^1$	Cu:	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
Rb:	$[\text{Kr}] 5s^1$	Ag:	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$
Cs:	$[\text{Xe}] 6s^1$	Au:	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

^a La surface de Fermi du lithium n'est pas bien connue car il subit une transformation dite martensitique en un mélange de phases cristallines à 77 K. Ainsi, la phase cc n'existe qu'à des températures trop hautes pour observer l'effet de Haas-van Alphen, et la phase à basse température n'a pas la cristallinité nécessaire pour une étude par ce même effet. Le sodium subit une transformation martensitique similaire à 23 K, mais, en prenant des précautions, cette transformation peut être inhibée, et de bonnes données de Haas-van Alphen sur la phase cc ont été obtenues. (Nous avons également omis de la liste des métaux alcalins, les derniers occupants de la colonne IA du tableau périodique : l'hydrogène solide est isolant (et ne constitue donc pas un réseau de Bravais monoatomique), bien qu'une phase métallique à très haute pression ait été conjecturée ; le francium est radioactif, avec une demi-vie très courte.)

15.1 Métaux monovalents

Les métaux monovalents ont les surfaces de Fermi les plus simples. Ils se divisent en deux catégories, les métaux alcalins et les métaux nobles, dont les structures atomiques et cristallines sont indiquées dans la table 15.1.

Les surfaces de Fermi de ces métaux sont connues avec une grande précision (à l'exception du lithium) et délimitent un volume dans l'espace des k qui reçoit un seul électron par atome. Toutes les bandes sont complètement remplies ou vides sauf une bande de conduction à demi-remplie. Des deux groupes, les métaux nobles sont les plus compliqués. Leurs surfaces de Fermi ont une topologie plus complexe et l'influence sur leurs propriétés de la bande d qui est remplie peut être prononcée.

Métaux alcalins

Les métaux alcalins ont des ions simplement chargés (dont les électrons de cœur forment la configuration fortement liée des gaz rares et mènent donc à des bandes très basses, très étroites, remplies et fortement liantes) au dehors desquels se déplace un unique électron de conduction. Si l'on traitait les

électrons de conduction dans le métal comme complètement libres, la surface de Fermi serait alors une sphère de rayon k_F , donné par (voir Éq. (2.21))

$$\frac{k_F^3}{3\pi^2} = n = \frac{2}{a^3} \quad (15.1)$$

où a est l'arête de la maille conventionnelle (le réseau de Bravais cc a deux atomes par maille conventionnelle). En unités de $2\pi/a$ (la moitié de l'arête de la maille conventionnelle cubique du réseau réciproque cfc), nous pouvons écrire :

$$k_F = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{2\pi}{a}\right) = 0,620 \left(\frac{2\pi}{a}\right) \quad (15.2)$$

La distance la plus courte du centre à une face de la zone (figure 15.1) est

$$\Gamma N = \frac{2\pi}{a} \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 0^2} = 0,707 \left(\frac{2\pi}{a}\right) \quad (15.3)$$

La sphère d'électrons libres est donc entièrement contenue à l'intérieur de la première zone, l'approchant au plus près dans la direction ΓN , où elle atteint la fraction $k_F/\Gamma N = 0,877$ de la distance à la face de la zone.

Des mesures par effet de Haas-van Alphen de la surface de Fermi confirment cette représentation en électrons libres avec un remarquable degré de précision, particulièrement pour Na et K, où les écarts de k_F par rapport à la valeur donnée par le modèle des électrons libres sont au plus de quelques millièmes¹. Les écarts entre ces surfaces de Fermi et les sphères parfaites sont indiqués sur la figure 15.1 qui révèle à la fois l'amplitude de ces écarts et la précision avec laquelle ils sont connus.

Ainsi, les alcalins fournissent un exemple spectaculaire de la précision du modèle de Sommerfeld des électrons libres. Il serait faux de conclure de ces résultats que le potentiel cristallin effectif est très faible dans les métaux alcalins. Ce qu'ils suggèrent est que la méthode du pseudopotentiel faible (chapitre 11) est bien adaptée à la description des électrons de conduction dans les alcalins. De plus, même le pseudopotentiel n'est pas nécessairement faible, car, sauf près des plans de Bragg, l'écart au comportement des électrons libres ne se manifeste qu'au second ordre dans le potentiel perturbateur (problème 5 ; voir aussi le chapitre 9). On peut alors montrer que des largeurs de bande interdite de l'ordre de l'électron-volt sur les plans de Bragg sont toujours compatibles avec les surfaces de Fermi presque sphériques (voir figure 15.3).

1. La difficulté d'observer de tels changements minuscules dans la période de de Haas-van Alphen lorsque l'orientation du cristal change est contournée en travaillant à champ magnétique constant, et en observant la variation de susceptibilité lorsque l'orientation du cristal varie. La figure 15.2 montre des résultats caractéristiques. La distance entre deux pics est maintenant associée à une variation de l'aire extrême de ΔA , qui est typiquement $10^{-4}A$. On peut donc ainsi en extraire des informations précises.

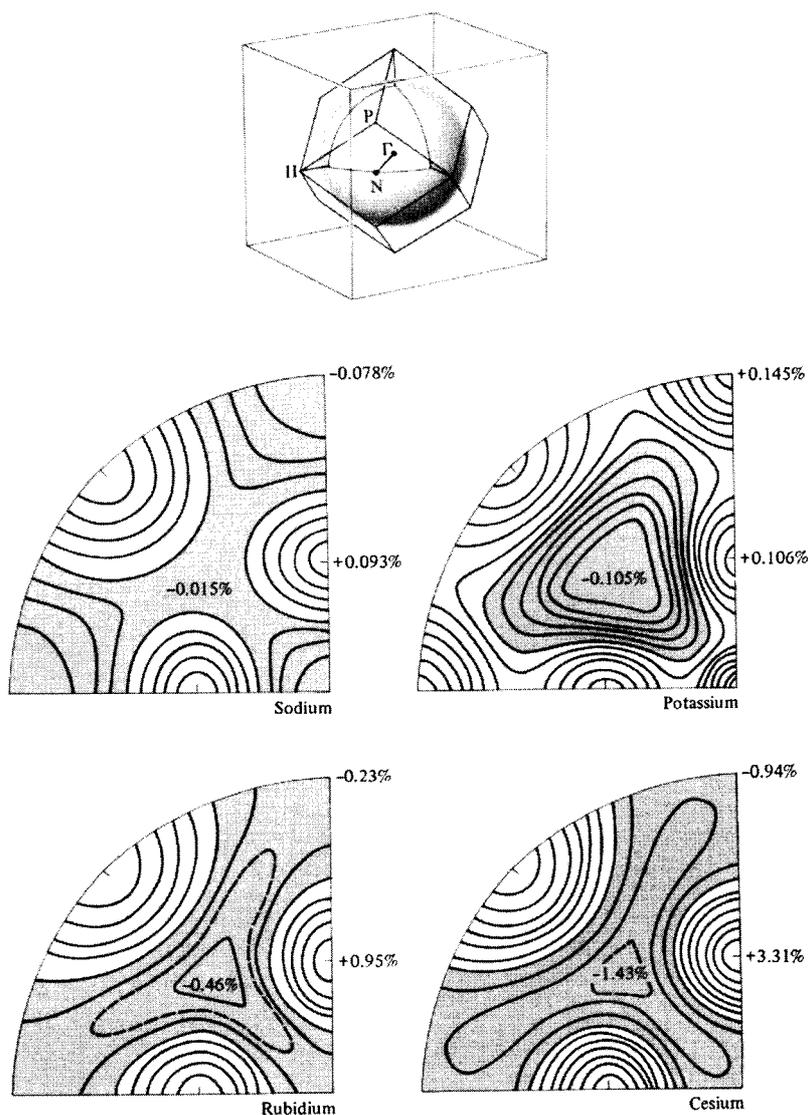


FIG. 15.1 – Surfaces de Fermi mesurées des métaux alcalins. Les contours de distance constante à l'origine sont indiqués pour la portion de surface située dans le premier octant. Les nombres donnent l'écart à l'unité en pourcent de k/k_0 aux déviations maximale et minimale, où k_0 est le rayon de la sphère du modèle des électrons libres. Les contours pour Na et K sont à intervalle de 0,02 %, pour Rb à intervalle de 0,2 %, avec un autre en pointillés à -0,3 %, et pour Cs à intervalle de 0,5 %, avec un autre en pointillés à -1,25 %. (Extraits de D. Schoenberg, *The physics of metals*, vol. 1, J. M. Ziman, éd., Cambridge, 1969.)

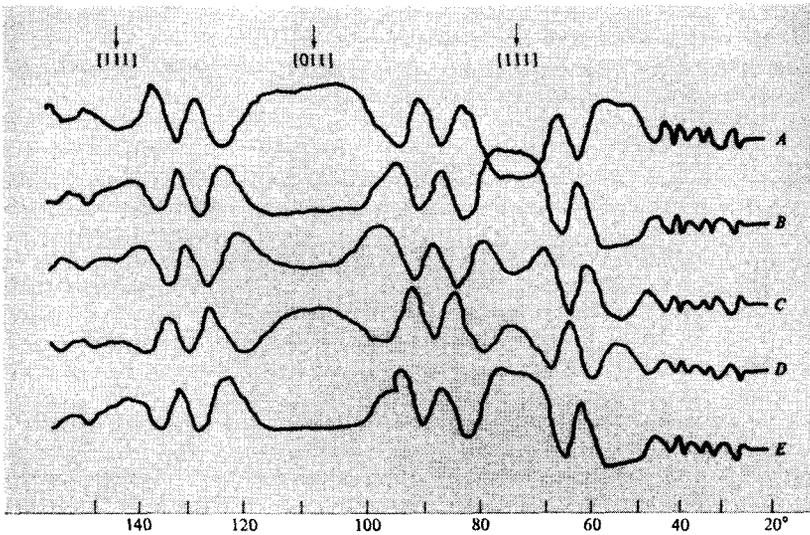


FIG. 15.2 – Oscillations de de Haas-van Alphen produites en tournant un cristal de potassium dans un champ magnétique fixe. (Extrait de D. Schoenberg, *Low Temperature Physics LT9*, Plenum Press, New York, 1965.)

Les métaux alcalins sont les seuls à posséder des surfaces de Fermi quasi sphériques situées entièrement à l'intérieur d'une seule zone de Brillouin. À cause de cette propriété, l'analyse semi-classique détaillée du chapitre 12 se réduit à la théorie de Sommerfeld des électrons libres du chapitre 2 quand on l'applique aux propriétés de transport des alcalins. Puisque l'analyse des électrons libres est plus simple que celle des électrons de Bloch, les alcalins fournissent une base de grande valeur pour tester et étudier des aspects variés du comportement des électrons dans les métaux, libre des formidables complications analytiques imposées par la structure de bandes.

En définitive, les propriétés de transport observées des métaux alcalins² s'accordent raisonnablement bien avec la sphéricité observée de leurs surfaces de Fermi — c'est-à-dire, avec les prédictions de la théorie des électrons libres. Cependant, il est difficile de préparer des échantillons avec suffisamment peu de défauts cristallins pour tester ces prédictions sans sévérité. Ainsi, par exemple, bien qu'il soit clair que les mesures de magnétorésistance montrent que celle-ci dépend beaucoup moins du champ dans les alcalins que de nombreux autres métaux, le comportement indépendant du champ à grand $\omega_c\tau$ qui découle des surfaces de Fermi sphériques n'a pas encore été observé, et l'on rapporte toujours des constantes de Hall mesurées qui dévient de quelques pour cent de la valeur $-1/nec$ requise par la théorie des électrons libres (ou

2. À l'exception du lithium, dont la surface de Fermi, pour les raisons mentionnées dans la table 15.1, est mal connue.

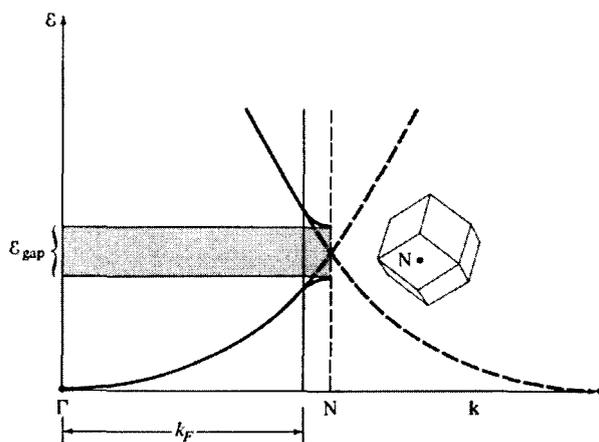


FIG. 15.3 – Illustration du fait qu'une bande interdite appréciable au niveau du plan de Bragg (N) est possible, même si les bandes sont indistinguables des bandes du modèle des électrons libres à $k_F = 0,877 \text{ \AA}^{-1}$.

par toute surface de Fermi simple et fermée contenant un niveau électronique par atome). Ces désaccords ont conduit à spéculer que la structure électronique des alcalins pourrait être plus complexe, mais la preuve est loin d'être convaincante et, comme dans ce livre, l'opinion générale qui prévaut est que les métaux alcalins possèdent vraiment des surfaces de Fermi quasi sphériques.

Métaux nobles

Une comparaison du potassium ($[\text{Ar}]4s^1$) et du cuivre ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$) révèle les différences caractéristiques importantes entre les alcalins et les métaux nobles. Dans l'état métallique des deux éléments, les niveaux atomiques des couches remplies de la configuration de l'argon ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) donnent naissance à des bandes très fortement liées, situées assez bas en dessous des énergies de n'importe lequel des niveaux électroniques restants dans le métal. Les électrons de ces niveaux inférieurs peuvent être considérés comme faisant partie intégrante (pour la plupart des applications) des cœurs ioniques inertes, et les bandes restantes peuvent être construites en considérant soit un réseau de Bravais cc d'ions de cœur K^+ auquel s'ajoute un électron par maille primitive, soit un réseau de Bravais cfc d'ions Cu^{1+} auquel s'ajoutent onze électrons ($3d^{10}4s^1$) par maille primitive.

Dans le cas du potassium (et des autres alcalins), l'électron supplémentaire est placé en remplissant à moitié une bande qui ressemble à une bande d'électrons libres, donnant ainsi les surfaces de Fermi quasi sphériques décrites plus haut.

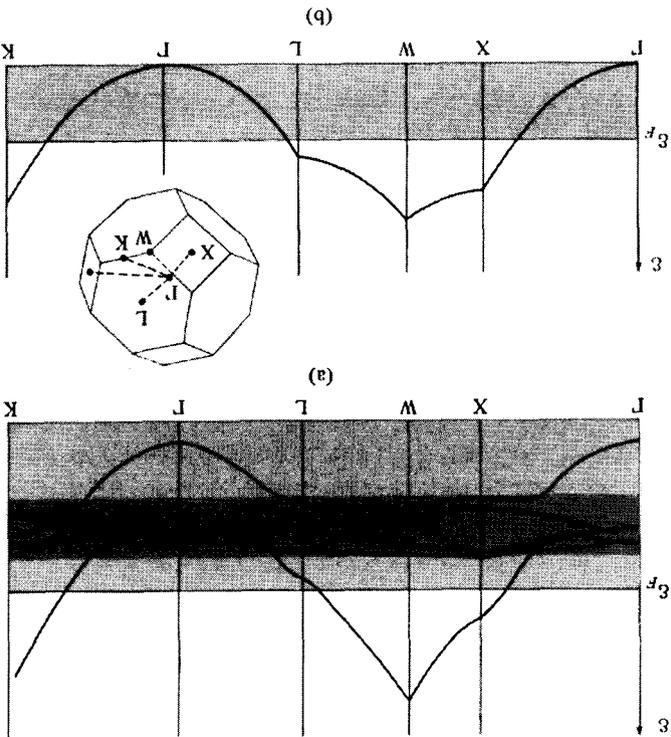


FIG. 15.4 - (a) Bandes d'énergies calculées du cuivre. (G. A. Burdick, *Phys. Rev.* **129**, 138 (1963).) Les courbes représentant \mathcal{E} en fonction de k sont indiquées selon plusieurs lignes à l'intérieur et sur la surface de la première zone. Le point L est au centre de la zone. Les bandes d occupent la région la plus sombre de la figure, dont la largeur est d'environ 3,5 eV. (b) Energies d'électrons libres les plus basses selon les mêmes lignes qu'en (a). (Les échelles d'énergies en (a) et (b) ne sont pas les mêmes.)

Dans le cas du cuivre (et des autres métaux nobles³) au moins six bandes sont requises (et le chiffre 6 s'avère être suffisant) pour placer les onze électrons supplémentaires. Leur structure est indiquée sur la figure 15.4. Pour presque tous les vecteurs d'onde k , on peut voir que les six bandes se séparent en cinq situées dans un intervalle d'énergie assez étroit d'environ 2 à 5 eV en dessous de \mathcal{E}_F , et une sixième, d'énergie située n'importe où entre 7 eV au-dessus et 9 eV au-dessous de \mathcal{E}_F .

L'ensemble des cinq bandes étroites sont conventionnellement appelées bandes d , et la bande restante bande s . Cependant, ces noms doivent être

3. La bande $4f$ dans l'or est située assez bas pour que ses électrons soient considérés comme faisant partie du cœur de l'ion, de même que tous ceux de configuration Xe.

employés avec précaution, puisque, pour certaines valeurs de \mathbf{k} , les six bandes sont très proches, et la distinction entre bande d et bande s n'a pas de sens. La nomenclature reflète le fait que pour des vecteurs d'onde où les niveaux se regroupent clairement en ensembles de cinq et un, les cinq dérivent des cinq niveaux atomiques orbitaux d , au sens des liaisons fortes (chapitre 10), et le niveau restant tient lieu de ce que serait l'électron $4s$ dans l'atome.

Remarquons que la dépendance en \mathbf{k} des niveaux de la bande s , sauf quand ils approchent les bandes d , ont une forte ressemblance avec la bande d'électrons libres la plus basse pour un cristal cfc (tracée sur la figure 15.4b pour la comparaison), surtout si l'on tient compte des modifications attendues près des faces de la zone, qui sont caractéristiques d'un calcul d'électrons presque libres (chapitre 9). Remarquons également que le niveau de Fermi est situé loin au-dessus de la bande d pour que la bande s coupe \mathcal{E}_F en des points où la ressemblance avec une bande d'électrons libres est encore tout à fait reconnaissable⁴. Ainsi, le calcul de la structure de bandes indique que le modèle des électrons presque libres peut apporter quelques réussites dans la détermination de la surface de Fermi. Cependant, il faut toujours garder à l'esprit que très près au-dessous de l'énergie de Fermi se cache un ensemble très complexe de bandes d , dont on peut s'attendre à ce qu'elles influencent les propriétés métalliques beaucoup plus fortement que ne le ferait toute bande remplie dans les métaux alcalins⁵.

La surface de Fermi d'une seule bande d'électrons libres à demi-remplie dans un réseau de Bravais cfc est une sphère entièrement contenue à l'intérieur de la première zone de Brillouin, approchant au plus près la surface de la zone dans les directions $\langle 111 \rangle$, où elle atteint 0,903 de la distance de l'origine au centre de la face hexagonale. L'effet de Haas-van Alphen dans les trois métaux nobles révèle que leurs surfaces de Fermi sont reliées de près à la sphère du modèle des électrons libres ; cependant, dans les directions $\langle 111 \rangle$ le contact avec les faces de la zone est effectivement réalisé, et les surfaces de Fermi mesurées ont la forme dessinée sur la figure 15.5. Huit « cous » s'étirent pour toucher les huit faces hexagonales de la zone, mais pour le reste, la surface diffère peu de celle d'une sphère. L'existence de ces cous se manifeste de la manière la plus frappante dans les oscillations de de Haas-van Alphen pour des champs magnétiques dans les directions $\langle 111 \rangle$, qui contiennent deux périodes, déterminées par les orbites extrêmes en « ventres » (maximales) et en « cous » (minimales) (figure 15.6). Le rapport des deux périodes détermine

4. Cependant, le niveau de Fermi est assez poché de la bande d pour rendre la nomenclature concernant la bande s quelque peu douteuse pour les niveaux de la bande de conduction sur la surface de Fermi. Une spécification plus précise de la ressemblance d'un niveau avec un niveau s ou d doit être fondée sur un examen détaillé de sa fonction d'onde. Dans ce sens, la plupart des niveaux à la surface de Fermi, mais en aucun cas tous, ressemblent à des niveaux s .

5. Les potentiels d'ionisation atomique fournissent un rappel pratique des différents rôles joués par les bandes remplies dans les métaux nobles et alcalins. Pour enlever le premier électron ($4s$) puis le second ($3p$) du potassium atomique, il faut respectivement 4,34 et 31,81 eV. Les chiffres correspondants pour le cuivre sont 7,72 eV ($4s$) et 20,29 eV ($3d$).

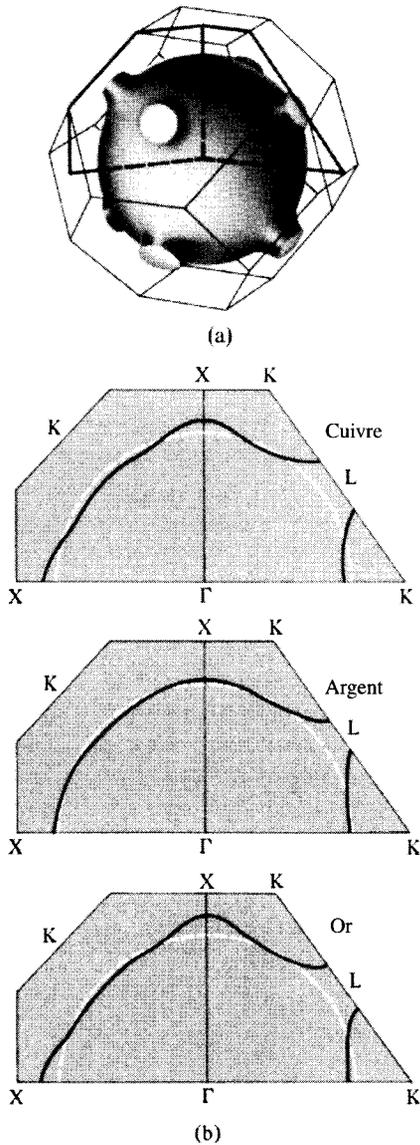


FIG. 15.5 – (a) Dans les trois métaux nobles, la sphère du modèle des électrons libres fait saillie dans les directions $\langle 111 \rangle$ pour entrer en contact avec les faces hexagonales de la zone. (b) Sections détaillées de la surface pour chacun des trois métaux. (D. Shoenberg et D. J. Roaf, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **255**, 85 (1962).) Les sections peuvent être identifiées par comparaison avec (a).

directement le rapport des sections $\langle 111 \rangle$ maximales et minimales⁶ :

Métal	$A_{111}(\text{ventre})/A_{111}(\text{cou})$
Cu	27
Ag	51
Au	29

Bien qu'une sphère déformée, faisant saillie pour entrer en contact avec les faces hexagonales de la zone, soit toujours une structure relativement simple, lorsqu'elle est vue dans le schéma des zones répétées, la surface de Fermi des métaux nobles révèle une variété d'orbitales extrêmement complexes. Quelques-unes des plus simples sont représentées sur la figure 15.7. Les orbitales ouvertes sont responsables du comportement spectaculaire de la magnétorésistance des métaux nobles (figure 15.8), dont l'impuissance à saturer dans certaines directions est bien expliquée par la théorie semi-classique (voir les pages 279-285).

Bien que la topologie des surfaces de Fermi des métaux nobles puisse conduire à des propriétés de transport très complexes, ces surfaces ont au plus une seule branche, et comme les métaux alcalins, les métaux nobles peuvent être traités comme des métaux à une bande dans l'analyse de leurs propriétés de transport. Toutes les autres surfaces de Fermi connues d'éléments métalliques ont plus d'une branche.

Toutefois, en raison des bandes d très profondes, un modèle à une bande est vraisemblablement tout à fait inadéquat pour expliquer des effets requérant plus qu'une analyse semi-classique. Les bandes d sont révélées sans équivoque dans les propriétés optiques des métaux nobles.

Propriétés optiques des métaux monovalents

La couleur d'un métal est déterminée par la dépendance en fréquence de sa réflectivité : certaines fréquences sont reflétées plus fortement que d'autres. Les couleurs très différentes du cuivre, de l'or et de l'aluminium indiquent que cette dépendance en fréquence peut beaucoup varier d'un métal à un autre.

À son tour, la réflectivité d'un métal est déterminée par sa conductivité qui dépend de la fréquence, par l'un des calculs standard de la théorie électromagnétique (appendice K). En substituant la forme du modèle des électrons libres (1.29) dans l'équation (K.6), on obtient une réflectivité pour laquelle les propriétés d'un métal spécifique n'apparaissent qu'au travers de la fréquence de plasma et du temps de relaxation. Il manque à cette réflectivité donnée par le modèle des électrons libres la structure nécessaire pour rendre compte des seuils caractéristiques qui apparaissent dans les réflectivités des métaux réels, ainsi que des variations importantes d'un métal à un autre.

Le déclenchement de nouveaux mécanismes d'absorption de l'énergie cause des changements abrupts de la réflectivité. Le modèle des électrons libres

6. M. R. Halse, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **A265**, 507 (1969). L'entrée pour le cuivre peut être lue directement à partir de la courbe expérimentale sur la figure 15.6.

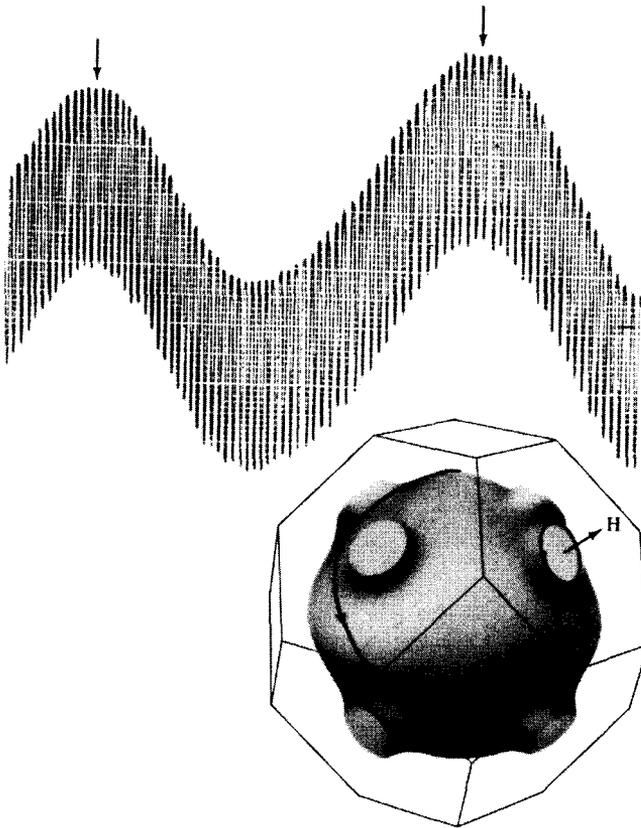


FIG. 15.6 – Oscillations de de Haas-van Alphen dans l'argent. (Avec l'autorisation de A. S. Joseph.) Le champ magnétique est orienté dans une direction $\langle 111 \rangle$. Les deux périodes distinctes sont dues aux orbites en ventres et en cous indiquées dans l'encart, les oscillations de haute fréquence provenant de l'orbite en ventre plus grande. En comptant simplement le nombre de périodes de haute fréquence (c'est-à-dire, entre les deux flèches), on déduit directement que $A_{111}(\text{ventre})/A_{111}(\text{cou}) = 51$. (Remarquons qu'il n'est pas nécessaire de connaître à la fois l'échelle horizontale ou verticale du graphe pour déterminer cette partie fondamentale de l'information géométrique !)

donne une réflectivité avec assez peu de structure car les collisions fournissent le seul mécanisme d'absorption d'énergie. Une radiation incidente accélère simplement les électrons libres, et s'il n'y avait pas de collisions, les électrons rayonneraient toute leur énergie ainsi acquise sous forme de radiation réfléchie et transmise. Puisqu'il n'y a pas de transmission au-dessous de la fréquence plasma (voir page 21 et le problème 2), toute radiation serait parfaitement

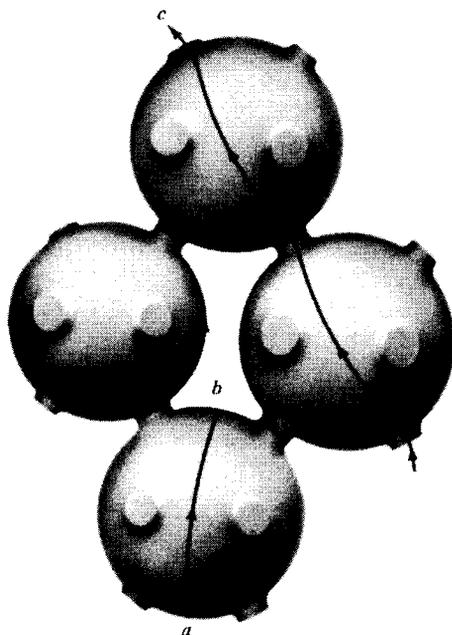


FIG. 15.7 – Quelques-uns des nombreux types d'orbites qu'un électron peut décrire dans l'espace des k lorsqu'un champ magnétique uniforme est appliqué dans un métal noble. (Il faut se rappeler que les orbites sont données par le découpage en tranches de la surface de Fermi en plans perpendiculaires au champ.) La figure représente (a) une orbite fermée de particule ; (b) une orbite fermée de trou ; (c) une orbite ouverte qui continue indéfiniment dans le schéma des zones répétées dans la même direction générale.

réfléchi en l'absence de collisions. Au-dessus de la fréquence plasma, une transmission est possible, et la réflectivité diminue. Le seul effet des collisions sur elle est d'arrondir la transition aiguë, d'une réflexion parfaite à une réflexion partielle. À cause des collisions, une partie de l'énergie acquise par les électrons de la radiation incidente est dégradée en énergie thermique (des ions ou des impuretés, par exemple), diminuant ainsi la quantité d'énergie réfléchi à la fois au-dessus et au-dessous de la fréquence plasma. Puisque les collisions ont cet effet à toutes les fréquences, elles n'introduisent aucune structure dépendant de la fréquence dans la réflectivité.

Pour des électrons de Bloch, la situation est tout à fait différente. Un mécanisme dépendant de la fréquence responsable de l'absorption d'énergie incidente est possible, ce qui peut se comprendre simplement en considérant la radiation incidente en tant que faisceau de photons d'énergie $\hbar\omega$ et de quantité de mouvement $\hbar\mathbf{q}$. Un photon peut perdre de l'énergie en excitant un électron à partir d'un niveau d'énergie \mathcal{E} vers un autre d'énergie $\mathcal{E}' = \mathcal{E} + \hbar\omega$. Dans le

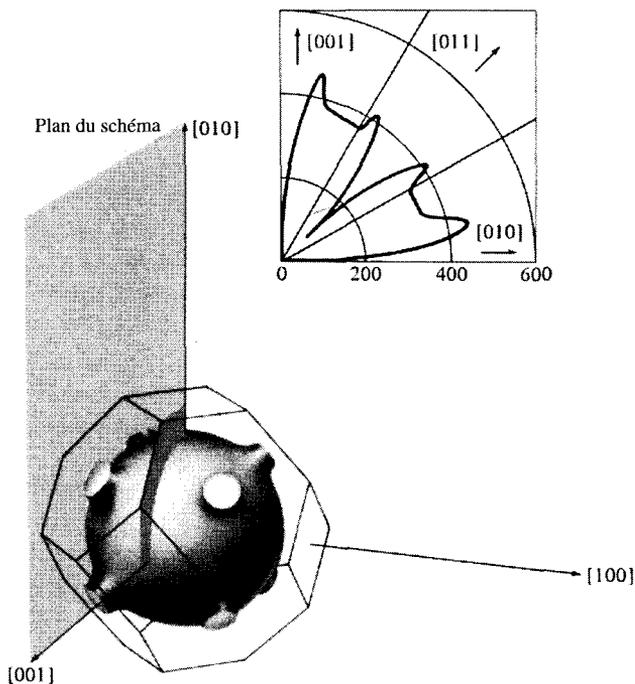


FIG. 15.8 – Dépendance spectaculaire vis-à-vis de la direction de la magnéto-résistance du cuivre en champ fort, caractéristique d’une surface de Fermi autorisant des orbites ouvertes. Les directions [001] et [010] du cristal de cuivre sont comme indiquées sur la figure, et le courant circule dans la direction [100] perpendiculaire au schéma. Le champ magnétique est dans le plan du schéma. Son amplitude est fixée à 18 kG, et sa direction varie continûment de [001] à [010]. Le schéma est un graphe polaire de

$$\frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)}$$

en fonction de l’orientation du champ. L’échantillon est très pur et la température très basse (4,2 K — la température de l’hélium liquide) pour garantir la plus grande valeur possible de $\omega_c\tau$. (J. R. Klauder et J. E. Kunzler, *The Fermi surface*, Harrison et Webbs, édés., Wiley, New York, 1960.)

cas des électrons libres, la conservation de la quantité de mouvement impose la contrainte supplémentaire $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}$, qui s’avère impossible à satisfaire (problème 3), interdisant ainsi ce type de perte d’énergie. En présence d’un potentiel périodique, cependant, la symétrie de translation dans le vide est brisée, et la conservation de la quantité de mouvement n’est plus vérifiée. Néanmoins, une loi de conservation plus faible est encore en vigueur à cause

de la symétrie de translation résiduelle du potentiel périodique. Ceci restreint la variation du vecteur d'onde électronique d'une manière qui rappelle la conservation de la quantité de mouvement :

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K} \quad (15.4)$$

où \mathbf{K} est un vecteur du réseau réciproque.

L'équation (15.4) est un cas particulier de la « conservation du moment cristallin », étudiée en détail dans l'appendice M. Ici, nous ne ferons que remarquer que (15.4) est une modification hautement plausible de la loi de conservation de la quantité de mouvement satisfaite dans le vide, puisque les niveaux électroniques dans un potentiel périodique, bien que différents des niveaux d'onde planes uniques du vide, peuvent encore être représentés par des superpositions d'ondes planes dont tous les vecteurs d'onde diffèrent seulement par un vecteur du réseau réciproque (voir, par exemple, l'équation (8.42)).

Puisqu'un photon de lumière visible a une longueur d'onde de l'ordre de $5\,000 \text{ \AA}$, le vecteur d'onde du photon \mathbf{q} est typiquement de l'ordre de 10^5 cm^{-1} . Les dimensions typiques de la zone de Brillouin, d'autre part, sont de l'ordre de $k_F \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Ainsi, le terme \mathbf{q} dans (15.4) peut décaler le vecteur d'onde \mathbf{k} seulement d'une fraction de pour cent des dimensions de la zone de Brillouin. Puisque deux niveaux dans la même bande dont les vecteurs d'onde diffèrent par un vecteur du réseau réciproque sont, en fait, identiques, le décalage de \mathbf{K} peut être complètement ignoré, et nous arrivons à la conclusion importante selon laquelle le vecteur d'onde d'un électron de Bloch est essentiellement inchangé quand il absorbe un photon.

Pour que l'énergie de l'électron change de $\hbar\omega$, typiquement quelques électron-volts, l'électron doit se déplacer d'une bande à une autre sans variation appréciable de vecteur d'onde. De tels processus sont appelés transitions interbandes⁷. Elles peuvent survenir dès que $\hbar\omega$ dépasse $\mathcal{E}_{n'}(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ pour un certain \mathbf{k} , et pour deux bandes n et n' , où $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ est au-dessous du niveau de Fermi (de telle sorte qu'un tel électron est disponible pour une excitation) et $\mathcal{E}_{n'}(\mathbf{k})$ est au-dessus du niveau de Fermi (de telle sorte que le niveau électronique final ne soit pas rendu indisponible par le principe de Pauli). Cette énergie ou fréquence critique est appelée seuil interbande⁸.

7. Plus précisément, elles sont appelées *transitions interbandes directes*. En général, l'analyse des données optiques est compliquée par la possibilité supplémentaire de *transitions interbandes indirectes*, dans lesquelles le vecteur d'onde électronique \mathbf{k} n'est pas conservé, le moment cristallin manquant étant emporté par une vibration quantifiée du réseau ou phonon. Puisque les énergies des *phonons* sont beaucoup moins élevées que les énergies des *photons* dans les métaux monovalents (chapitres 23 et 24), nos conclusions générales ne sont pas très sensibles à la possibilité de transitions indirectes, et nous les ignorons. Elles ne peuvent cependant pas être ignorées dans le cadre d'une théorie quantitative plus précise.

8. Des transitions interbandes sont explicitement interdites dans le modèle semi-classique des chapitres 12 et 13 par la condition (12.10). Lorsque la fréquence devient comparable au seuil interbande, la conductivité semi-classique en courant alternatif (13.34) doit être utilisée avec précaution, voire pas du tout, puisque des corrections provenant de la forme plus générale (13.37) peuvent être très importantes.

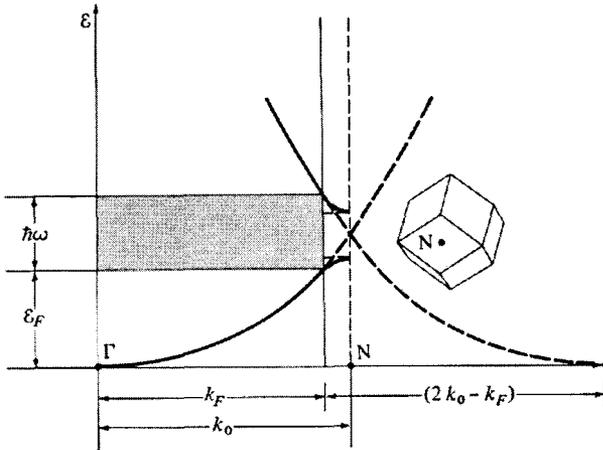


FIG. 15.9 – Détermination dans le cadre de la théorie des électrons libres de l'énergie de seuil pour l'absorption interbande dans les métaux alcalins. Numériquement, $\hbar\omega = 0,64 \mathcal{E}_F$.

Le seuil interbande peut être dû soit à l'excitation d'électrons de la bande de conduction (la plus haute bande contenant quelques électrons) vers des niveaux plus hauts inoccupés, soit à l'excitation d'électrons de bandes remplies vers des niveaux inoccupés de la bande de conduction (la bande la plus basse contenant quelques niveaux inoccupés).

Dans les métaux alcalins, les bandes remplies sont situées loin au-dessous de la bande de conduction, et l'excitation d'électrons de la bande de conduction vers des niveaux plus élevés donne le seuil interbande. Puisque la surface de Fermi des métaux alcalins est si proche d'une sphère du modèle des électrons libres, les bandes au-dessus de la bande de conduction sont aussi très proches des bandes des électrons libres, spécialement pour des valeurs de \mathbf{k} à l'intérieur de la « sphère » de Fermi, qui n'atteint pas jusqu'au bout les faces de la zone. Une estimation de l'énergie de seuil $\hbar\omega$ dans le cadre de la théorie des électrons libres s'obtient en observant que les niveaux occupés de la bande de conduction, dont les énergies sont les plus proches de celles des niveaux d'électrons libres situés immédiatement au-dessus et de même \mathbf{k} , surviennent aux points de la sphère de Fermi les plus proches d'un plan de Bragg, c'est-à-dire aux points (figure 15.1) où la sphère de Fermi rencontre les droites ΓN . Le seuil interbande est donc

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(2k_0 - k_F)^2 - \frac{\hbar^2}{2m}k_F^2 \quad (15.5)$$

Ici, k_0 est la longueur de la droite ΓN du centre de la zone au milieu de l'une des faces (figure 15.9), et satisfait à (voir page 337) $k_F = 0,877 k_0$. Si k_0 est

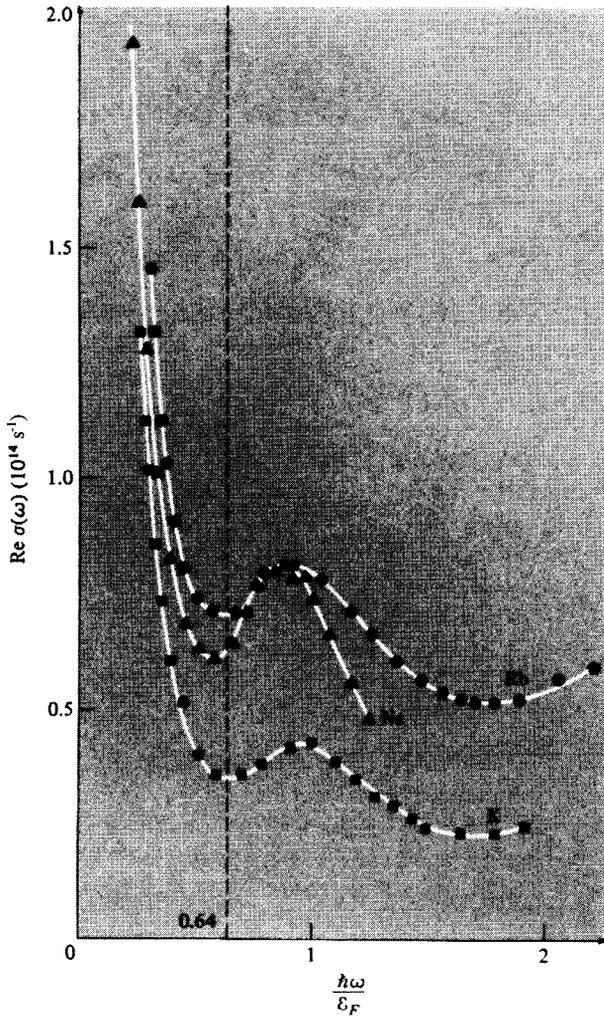


FIG. 15.10 – $\text{Re } \sigma(\omega)$, déduite des mesures de réflectivité dans trois métaux alcalins. Le seuil interbande est évident, et survient très près de $0,64 \mathcal{E}_F$, où \mathcal{E}_F est l'énergie de Fermi d'électrons libres donnée dans la table 2.1, page 42. (Avec l'autorisation de N. Smith.)

exprimé en termes de k_F , l'équation (15.5) donne

$$\hbar\omega = 0,64 \mathcal{E}_F \quad (15.6)$$

La figure 15.10 représente $\text{Re } \sigma(\omega)$ déduite des réflectivités mesurées du sodium, du potassium et du rubidium. À des fréquences plus basses, on observe la décroissance rapide à fréquence croissante caractéristique du modèle

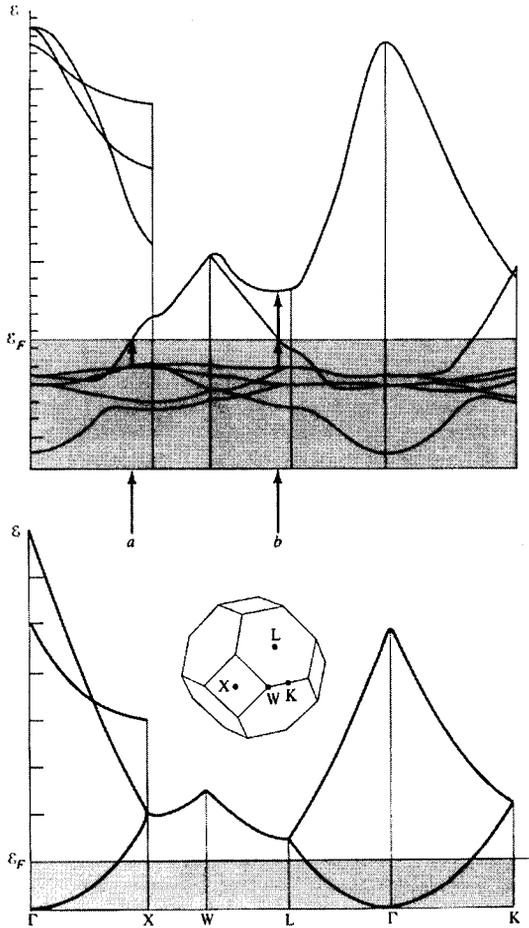


FIG. 15.11 – Bandes du cuivre calculées par Burdick, illustrant le fait que le seuil d'absorption des transitions vers la bande de conduction est d'environ 4 eV, alors que le seuil des transitions de la bande *d* vers la bande de conduction est seulement d'environ 2 eV. (L'échelle d'énergie est exprimée en dixièmes de rydberg (0,1 Ry = 1,36 eV).) Noter la ressemblance des bandes autres que les bandes *d* avec les bandes d'électrons libres représentées plus bas.

des électrons libres (voir le problème 2). Au voisinage de $0,64 \mathcal{E}_F$, cependant, on constate une montée perceptible de $\text{Re}\sigma(\omega)$, confirmation évidente de l'estimation du seuil interbande dans le cadre du modèle des électrons presque libres.

La situation est tout à fait différente pour les métaux nobles, en raison des bandes *d*. La figure 15.11 montre la structure de bandes calculée de Cu,

TAB. 15.2 – Métaux divalents.

Métaux IIA		Métaux IIB	
Be :	$1s^2 2s^2$	hc	
Mg :	$[\text{Ne}] 3s^2$	hc	
Ca :	$[\text{Ar}] 4s^2$	cfc	Zn : $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ hc
Sr :	$[\text{Kr}] 5s^2$	cfc	Cd : $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$ hc
Ba :	$[\text{Xe}] 6s^2$	cc	Hg : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ *

* Réseau de Bravais monoatomique rhomboédrique

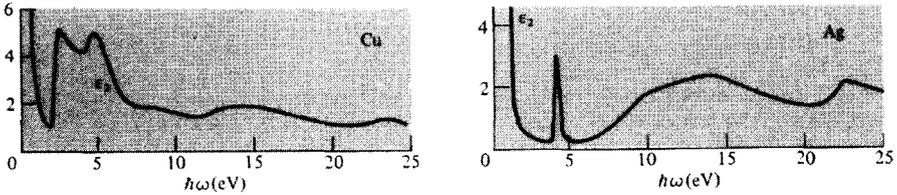


FIG. 15.12 – Partie imaginaire de la constante diélectrique, $\epsilon_2(\omega) = \text{Im } \epsilon(\omega)$ en fonction de $\hbar\omega$, déduite des mesures de réflectivité. (H. Ehrenreich et H. R. Phillip, *Phys. Rev.* **128**, 1622 (1962).) Remarquons le comportement caractéristique du modèle des électrons libres ($1/\omega^3$) au-dessous d'environ 2 eV dans le cuivre et 4 eV dans l'argent. Le déclenchement de l'absorption interbande est tout à fait apparent.

incluant les bandes complètement vides les plus basses. Remarquons qu'elles constituent également des distorsions reconnaissables des bandes d'électrons libres représentées en dessous d'elles. Le seuil d'excitation d'un électron vers la bande de conduction apparaît au point *b* (point où un « cou » de la surface de Fermi rencontre la face de la zone hexagonale (figure 15.5a)) avec une énergie proportionnelle à la longueur de la flèche verticale supérieure — environ 4 eV.

Cependant, des électrons de la bande *d* peuvent être excités vers des niveaux de la bande de conduction inoccupés avec considérablement moins d'énergie que cela. Une telle transition survient au même point *b*, avec une différence d'énergie proportionnelle à la longueur de la flèche verticale inférieure — environ 2 eV. Une autre transition, un peu plus basse, a lieu au point *a*.

L'absorption mesurée dans le cuivre (voir figure 15.12) croît fortement à environ 2 eV. Ainsi, sa couleur rougeâtre est une manifestation directe du seuil relativement bas de l'excitation des électrons des bandes *d* vers la bande de conduction, 2 eV se situant quelque part dans la partie orange du spectre visible⁹.

9. Un seuil à environ la même énergie produit également la couleur jaunâtre de l'or. L'argent est plus compliqué : le seuil d'excitation des bandes *d* et un seuil de genre plasmon

La déduction de la structure de bandes à partir des propriétés optiques reste simple dans quelques métaux polyvalents¹⁰, mais peut être très délicate dans d'autres. Fréquemment, par exemple, il existe des points sur la surface de Fermi où la bande de conduction est dégénérée avec la bande qui lui est immédiatement supérieure, menant, à des transitions interbandes, à des énergies arbitrairement basses et à l'absence de tout seuil interbande aigu.

15.2 Métaux divalents

Les métaux divalents sont situés dans les colonnes du tableau périodique immédiatement à droite des métaux alcalins et des métaux nobles. Leurs structures électronique et cristalline sont indiquées dans la table 15.2.

En contraste avec les métaux IA (alcalins) et IB (nobles), les propriétés des métaux IIA et IIB sont considérablement moins affectés par la présence ou l'absence de la bande d remplie. Des calculs de structures de bandes indiquent que dans le zinc et le cadmium la bande d est située complètement en dessous du bas de la bande de conduction, alors que dans le mercure elle recouvre la bande de conduction seulement sur une région étroite très proche du bas. Il en découle que les bandes d sont relativement inertes, et que la variation des propriétés métalliques en fonction de la structure cristalline est beaucoup plus frappante que la variation due au passage de la colonne IIA à la IIB.

Métaux divalents cubiques

Avec deux électrons par maille primitive, le calcium, le strontium et le baryum pourraient être, en principe, des isolants. Dans le modèle des électrons libres, la sphère de Fermi a le même volume que la première zone et coupe donc les faces de celle-ci. La surface de Fermi de la théorie des électrons libres a ainsi une structure assez complexe dans la première zone, et des poches d'électrons dans la seconde. Du point de vue de la théorie des électrons presque libres, la question est de savoir si le potentiel de réseau effectif (c'est-à-dire, le pseudopotentiel) est assez fort pour rétrécir les poches de la seconde à un volume nul, remplissant ainsi tous les niveaux inoccupés dans la première zone. Evidemment, ce n'est pas le cas, puisque les éléments du groupe II sont tous des métaux. Cependant, les structures détaillées des surfaces de Fermi dans les métaux du groupe IIA (les « alcalino-terreux ») ne sont pas connues avec assurance, puisqu'elles sont difficiles à obtenir dans des formes pures et que les sondes standard sont également inefficaces.

fusionnent apparemment vers 4 eV (figure 15.12), résultant en une réflectivité plus uniforme sur tout l'intervalle visible (environ de 2 à 4 eV).

10. Voir, par exemple, plus bas la discussion sur l'aluminium.

Mercure

Le mercure, qui possède un réseau de Bravais rhomboédrique, exige que l'on s'embarque dans des constructions géométriques dans l'espace des k désagréablement peu familières. Cependant, des mesures de Haas-van Alphen ont été réalisées¹¹ indiquant des poches d'électrons dans la seconde zone et une figure étendue complexe dans la première.

Métaux divalents hexagonaux

De bonnes données de Haas-van Alphen sont disponibles pour le béryllium, le magnésium, le zinc et le cadmium. Ces données suggèrent des surfaces de Fermi qui sont des distorsions plus ou moins reconnaissables de la structure (extrêmement complexe) que l'on trouve en dessinant simplement une sphère du modèle des électrons libres contenant quatre niveaux par maille primitive hexagonale (rappelons que la structure hc possède *deux* atomes par maille primitive) et en regardant comment elle est découpée en tranches par les plans de Bragg. Ceci est illustré sur la figure 9.11 pour le rapport « idéal »¹² $c/a = 1,633$.

Une complication caractéristique de tous les métaux hc provient de l'annulation du facteur de structure sur les faces hexagonales de la première zone, en l'absence de couplage spin-orbite (page 199). Il s'ensuit qu'un potentiel périodique faible (ou pseudopotentiel) ne produira pas au premier ordre d'écartement des bandes d'électrons libres au niveau de ces faces. Ce fait transcende l'approximation des électrons presque libres : de manière tout à fait générale, si le couplage spin-orbite est négligé, il doit y avoir au moins une dégénérescence double sur ces faces. Il en résulte, dans la mesure où le couplage spin-orbite est faible (ce qui est le cas pour les éléments les plus légers), qu'il vaut mieux omettre ces plans de Bragg dans la construction de la surface de Fermi des électrons libres, conduisant aux structures relativement plus simples indiquées sur la figure 9.12. La représentation la plus précise dépend de la taille des bandes interdites induites par le couplage spin-orbite. Il peut arriver que ces bandes interdites aient une taille telle que la représentation de la figure 9.11 soit valable pour l'analyse des données galvanométriques en champ faible, alors que pour des champs forts, la probabilité d'une rupture magnétique au niveau des bandes interdites est assez grande pour que la représentation de la figure 9.12 soit plus appropriée.

Cette complication rend assez difficile l'interprétation des données de Haas-van Alphen dans les métaux hexagonaux. Le béryllium (avec un très faible couplage spin-orbite) possède peut-être la surface de Fermi la plus simple (figure 15.13). Le « diadème » entoure des trous et les (deux) « cigares » des

11. G. B. Brandt et J. A. Rayne, *Phys. Rev.* **148**, 644 (1966).

12. Be et Mg ont des rapports c/a voisins de la valeur idéale, mais Zn et Cd ont un rapport c/a environ 15 % plus grand.

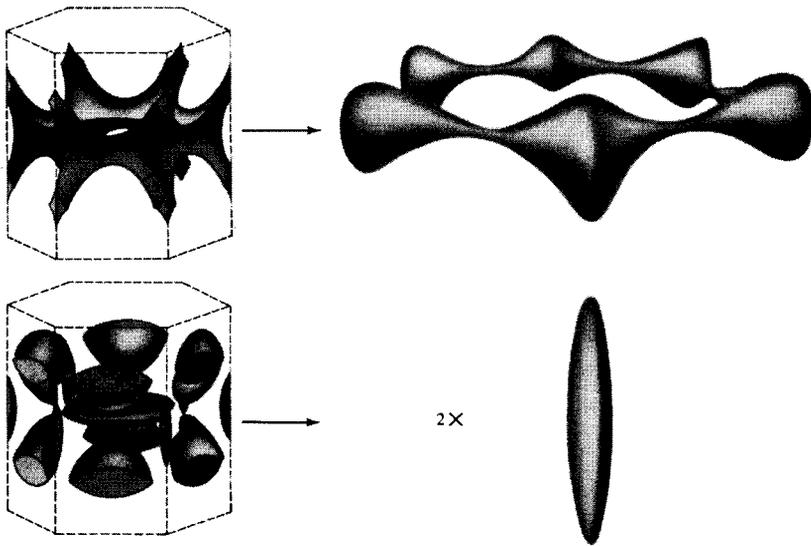


FIG. 15.13 – Surface de Fermi mesurée du béryllium. (T. L. Loucks et P. H. Cutler, *Phys. Rev.* A **133**, 819 (1964).) Le « monstre » du modèle des électrons libres (en haut à gauche) se rétrécit en un « diadème » (en haut à droite) et tous les autres morceaux d'électrons libres (en bas à gauche) disparaissent à l'exception de deux « cigares » (en bas à droite). Le diadème entoure des niveaux inoccupés, et les cigares contiennent des électrons.

électrons, de telle sorte que le béryllium fournit un exemple simple, quoique topologiquement bizarre, d'un métal compensé.

15.3 Métaux trivalents

Les ressemblances de familles diminuent encore plus parmi les métaux trivalents, et nous ne considérerons que le plus simple, l'aluminium¹³.

13. Le bore est un semi-conducteur. La structure cristalline du gallium (orthorhombique complexe) mène à une surface de Fermi d'électrons libres qui s'étend sur neuf zones. L'indium possède un réseau tétragonal centré qui peut être vu comme cfc, légèrement étiré le long d'un des axes du cube, et beaucoup de ses propriétés électroniques sont des déformations reconnaissables de celles de l'aluminium. Le thallium est le métal hc le plus lourd, et donc celui avec le couplage spin-orbite le plus fort. Sa surface de Fermi s'avère ressembler à la surface du modèle des électrons libres de la figure 9.11, sur laquelle il faut retenir les bandes interdites sur les faces hexagonales (en contraste avec le béryllium, le métal hc le plus léger).

Aluminium

La surface de Fermi de l'aluminium est très proche de la surface du modèle des électrons libres pour un réseau de Bravais cubique monoatomique à faces centrées avec trois électrons de conduction par atome, représentés sur la figure 15.14. On peut vérifier (problème 4) que la surface de Fermi d'électrons libres est entièrement contenue dans les seconde, troisième et quatrième zones (figure 15.14c). Lorsqu'on la représente dans le schéma des zones réduites, la surface de la seconde zone (figure 15.14d) est une structure fermée contenant des niveaux inoccupés, alors que la surface de la troisième zone (figure 15.14e) est une structure complexe de tubes étroits. La proportion de surface dans la quatrième zone est très petite, délimitant de toutes petites poches de niveaux inoccupés.

L'effet d'un potentiel périodique faible est d'éliminer les poches d'électrons de la quatrième zone, et de réduire la surface de la troisième zone en un ensemble d'« anneaux » disjoints (figure 15.15). Ceci est cohérent avec les données de Haas-van Alphen, qui ne révèlent aucune poche d'électrons dans la quatrième zone et donnent très précisément les dimensions des surfaces des seconde et troisième zones.

L'aluminium fournit une illustration frappante de la théorie semi-classique des constantes de Hall. La constante de Hall en champ fort devrait être $R_H = -1/(n_e - n_t)ec$, où n_e et n_t sont les nombres de niveaux par unité de volume délimité par branches d'électrons et de trous de la surface de Fermi. Puisque la première zone de l'aluminium est complètement remplie et place deux électrons par atome, l'un des trois électrons de valence par atome reste pour occuper les niveaux des seconde et troisième zones. Ainsi

$$n_e^{\text{II}} + n_e^{\text{III}} = \frac{n}{3} \quad (15.7)$$

où n est la densité de porteurs dans le modèle des électrons libres appropriée à la valence 3. D'autre part, puisque le nombre total de niveaux dans toute zone est suffisant pour maintenir deux électrons par atome, nous avons aussi

$$n_e^{\text{II}} + n_t^{\text{II}} = 2 \left(\frac{n}{3} \right) \quad (15.8)$$

En soustrayant (15.8) de (15.7) on obtient

$$n_e^{\text{III}} - n_t^{\text{II}} = -\frac{n}{3} \quad (15.9)$$

Ainsi, le coefficient de Hall en champ fort devrait avoir un signe positif et donner une densité de porteurs effective égale au tiers de la valeur du modèle des électrons libres. C'est précisément ce qui est observé (voir la figure 1.4). Du point de vue de l'effet Hall en champ fort, l'aluminium possède un trou par atome (résultat de la présence de légèrement plus d'un trou par atome dans la seconde zone, et d'une petite fraction d'un électron par atome dans la troisième) plutôt que trois électrons.

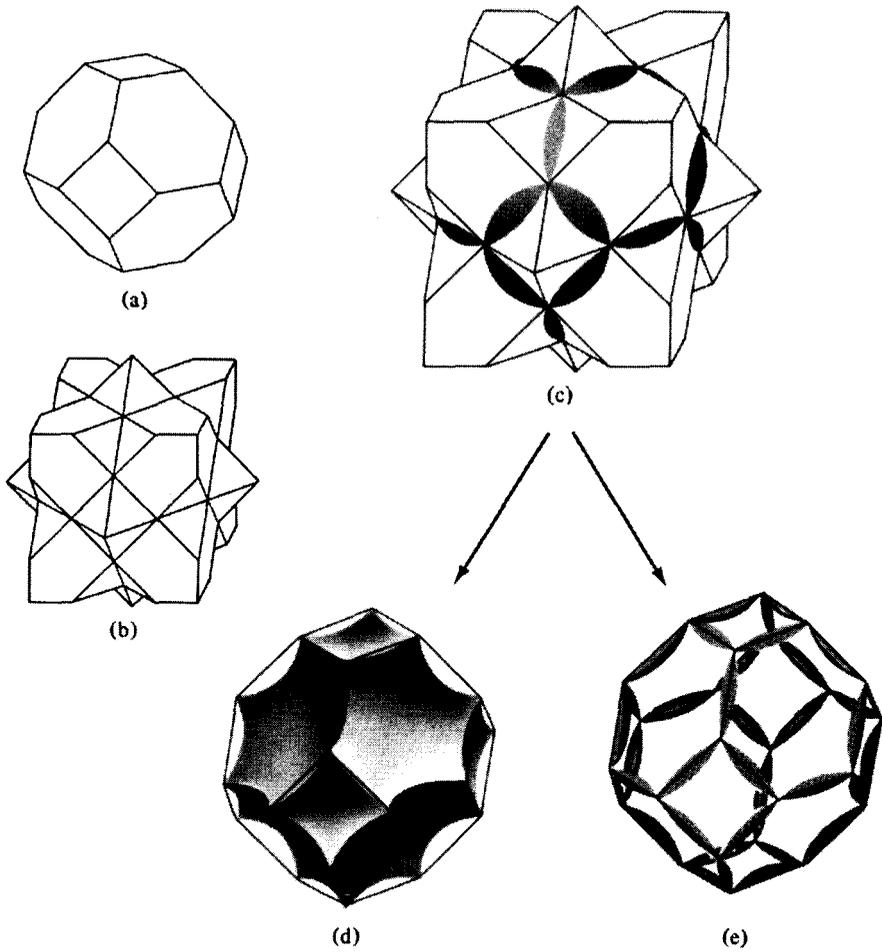


FIG. 15.14 – (a) Première zone de Brillouin d'un cristal cfc. (b) Seconde zone de Brillouin d'un cristal cfc. (c) Sphère d'électrons libres d'un réseau de Bravais cfc monoatomique trivalent. Il entoure complètement la première zone, passant à travers et au-delà de la seconde zone dans la troisième et (aux coins) toujours aussi légèrement dans la quatrième. (d) Portion de la sphère d'électrons libres de la seconde zone après translation dans la première zone. La surface convexe entoure des trous. (e) Portion de la sphère d'électrons libres dans la troisième zone après translation dans la première zone. La surface entoure des particules. (La surface de la quatrième zone se translate en poches microscopiques d'électrons sur tous les points des coins.) (D'après R. Lück, thèse, technische Hochschule, Stuttgart, 1965.)

La réflectivité de l'aluminium (figure 15.16a) a un minimum très aigu, dont on peut rendre compte par une transition interbande dans un modèle

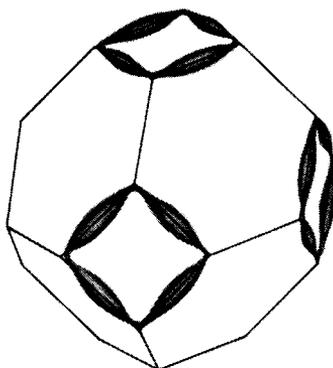


FIG. 15.15 – Surface de la troisième zone de l'aluminium, dans un schéma des zones réduites (D'après N. W. Ashcroft, *Phil. Mag.* **8**, 2055 (1963).)

d'électrons presque libres¹⁴. La figure 15.16b montre les bandes d'énergie dans un calcul d'électron presque libres tracé le long de la droite ΓX (passant par le centre de la face carrée de la zone). Les bandes sont tracées en fonction de k à l'intérieur de la face carrée sur la figure 15.16c. Dans un modèle d'électrons presque libres, on peut facilement montrer (voir éq. (9.27)) que les bandes sur la figure 15.16c sont déplacées d'une quantité constante égale à $2|U|$, indépendante de k . En raison de la position du niveau de Fermi, il est clair, au vu de la figure 15.16c, qu'il existe un intervalle de valeurs de k à l'intérieur de la face carrée pour lesquelles des transitions de niveaux occupés vers des niveaux inoccupés sont possibles, tous différant d'une énergie égale à $2|U|$. Il en résulte une absorption résonante à $\hbar\omega = 2|U|$, et une dépression prononcée dans la réflectivité.

La valeur de $|U|$ déduite de la position de la dépression sur la figure 15.16a est en bon accord avec la valeur déduite des données de Haas-van Alphen¹⁵.

14. Les seuils interbandes dans les métaux alcalins avaient été expliqués essentiellement en termes d'un modèle d'électrons libres ; autrement dit, il n'était pas nécessaire de prendre en compte une déformation des bandes d'électrons libres produites par le potentiel du réseau. L'exemple étudié ici se situe au niveau de complexité immédiatement supérieur : la transition pertinente a lieu entre des niveaux dont les vecteurs d'onde sont situés dans un plan de Bragg, et l'écart entre eux est donc entièrement dû à une perturbation du premier ordre du potentiel périodique, dans un modèle d'électrons presque libres.

15. Dans le modèle des électrons presque libres, les aires des sections au niveau d'un plan de Bragg (qui sont extrémales, et donc directement accessibles à partir des données de Haas-van Alphen) sont entièrement déterminées par l'élément de matrice du potentiel périodique $|U|$ associé à ce plan. Voir l'équation (9.39).

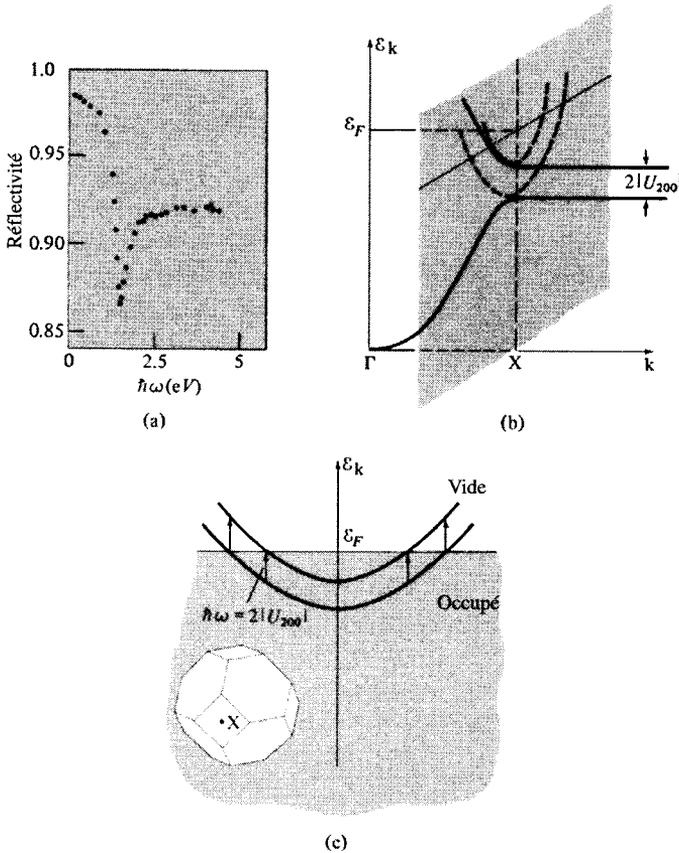


FIG. 15.16 – (a) Réflectivité de l’aluminium dans l’intervalle d’énergie $0 \leq \hbar\omega \leq 5$ eV. (H. E. Bennet, M. Silver, et E. J. Ashley, *J. Opt. Soc. Am.* **53**, 1089 (1963).) (b) Bandes d’énergie tracées le long de ΓX , et également dans la face carrée perpendiculaire à ΓX (en pointillés). (c) Une seconde vue des bandes d’énergie dans la face carrée perpendiculaire à ΓX . Pour un pseudopotentiel faible, ces bandes sont presque parallèles et séparées d’une quantité égale à $2|U|$. Quand $\hbar\omega$ excède légèrement cette quantité, les électrons situés dans un intervalle de largeur $\hbar\omega$ autour de l’énergie de Fermi peuvent alors être excités de la bande inférieure vers la bande supérieure. C’est la source de la structure donnée en (a). (Voir N. W. Ashcroft et K. Sturm, *Phys. Rev. B* **3**, 1898 (1971).)

15.4 Métaux tétravalents

Les seuls métaux tétravalents sont l’étain et le plomb, et nous ne considérerons à nouveau que le plus simple, le plomb¹⁶.

16. Le carbone est un isolant ou un semi-métal (voir plus bas), selon sa structure cristalline. Le silicium et le germanium sont des semi-conducteurs (chapitre 28). L’étain possède à

Plomb

Comme l'aluminium, le plomb possède un réseau de Bravais cfc et sa surface de Fermi d'électrons libres est assez similaire, excepté que la sphère doit avoir un tiers de volume en plus et donc un rayon 10 % plus grand, pour placer quatre électrons par atome (voir figure 9.9). Les poches d'électrons de la quatrième zone sont donc plus grandes que dans l'aluminium, mais sont toujours apparemment éliminées par le potentiel cristallin. La surface de trous dans la seconde zone est plus petite que dans l'aluminium, et la surface de particule tubulaire étendue dans la troisième zone est moins fine¹⁷. Puisque le plomb a une valence paire, les surfaces des seconde et troisième zones doivent contenir le même nombre de niveaux, c'est-à-dire $n_t^{\text{II}} = n_e^{\text{III}}$. Ses propriétés galvanomagnétiques sont assez complexes, cependant, puisque les orbites de la surface de Fermi de la troisième zone ne sont pas d'un seul type de porteur.

15.5 Semi-métaux

La forme graphite du carbone, ainsi que les éléments pentavalents conducteurs sont des semi-métaux¹⁸. Les semi-métaux sont des métaux dans lesquels la concentration de porteurs est plus basse de plusieurs ordres de grandeur que la valeur 10^{22} cm^{-3} typique des métaux ordinaires.

Graphite

Le graphite possède un réseau de Bravais hexagonal simple avec quatre atomes de carbone par maille primitive. Des plans réticulaires perpendiculaires à l'axe c ont un arrangement en nid d'abeille (figure 15.17). La structure est particulière en ce que la séparation entre deux plans réticulaires le long de l'axe c est presque égale à 2,4 fois la distance entre plus proches voisins à l'intérieur des plans. Il n'y a quasiment pas de recouvrement de bandes, la surface de Fermi consistant essentiellement en minuscules poches d'électrons et de trous, avec des densités de porteurs d'environ $n_e = n_t = 3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

la fois une phase métallique (étain blanc) et une phase semi-conductrice (étain gris). L'étain gris a la structure du diamant, mais l'étain blanc est tétragonal centré avec un motif à deux atomes. La surface de Fermi a été mesurée et calculée et est à nouveau une déformation reconnaissable de la surface du modèle des électrons libres.

17. Puisque le plomb est un métal très lourd, il est important de prendre en compte le couplage spin-orbite dans le calcul de la surface de Fermi. Voir E. Fawcett, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 534 (1961).

18. Les semi-métaux ne doivent pas être confondus avec les semi-conducteurs. Un semi-métal pur à $T = 0$ est un conducteur : il y a des bandes d'électrons ou de trous partiellement remplies. Un semi-conducteur, cependant, conduit seulement parce que les porteurs sont soit thermiquement excités soit introduits par des impuretés. Un semi-conducteur pur à $T = 0$ est un isolant (voir le chapitre 28).

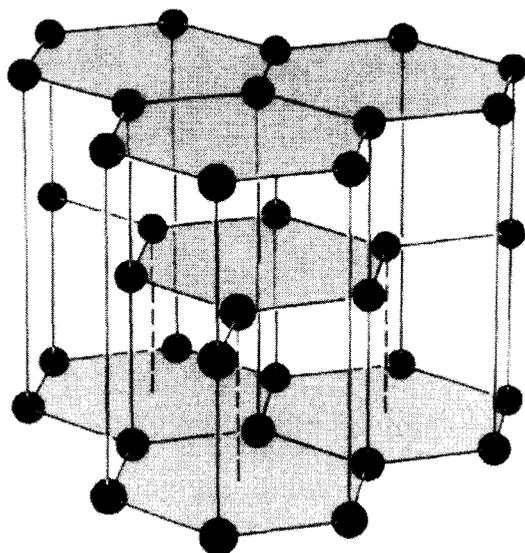


FIG. 15.17 – Structure cristalline du graphite (l'échelle n'est pas respectée). La distance entre les plans supérieur et inférieur est presque 4,8 fois la distance entre plus proches voisins à l'intérieur des plans.

Semi-métaux pentavalents

Les éléments pentavalents non-isolants, As ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$), Sb ($[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$), et Bi ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$) sont aussi des semi-métaux. Tous les trois ont la même structure cristalline : un réseau de Bravais rhomboédrique avec un motif à deux atomes, comme décrit dans la table 7.5. Possédant un nombre pair d'électrons de conduction par maille primitive rhomboédrique, ils sont presque isolants, mais un léger recouvrement de bandes, conduit à un très petit nombre de porteurs. La surface de Fermi du bismuth consiste en plusieurs poches d'électrons et de trous de forme ellipsoïdale tout à fait excentrique ; la densité totale d'électrons (et la densité totale de trous — ce sont des semi-métaux compensés) est d'environ $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ — plus basse que les densités métalliques typiques d'un facteur d'ordre 10^5 . Des poches similaires ont été observées dans l'antimoine, bien que n'étant apparemment pas si parfaitement ellipsoïdales, et avec des densités d'électrons (et de trous) plus grandes — environ $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dans l'arsenic, la densité habituelle d'électrons ou de trous est de $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Les poches sont encore moins ellipsoïdales, les poches de trous étant apparemment reliées par des « tubes » fins menant à une surface étendue¹⁹.

19. Voir M. G. Priestley *et al.*, *Phys. Rev.* **154**, 671 (1967).

Ces faibles densités de porteurs expliquent pourquoi les métaux pentavalents fournissent des exceptions aussi flagrantes aux données des tables des chapitres 1 et 2 qui soutiennent globalement la théorie des électrons libres. De petites poches de porteurs impliquent une aire petite de surface de Fermi et ainsi une faible densité de niveaux à l'énergie de Fermi. La raison²⁰ en est que le terme linéaire dans la chaleur spécifique du bismuth n'est qu'environ 5 % de la valeur naïve des électrons libres pour un élément pentavalent, et dans l'antimoine seulement environ 35 % (voir la table 2.3). La résistivité du bismuth est typiquement de 10 à 100 fois plus grande que celle de la plupart des métaux, et dans l'antimoine, elle est environ 3 à 30 fois plus grande (voir la table 1.2).

Il est intéressant de remarquer que la structure cristalline du bismuth (et celle des deux autres semi-métaux) constitue seulement une petite déformation du réseau de Bravais cubique simple monoatomique, car elle peut être construite comme suit : prenons la structure du chlorure de sodium (figure 4.24), étirons-la légèrement le long de la direction (111) (de telle sorte que les axes du cube fassent des angles égaux d'un peu moins de 90° entre eux), et déplaçons chaque site du chlore très légèrement d'une même quantité dans la direction (111). La structure du bismuth a un atome en chacun des sites du sodium *et* du chlore qui en résultent.

Par conséquent, les semi-métaux pentavalents fournissent une illustration frappante de l'importance cruciale de la structure cristalline dans la détermination des propriétés métalliques. S'ils formaient exactement des réseaux de Bravais cubiques simples, alors, ayant une valence impaire, ils seraient vraiment de très bons métaux. Ainsi, les bandes interdites introduites par une très légère déviation du cristal cubique simple changent le nombre effectif de porteurs d'un facteur aussi grand que 10^5 !

15.6 Métaux de transition

Les trois lignes du tableau périodique qui s'étendent des terres alcalines (calcium, strontium, et baryum) aux métaux nobles (cuivre, argent, et or) contiennent chacune neuf éléments de transition, dans lesquels la couche *d* qui est vide dans les terres alcalines, et complètement remplie dans les métaux nobles, se remplit graduellement. Les formes stables à température ambiante des éléments de transition sont soit des réseaux de Bravais monoatomiques cfc ou cc, soit des structures hc. Tous sont des métaux, mais au contraire des métaux que nous avons décrits jusqu'à présent (les métaux nobles et les

20. En comprenant ces déviations du modèle des électrons libres, il est également important de remarquer que les masses effectives dans les semi-métaux pentavalents sont généralement considérablement plus petites que la masse d'électrons libres ; en conséquence, la disparité dans les conductivités n'est pas aussi grande que la disparité des nombres de porteurs pourrait le suggérer (puisque leurs vitesses sont plus grandes pour un \mathbf{k} donné que la vitesse d'un électron libre).

métaux dits simples) leurs propriétés sont dominées, à un degré considérable, par les électrons d .

Les structures de bandes calculées des métaux de transition indiquent que la bande d non seulement se situe bien au-dessus de la bande de conduction (comme dans les métaux nobles), mais en général (au contraire de ces derniers) s'étend à travers l'énergie de Fermi. Quand des niveaux sur la surface de Fermi sont des niveaux dérivés des niveaux d , l'approximation des liaisons fortes est probablement un point de départ plus fiable pour estimer la surface de Fermi que les constructions des électrons presque libres (ou OPO) ; il n'y a alors plus aucune raison d'attendre que les surfaces de Fermi des métaux de transition ressemblent à des sphères d'électrons libres légèrement déformées. Un exemple typique, une surface de Fermi proposée pour le tungstène cc ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$), est représentée sur la figure 15.18.

Les bandes d sont plus étroites que les bandes d'électrons libres typiques, et contiennent assez de niveaux pour placer dix électrons. Puisque les bandes d contiennent plus de niveaux dans un intervalle d'énergie plus étroit, la densité de niveaux est susceptible d'être relativement plus haute que la densité de niveaux d'électrons libres dans toute la région d'énergie où se situent la bandes d (voir la figure 15.19). On peut observer cet effet dans la contribution électronique à la chaleur spécifique à basse température. Au chapitre 2, nous avons montré qu'elle était proportionnelle à la densité de niveaux à l'énergie de Fermi (équation (2.80))²¹. Un examen de la table 2.3 révèle que les chaleurs spécifiques électroniques des métaux de transition sont en effet sensiblement plus élevées que celles des métaux simples^{22,23}.

Les études des métaux de transition sont compliquées par le fait que des bandes d partiellement remplies peuvent induire des propriétés magnétiques importantes. En conséquence, un traitement des interactions des spins des électrons beaucoup plus subtil que ceux que l'on peut trouver dans toutes les méthodes que nous avons décrites est nécessaire. Ces points seront repris au chapitre 32.

L'effet de Haas-van Alphen est également plus difficile à mesurer dans les métaux de transition, puisque des bandes étroites conduisent à de grandes valeurs de $\partial A/\partial \mathcal{E}$, et donc à de basses fréquences cyclotron (équation (12.42)). Le régime à haut $\omega_c \tau$ est donc plus difficile à atteindre. En dépit de ces complications, des données relatives à l'effet de Haas-van Alphen ainsi que les calculs de structure de bandes plus conventionnels (pour ce qu'ils valent) sont

21. La démonstration de l'équation (2.80) n'utilisait pas des propriétés spécifiques de la densité de niveaux d'électrons libres, et le résultat est tout aussi valable pour des électrons de Bloch.

22. Remarquons également que les chaleurs spécifiques des semi-métaux sont sensiblement plus basses, comme leur très faible densité d'électrons de conduction pourrait le faire penser.

23. Une comparaison détaillée de l'équation (2.80) avec l'expérience est compliquée par le fait qu'il existe des corrections dues aux interactions électron-électron (typiquement quelques pour cent) ainsi que des corrections dues aux interactions électron-phonon (qui seront discutées au chapitre 26) qui peuvent atteindre 100 %.

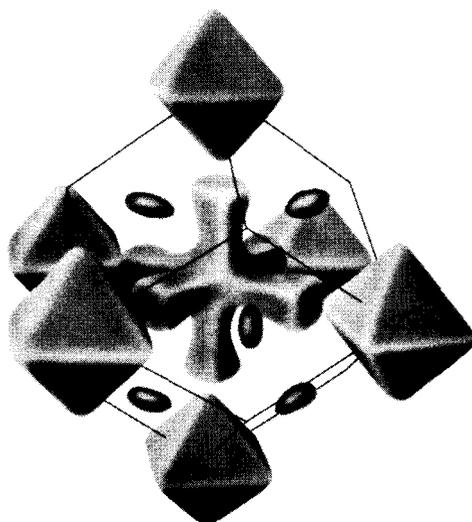


FIG. 15.18 – Surface de Fermi proposée pour le tungstène cc. Les six poches en forme d'octaèdre aux coins de la zone contiennent des trous. Elles sont toutes équivalentes ; autrement dit, n'importe laquelle peut être transformée en n'importe quelle autre par une translation par un vecteur du réseau réciproque, de telle sorte que tous les niveaux physiquement distincts dans le groupe sont contenus dans l'un d'eux. Les douze poches plus petites aux centres des faces des zones (seules cinq sont visibles) sont aussi des poches de trous. Elles sont équivalentes en paires (de faces opposées). La structure au centre est une poche d'électrons. Le tungstène possède un nombre pair d'électrons, et est donc un métal compensé. Il s'ensuit donc que le volume d'une grande poche de trous plus six fois le volume d'une petite poche de trous est égal au volume de la poche d'électrons au centre de la zone. En accord avec une surface de Fermi composée entièrement de poches fermées, on observe que la magnétorésistance croît quadratiquement avec H pour toutes les directions du champ, comme prévu pour un métal compensé sans orbitales ouvertes. Remarquons que la surface, au contraire de celles considérées précédemment, n'est pas une déformation de la surface d'électrons libres. C'est une conséquence du fait que le niveau de Fermi est situé à l'intérieur de la bande d , et est caractéristique des métaux de transition. (D'après A. V. Gold, cité par D. Schoenberg, *The Physics of Metals—1. Electrons*, J. M. Ziman, éd., Cambridge, 1969, p. 112.)

maintenant disponibles pour plus de la moitié des métaux de transition, et des données ont été prises sur des échantillons ferromagnétiques.

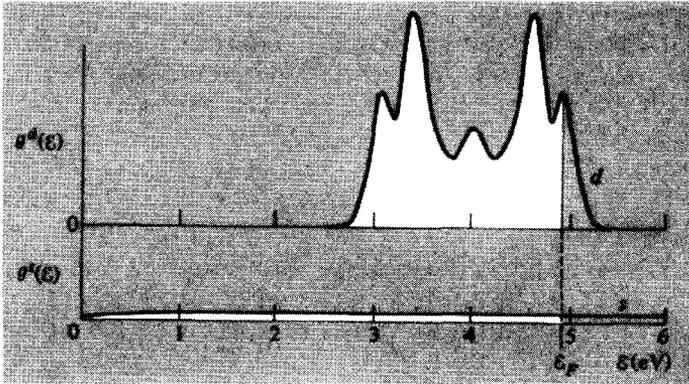


FIG. 15.19 – Quelques aspects qualitatifs des contributions des bandes s et d à la densité de niveaux d'un métal de transition. La bande d est plus étroite et contient plus de niveaux que la bande s . Par conséquent, quand le niveau de Fermi (séparant les régions ombrées et claires) est situé à l'intérieur de la bande d , la densité de niveaux $g(\mathcal{E}_F)$ est beaucoup plus grande que la contribution du modèle des électrons libres de la bande s seule. (Une vraie densité de niveaux posséderait des points très anguleux ; voir la description des singularités de van Hove page 172.) (D'après J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Oxford, New York, 1960.)

15.7 Métaux de terres rares

Entre le lanthane et le hafnium se trouvent les métaux de terres rares. Leurs configurations atomiques sont caractérisées par des couches $4f$ partiellement remplies, qui, comme les couches $4d$ partiellement remplies des métaux de transition, peuvent conduire à divers effets magnétiques. La configuration typique des terres rares est $[\text{Xe}]4f^n5d^{(1 \text{ ou } 0)}6s^2$. Les solides peuvent posséder de nombreux types de structures cristallines, mais la plus commune à température ambiante est de loin la structure hexagonale compacte.

Il existe pour l'instant peu de données sur les surfaces de Fermi des métaux de terres rares, car, étant chimiquement très similaires entre elles, elles sont difficiles à obtenir sous forme suffisamment pure. Quelques calculs de structure de bandes ont été réalisés, mais en l'absence d'informations sur les surfaces de Fermi, leur crédibilité n'est pas facile à évaluer.

L'approche habituelle est de traiter la bande de conduction comme contenant un nombre d'électrons par atome égal à la valence chimique nominale (trois, dans presque tous les cas). À l'exception de l'influence des niveaux atomiques $5d$ (qui peut être considérable), la bande de conduction est semblable à celle du modèle des électrons libres ; autrement dit, les niveaux $4f$ ne sont pas mélangés de manière essentielle. À première vue, ceci peut apparaître surprenant, car on pourrait s'attendre à ce que les niveaux atomiques

4*f* s'élargissent en une bande 4*f* partiellement remplie²⁴. Une telle bande contiendrait le niveau de Fermi, comme toute bande partiellement remplie, et donc, inversement, au moins quelques niveaux sur la surface de Fermi auraient un fort caractère 4*f*. C'est en analogie évidente avec ce qui arrive en effet aux niveaux 3*d*, 4*d*, ou 5*d* partiellement remplis des métaux de transition.

En dépit de cette analogie, ce n'est pas ce qui se produit dans les métaux de terres rares, et des niveaux sur la surface de Fermi n'ont que peu de caractère 4*f*. La différence cruciale réside en ce que les orbitales atomiques 4*f* dans les terres rares sont beaucoup plus localisées que les plus hauts niveaux *d* atomiques occupés des éléments de transition. Par conséquent, il est tout à fait probable que l'approximation des électrons indépendants ne soit plus valable pour les électrons 4*f*, puisqu'ils satisfont aux conditions (pages 220-221) qui mènent à des bandes étroites partiellement remplies dans une analyse de liaisons fortes. Les interactions électron-électron entre les électrons 4*f* sur chaque site atomique sont en fait assez fortes pour induire des moments magnétiques locaux (chapitre 32).

On affirme parfois que la bande 4*f* dans les terres rares se scinde en deux parties étroites : l'une entièrement occupée bien au-dessous du niveau de Fermi, et l'autre complètement vide, bien au-dessus (figure 15.20). Cette image a une validité douteuse, mais est probablement la meilleure que l'on peut avoir si l'on insiste sur l'application du modèle des électrons indépendants aux électrons 4*f*. La bande interdite entre les deux portions de la bande 4*f* constitue alors une tentative de représentation de la configuration de spin très stable atteinte par les électrons 4*f* dans la portion occupée de la bande, à laquelle tout électron supplémentaire est incapable de participer.

Quelle que soit la manière choisie pour décrire les électrons 4*f*, il s'avère, à la vue des structures de bandes des terres rares, qu'ils peuvent être considérés comme faisant partie des noyaux ioniques, en dépit du fait que les couches atomiques 4*f* ne soient que partiellement remplies.

15.8 Alliages

Nous concluons ce chapitre en rappelant que l'état métallique ne s'épuise pas en étudiant le tableau périodique. La construction d'alliages à partir des 70 (ou à peu près) métaux primitifs est en soi un immense sujet. Bien qu'il n'y ait aucune garantie que deux métaux puisse se dissoudre l'un dans l'autre (l'indium, par exemple, ne se dissout pas dans le gallium), la plupart des paires forment ce que l'on appelle des *alliages binaires* sur de larges domaines de concentrations. Des alliages ternaires (à trois composants), quaternaires (à quatre composants), et ainsi de suite sont aussi réalisés et étudiés.

24. Dans la plupart des terres rares, il y a moins de 14 électrons en dehors de la configuration [Xe].

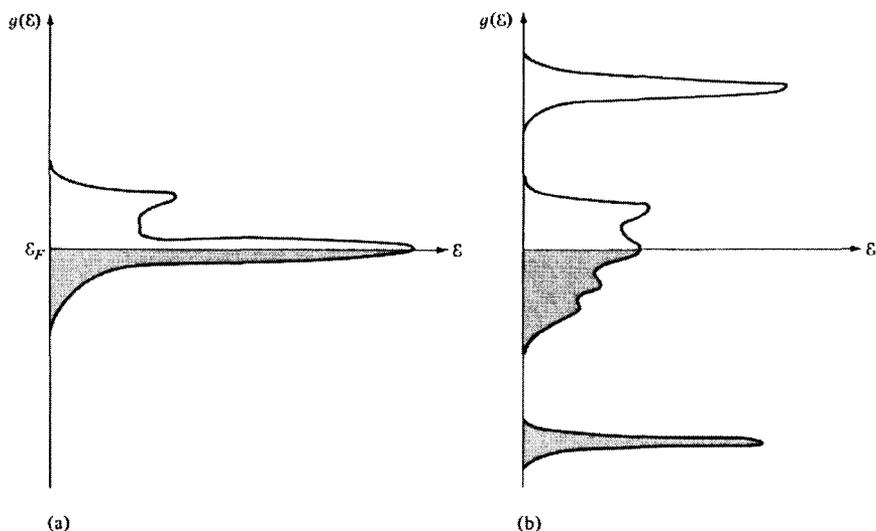


FIG. 15.20 – Deux courbes hypothétiques de densités de niveaux d'un métal de terre rare. (a) Forme incorrecte, qui superpose naïvement un pic aigu de bande f à une bande $s-p-d$ assez large, à l'énergie de Fermi. (b) Forme partiellement correcte, qui possède une forme $s-p-d$ assez large au voisinage de l'énergie de Fermi, et deux pics de bande f , l'un bien au-dessous et l'autre bien au-dessus de l'énergie de Fermi. Le point de vue le plus réaliste est probablement d'abandonner l'approximation des électrons indépendants (et donc la possibilité de représenter des densités de niveaux à un électron simples) pour les électrons $4f$.

Évidemment, nous pouvons construire de cette manière un nombre immense de métaux différents²⁵.

Les alliages se regroupent commodément en deux grandes classes : ordonnés et désordonnés. Les alliages ordonnés, parfois aussi appelés *stœchiométriques*, possèdent la symétrie de translation d'un réseau de Bravais. Leur structure est obtenue en plaçant sur chaque site du réseau de Bravais un motif polyatomique. En exemple, l'alliage appelé laiton β possède une phase ordonnée²⁶ dans laquelle les deux composants (le cuivre et le zinc) ont des concentrations égales et prennent la structure de chlorure de césium (figure 4.25). Celle-ci peut être envisagée comme un réseau de Bravais cubique simple avec

25. Certains alliages, comme l'antimoine-indium, ne sont pas des métaux mais des semi-conducteurs.

26. Il existe également une phase désordonnée, et une température de transition aiguë, au-dessus de laquelle l'ordre disparaît. Cette transition ordre-désordre peut être étudiée en termes du modèle d'Ising (dans lequel le cuivre sur un site correspond à un spin « up » et le zinc sur un site à un spin « down »). Voir le chapitre 33.

un motif à deux points : Cu en (000) et Zn en $a/2(111)$. La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple est un cube dont la surface est coupée par une sphère d'électrons libres contenant trois électrons par maille primitive (le cuivre a une valence nominale égale à un, et le zinc à deux)²⁷.

Cependant, l'utilisation du modèle des électrons libres doit être restreinte par la condition que tous les constituants soient des métaux simples (rendant douteux son emploi pour le laiton). Quand ce n'est pas le cas, il faut recourir aux méthodes décrites au chapitre 11, convenablement généralisées aux motifs polyatomiques.

Dans la phase désordonnée du laiton, qui est la phase stable pour des températures suffisamment hautes, même pour des compositions pour lesquelles des géométries ordonnées sont possibles (compositions « stœchiométriques »), les atomes se situent sur (ou près) des sites d'un réseau de Bravais abstrait, et le manque d'ordre réside dans la nature aléatoire des atomes. Par exemple, en se déplaçant le long d'une direction (111) dans le laiton β ordonné, on rencontrerait des atomes de cuivre et de zinc dans la série : Cu Zn Cu Zn Cu Zn Cu Zn ... Dans la phase désordonnée, une série typique pourrait être Cu Zn Zn Zn Cu Zn Cu Cu ...

L'étude théorique des alliages désordonnés est un sujet beaucoup plus difficile. En raison de l'assignation aléatoire des atomes aux sites, il n'existe pas de théorème de Bloch, et sans le nombre quantique \mathbf{k} , on ne peut décrire aucune propriété électronique. D'autre part, de tels matériaux sont clairement des métaux, fréquemment bien décrits par des calculs simples dans le modèle de Drude, et leurs chaleurs spécifiques présentent la contribution électronique qui leur est caractéristique.

Une différence frappante, cependant, entre des alliages désordonnés et les métaux purs est l'absence, quelle que soit la pureté de l'alliage, de décroissance importante de la résistance à température décroissante qui est caractéristique des métaux. Ainsi, la résistance électrique du laiton désordonné le plus pur à la température de l'hélium liquide n'a baissé que d'environ la moitié de sa valeur à température ambiante (à l'opposé de la chute d'un facteur 10^{-4} dans des métaux ordonnés soigneusement préparés). Ce phénomène prend son sens si l'on envisage un constituant de l'alliage comme une impureté de substitution (très fortement concentrée) dans le réseau de l'autre, car la diffusion des impuretés est alors une source majeure (indépendante de la température) de résistance à toute température. Dans des métaux très purs, au contraire, la diffusion des impuretés est seulement révélée à très basse température. Alternativement, on peut simplement remarquer que, dans un alliage désordonné, la périodicité est détruite, et l'analyse semi-classique qui conduit à des courants non dégradés en l'absence de mécanisme de diffusion n'est plus valable.

Ainsi le problème de la structure électronique des alliages désordonnés est très difficile, encore largement non résolu, et actuellement d'un intérêt considérable.

27. Voir, par exemple, J. P. Jan, *Can. J. Phys.* **44**, 1787 (1966).

15.9 Problèmes

1. Vérifier que, dans un cristal de réseau de Bravais monoatomique cfc, la sphère de Fermi d'électrons libres pour une valence 1 atteint $(16/3\pi^2)^{1/6} = 0,903$ de la distance de l'origine à la face de la zone, dans la direction [111].

2. En utilisant le résultat général donné dans l'équation (K.6), étudier la réflectivité qu'implique la conductivité d'électrons libres (1.29) lorsque $\omega\tau \gg 1$. Montrer que la réflectivité est égale à 1 au-dessous de la fréquence plasma, et que $r = [\omega_p^2/4\omega^2]^2$ lorsque $\omega \gg \omega_p$.

3. Prouver que la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement rendent impossible l'absorption d'un photon par un électron. (*Remarque* : si l'on utilise la forme non relativiste $\mathcal{E} = p^2/2m$ pour l'énergie électronique, on trouve qu'une telle absorption est possible, mais seulement à une énergie électronique si haute (de l'ordre de mc^2) que l'approximation non-relativiste n'est plus valable. Il est donc nécessaire d'utiliser la relation relativiste, $\mathcal{E} = (p^2c^2 + m^2c^4)^{1/2}$, pour prouver que l'absorption est impossible à toute énergie électronique.)

4. La première zone de Brillouin d'un cristal de réseau de Bravais cfc s'étend au plus loin de l'origine (Γ) au point W où la face carrée et deux faces hexagonales se rencontrent (figure 15.4). Montrer que la sphère de Fermi d'électrons libres pour une valence 3 s'étend au-delà de ce point (en particulier, $k_F/\Gamma W = (1296/125\pi^2)^{1/6} = 1,008$), de telle sorte que la première zone de Brillouin est entièrement remplie.

5. Dans les métaux alcalins, la sphère de Fermi d'électrons libres est entièrement contenue dans la première zone de Brillouin, et le pseudo potentiel faible produit seulement de légères déformations de cette sphère, sans altérer la topologie de base (au contraire des métaux nobles). Des aspects variés de ces déformations peuvent être étudiés en utilisant les méthodes du chapitre 9.

(a) Dans un pseudopotentiel au voisinage d'un seul plan de Bragg, l'approximation des deux ondes planes (pages 185–189) peut être utilisée. Soit \mathbf{k} le vecteur d'onde d'angles polaires θ et ϕ , par rapport au vecteur du réseau réciproque \mathbf{K} associé au plan de Bragg. Si $\mathcal{E} < (\hbar^2/2m)(K/2)^2$ et si $U_{\mathbf{K}}$ est suffisamment petit, montrer qu'à l'ordre de $U_{\mathbf{K}}^2$ la surface d'énergie \mathcal{E} est donnée par

$$k(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2}}(1 + \delta(\theta)) \quad (15.10)$$

où

$$\delta(\theta) = \frac{m|U_{\mathbf{K}}|^2/\mathcal{E}}{(\hbar K)^2 - 2\hbar K \cos\theta\sqrt{2m\mathcal{E}}} \quad (15.11)$$

(b) En supposant que le résultat de l'approximation d'un seul plan de Bragg est valable dans toute la zone, montrer que le déplacement de l'énergie de Fermi dû au faible potentiel périodique est donné par $\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_F^0 = \gamma$, où

$$\gamma = -\frac{1}{8} \frac{|U_{\mathbf{K}}|^2}{\mathcal{E}_F^0} \left(\frac{2k_F}{K} \right) \ln \left| \frac{1 + 2k_F/K}{1 - 2k_F/K} \right| \quad (15.12)$$

(*Indication* : remarquer que l'énergie de Fermi satisfait à

$$n = \int (d\mathbf{k}/4\pi^3) \theta(\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_{\mathbf{k}}),$$

où θ est la fonction de Heaviside ($\theta(x) = 1$ pour $x > 0$; $\theta(x) = 0$ pour $x < 0$), et développer la fonction θ en γ .)

Dans les métaux alcalins, la sphère de Fermi d'électrons libres s'approche de 12 plans de Bragg, mais puisqu'elle n'est jamais proche de plus d'un plan à la fois, le déplacement de l'énergie de Fermi se calcule simplement comme ci-dessus, multiplié par 12.

Chapitre 16

Au-delà de l'approximation du temps de relaxation

Sources de diffusion des électrons
Probabilité de diffusion et temps de relaxation
Description générale des collisions
Équation de Boltzmann
Diffusion par des impuretés
Loi de Wiedemann-Franz
Règle de Matthiessen
Diffusion dans des matériaux isotropes

LA THÉORIE SEMI-CLASSIQUE générale de la conduction du chapitre 13 (ainsi que les arguments des chapitres 1 et 2) décrivait les collisions électroniques comme des événements non corrélés, se produisant au hasard, qui pouvaient être traitées dans l'approximation du temps de relaxation. Cette approximation suppose que la forme de la fonction de distribution électronique hors équilibre n'a aucun effet sur la vitesse avec laquelle un électron donné subit une collision ou sur la distribution des électrons qui émergent des collisions¹.

Aucune tentative n'a été faite pour justifier ces hypothèses. Elles sont utilisées seulement parce qu'elles donnent la représentation la plus simple du fait que des collisions ont lieu, et sont, en dernier ressort, responsables de l'équilibre thermique. En effet, ces hypothèses sont certainement fausses dans le détail. La vitesse avec laquelle un électron entre en collision dépend de manière critique de la distribution des autres électrons, même dans une approximation d'électrons indépendants, car le principe d'exclusion de Pauli

1. Voir page 290.

permet à un électron d'être diffusé seulement vers des niveaux électroniques vides. De plus, la distribution des électrons qui émergent d'une collision dépend de la fonction de distribution électronique, non seulement parce que le principe d'exclusion limite les niveaux finaux disponibles, mais aussi parce que la sortie d'une collision dépend de la forme de l'entrée qui est déterminée par la fonction de distribution.

Ainsi, il faut apporter une réserve considérable aux conclusions que l'on peut tirer des calculs fondés sur l'approximation du temps de relaxation. En général, de tels résultats peuvent être utilisés avec confiance seulement quand les détails du processus de collision sont clairement de faible conséquence. Par exemple, la conductivité à haute fréquence ($\omega\tau \gg 1$) et la constante de Hall en champ fort ($\omega_c\tau \gg 1$) ne changent pas si l'on apporte des améliorations à l'approximation du temps de relaxation, puisqu'ils décrivent des cas limites dans lesquels le nombre de collisions par cycle, ou par période de révolution dans le champ magnétique, est très petit.

Les résultats dont la validité transcende l'approximation du temps de relaxation font intervenir habituellement des quantités qui sont indépendantes de τ . La constante de Hall en champ fort, par exemple, est égale à $R_H = -1/nec$. Cependant, il ne faudrait pas supposer sans faire de critique que toutes les expressions dans lesquelles τ n'apparaît pas sont valables au-delà de l'approximation du temps de relaxation. Un contre-exemple remarquable est la loi de Wiedemann-Franz qui prédit une valeur universelle $(\pi^2/3)(k_B/e)^2T$ pour le rapport des conductivités thermique et électrique d'un métal qui est indépendante² de la forme de la fonction $\tau_n(\mathbf{k})$. Néanmoins, lorsque l'approximation du temps de relaxation n'est pas faite, nous verrons que la loi n'est valable que lorsque l'énergie de chaque électron est conservée dans chaque collision.

Lorsque des aspects spécifiques du processus de collision sont importants, l'approximation du temps de relaxation peut encore donner de nombreuses informations, à condition que ces aspects soient des propriétés globales et non des détails fins. Ainsi, en décrivant des semi-conducteurs, on associe souvent des temps de relaxation différents aux électrons et aux trous ; autrement dit, on utilise un τ qui dépend de l'indice de bande mais pas du vecteur d'onde. S'il existe une raison de croire que des processus de diffusion sont beaucoup plus communs dans une bande que dans une autre, une telle simplification peut alors être très précieuse pour comprendre les implications générales d'une telle disparité.

Cependant, les résultats qui sont insensibles aux aspects détaillés de la forme de la fonction $\tau_n(\mathbf{k})$ doivent être envisagés avec suspicion. Si, par exemple, on tente de déduire $\tau(\mathbf{k})$ pour une bande donnée à partir d'un ensemble de données et d'une théorie fondée sur l'approximation du temps de relaxation, il n'y a aucune raison d'attendre que différents types de déterminations expérimentales de $\tau(\mathbf{k})$ ne donnent pas des fonctions complètement différentes. L'approximation du temps de relaxation néglige le fait que la

2. Voir page 304.

nature de la diffusion dépend de la fonction de distribution électronique hors équilibre, qui, en général, diffère d'une situation expérimentale à l'autre.

Dans ce chapitre, nous allons étudier et mettre en opposition avec l'approximation du temps de relaxation, une description plus détaillée des collisions utilisée (sauf dans les cas remarqués ci-dessus) dans toutes les situations qui nécessitent plus de précision que la description grossière et qualitative de la conduction.

16.1 Sources de la diffusion des électrons

La manière dont les collisions électroniques doivent être décrites dépend des mécanismes particuliers de collisions. Nous avons déjà remarqué³ l'imperfection globale de l'idée de Drude concernant les collisions avec des ions individuels. Selon la théorie de Bloch, un électron dans un réseau parfaitement périodique ne subit aucune collision. Dans le cadre de l'approximation des électrons indépendants, les collisions ne peuvent avoir lieu qu'en raison d'écart à la périodicité parfaite. Celles-ci se divisent en deux grandes catégories.

- 1. Impuretés et défauts du cristal** Des défauts ponctuels (chapitre 30) — par exemple des ions manquants ou occasionnellement un ion à la mauvaise place — se comportent dans l'ensemble comme des impuretés, fournissant un centre de diffusion localisé. Ce sont probablement les types de mécanismes les plus simples de collision à décrire. Cependant, il faut ajouter qu'il peut exister des défauts plus étendus dans lesquels la périodicité du réseau est violée le long d'une ligne, ou même sur un plan entier⁴.
- 2. Déviations intrinsèques de la périodicité dans un cristal parfait dues aux vibrations thermiques des ions** Même en l'absence d'impuretés ou de défauts, les ions ne restent pas rigidement fixés aux points d'un réseau périodique idéal, car ils possèdent une certaine énergie cinétique qui s'accroît avec la température (chapitres 21–26). Au-dessous de la température de fusion, cette énergie est rarement suffisante pour permettre aux ions de s'écarter très loin de leurs positions d'équilibre idéales, et le premier effet de l'énergie thermique est de faire subir aux ions de petites vibrations autour de ces positions. La déviation du réseau ionique de la périodicité parfaite due à ces vibrations est la source la plus importante de dépendance en température dans la résistivité en courant continu (chapitre 26), et est habituellement le mécanisme de diffusion dominant à température ambiante. À mesure que

3. Voir page 167.

4. Dans cette catégorie, nous pourrions inclure la diffusion de la surface, qui devient importante, par exemple, dans des cristaux dont les dimensions sont comparables au libre parcours moyen.

la température descend, l'amplitude des vibrations ioniques s'effondre et, en fin de compte, la diffusion par les impuretés et les défauts domine.

À côté des mécanismes de diffusion dus aux déviations de la périodicité parfaite, une autre source de diffusion, négligée dans l'approximation des électrons indépendants, provient des interactions entre électrons. La diffusion électron-électron⁵ joue un rôle plutôt mineur dans la théorie de la conduction dans les solides, pour des raisons qui seront décrites au chapitre 17. À haute température, elle est beaucoup moins importante que la diffusion par les vibrations thermiques des ions, et, à basse température, sauf dans des cristaux d'exceptionnelles pureté et perfection, elle est dominée par la diffusion des impuretés ou des défauts.

16.2 Probabilité de diffusion et temps de relaxation

Au lieu de faire l'approximation du temps de relaxation, les descriptions plus réalistes des collisions supposent qu'il existe une probabilité par unité de temps (à déterminer par des calculs microscopiques convenables) pour qu'un électron dans la bande n de vecteur d'onde \mathbf{k} soit diffusé, à la suite d'une collision, dans la bande n' avec un vecteur d'onde \mathbf{k}' . Pour simplifier, notre étude se limitera à une seule bande⁶, et nous supposons donc que la diffusion se produit à l'intérieur de celle-ci ($n' = n$). Nous supposons également que le spin de l'électron est conservé dans la diffusion⁷. Enfin, nous supposons que les collisions peuvent être bien localisées dans l'espace et dans le temps, de telle sorte que les collisions qui se produisent en \mathbf{r} , t sont déterminées par les propriétés du solide au voisinage immédiat de \mathbf{r} , t . Puisque toutes les quantités qui affectent les collisions en \mathbf{r} , t seront ensuite évaluées en ce point, pour garder la notation simple, nous supprimerons toute référence explicite à ces variables.

La probabilité de diffusion est écrite en termes d'une quantité $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$, définie comme suit : la probabilité dans un intervalle de temps infinitésimal dt pour qu'un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} soit diffusé dans n'importe lequel des groupes de niveaux (de même spin) contenus dans l'élément de volume infinitésimal $d\mathbf{k}'$ de l'espace des k autour de \mathbf{k}' , en supposant que tous ces

5. Dans la théorie cinétique des gaz, l'analogue de la diffusion électron-électron est l'unique source de diffusion, à côté des collisions avec les parois du récipient. En ce sens, un gaz d'électrons dans un métal est tout à fait différent d'un gaz ordinaire.

6. On peut généraliser immédiatement la discussion pour qu'elle couvre la possibilité d'une diffusion interbandes. Tous les points que nous souhaitons développer sont cependant complètement illustrés par le cas à une bande.

7. Ce n'est pas le cas lorsque la diffusion est due à des impuretés magnétiques, et l'absence de conservation du spin peut conduire à certains effets saisissants (pages 820–822).

niveaux sont inoccupés (et donc permis par le principe d'exclusion) est égale à

$$\frac{W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \quad (16.1)$$

La forme particulière prise par $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ dépend du mécanisme de diffusion particulier qui est décrit. En général, W a une structure très complexe, et peut dépendre de la fonction de distribution g . Nous considérerons plus loin (Éq. (16.14)) une forme particulièrement simple que W peut prendre, mais pour le moment, les points que nous souhaitons développer dépendent seulement de l'existence de W et non de sa structure détaillée.

Étant donnée la quantité $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ et la fonction de distribution électronique g , nous pouvons construire explicitement la probabilité par unité de temps pour qu'un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} subisse une collision. Cette quantité est, par définition, simplement égale à $1/\tau(\mathbf{k})$ (page 290), et sa structure révèle certaines des limitations de l'approximation du temps de relaxation. Puisque $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} d\mathbf{k}' / (2\pi)^3$ est la probabilité par unité de temps pour qu'un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} soit diffusé dans le groupe des niveaux (de même spin) contenu dans $d\mathbf{k}'$ autour de \mathbf{k}' , à condition que ces niveaux soient inoccupés, le taux de transition doit être réduit de la fraction de ces niveaux qui sont réellement inoccupés (puisque des transitions vers des niveaux occupés sont interdits par le principe d'exclusion). Cette fraction est simplement égale⁸ à $1 - g(\mathbf{k}')$. La probabilité totale par unité de temps pour une collision s'obtient en sommant sur tous les vecteurs d'onde finaux \mathbf{k}' :

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [1 - g(\mathbf{k}')] \quad (16.2)$$

Il est évident, à partir de (16.2), en contraste avec l'approximation du temps de relaxation, que $\tau(\mathbf{k})$ n'est pas une fonction spécifique de \mathbf{k} , mais dépend de la forme particulière prise par la fonction de distribution hors équilibre g .

16.3 Taux de variation de la fonction de distribution due aux collisions

Il est pratique de représenter l'information contenue dans (16.2) d'une manière légèrement différente. Nous définissons une quantité $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{out}}$ de telle sorte que le nombre d'électrons par unité de volume de vecteurs d'onde

8. La contribution des électrons (de spin donné) dans l'élément de volume $d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{k} à la densité électronique est égale à (voir page 290) $g(\mathbf{k})d\mathbf{k}/(2\pi)^3$. Puisque la plus grande contribution possible des électrons (de spin donné) dans cet élément de volume à la densité a lieu lorsque tous les niveaux sont occupés, et est égale à $d\mathbf{k}/(2\pi)^3$, $g(\mathbf{k})$ peut aussi être interprétée comme la fraction des niveaux dans l'élément de volume $d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{k} qui sont occupés. Ainsi, $1 - g(\mathbf{k})$ est la fraction qui est inoccupée.

dans l'élément de volume infinitésimal $d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{k} qui subissent une collision dans l'intervalle de temps infinitésimal dt soit

$$-\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{\text{out}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} dt \quad (16.3)$$

Puisque $d\mathbf{k}$ est infinitésimal, l'effet de n'importe quelle collision sur un électron dans l'élément de volume est de le retirer de cet élément de volume. Ainsi, (16.3) peut aussi être vu comme le nombre d'électrons diffusés hors de l'élément de volume $d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{k} dans l'intervalle de temps dt .

Pour évaluer $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{out}}$, remarquons simplement que puisque $dt/\tau(\mathbf{k})$ est la probabilité pour que tout électron dans le voisinage de \mathbf{k} soit diffusé dans l'intervalle de temps dt , le nombre total d'électrons par unité de volume dans $d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{k} qui subissent une collision est simplement $dt/\tau(\mathbf{k})$ multiplié par le nombre d'électrons par unité de volume dans $d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{k} , $g(\mathbf{k})d\mathbf{k}/(2\pi)^3$. En comparant ceci avec (16.3), on trouve

$$\begin{aligned} \left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{\text{out}} &= -\frac{g(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \\ &= -g(\mathbf{k}) \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [1 - g(\mathbf{k}')] \end{aligned} \quad (16.4)$$

Ce n'est pas la seule manière dont la fonction de distribution est affectée par la diffusion : les électrons ne sont pas seulement diffusés hors du niveau \mathbf{k} , mais ils sont aussi diffusés vers lui à partir d'autres niveaux. Nous décrivons de tels processus en termes d'une quantité $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{in}}$, définie de telle sorte que

$$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{\text{in}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} dt \quad (16.5)$$

soit le nombre d'électrons par unité de volume qui sont arrivés dans l'élément de volume $d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{k} , résultant d'une collision dans l'intervalle de temps infinitésimal dt .

Pour évaluer $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{in}}$, considérons la contribution des électrons qui, immédiatement avant la collision, se trouvaient dans l'élément de volume $d\mathbf{k}'$ autour de \mathbf{k}' . Le nombre total de tels électrons (de spin spécifié) est $g(\mathbf{k}')d\mathbf{k}'/(2\pi)^3$. De ceux-ci, une fraction $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} dt d\mathbf{k}'/(2\pi)^3$ serait diffusée vers $d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{k} si tous les niveaux dans l'élément de volume $d\mathbf{k}$ étaient vides ; puisque, cependant, seule une fraction $1 - g(\mathbf{k})$ est vide, la première fraction doit être réduite de ce facteur. Le nombre total d'électrons par unité de volume arrivant dans l'élément de volume $d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{k} provenant de l'élément de volume $d\mathbf{k}'$ autour de \mathbf{k}' après une collision dans l'intervalle de temps dt est donc

$$\left[g(\mathbf{k}') \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \right] \left[W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} dt \right] [1 - g(\mathbf{k})] \quad (16.6)$$

En sommant sur tous les \mathbf{k}' , et en comparant le résultat avec (16.5), on trouve

$$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{\text{in}} = [1 - g(\mathbf{k})] \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} g(\mathbf{k}') \quad (16.7)$$

qui a la même structure que (16.4) à l'exception de l'échange de \mathbf{k} et \mathbf{k}' .

Il est instructif de comparer ces expressions avec les quantités correspondantes dans l'approximation du temps de relaxation. Dans le cadre de celle-ci, $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{out}}$ ne diffère de (16.4) que dans le fait que le taux de collision, $1/\tau(\mathbf{k})$, est une fonction définie et spécifiée de \mathbf{k} qui ne dépend pas (au contraire de (16.2)) de la fonction de distribution g . La disparité entre l'expression (16.7) pour $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{in}}$ et la quantité correspondante dans l'approximation du temps de relaxation est plus prononcée, car cette approximation affirme que la distribution des électrons qui émergent des collisions dans un intervalle dt est simplement $dt/\tau(\mathbf{k})$ multiplié par la fonction de distribution d'équilibre local $g^0(\mathbf{k})$ (Éq. (13.3)). Ces résultats sont résumés dans la table 16.1.

Il est pratique de définir $(dg/dt)_{\text{coll}}$ comme le taux total avec lequel la fonction de distribution varie à cause des collisions : $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{coll}} dt d\mathbf{k}/(2\pi)^3$ est la variation du nombre d'électrons par unité de volume de vecteur d'onde dans l'élément de volume $d\mathbf{k}$ autour de \mathbf{k} dans l'intervalle de temps dt , due à toutes les collisions. Puisque des électrons peuvent être diffusés aussi bien vers l'intérieur que vers l'extérieur de $d\mathbf{k}$ par des collisions, $(dg/dt)_{\text{coll}}$ est simplement la somme de $(dg/dt)_{\text{in}}$ et de $(dg/dt)_{\text{out}}$:

$$\boxed{\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{\text{coll}} = - \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \{W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} g(\mathbf{k})[1 - g(\mathbf{k}')] - W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} g(\mathbf{k}') [1 - g(\mathbf{k})]\}} \quad (16.8)$$

Dans l'approximation du temps de relaxation (voir table 16.1), cette relation se simplifie en

$$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{\text{coll}} = - \frac{[g(\mathbf{k}) - g^0(\mathbf{k})]}{\tau(\mathbf{k})} \quad \begin{array}{l} \text{(approximation du} \\ \text{temps de relaxation)} \end{array} \quad (16.9)$$

16.4 Détermination de la fonction de distribution : équation de Boltzmann

Lorsqu'on abandonne l'approximation du temps de relaxation, on ne peut pas construire de représentation explicite de la fonction de distribution hors équilibre g en termes des solutions des équations du mouvement semi-classiques, comme nous l'avons fait au chapitre 13 en étudiant tous les instants passés. On peut, cependant, répondre à la question plus modeste de savoir comment g doit être construite à l'instant t à partir de sa valeur à un instant infinitésimal dt antérieur.

TAB. 16.1 – Comparaison du traitement général des collisions avec les simplifications de l'approximation du temps de relaxation.

Approximation		
	du temps de relaxation	Cas général
$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{coll}^{out}$	$-\frac{g(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}$	$-\int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [1 - g(\mathbf{k}')]g(\mathbf{k})$
$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{coll}^{in}$	$-\frac{g^0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}$	$\int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} g(\mathbf{k}') [1 - g(\mathbf{k})]$
Commentaires	$\tau(\mathbf{k})$ est une fonction de \mathbf{k} et ne dépend pas de $g(\mathbf{k})$; $g^0(\mathbf{k})$ est la fonction de distribution locale.	$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ est une fonction de \mathbf{k} et \mathbf{k}' qui, en général, peut aussi dépendre de $g(\mathbf{k})$ ou même d'une seconde fonction de distribution décrivant la configuration locale des diffuseurs.

Pour y arriver, nous commençons par ignorer la possibilité que des collisions aient pu se produire entre $t - dt$ et t , et nous corrigerons cette omission plus tard. Si aucune collision ne s'était produite, les coordonnées \mathbf{r} et \mathbf{k} de chaque électron évolueraient alors d'après les équations du mouvement semi-classiques (12.6) :

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}(\mathbf{k}), \quad \hbar \dot{\mathbf{k}} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \wedge \mathbf{H} \right) = \mathbf{F}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (16.10)$$

Puisque dt est infinitésimal, on peut trouver la solution explicite de ces équations au premier ordre en dt : un électron en \mathbf{r}, \mathbf{k} à l'instant t doit avoir été en $\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})dt, \mathbf{k} - \mathbf{F}dt/\hbar$ à l'instant $t - dt$. En l'absence de collisions, c'est le seul point d'où les électrons en \mathbf{r}, \mathbf{k} ont pu provenir, et chaque électron en ce point atteindra le point \mathbf{r}, \mathbf{k} . Par conséquent⁹

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = g(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k}) dt, \mathbf{k} - \mathbf{F} dt/\hbar, t - dt) \quad (16.11)$$

Pour prendre en compte les collisions, nous devons ajouter deux termes correctifs à (16.11). Le membre de droite est faux car il suppose que tous les électrons vont de $\mathbf{r} - \mathbf{v} dt, \mathbf{k} - \mathbf{F} dt/\hbar$ en \mathbf{r}, \mathbf{k} pendant dt , en ignorant le fait que certains électrons sont déviés par des collisions. Il est également faux car il ne compte pas les électrons qui se trouvent en \mathbf{r}, \mathbf{k} à l'instant t non pas à cause de leur mouvement sans entrave depuis l'instant $t - dt$, mais à cause d'une collision entre $t - dt$ et t . En ajoutant ces corrections, nous trouvons le premier ordre en dt :

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = & g(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k}) dt, \mathbf{k} - \mathbf{F} dt/\hbar, t - dt) \quad (\text{évolution sans collisions}) \\ & + \left(\frac{\partial g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right)_{\text{out}} dt \quad (\text{correction : certains n'y arrivent pas à cause des collisions}) \\ & + \left(\frac{\partial g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t} \right)_{\text{in}} dt \quad (\text{correction : certains y arrivent seulement grâce aux collisions}) \end{aligned} \quad (16.12)$$

Si nous développons le membre de gauche au premier ordre en dt , (16.12) se réduit alors, à la limite $dt \rightarrow 0$, à

$$\boxed{\frac{\partial g}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} g + \mathbf{F} \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} g = \left(\frac{\partial g}{\partial t} \right)_{\text{coll}}} \quad (16.13)$$

9. En écrivant (16.11), nous devons faire appel au théorème de Liouville (appendice H) selon lequel les volumes dans l'espace des phases sont préservés par les équations du mouvement semi-classiques, car l'argument ne donne que le résultat suivant :

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d\mathbf{r}(t) d\mathbf{k}(t) = g(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})t, \mathbf{k} - \mathbf{F} dt/\hbar, t - dt) d\mathbf{r}(t - dt) d\mathbf{k}(t - dt)$$

ce qui exprime l'égalité des nombres d'électrons dans $d\mathbf{r}(t) d\mathbf{k}(t)$ et $d\mathbf{r}(t - dt) d\mathbf{k}(t - dt)$. Le théorème de Liouville est nécessaire pour permettre la simplification des éléments de volume aux deux membres.

C'est la célèbre équation de Boltzmann. Les termes du membre de gauche sont souvent appelés termes de dérive, et le terme du membre de droite terme de collision. Lorsque la forme (16.8) est utilisée pour le terme de collision, l'équation de Boltzmann devient en général une équation intégro-différentielle non linéaire. Cette équation est au cœur de la théorie du transport dans les solides. De nombreuses techniques subtiles et ingénieuses ont été mises au point pour extraire des informations sur la fonction de distribution, et donc sur les diverses conductivités¹⁰. Nous ne poursuivrons pas ici plus avant dans ce sujet, mais nous ferons appel à l'équation de Boltzmann seulement dans la mesure où elle illumine les limitations de l'approximation du temps de relaxation.

Si nous remplaçons le terme de collision dans l'équation de Boltzmann par l'approximation du temps de relaxation (16.9), l'équation se simplifie en une équation différentielle linéaire aux dérivées partielles. On peut montrer que la fonction de distribution (13.17) que nous avons construite à partir de l'approximation du temps de relaxation est la solution de cette équation (comme ce doit être le cas, puisque des hypothèses identiques sous-tendent les deux démonstrations). Nous insistons sur cette équivalence, car elle est très répandue en pratique pour obtenir des résultats tels que ceux que nous avons trouvés au chapitre 13 non pas directement à partir de la fonction de distribution explicite (13.17) donnée par l'approximation du temps de relaxation, mais par la voie apparemment tout à fait différente qui consiste à résoudre l'équation de Boltzmann (16.13) avec un terme de collision donné par l'approximation du temps de relaxation (16.9). L'équivalence entre les deux approches est illustrée dans les problèmes 2 et 3, où nous redémontrons quelques résultats typiques du chapitre 13 à partir de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation.

16.5 Diffusion par des impuretés

Nous souhaitons comparer certaines des prédictions de l'approximation du temps de relaxation avec celles qu'implique le terme de collision plus précis (16.8). Lorsque nous aurons besoin d'une forme spécifique de la probabilité de collision $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$, nous choisirons le cas qui présente la plus grande simplicité analytique : une diffusion élastique par des impuretés de substitution fixes, situées sur des sites aléatoires du réseau dans tout le cristal. Ce n'est pas un cas artificiel, puisque la diffusion par les vibrations thermiques des ions (chapitre 26) ainsi que la diffusion électron-électron (chapitre 17) deviennent de plus en plus faibles à mesure que la température décroît, alors que ni la concentration des impuretés ni l'interaction électron-impureté ne montrent de

10. Une étude très profonde est donnée dans J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Oxford, 1960. Il existe également une remarquable série d'articles de I. M. Lifschitz et M. I. Kaganov, *Sov. Phys. Usp.* **2**, 831 (1960), **5**, 878 (1963), **8**, 805 (1966). [*Usp. Fiz. Nauk.* **69**, 419 (1959), **78**, 411 (1962), **87**, 389 (1965).]

dépendance importante avec la température. Ainsi, à des températures suffisamment basses, la diffusion par des impuretés est la source dominante des collisions dans tout échantillon réel. Cette diffusion est élastique à condition que la bande interdite entre l'état fondamental et l'état excité le plus bas des impuretés (typiquement de l'ordre de quelques électron-volts) soit large comparée à $k_B T$. Ceci assure (a) qu'il n'y a que très peu d'ions d'impureté excités pour abandonner de l'énergie aux électrons lors des collisions et (b) qu'il n'y a que très peu de niveaux électroniques situés assez bas en énergie pour recevoir un électron après qu'il a perdu assez d'énergie pour exciter l'ion d'impureté hors de son état fondamental.

Si les impuretés sont suffisamment diluées¹¹ et le potentiel $U(\mathbf{r})$ décrivant l'interaction entre un électron et une seule impureté à l'origine est suffisamment faible, on peut alors montrer que

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} n_i \delta(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mathcal{E}(\mathbf{k}')) |\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle|^2 \quad (16.14)$$

où n_i est le nombre d'impuretés par unité de volume,

$$\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_{n\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (16.15)$$

et les fonctions de Bloch sont normalisées par

$$\int_{\text{maille}} d\mathbf{r} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = v_{\text{maille}} \quad (16.16)$$

L'équation (16.14) peut être obtenue en appliquant la « règle d'or » de la théorie des perturbations dépendantes du temps au premier ordre¹² à la diffusion d'un électron de Bloch par chacune des impuretés. Il est considérablement plus difficile de construire une démonstration plus fondamentale en partant de l'hamiltonien de base pour tous les électrons et toutes les impuretés, et obtenir l'équation de Boltzmann complète avec un terme de collision donné par (16.8) et (16.14)¹³.

Nous ne poursuivrons pas ici la démonstration de (16.14), puisque nous n'exploiterons que quelques propriétés générales du résultat :

1. À cause de la fonction delta dans (16.14), $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = 0$ à moins que $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}(\mathbf{k}')$; la diffusion est explicitement élastique.

2. $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ est indépendant de la fonction de distribution électronique g . C'est une conséquence de l'approximation des électrons indépendants : la manière

11. Elles doivent être assez diluées pour que l'on puisse traiter les électrons comme interagissant avec une impureté à la fois.

12. Voir, par exemple, L. D. Landau et E. M. Lifschitz, *Mécanique quantique*, Mir, 1975, équation (43.1).

13. L'une des analyses complètes les plus récentes a été donnée par J. M. Luttinger et W. Kohn, *Phys. Rev.*, **108**, 590 (1957) et **109**, 1892 (1958).

dont un électron interagit avec une impureté est, mises à part les restrictions imposées par le principe d'exclusion, indépendante des autres électrons. C'est la simplification majeure de la diffusion par des impuretés. Dans la diffusion électron-électron, par exemple, $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ dépend de la fonction de distribution g , puisqu'au-delà des simples restrictions imposées par le principe d'exclusion, la probabilité de diffusion d'un électron dépend de la disponibilité des autres électrons à interagir avec lui. La description de la diffusion par les vibrations thermiques des ions est également plus compliquée puisque W dépendra des propriétés du système d'ions, qui peuvent être très complexes.

3. W a la symétrie

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \quad (16.17)$$

qui découle du fait que U est hermitique ($\langle \mathbf{k} | U | \mathbf{k}' \rangle = \langle \mathbf{k}' | U | \mathbf{k} \rangle^*$). On peut montrer que cette symétrie ne dépend pas de la faiblesse de l'interaction impureté-électron, mais existe de manière générale à condition que les potentiels du cristal et des impuretés soient réels et invariants sous les inversions de l'espace. La symétrie (16.17) est habituellement appelée « bilan détaillé ». Pour des mécanismes de diffusion plus généraux, il existe des symétries, analogues mais plus complexes, qui sont d'une grande importance dans les études de l'approche de l'équilibre thermodynamique.

La symétrie (16.8) simplifie le terme de collision (16.8) en

$$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt} \right)_{\text{coll}} = - \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [g(\mathbf{k}) - g(\mathbf{k}')] \quad (16.18)$$

Remarquons que les termes quadratiques en g qui apparaissent dans (16.8) comme conséquence du principe d'exclusion se compensent identiquement en raison de la symétrie (16.17).

Dans le reste de ce chapitre, nous allons décrire quelques problèmes typiques dont la formulation correcte nécessite une description des collisions plus précise que l'approximation du temps de relaxation ne peut fournir.

16.6 Loi de Wiedemann-Franz

L'obtention de la loi de Wiedemann-Franz au chapitre 13 s'est avérée très générale. Lorsque l'on réexamine le problème sans utiliser l'approximation du temps de relaxation, on peut cependant montrer que la loi n'est valable que si l'énergie de chaque électron est conservée dans chaque collision. La condition mathématique correspondante est que pour toute fonction $g(\mathbf{k})$, la probabilité

de diffusion $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ soit telle que

$$\int d\mathbf{k}' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \mathcal{E}(\mathbf{k}') g(\mathbf{k}') = \mathcal{E}(\mathbf{k}) \int d\mathbf{k}' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') \quad (16.19)$$

Cette condition est clairement satisfaite lorsque W a la forme qui conserve l'énergie (16.14), mais elle ne l'est pas si $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ peut prendre des valeurs non nulles pour des \mathbf{k} et \mathbf{k}' tels que $\mathcal{E}(\mathbf{k}) \neq \mathcal{E}(\mathbf{k}')$.

Démontrer analytiquement que la condition de diffusion élastique (16.19) est suffisante pour assurer la loi de Wiedemann-Franz nous mènerait trop loin. Cependant, la raison physique n'est pas très difficile à comprendre. Puisque la charge de chaque électron est en permanence égale à $-e$, la seule manière qu'ont les collisions de dégrader un courant électrique est de changer la vitesse de chaque électron. Cependant, dans un courant thermique (Éq. (13.42)), la charge est remplacée par $(\mathcal{E} - \mu)/T$. Donc, si l'énergie est conservée lors de chaque collision (de même que la charge l'est de façon certaine), les courants thermiques seront alors dégradés exactement de la même manière et dans la même mesure que les courants électriques. Si, cependant, les collisions ne conservent pas l'énergie \mathcal{E} de chaque électron, un second mécanisme devient disponible pour la dégradation d'un courant thermique qui n'a pas d'analogue électrique : les collisions peuvent altérer l'énergie d'un électron \mathcal{E} ainsi que sa vitesse. Puisque de telles collisions inélastiques ont un effet considérablement différent sur des courants électriques et thermiques, il n'y a plus aucune raison d'attendre une relation simple entre les conductivités électrique et thermique¹⁴.

À l'évidence, la loi de Wiedemann-Franz est valable avec une bonne approximation, si l'énergie est conservée avec une bonne approximation. La condition cruciale est que la variation d'énergie de chaque électron dans une collision soit petite devant $k_B T$. Il s'avère que la diffusion par des vibrations thermiques des ions peut satisfaire cette condition à haute température. Puisqu'une telle diffusion est la source dominante des collisions à haute température, la loi de Wiedemann-Franz est généralement bien suivie à la fois à haute et basse¹⁵ température. Cependant, dans un domaine de température intermédiaire (environ de dix à quelques centaines de degrés K), où les collisions inélastiques sont à la fois prédominantes et capables de produire des pertes d'énergie électronique de l'ordre de $k_B T$, on s'attend et l'on observe des déviations de la loi de Wiedemann-Franz.

14. On trouve quelquefois l'affirmation selon laquelle la loi de Wiedemann-Franz n'est pas valable car le temps de relaxation pour des courants thermiques est différent du temps de relaxation pour des courants électriques. C'est, au mieux, une simplification excessive et trompeuse. La loi de Wiedemann-Franz n'est pas valable en cas de diffusion inélastique car il existe des processus de diffusion qui peuvent dégrader un courant thermique sans dégrader un courant électrique. Ce défaut est dû non aux différents *taux* auxquels les électrons subissent des collisions, mais aux différentes *efficacités* de chaque collision individuelle dans la dégradation des deux types de courants.

15. À basse température, comme nous l'avons fait remarquer, la source dominante des collisions est la diffusion élastique par des impuretés.

16.7 Règle de Matthiessen

Supposons qu'il existe deux sources physiquement distinctes de diffusion (par exemple, une diffusion par des impuretés et une diffusion par d'autres électrons). Si la présence d'un mécanisme n'altère pas le fonctionnement de l'autre mécanisme, le taux de collision total W est alors donné par les sommes des taux de collisions dus à chaque mécanisme :

$$W = W^{(1)} + W^{(2)} \quad (16.20)$$

Dans l'approximation du temps de relaxation, ceci implique immédiatement que

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau^{(1)}} + \frac{1}{\tau^{(2)}} \quad (16.21)$$

Si, de plus, nous supposons que les temps de relaxation sont indépendants de \mathbf{k} pour chaque mécanisme, alors, puisque la résistivité est proportionnelle à $1/\tau$, nous aurons

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{m}{ne^2\tau^{(1)}} + \frac{m}{ne^2\tau^{(2)}} = \rho^{(1)} + \rho^{(2)} \quad (16.22)$$

Ceci montre que la résistivité en présence de plusieurs mécanismes de diffusion distincts est simplement égale à la somme des résistivités que l'on aurait si chacun d'eux était seul présent.

Ce résultat est appelé règle de Matthiessen. Au premier abord, son utilité pourrait sembler discutable, puisqu'il est difficile d'imaginer comment il serait possible de retirer une source de diffusion, en gardant les autres constantes. Cependant, elle énonce certains résultats généraux qui peuvent être facilement vérifiés. Par exemple, la diffusion élastique par des impuretés doit survenir à un taux indépendant de la température (puisque ni le nombre d'impuretés ni leur interaction avec des électrons n'est affecté de manière appréciable par la température), mais le taux de diffusion électron-électron doit croître en T^2 (dans les théories les plus simples : voir chapitre 17). Ainsi, la règle de Matthiessen prédit une résistivité de la forme $\rho = A + BT^2$ avec des coefficients A et B indépendants de la température, si la diffusion par des impuretés et la diffusion électron-électron sont les mécanismes dominants.

Il n'est pas difficile de vérifier que la règle de Matthiessen n'est plus valable même dans l'approximation du temps de relaxation, si τ dépend de \mathbf{k} . Car la conductivité σ est alors proportionnelle à une certaine moyenne, $\overline{\tau}$, du temps de relaxation (voir, par exemple, l'Éq. (13.25)). Ainsi, la résistivité, ρ , est proportionnelle à $1/\overline{\tau}$, et la règle de Matthiessen requiert que

$$1/\overline{\tau} = 1/\overline{\tau^{(1)}} + 1/\overline{\tau^{(2)}} \quad (16.23)$$

Cependant, l'équation (16.21) ne donne que des relations telles que

$$\overline{(1/\tau)} = \overline{(1/\tau^{(1)})} + \overline{(1/\tau^{(2)})} \quad (16.24)$$

qui ne sont pas équivalentes à (16.23) à moins que $\tau^{(1)}$ et $\tau^{(2)}$ soient indépendants de \mathbf{k} .

Une représentation plus réaliste des collisions jette même des doutes plus sérieux sur la validité générale de la règle de Matthiessen, car l'hypothèse selon laquelle le taux de diffusion dû à un mécanisme est indépendant de la présence du second devient de moins en moins plausible dès que les hypothèses sur le temps de relaxation sont abandonnées. Le taux réel auquel un électron subit des collisions dépend de la configuration des autres électrons, et celle-ci peut être fortement affectée par la présence de deux mécanismes en compétition à moins que, par un heureux hasard, il ne s'avère que la fonction de distribution en présence de chaque mécanisme pris séparément soit la même.

On peut cependant montrer sans faire l'approximation du temps de relaxation que la règle de Matthiessen est valable sous la forme de l'inégalité¹⁶ :

$$\rho \geq \rho^{(1)} + \rho^{(2)} \quad (16.25)$$

Des études analytiques quantitatives des limites de validité de la règle de Matthiessen sont très complexes. La règle est certainement précieuse en tant que guide approximatif de ce à quoi on peut s'attendre, mais il faut toujours garder à l'esprit la possibilité d'erreurs graves — une possibilité qui est masquée par l'approximation du temps de relaxation.

16.8 Diffusion dans des matériaux isotropes

On affirme parfois que l'approximation du temps de relaxation peut être justifiée dans les systèmes isotropes. C'est une observation intéressante et utile, mais il faut être conscient de ses limitations. Le problème apparaît dans la description de la diffusion élastique par des impuretés dans un métal isotrope. Les deux conditions cruciales¹⁷ sont :

- (a) L'énergie $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ ne doit dépendre que de la norme k du vecteur \mathbf{k} .
- (b) La probabilité de diffusion entre deux niveaux \mathbf{k} et \mathbf{k}' soit s'annuler sauf si $k = k'$ (autrement dit, elle doit être élastique), et ne doit dépendre que de la valeur commune de leurs énergies et de l'angle entre \mathbf{k} et \mathbf{k}' .

Si la condition (a) est remplie, alors, *dans l'approximation du temps de relaxation*, la fonction de distribution hors équilibre en présence d'un champ

16. Voir, par exemple, J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Oxford, 1960, p. 286, ainsi que le problème 4 ci-dessous.

17. Une analyse plus détaillée révèle que ces conditions ne doivent être satisfaites que pour des niveaux à l'intérieur d'un intervalle de l'ordre de $O(k_B T)$ autour de la surface de Fermi. C'est pourquoi la forme finale de la fonction de distribution diffère de la forme d'équilibre locale seulement dans cet intervalle d'énergie ; voir, par exemple, l'équation (13.43). Par conséquent, l'analyse qui suit peut s'appliquer non seulement au gaz d'électrons libres idéal, mais aussi aux métaux alcalins, dont les surfaces de Fermi sont, de manière remarquable, sphériques, à condition que la diffusion soit suffisamment isotrope près de l'énergie de Fermi.

électrique statique, spatialement uniforme et d'un gradient de température (Éq. (13.43)) a la forme générale¹⁸

$$g(\mathbf{k}) = g^0(\mathbf{k}) + \mathbf{a}(\mathcal{E}) \cdot \mathbf{k} \quad (16.26)$$

où la fonction vectorielle \mathbf{a} dépend de \mathbf{k} seulement par l'intermédiaire de sa norme — c'est-à-dire, seulement par l'intermédiaire de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ — et $g^0(\mathbf{k})$ est la fonction de distribution d'équilibre local. Lorsque la diffusion est une diffusion élastique par des impuretés et que les conditions (a) et (b) sont satisfaites, on peut montrer que si la solution de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation a la forme (16.26)¹⁹, alors c'est aussi une solution de l'équation de Boltzmann complète.

Pour prouver ce résultat, il suffit de montrer que l'équation plus correcte (16.18) pour $(dg/dt)_{\text{coll}}$ se réduit à la forme supposée (16.9) dans l'approximation du temps de relaxation, à chaque fois que la fonction de distribution g a la forme (16.26). Nous devons donc montrer qu'il est possible de trouver une fonction $\tau(\mathbf{k})$ qui ne dépend pas de la fonction de distribution g , telle que, à chaque fois que g a la forme (16.26) et que la diffusion est une diffusion élastique isotrope par des impuretés, on ait

$$\int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [g(\mathbf{k}) - g(\mathbf{k}')] = \frac{1}{\tau(\mathbf{k})} [g(\mathbf{k}) - g^0(\mathbf{k})] \quad (16.27)$$

Si nous substituons la fonction de distribution (16.26) dans (16.27) et remarquons que, pour une diffusion élastique, $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ s'annule sauf si $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}(\mathbf{k}')$, alors le vecteur $\mathbf{a}(\mathcal{E}')$ peut être remplacé par $\mathbf{a}(\mathcal{E})$ et retiré de l'intégrale, réduisant la condition (16.27) à²⁰

$$\mathbf{a}(\mathcal{E}) \cdot \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \frac{1}{\tau(\mathbf{k})} \mathbf{a}(\mathcal{E}) \cdot \mathbf{k} \quad (16.28)$$

Nous décomposons maintenant le vecteur \mathbf{k}' en ses composantes parallèles et perpendiculaires à \mathbf{k} :

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k}'_{\parallel} + \mathbf{k}'_{\perp} = (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{k}') \hat{\mathbf{k}} + \mathbf{k}'_{\perp} \quad (16.29)$$

Puisque la diffusion est élastique et que $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ ne dépend que de l'angle entre \mathbf{k} et \mathbf{k}' , $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ ne peut dépendre de \mathbf{k}'_{\perp} , et donc $\int d\mathbf{k}' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \mathbf{k}'_{\perp}$ doit s'annuler.

18. Cette forme est aussi valable pour des perturbations dépendantes du temps, et en présence de champs magnétiques statiques spatialement uniformes. Si, cependant, l'un de ces champs extérieurs ou de ces gradients de température dépend de la position, (16.26) n'est alors plus valable, et la conclusion selon laquelle la solution de l'équation de Boltzmann a la forme donnée par l'approximation du temps de relaxation ne peut plus être tirée.

19. La fonction de distribution construite au chapitre 13 est une solution de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation, comme nous l'avons indiqué à la page 380.

20. Remarquons que la distribution d'équilibre g^0 ne dépend de \mathbf{k} que par l'intermédiaire de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, et sort de (16.28) lorsque la diffusion est élastique.

Par conséquent

$$\int dk' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} k' = \int dk' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} k'_{\parallel} = \hat{\mathbf{k}} \int dk' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{k}') k' \quad (16.30)$$

Enfin, puisque $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ s'annule à moins que les normes de \mathbf{k} et \mathbf{k}' soient égales, le facteur k' dans le dernier intégrande de (16.30) peut être remplacé par k et sorti de l'intégrale, où il peut être combiné avec le vecteur unitaire $\hat{\mathbf{k}}$ pour donner le vecteur \mathbf{k} :

$$\int dk' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} k' = \mathbf{k} \int dk' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') \quad (16.31)$$

Il découle de l'identité (16.31) que le membre de gauche de l'équation (16.28) a effectivement la même forme que le membre de droite, à condition que $\tau(\mathbf{k})$ soit défini par²¹

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \int \frac{dk'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (1 - \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}') \quad (16.32)$$

Ainsi, l'approximation du temps de relaxation (avec un temps de relaxation donné par (16.32)) fournit la même description que l'équation de Boltzmann complète, lorsqu'elle est appliquée à des perturbations spatialement homogènes dans un métal isotrope avec une diffusion élastique et isotrope par des impuretés.

Remarquons que le temps de relaxation donné par (16.32) est une moyenne pondérée de la probabilité de collision dans laquelle la diffusion vers l'avant ($\hat{\mathbf{k}} = \hat{\mathbf{k}}'$) ne reçoit que peu de poids. Si θ est l'angle entre \mathbf{k} et \mathbf{k}' , alors $1 - \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}' = 1 - \cos \theta \approx \theta^2/2$ pour de petits angles. Il est raisonnable que la diffusion à petits angles donne une très petite contribution au taux de collision effectif. Si les collisions ne se produisaient que vers l'avant (autrement dit, si $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ s'annulait à moins que $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$) elles n'auraient alors aucune conséquence. Lorsque les changements possibles du vecteur d'onde ne sont pas nuls, mais très petits, la distribution des vecteurs d'onde électroniques n'est alors que légèrement affectée par les collisions. Une seule collision, par exemple, n'effacerait certainement pas toutes les traces des champs qui ont accéléré les électrons, comme le soutient l'approximation du temps de relaxation, et donc l'inverse du temps de relaxation effectif (16.32) est beaucoup plus petit que le taux de collision (16.2) lorsque la diffusion vers l'avant prédomine.

Ce point reste valable de manière tout à fait générale : la diffusion vers l'avant contribuera moins aux « taux de collisions » effectifs que la diffusion à grand angle, à moins qu'une propriété mesurée ne dépende sensiblement de la direction précise dans laquelle certains électrons se déplacent. Nous verrons au chapitre 26 que ce point est important pour comprendre la dépendance en température de la résistivité électrique en courant continu.

21. Notons que le temps de relaxation donné par (16.32) peut dépendre de la norme, mais pas de la direction de \mathbf{k} .

16.9 Problèmes

1. Soit $h(\mathbf{k})$ une propriété à un électron dont la densité totale est

$$H = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} h(\mathbf{k})g(\mathbf{k}) \quad (16.33)$$

où g est la fonction de distribution électronique. Si, par exemple, $h(\mathbf{k})$ est l'énergie des électrons, $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, H est alors la densité d'énergie u ; si $h(\mathbf{k})$ est la charge des électrons, $-e$, H est alors la densité de charge, ρ . La valeur de la densité H au voisinage d'un point change car les électrons se déplacent vers l'intérieur et vers l'extérieur du voisinage, certains à cause des équations du mouvement semi-classiques, d'autres à cause des collisions. La variation de H due aux collisions est

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{coll}} = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} h(\mathbf{k}) \left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \quad (16.34)$$

(a) Montrer à partir de (16.8) que $(dH/dt)_{\text{coll}}$ s'annule à condition que toutes les collisions conservent h (autrement dit, à condition qu'il n'y ait de diffusion qu'entre les niveaux \mathbf{k} et \mathbf{k}' avec $h(\mathbf{k}) = h(\mathbf{k}')$).

(b) Montrer que si (16.8) est remplacée par l'approximation du temps de relaxation (16.9), $(dH/dt)_{\text{coll}}$ ne s'annule que si les paramètres $\mu(\mathbf{r}, t)$ et $T(\mathbf{r}, t)$, caractérisant la distribution d'équilibre local f , donnent une valeur de H à l'équilibre égale à la valeur réelle (16.33).

(c) Dédurre l'équation de continuité, $\nabla \cdot \mathbf{j} + \partial\rho/\partial t = 0$ à partir de l'équation de Boltzmann (16.13).

(d) Dédurre l'équation de flux énergétique (13.83) à partir de l'équation de Boltzmann (16.13), en supposant que $(du/dt)_{\text{coll}} = 0$.

2. Un métal est perturbé par un champ électrique et un gradient de température spatialement uniformes. En faisant l'approximation du temps de relaxation (16.9) (où g^0 est la distribution d'équilibre local appropriée au gradient de température imposé), résoudre l'équation de Boltzmann (16.13) au premier ordre dans le champ et dans le gradient de température, et vérifier que la solution est identique à (13.43).

3. Un métal de température constante et dans un champ magnétique statique uniforme est perturbé par un champ électrique statique uniforme.

(a) En faisant l'approximation du temps de relaxation (16.9), résoudre l'équation de Boltzmann (16.13) au premier ordre dans le champ électrique (en traitant le champ magnétique exactement), avec l'hypothèse

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (16.35)$$

Vérifier que la solution est de la forme (16.26).

(b) Construire le tenseur de conductivité à partir de la solution, et vérifier qu'il s'accorde avec celui que l'on trouve en évaluant (13.69) et (13.70) pour une seule bande d'électrons libres.

4. Considérons l'équation de Boltzmann (16.13) pour un métal dans un champ électrique statique uniforme, avec un terme de collision (16.18) approprié à la diffusion élastique par des impuretés.

(a) En supposant une fonction de distribution hors équilibre de la forme

$$g(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k}) + \delta g(\mathbf{k}) \tag{16.36}$$

où f est la fonction de Fermi à l'équilibre et $\delta g(\mathbf{k})$ est de l'ordre de E , obtenir, au premier ordre en E , une équation intégrale à laquelle δg obéit, et montrer que la conductivité peut être écrite sous la forme

$$\boldsymbol{\sigma} = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{u}(\mathbf{k}) \tag{16.37}$$

où $\mathbf{u}(\mathbf{k})$ est une solution de l'équation intégrale

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [\mathbf{u}(\mathbf{k}) - \mathbf{u}(\mathbf{k}')] \tag{16.38}$$

(b) Soient $\alpha(\mathbf{k})$ et $\gamma(\mathbf{k})$ deux fonctions de k . Définissons

$$(\alpha, \gamma) = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \alpha(\mathbf{k}) \gamma(\mathbf{k}) \tag{16.39}$$

de telle sorte que (16.37) puisse être écrite de manière compacte par

$$\sigma_{\mu\nu} = (v_\mu, u_\nu) \tag{16.40}$$

Définissons

$$\{\alpha, \gamma\} = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \alpha(\mathbf{k}) \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [\gamma(\mathbf{k}) - \gamma(\mathbf{k}')] \tag{16.41}$$

Montrer que $\{\alpha, \gamma\} = \{\gamma, \alpha\}$, et que l'équation (16.38) implique

$$\{u_\mu, \gamma\} = (v_\mu, \gamma) \tag{16.42}$$

de telle sorte que la conductivité puisse aussi être écrite sous la forme

$$\sigma_{\mu\nu} = \{u_\mu, u_\nu\} \tag{16.43}$$

(c) Prouver que, pour α et γ arbitraires,

$$\{\alpha, \alpha\} \geq \frac{\{\alpha, \gamma\}^2}{\{\gamma, \gamma\}} \tag{16.44}$$

(Indication : prouver que $\{\alpha + \lambda\gamma, \alpha + \lambda\gamma\} \geq 0$ pour λ quelconque, et choisir un λ qui minimise le membre de gauche de cette inégalité.)

(d) Avec le choix $\alpha = u_x$, déduire que σ_{xx} satisfait à l'inégalité

$$\sigma_{xx} \geq \frac{e^2 \left[\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) u_x(\mathbf{k}) \gamma(\mathbf{k}) \right]^2}{\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) \gamma(\mathbf{k}) \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [\gamma(\mathbf{k}) - \gamma(\mathbf{k}')]}$$
 (16.45)

pour une fonction arbitraire γ .

(e) Supposons que $W = W^{(1)} + W^{(2)}$. Prenons u_x pour γ , où \mathbf{u} est la solution de (16.38). Soient $\sigma^{(1)}$ et $\sigma^{(2)}$ les conductivités que l'on aurait si seulement $W^{(1)}$ ou $W^{(2)}$ était présent. Déduire de (16.45), puisqu'elle s'applique à $\sigma^{(1)}$ et $\sigma^{(2)}$, que

$$\frac{1}{\sigma_{xx}} \geq \frac{1}{\sigma_{xx}^{(1)}} + \frac{1}{\sigma_{xx}^{(2)}} \quad (16.46)$$

Chapitre 17

Au-delà de l'approximation des électrons indépendants

Équations de Hartree

Équations de Hartree-Fock

Corrélation

Écrantage : fonction diélectrique

Théories de Thomas-Fermi et de Lindhard

Écrantage de Lindhard dépendant de la fréquence

Écrantage de l'approximation de Hartree-Fock

Théorie du liquide de Fermi

CHOISIR CORRECTEMENT LE POTENTIEL $U(\mathbf{r})$ qui apparaît dans l'équation de Schrödinger à un électron

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E}\psi(\mathbf{r}) \quad (17.1)$$

est un problème subtil¹. La question qui sous-tend ce problème est de savoir comment représenter au mieux les effets des interactions électron-électron, un sujet que nous avons complètement ignoré jusqu'ici, en travaillant dans le cadre de l'approximation des électrons indépendants.

D'un point de vue fondamental, il est impossible de décrire correctement² des électrons dans un métal par une équation aussi élémentaire que (17.1),

1. Voir la discussion au début du chapitre 11.

2. Même dans l'approximation des ions immobiles. Nous retiendrons cette hypothèse ici, avant de la relâcher aux chapitres 21–26.

aussi ingénieux que soit le choix de $U(\mathbf{r})$, en raison des effets des interactions entre les électrons qui compliquent énormément le problème. Un calcul plus précis des propriétés électroniques d'un métal devrait partir de l'équation de Schrödinger pour une fonction d'onde à N particules des N électrons dans le métal³, $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N)$:

$$\begin{aligned} H\Psi &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi - Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \Psi \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Psi \\ &= E\Psi \end{aligned} \quad (17.2)$$

Ici, le terme négatif d'énergie potentielle représente le potentiel électrostatique attractif des noyaux nus fixes aux points \mathbf{R} du réseau de Bravais, et le dernier terme représente les interactions des électrons entre eux.

Il n'y a aucun espoir de résoudre une équation telle que (17.2). Pour progresser, il faut une idée physique qui simplifie le problème. Se demander quel choix de $U(\mathbf{r})$ pourrait rendre l'équation (17.1) plus raisonnable peut suggérer une telle idée. Evidemment, $U(\mathbf{r})$ devrait inclure les potentiels des ions :

$$U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (17.3)$$

De plus, cependant, nous voudrions que $U(\mathbf{r})$ incorpore (au moins approximativement) le fait que l'électron ressent les champs électriques de tous les autres électrons. Si nous décrivions les électrons restants par une distribution continue de charges négatives de densité de charge ρ , l'énergie potentielle de l'électron qui nous intéresse dans leur champ serait

$$U^{\text{él}}(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (17.4)$$

De plus, si nous persistions dans notre représentation d'électrons indépendants, la contribution d'un électron d'un niveau⁴ ψ_i à la densité de charge serait égale à

$$\rho_i(\mathbf{r}) = -e |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (17.5)$$

La densité de charge électronique totale serait alors

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (17.6)$$

3. Nous incluons explicitement la dépendance de Ψ vis-à-vis du spin des électrons s , ainsi que de la position \mathbf{r} .

4. Nous laissons i désigner à la fois les nombres quantiques orbital et de spin du niveau à un électron.

où la somme s'étend sur tous les niveaux à un électron occupés dans le métal⁵. En remplaçant (17.6) dans (17.4) et en posant $U = U^{\text{ion}} + U^{\text{él}}$, on arrive à l'équation à un électron :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{ion}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + \left[e^2 \sum_j \int d\mathbf{r}' |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (17.7)$$

L'ensemble des équations (17.7) (une pour chaque niveau à un électron occupé $\psi_i(\mathbf{r})$) est appelé *équations de Hartree*. Ces équations non linéaires pour les fonctions d'onde et les énergies à un électron se résolvent, en pratique, par itération : on devine une forme pour $U^{\text{él}}$ (le terme entre crochets dans (17.7)) et l'on résout les équations sur cette base. Un nouvel $U^{\text{él}}$ est alors calculé à partir des fonctions d'ondes résultantes, $\psi_i(\mathbf{r})$, et la nouvelle équation de Schrödinger est résolue. Dans l'idéal, on continue la procédure jusqu'à ce que de nouvelles itérations n'altèrent pas le potentiel de manière appréciable⁶.

L'approximation de Hartree ne peut représenter la manière dont la configuration particulière (en contraste avec la configuration moyenne) des $N - 1$ électrons restants affecte l'électron en question, car l'équation (17.7) décrit un électron qui n'interagit qu'avec le champ obtenu en faisant la moyenne sur les positions des électrons restants (avec un poids déterminé par leurs fonctions d'onde). Aussi grossière que puisse être cette approximation au regard de l'équation de Schrödinger complète (17.2), elle conduit encore à une tâche mathématique d'une complexité numérique considérable. Améliorer l'approximation de Hartree est très difficile.

Il existe cependant certains autres aspects physiques importants des interactions électron-électron qui ne peuvent être traités dans une simple approximation de champ autocohérent, mais qui sont néanmoins relativement bien compris. Dans ce chapitre, nous étudierons les suivants.

1. L'extension des équations de champ autocohérent pour inclure ce que l'on appelle l'« échange ».
2. Le phénomène d'« écrantage » qui est d'une grande importance dans la mise au point d'une théorie encore plus précise des interactions électron-électron, et également pour rendre compte de la réponse des électrons métalliques aux particules chargées comme les ions, les impuretés ou les autres électrons.

5. Bien que l'électron n'interagisse pas avec lui-même, il n'est pas nécessaire d'exclure son niveau de la somme (17.6), car l'inclusion d'un niveau supplémentaire spatialement étendu parmi environ 10^{22} niveaux occupés ne provoque qu'un changement négligeable de la densité.

6. Pour cette raison, l'approximation de Hartree est aussi appelée « approximation de champ autocohérent ».

3. La théorie du liquide de Fermi de Landau qui fournit une manière phénoménologique de prédire les effets qualitatifs des interactions électron-électron sur les propriétés électroniques des métaux, et qui offre aussi une explication au succès tout à fait extraordinaire de l'approximation des électrons indépendants.

Nous n'étudierons aucune des nombreuses tentatives faites pour mettre au point une manière réellement systématique de traiter les interactions électron-électron. De tels efforts se classent dans la rubrique générale des « problèmes à N corps », et ont été abordés, récemment, par des méthodes de « théorie des champs » ou de « fonctions de Green ».

17.1 Échange : approximation de Hartree-Fock

Les équations de Hartree (17.7) ont une insuffisance fondamentale qui n'est pas du tout évidente à partir de la démonstration que nous en avons donnée. Le défaut émerge si nous retournons à l'équation de Schrödinger à N électrons exacte et que nous la mettons sous la forme variationnelle équivalente⁷ qui affirme qu'une solution de $H\Psi = E\Psi$ est donnée par tout état Ψ qui rend stationnaire la quantité :

$$\langle H \rangle_{\Psi} = \frac{(\Psi, H\Psi)}{(\Psi, \Psi)} \quad (17.8)$$

où

$$\begin{aligned} (\Psi, \Phi) = & \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N) \\ & \times \Phi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N) \end{aligned} \quad (17.9)$$

En particulier, la fonction d'onde de l'état fondamental est le Ψ qui minimise (17.8). Cette propriété de l'état fondamental est fréquemment exploitée pour construire des états fondamentaux approximatifs en minimisant (17.8) non pas sur tous les Ψ , mais sur une classe limitée de fonctions d'onde choisies pour avoir une forme plus maniable.

On peut montrer⁸ que les équations de Hartree (17.7) découlent de la minimisation de (17.8) sur tous les Ψ de la forme :

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \quad (17.10)$$

7. Voir l'appendice G dans lequel l'étude concerne l'équation de Schrödinger à un électron, mais le cas général est plus simple.

8. Nous laissons au lecteur cette démonstration à titre d'exercice direct (problème 1).

où les ψ_i sont un ensemble de fonctions d'ondes à un électron orthonormales. Ainsi, les équations de Hartree donnent la meilleure approximation de la fonction d'onde complète à N électrons qui puisse être représentée par un simple produit de niveaux à un électron.

La fonction d'onde (17.10) est cependant incompatible avec le principe de Pauli qui requiert que le signe de Ψ change lorsque deux de ses arguments sont interchangés⁹ :

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_i s_i, \dots, \mathbf{r}_j s_j, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_j s_j, \dots, \mathbf{r}_i s_i, \dots, \mathbf{r}_N s_N) \quad (17.11)$$

L'équation (17.11) ne peut être satisfaite pour le produit (17.10) à moins que Ψ ne s'annule identiquement.

La généralisation la plus simple de l'approximation de Hartree qui incorpore la condition d'antisymétrie (17.11) est de remplacer la fonction d'onde d'essai (17.10) par un *déterminant de Slater* de fonctions d'ondes à un électron. C'est une combinaison linéaire du produit (17.10) et de tous les autres produits que l'on peut obtenir par permutation des $\mathbf{r}_j s_j$ entre eux, additionnés avec des poids $+1$ ou -1 de manière à garantir la condition (17.11) :

$$\Psi = \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) - \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2) \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) + \dots \quad (17.12)$$

Ce produit antisymétrisé peut être écrit de manière compacte comme le déterminant d'une matrice $N \times N$ ¹⁰ :

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N s_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2 s_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (17.13)$$

9. L'antisymétrie de la fonction d'onde à N électrons est une manifestation fondamentale du principe de Pauli. L'autre énoncé du principe, selon lequel aucun niveau à un électron ne peut être occupé de manière multiple, ne peut être formulé dans le cadre d'une approximation d'électrons indépendants. Là, il découle directement du fait que (17.13) doit s'annuler si $\psi_i = \psi_j$. L'état de Hartree (17.10) est cohérent (mais pas automatiquement, comme (17.13)) avec l'interdiction d'une occupation multiple, à condition que deux ψ_i quelconques ne soient les mêmes. Cependant, il ne remplit pas le test fondamental de l'antisymétrie.

10. Puisqu'un déterminant change de signe lorsque deux de ses colonnes sont échangées, ceci assure que la condition (17.11) est remplie.

Avec un peu de comptabilité (problème 2), on peut montrer que si l'énergie (17.8) est évaluée dans un état de la forme (17.13), avec des fonctions d'onde à un seul électron orthonormales $\psi_1 \dots \psi_N$, le résultat est alors :

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{\Psi} &= \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{s_i s_j} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (17.14)$$

Remarquons que le dernier terme de (17.14) est négatif et contient le produit $\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}')$ à la place de la combinaison à un électron habituelle $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$. Minimiser (17.14) par rapport aux ψ_i^* (problème 2) conduit à une généralisation des équations de Hartree appelées équations de Hartree-Fock :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{él}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \\ - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \delta_{s_i s_j} \\ = \mathcal{E}_i \psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (17.15)$$

où $U^{\text{él}}$ est défini par (17.4) et (17.6).

Ces équations diffèrent des équations de Hartree (17.7) par un terme supplémentaire au membre de gauche, appelé *terme d'échange*. La complication introduite par le terme d'échange est considérable. De même que le champ autocohérent $U^{\text{él}}$ (souvent appelé *terme direct*), il est non linéaire en ψ , mais, contrairement au terme direct, il n'est pas de la forme $V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$. Il a la structure $\int V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ — autrement dit, c'est un opérateur intégral. Par conséquent, les équations de Hartree-Fock sont, en général, complètement intraitables. La seule exception est le gaz d'électrons libres. Lorsque le potentiel périodique est nul (ou constant), les équations de Hartree-Fock peuvent être résolues exactement en prenant pour les ψ_i un ensemble d'ondes planes orthonormales¹¹. Bien que le cas des électrons libres ait un rapport douteux avec le problème des électrons dans un métal réel, la solution d'électrons libres suggère une approximation supplémentaire qui rend les équations de Hartree-Fock dans un potentiel périodique plus maniables. Nous allons donc discuter brièvement le cas des électrons libres.

11. Des solutions plus compliquées, appelées ondes de densité de spin, sont également possibles (chapitre 32).

17.2 Équations de Hartree-Fock pour des électrons libres

L'ensemble familier des ondes planes d'électrons libres

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \left(\frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \right) \times \text{fonction de spin} \quad (17.16)$$

dans lequel chaque vecteur d'onde inférieur à k_F apparaît deux fois (une fois pour chaque orientation du spin) dans le déterminant de Slater, donne une solution à l'équation de Hartree-Fock pour des électrons libres. Car si les ondes planes sont vraiment des solutions, alors la densité électronique de charge qui détermine $U^{\text{él}}$ est uniforme. Cependant, dans le gaz d'électrons libres, les ions sont représentés par une distribution uniforme de charge positive de même densité que la charge électronique. Ainsi, le potentiel des ions est exactement compensé par le terme direct : $U^{\text{ion}} + U^{\text{él}} = 0$. Seul le terme d'échange survit et l'on l'évalue facilement en écrivant l'interaction de Coulomb en termes de sa transformée de Fourier¹² :

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 4\pi e^2 \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \rightarrow 4\pi e^2 \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (17.17)$$

Si (17.17) est substitué dans le terme d'échange de (17.15) et que les ψ_i sont des ondes planes de la forme (17.16), alors le membre de gauche de (17.15) prend la forme

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}_i)\psi_i \quad (17.18)$$

où

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\mathbf{k}) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \int_{k' < k_F} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right) \end{aligned} \quad (17.19)$$

et

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \quad (17.20)$$

Ceci montre que les ondes planes résolvent vraiment (17.15), et que l'énergie du niveau à un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} est donnée par (17.19). La fonction $F(x)$ est représentée sur la figure 17.1a, et l'énergie $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ sur la figure 17.1b.

12. Voir le problème 3.

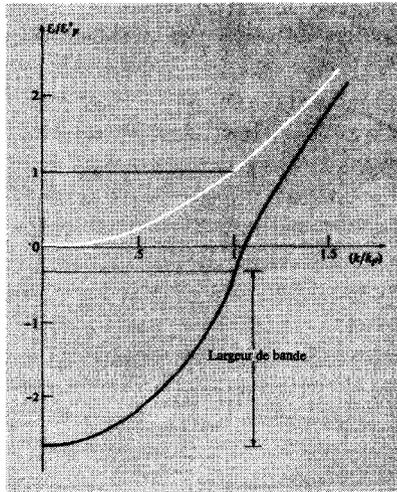
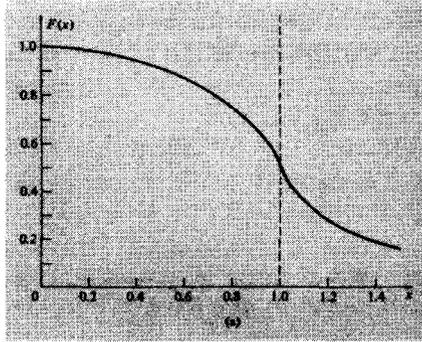


FIG. 17.1 – (a) Graphe de la fonction $F(x)$, définie par l'équation (17.20). Bien que la pente de cette fonction diverge en $x = 1$, la divergence est logarithmique, et ne peut être révélée en changeant l'échelle du tracé. Pour de grandes valeurs de x , le comportement est $F(x) \rightarrow 1/3x^2$. (b) L'énergie de Hartree-Fock (17.19) peut être écrite

$$\frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\epsilon_F^0} = \left[x^2 - 0,663 \left(\frac{r_s}{a_0} \right) F(x) \right]$$

où $x = k/k_F$. Cette fonction est représentée ici pour $r_s/a_0 = 4$, et pourrait être comparée à l'énergie d'électrons libres (ligne blanche). Remarquons, qu'en plus de diminuer sensiblement l'énergie d'électrons libres, le terme d'échange a conduit à une augmentation considérable de la largeur de bande (dans ces unités, de 1 à 2,33), un effet qui n'est pas corroboré par des expériences telles que l'émission de rayons X mous ou l'émission photoélectrique sur des métaux qui sont censés mesurer de telles largeurs.

Plusieurs aspects de l'énergie (17.19) méritent d'être commentés.

1. Bien que les niveaux à un électron de Hartree-Fock continuent d'être des ondes planes, l'énergie d'un électron dans le niveau $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ est maintenant donnée par $\hbar^2 k^2/2m$ plus un terme décrivant les effets de l'interaction électron-électron. Pour calculer la contribution de ces interactions à l'énergie totale du système à N électrons, nous devons sommer cette correction sur tous les $k < k_F$, multiplier par 2 (pour les deux niveaux de spin qui sont occupés pour chaque \mathbf{k}), et diviser par 2 (car, en sommant l'énergie d'interaction d'un électron donné sur tous les électrons, nous comptons chaque paire d'électrons deux fois). De cette manière, on trouve

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{\pi} \sum_{k < k_F} \left[1 + \frac{k_F^2 - k^2}{2kk_F} \ln \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right] \quad (17.21)$$

Nous avons déjà évalué le premier terme au chapitre 2 (équation (2.31)). Si nous transformons le second terme en une intégrale, il peut être évalué et donne :

$$E = N \left[\frac{3}{5} \mathcal{E}_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} \right] \quad (17.22)$$

Ce résultat s'écrit de manière conventionnelle en termes du rydberg ($e^2/2a_0 = 1 \text{ Ry} = 13,6 \text{ eV}$) et du paramètre r_s/a_0 (page 4) :

$$\frac{E}{N} = \frac{e^2}{2a_0} \left[\frac{3}{5} (k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} (k_F a_0) \right] = \left[\frac{2,21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0,916}{(r_s/a_0)} \right] \text{ Ry} \quad (17.23)$$

Puisque r_s/a_0 varie, dans les métaux, de 2 à 6, le second terme dans (17.23) est tout à fait comparable au premier terme, et indique que les interactions électron-électron ne peuvent pas être négligées dans une estimation d'électrons libres de l'énergie électronique d'un métal.

2. Avec beaucoup de travail, les termes principaux *exacts* d'un développement à haute densité (c'est-à-dire, à r_s/a_0 petit) de l'énergie de l'état fondamental du gaz d'électrons ont été calculés¹³ :

$$\frac{E}{N} = \left[\frac{2,21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0,916}{(r_s/a_0)} + 0,0622 \ln(r_s/a_0) - 0,096 + O(r_s/a_0) \right] \text{ Ry} \quad (17.24)$$

Remarquons que les deux premiers termes sont simplement le résultat de Hartree-Fock (17.23). Puisque r_s/a_0 n'est pas petit dans les métaux, ce développement est douteux, mais son obtention a marqué l'une des premières

13. M. Gell-Mann et K. Brueckner, *Phys. Rev.* **106**, 364 (1957).

tentatives systématiques pour élaborer une théorie plus précise des interactions électroniques. Les deux termes suivants de (17.24) ainsi que toutes les autres corrections au résultat de Hartree-Fock sont appelés, par convention, *énergie de corrélation*. Remarquons que l'énergie de corrélation n'est pas une quantité qui possède une signification physique ; elle représente simplement l'erreur que l'on commet en faisant une approximation de premier ordre grossière¹⁴.

3. La variation *moyenne* de l'énergie d'un électron par rapport à $\hbar^2 k^2 / 2m$ due à l'échange est simplement égale au second terme dans E/N , c'est-à-dire

$$\langle \mathcal{E}^{\text{échg}} \rangle = -\frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} = -\frac{0,916}{(r_s/a_0)} \text{ Ry} \quad (17.25)$$

Cette forme a conduit Slater¹⁵ à suggérer que, dans des systèmes non uniformes et, en particulier, en présence d'un potentiel périodique de réseau, on pouvait simplifier les équations de Hartree-Fock en remplaçant le terme d'échange (17.15) par une énergie locale donnée par deux fois (17.25) avec k_F évalué avec la densité locale ; autrement dit, il proposa une équation dans laquelle l'effet de l'échange était pris en compte en ajoutant simplement au terme $U^{\text{él}}(\mathbf{r})$ de Hartree un potentiel supplémentaire $U^{\text{échg}}(\mathbf{r})$, donné par

$$U^{\text{échg}}(\mathbf{r}) = -2,95(a_0^3 n(\mathbf{r}))^{1/3} \text{ Ry} \quad (17.26)$$

Cette procédure, bien que grossière et *ad hoc*, est en réalité suivie dans de nombreux calculs de structures de bandes. Quelques controverses¹⁶ ont eu lieu concernant la question de savoir si le mieux est de faire une moyenne de l'échange d'électrons libres sur tous les k ou de l'évaluer en $k = k_F$, mais la nature grossière de l'approximation rend le débat d'un contenu limité. Il est difficile de dire plus de cette simplification qu'elle approche les effets d'échange en introduisant un potentiel qui favorise les régions de haute densité, d'une manière qui mime grossièrement la dépendance en densité du terme d'échange dans la densité d'énergie d'électrons libres.

4. L'équation (17.19) a une caractéristique plutôt alarmante : la dérivée $\partial \mathcal{E} / \partial k$ devient logarithmiquement infinie¹⁷ en $k = k_F$. Puisque $(1/\hbar) \partial \mathcal{E} / \partial \mathbf{k}|_{k=k_F}$ est précisément la vitesse des électrons les plus importants

14. En fait, le nom d'« énergie de corrélation » n'est pas approprié. L'approximation de Hartree ignore les corrélations des électrons ; autrement dit, la distribution de probabilité à N électrons se factorise en un produit de N distributions à un électron. La fonction d'onde de Hartree-Fock (17.13) ne se factorise pas ainsi : les corrélations des électrons sont introduites à ce niveau de l'approximation. Néanmoins, l'« énergie de corrélation » est définie pour exclure la contribution d'échange qui contient seulement des corrections supplémentaires allant au-delà de celles fournies par la théorie de Hartree-Fock.

15. J. C. Salter, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951) ; **82**, 538 (1951) ; **91**, 528 (1953).

16. Voir, par exemple, W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1193 (1965), et R. Gaspar, *Acta. Phys. Acad. Sci. Hung.* **3**, 263 (1954).

17. Voir figure 17.1.

pour les propriétés métalliques, c'est un résultat déroutant. Une singularité en $k = k_F$ dans les énergies à un électron rend le développement de Sommerfeld (2.70) invalide, et conduit dans ce cas à une chaleur spécifique à basse température croissant non comme T , mais comme $T/|\ln T|$.

La singularité ne survient pas pour un potentiel non coulombien général, mais provient de la divergence de la transformée de Fourier $4\pi e^2/k^2$ de l'interaction e^2/r en $k = 0$. Ceci, à son tour, reflète la très longue portée de la force en inverse du carré de la distance. Si l'interaction coulombienne était remplacée, par exemple, par une interaction de la forme $e^2(e^{-k_0 r}/r)$, sa transformée de Fourier¹⁸ serait alors égale à $4\pi e^2/(k^2 + k_0^2)$, la divergence en $k = 0$ serait éliminée, et la singularité non physique des énergies de Hartree-Fock serait enlevée. On peut montrer (voir plus bas) que le potentiel qui apparaît dans le terme d'échange devrait être modifié de cette manière pour tenir compte des champs des électrons autres que les deux situés en \mathbf{r} et \mathbf{r}' , qui se réarrangent pour annuler partiellement les champs que les deux électrons exercent l'un sur l'autre. Cet effet, appelé « effet d'écran », est d'une importance fondamentale non seulement pour ses conséquences sur l'énergie d'interaction électron-électron, mais, plus généralement, pour déterminer le comportement de toute perturbation transportant des charges dans un métal¹⁹.

17.3 Effet d'écran (général)

Le phénomène d'écrantage est l'une des manifestations les plus simples et les plus importantes des interactions électron-électron. Nous ne considérerons ici que l'effet d'écran dans un gaz d'électrons. La théorie détaillée de l'effet d'écran en présence d'un potentiel périodique réaliste est beaucoup plus complexe, et l'on est souvent contraint d'utiliser la forme d'électrons libres de la théorie même dans l'étude des métaux réels.

Supposons qu'une particule chargée positivement soit placée en une position donnée dans le gaz d'électron et rigidement fixée à cet endroit. Elle va alors attirer des électrons, créant un surplus de charges négatives dans son voisinage, ce qui réduit (ou écrante) son champ. En traitant cet effet d'écran, il est pratique d'introduire deux potentiels électriques. Le premier, ϕ^{ext} , provient uniquement de la particule chargée positivement, et satisfait donc à une équation de Poisson de la forme :

$$-\nabla^2 \phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = 4\pi \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (17.27)$$

où $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est la densité de charge de la particule²⁰. Le second, ϕ , est le

18. Problème 3.

19. Les ions dans un métal en sont un cas important et seront traités dans le cadre de l'effet d'écran dynamique au chapitre 26.

20. Le terme « externe » et l'exposant « ext » utilisés pour décrire la charge appliquée ne sont pas là que pour suggérer que la charge est placée en dehors du métal — elle est en fait à l'intérieur de celui-ci — mais fait uniquement référence à son origine à partir d'une certaine source de charge extérieure aux systèmes d'électrons.

potentiel physique total, produit à la fois par la particule chargée positivement et le nuage d'électrons d'écran qu'elle induit. Il satisfait donc à

$$-\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (17.28)$$

où ρ est la densité de charge totale,

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) \quad (17.29)$$

et ρ^{ind} est la densité de charge induite dans le gaz d'électrons par la présence de la particule extérieure.

Par analogie avec la théorie des milieux diélectriques, on suppose que ϕ et ϕ^{ext} sont reliés linéairement par une équation de la forme²¹

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}') \quad (17.30)$$

Dans un gaz d'électrons spatialement uniforme, ϵ ne peut dépendre que de la distance entre les points \mathbf{r} et \mathbf{r}' , mais non de leur position absolue :

$$\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (17.31)$$

Ainsi, (17.30) prend la forme

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}') \quad (17.32)$$

ce qui implique²² que la transformée de Fourier correspondante satisfait à

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \epsilon(\mathbf{q})\phi(\mathbf{q}) \quad (17.33)$$

où les transformées de Fourier sont définies par

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\epsilon(\mathbf{r}) \quad (17.34)$$

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\epsilon(\mathbf{q}) \quad (17.35)$$

avec des relations similaires pour ϕ et ϕ^{ext} .

21. Le potentiel ϕ^{ext} est analogue au déplacement électrique \mathbf{D} (dont les sources sont les charges « libres » extrinsèques du milieu) ; le potentiel ϕ est analogue au champ électrique \mathbf{E} , qui provient de la distribution de charge totale, incluant à la fois les charges « libres » et les charges « liées » induites par le milieu. La relation $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\mathbf{E}(\mathbf{r}')$ (ou l'équation correspondante (17.32)) se réduit à la forme locale plus familière $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon\mathbf{E}(\mathbf{r})$, avec une constante diélectrique ϵ donnée par $\epsilon = \int d\mathbf{r}\epsilon(\mathbf{r})$, lorsque \mathbf{D} et \mathbf{E} sont des champs spatialement uniformes (ou, plus généralement, lorsque les champs varient lentement à l'échelle d'un certain r_0 pour lequel $\epsilon(\mathbf{r}) \approx 0$, $r > r_0$.)

22. Grâce au théorème de convolution de l'analyse de Fourier. Nous suivons l'usage habituel des physiciens qui consiste à employer le même symbole pour une fonction et sa transformée de Fourier, distinguant les deux par le symbole utilisé pour l'argument.

La quantité $\epsilon(\mathbf{q})$ est appelée constante diélectrique (dépendante du vecteur d'onde) du métal²³. Écrite sous la forme

$$\boxed{\phi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q})} \quad (17.36)$$

l'équation (17.33) affirme que la \mathbf{q}^e composante de Fourier du potentiel total présent dans le gaz d'électrons est égale à la \mathbf{q}^e composante de Fourier du potentiel extérieur, réduite d'un facteur $1/\epsilon(\mathbf{q})$. Ce genre de relation est habituel dans l'étude élémentaire des diélectriques, où, cependant, les champs sont généralement uniformes de telle sorte que la dépendance vis-à-vis des vecteurs d'onde n'intervient pas.

La quantité qui s'avère être la plus naturelle à calculer directement n'est pas la constante diélectrique $\epsilon(\mathbf{q})$ mais la densité de charge $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$ induite dans le gaz d'électrons par le potentiel total $\phi(\mathbf{r})$. Nous allons maintenant examiner comment on peut la calculer. Lorsque ρ^{ind} et ϕ sont reliés linéairement (ce qui est le cas pour des ϕ suffisamment petits), leurs transformées de Fourier satisfont alors à une relation de la forme

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q})\phi(\mathbf{q}) \quad (17.37)$$

Nous pouvons relier ϵ (la quantité d'intérêt physique direct) à χ (la quantité qui sort naturellement d'un calcul) comme suit :

La transformée de Fourier des équations de Poisson (17.27) et (17.28) sont

$$\begin{aligned} q^2 \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) &= 4\pi \rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}) \\ q^2 \phi(\mathbf{q}) &= 4\pi \rho(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (17.38)$$

Avec (17.29) et (17.37), elles donnent

$$\frac{q^2}{4\pi} (\phi(\mathbf{q}) - \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q})) = \chi(\mathbf{q})\phi(\mathbf{q}) \quad (17.39)$$

ou

$$\phi(\mathbf{q}) = \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) \left/ \left(1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\mathbf{q}) \right) \right. \quad (17.40)$$

En comparant ceci avec (17.36), on arrive à la relation

$$\boxed{\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \frac{\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q})}{\phi(\mathbf{q})}} \quad (17.41)$$

23. Dans l'étude élémentaire de l'électrostatique, on affirme parfois que la constante diélectrique d'un métal est infinie — autrement dit, que la charge est libre de se déplacer et que le milieu est donc infiniment polarisable. Nous verrons que la forme de $\epsilon(\mathbf{q})$ est cohérente avec ce résultat, car à la limite d'un champ appliqué spatialement uniforme ($\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$), $\epsilon(\mathbf{q})$ devient en effet infini. (Voir l'équation (17.51).)

Mise à part l'hypothèse selon laquelle la charge extérieure appliquée est assez faible pour conduire seulement à une réponse linéaire dans le gaz d'électrons, l'analyse a été jusqu'à ce point exacte (bien que n'étant guère plus qu'une série de définitions). Des approximations sérieuses deviennent nécessaires si l'on essaie de calculer χ . Deux théories largement répandues sont utilisées, toutes deux étant des simplifications du calcul général de Hartree sur la charge induite par l'impureté. La première — la méthode de Thomas-Fermi — est fondamentalement la limite classique (plus précisément, semi-classique) de la théorie de Hartree ; la seconde — la méthode de Lindhard, aussi appelée approximation des phases aléatoires (ou, RPA, *random phase approximation*) — est essentiellement un calcul de Hartree exact de la densité de charge en présence du champ autocohérent de la charge extérieure et du gaz d'électrons, excepté que le calcul est simplifié dès le début par le fait que ρ^{ind} est pris linéaire en ϕ .

La méthode de Thomas-Fermi a l'avantage d'être applicable même sans relation linéaire entre ρ^{ind} et ϕ ; elle a le désavantage de n'être sûre que pour des potentiels extérieurs lentement variables. Lorsque le résultat de Thomas-Fermi est linéarisé, il est identique au résultat de Lindhard à faibles valeurs de q , et moins précis que celui-ci lorsque q n'est pas petit. Nous décrivons les deux cas séparément ci-dessous.

17.4 Théorie de l'effet d'écran de Thomas-Fermi

En principe, pour trouver la densité de charge en présence du potentiel total $\phi = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ind}}$, nous devons résoudre l'équation de Schrödinger à un électron²⁴,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (17.42)$$

et construire ensuite la densité électronique à partir des fonctions d'onde à un électron en utilisant (17.6). L'approche de Thomas-Fermi est fondée sur une simplification dans cette procédure qui peut être faite lorsque le potentiel total $\phi(\mathbf{r})$ est une fonction variant lentement avec \mathbf{r} . Ici, l'expression « variant lentement » a exactement le même sens qu'aux chapitres 2 et 12 ; autrement dit, nous supposons que préciser la relation entre l'énergie et le vecteur d'onde d'un électron à la position \mathbf{r} a un sens, et nous prenons pour cette relation

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(\mathbf{r}) \quad (17.43)$$

24. Puisque ϕ est le potentiel total, qui provient à la fois de la densité de charge extérieure et de celle qu'elle induit dans le gaz d'électrons, l'équation (17.42) traite implicitement les interactions électron-électron dans l'approximation de Hartree. Le problème autocohérent (au moins dans la version linéarisée de la théorie) est contenu dans la condition imposée sur ϕ d'être relié à la densité électronique de charge ρ^{ind} déterminée par les solutions de (17.42), par l'intermédiaire des équations (17.36) et (17.41).

Ainsi, l'énergie s'écarte de sa valeur d'électrons libres par le potentiel local total.

De manière évidente, (17.43) n'a de sens qu'en termes de paquets d'ondes. Leur dispersion typique en position est au moins de l'ordre de $1/k_F$. Nous devons donc imposer que $\phi(\mathbf{r})$ varie lentement à l'échelle d'une longueur d'onde de Fermi. En termes de composantes de Fourier, ceci signifie que le calcul ne sera fiable que pour des valeurs de $\chi(\mathbf{q})$ avec $q \ll k_F$. Nous vérifierons cette limitation explicitement lorsque nous étudierons l'approche plus précise de Lindhard.

Ainsi, nous supposons que les solutions de l'équation (17.42) décrivent un ensemble d'électrons avec une énergie de la forme classique simple (17.43). Pour calculer la densité de charge produite par ces électrons, nous remplaçons leurs énergies dans l'expression (2.58) de la densité de nombre d'électrons, pour trouver (avec $\beta = 1/k_B T$)

$$n(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[\beta((\hbar^2 k^2/2m) - e\phi(\mathbf{r}) - \mu)] + 1} \quad (17.44)$$

La densité de charge induite est simplement $-en(\mathbf{r}) + en_0$, où le second terme est la densité de charge de fond positive uniforme. La densité de particules du fond est simplement la densité du système électronique lorsque ϕ^{ext} , et donc ϕ , s'annule²⁵ :

$$n_0(\mu) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[\beta((\hbar^2 k^2/2m) - \mu)] + 1} \quad (17.45)$$

Combinons (17.44) et (17.45) pour écrire,

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -e[n_0(\mu + e\phi(\mathbf{r})) - n_0(\mu)] \quad (17.46)$$

C'est la relation fondamentale de la théorie non linéaire de Thomas-Fermi.

Dans le cas présent, nous supposons que ϕ est assez petit pour que (17.46) soit développé et donne, au premier ordre,

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \phi(\mathbf{r}) \quad (17.47)$$

En comparant (17.47) avec (17.37), on trouve que $\chi(\mathbf{q})$ est donné par la constante

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu}, \quad \text{indépendante de } \mathbf{q} \quad (17.48)$$

25. Les valeurs du potentiel chimique μ qui apparaît dans (17.44) et (17.45) seront les mêmes à condition que $\phi(\mathbf{r})$ ne soit appréciable que dans une région finie du gaz d'électrons, à l'extérieur de laquelle la densité électronique est perturbée de manière négligeable par rapport à sa valeur d'équilibre.

En substituant ce résultat dans (17.41), on obtient la constante diélectrique de Thomas-Fermi²⁶

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad (17.49)$$

Il est habituel de définir un vecteur d'onde de Thomas-Fermi k_0 par :

$$k_0^2 = 4\pi e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad (17.50)$$

de telle sorte que

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{k_0^2}{q^2} \quad (17.51)$$

Pour illustrer la signification de k_0 , considérons le cas où le potentiel extérieur est celui d'une charge ponctuelle :

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \frac{Q}{r}, \quad \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2} \quad (17.52)$$

Le potentiel total dans le métal sera alors

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2} \quad (17.53)$$

La transformée de Fourier peut être inversée pour donner (voir le problème 3)

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2} = \frac{Q}{r} e^{-k_0 r} \quad (17.54)$$

Ainsi, le potentiel total est de forme coulombienne multiplié par une atténuation exponentielle qui le réduit à une quantité négligeable sur des distances plus grandes que des distances d'ordre $1/k_0$. Cette forme est appelée *potentiel de Coulomb écranté*²⁷ ou (d'après une forme analogue de la théorie des mésons) *potentiel de Yukawa*.

Nous avons ainsi extrait le résultat prévu selon lequel les électrons écrantent le champ de la charge extérieure. De plus, nous avons une expression explicite de la distance caractéristique au-delà de laquelle la perturbation est effectivement écrantée. Pour estimer k_0 , remarquons que, pour un gaz d'électrons libres, lorsque $T \ll T_F$, $\partial n_0 / \partial \mu$ est simplement la densité de niveaux à l'énergie de Fermi, $g(\mathcal{E}_F) = mk_F / \hbar^2 \pi^2$ (équation (2.64)). Donc

$$\frac{k_0^2}{k_F^2} = \frac{4}{\pi} \frac{me^2}{\hbar^2 k_F} \approx \frac{4}{\pi} \frac{1}{k_F a_0} = \left(\frac{16}{3\pi^2} \right)^{2/3} \left(\frac{r_s}{a_0} \right)$$

26. Comme prévu, cette forme de la constante diélectrique devient bien infinie lorsque $q \rightarrow 0$. (Voir note 23.)

27. Cette forme apparaît dans la théorie des électrolytes, donnée à l'origine par P. Debye et E. Hückel, *Phys. Z.* **24**, 185, 305 (1923).

$$k_0 = 0,815 k_F \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{1/2} = \frac{2,95}{(r_s/a_0)^{1/2}} \text{ \AA}^{-1} \quad (17.55)$$

Puisque r_s/a_0 varie entre 2 et 6 aux densités métalliques, k_0 est de l'ordre de k_F ; autrement dit, les perturbations sont écrantées sur une distance semblable à la distance entre les particules. Ainsi, les électrons sont hautement efficaces pour masquer les charges extérieures.

17.5 Théorie de l'effet d'écran de Lindhard

Dans l'approche de Lindhard²⁸, on revient à l'équation de Schrödinger (17.42) sans faire l'approximation semi-classique qui requiert un ϕ variant lentement. À la place, on exploite dès le début le fait que l'on n'a besoin de la densité induite qu'au premier ordre dans le potentiel total ϕ . La résolution de (17.42) à cet ordre par la théorie des perturbations est alors un travail de routine. Dès que l'on connaît les fonctions d'onde à l'ordre linéaire en ϕ , il est également possible de calculer leur variation linéaire dans la densité électronique de charge *via* (17.6). La procédure est directe (problème 5) et nous ne citerons ici que le résultat. L'équation (17.48) de la théorie de Thomas-Fermi linéarisée doit être généralisée à

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{f_{\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{q}}}{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} / m} \quad (17.56)$$

où $f_{\mathbf{k}}$ désigne la fonction de Fermi d'équilibre d'un électron libre d'énergie $\hbar^2 k^2 / 2m$: $f_{\mathbf{k}} = 1 / \{ \exp[\beta((\hbar^2 k^2 / 2m) - \mu)] + 1 \}$.

Remarquons que lorsque q est petit devant k_F , le numérateur de l'intégrand peut être développé autour de sa valeur $\mathbf{q} = \mathbf{0}$:

$$f_{\mathbf{k} \mp \frac{1}{2}\mathbf{q}} = f_{\mathbf{k}} \pm \frac{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{2m} \frac{\partial}{\partial \mu} f_{\mathbf{k}} + O(q^2) \quad (17.57)$$

Le terme linéaire en \mathbf{q} dans ce développement donne le résultat de Thomas-Fermi (17.48). Ainsi, comme on s'y attend, à la limite d'une perturbation variant lentement, la théorie de Lindhard se réduit à la théorie de Thomas-Fermi²⁹. Cependant, lorsque q devient comparable à k_F , il y a beaucoup plus de structure dans la constante diélectrique de Lindhard. À $T = 0$, les intégrales dans (17.56) peuvent être effectuées explicitement et donnent

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 \left(\frac{mk_F}{\hbar^2 \pi^2} \right) \left[\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right], \quad x = \frac{q}{2k_F} \quad (17.58)$$

28. J. Lindhard, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat.-Fys. Medd.* **28**, No. 8 (1954).

29. En effet, la fonction $\chi(\mathbf{q})$ de Thomas-Fermi peut être caractérisée comme limite de la fonction $\chi(\mathbf{q})$ de Lindhard lorsque $q \rightarrow 0$.

La quantité entre crochets, qui vaut 1 pour $x = 0$, est la correction³⁰ de Lindhard au résultat de Thomas-Fermi. Remarquons qu'à $q = 2k_F$, la constante diélectrique $\epsilon = 1 - 4\pi\chi/q^2$ n'est pas analytique. Par conséquent, on peut montrer qu'aux grandes distances, le potentiel écranté ϕ d'une charge ponctuelle a maintenant un terme qui se comporte (en $T = 0$) comme :

$$\phi(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{r^3} \cos 2k_F r \quad (17.59)$$

Ainsi, l'effet d'écran aux grandes distances a considérablement plus de structure que le simple potentiel de Yukawa prédit par la théorie de Thomas-Fermi, avec un terme oscillant qui décroît beaucoup plus lentement. Selon le contexte, ces oscillations sont appelées oscillations de Friedel ou oscillations de Rudermann-Kittel. Nous les étudierons encore au chapitre 26.

17.6 Effet d'écran de Lindhard dépendant de la fréquence

Si la densité de charge extérieure possède une dépendance temporelle de la forme $e^{-i\omega t}$, le potentiel induit et la densité de charge auront également une telle dépendance, et la constante diélectrique dépendra de la fréquence ainsi que du vecteur d'onde. Dans le cas limite où les collisions peuvent être ignorées, l'argument de Lindhard peut être directement généralisé en utilisant la théorie des perturbations dépendantes du temps plutôt que la théorie stationnaire. On trouve que le résultat statique (17.56) doit être modifié par l'ajout d'une quantité $\hbar\omega$ au dénominateur de l'intégrande³¹. Cette forme plus générale est d'une importance considérable dans la théorie des vibrations du réseau, ainsi que dans la théorie de la supraconductivité. Ici, notons seulement que lorsque q approche zéro à ω fixé, la constante diélectrique de Lindhard,

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{f_{\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{q}}}{\hbar^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} / m + \hbar\omega} \quad (17.60)$$

se réduit au résultat de Drude (1.37), que nous avons obtenu sous l'hypothèse d'une perturbation spatialement uniforme. Ainsi, l'approche plus sophistiquée de Lindhard est cohérente avec des investigations plus élémentaires dans les régimes dans lesquels elles sont applicables.

30. La fonction entre crochets s'avère être la fonction $F(x)$ qui apparaît dans l'énergie de Hartree-Fock pour des électrons libres et qui est représentée sur la figure 17.1a.

31. Lorsque le dénominateur s'annule, l'intégrale est rendue univoque en donnant à ω une partie imaginaire positive infiniment petite.

17.7 Effet d'écran dans l'approximation de Hartree-Fock

Nous avons étudié l'effet d'écran des électrons métalliques d'une distribution de charge extérieure imposée. Cependant, l'effet d'écran affecte aussi l'interaction de deux électrons entre eux, puisque, du point de vue des électrons restants, ces deux-là peuvent être envisagés comme des charges extérieures. Si l'on revient aux équations de Hartree-Fock et si l'on adopte ce point de vue, il est possible de faire une importante amélioration. On ne peut altérer le champ autocohérent de Hartree, puisque c'est le terme qui donne naissance en premier à l'écrantage. Cependant, il est tentant³² de remplacer l'interaction électron-électron qui apparaît dans le terme d'échange par sa forme écrantée, en multipliant $1/(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2$ par l'inverse de la constante diélectrique $1/\epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ dans (17.19). Ceci élimine la singularité responsable de la divergence anormale de la vitesse à un électron $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = (1/\hbar)(\partial\mathcal{E}(\mathbf{k})/\partial\mathbf{k})$ en $k = k_F$, car au voisinage de $q = 0$, l'interaction écrantée approche non pas e^2/q^2 mais e^2/k_0^2 . Si l'on calcule maintenant la valeur de $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ en $k = k_F$, on trouve que pour des valeurs de r_s typiques des densités métalliques, la vitesse diffère de sa valeur d'électrons libres d'environ 5 %. Ainsi, l'effet d'écran a réduit de manière caractéristique l'importance des interactions électron-électron³³.

17.8 Théorie du liquide de Fermi

Nous concluons ce chapitre avec un aperçu rapide sur quelques arguments profonds et subtils, dus principalement à Landau³⁴, qui (a) expliquent le succès remarquable de l'approximation des électrons indépendants en dépit de l'intensité des interactions électron-électron et (b) indiquent comment, dans de nombreux cas, en particulier dans le calcul des propriétés de transport, les conséquences des interactions électron-électron peuvent être qualitativement prises en compte. L'approche de Landau est appelée théorie du liquide de Fermi. Elle a été conçue pour traiter l'état liquide de l'isotope de l'hélium de nombre de masse 3, mais est de plus en plus appliquée à la théorie des interactions électron-électron dans les métaux³⁵.

Nous observons tout d'abord que, jusqu'ici, notre analyse des interactions électron-électron a conduit à une relation fortement modifiée entre l'énergie et

32. L'un des succès de l'approche par des fonctions de Green est de justifier de manière systématique cette introduction apparemment *ad hoc* de l'effet d'écran dans le terme d'échange.

33. Dans le cas présent, la réduction est plutôt spectaculaire, d'une divergence à une correction mineure de quelques pour cent.

34. L. D. Landau, *Sov. Phys. JETP* **3**, 920 (1957) ; **5**, 101 (1957) ; et **8**, 70 (1959).

35. Une étude complète, jusqu'à 1966, et relativement élémentaire de la théorie des liquides de Fermi chargés peut être trouvée dans *Theory of Quantum Liquids I*, D. Pines et P. Nozières, W. A. Benjamin, Menlo Park, California, 1966.

le vecteur d'onde des niveaux à un électron (par exemple, l'équation (17.19)), mais n'a pas vraiment remis en question la *structure* de base du modèle des électrons indépendants, dans lequel les propriétés électroniques d'un métal sont envisagées comme provenant de l'occupation d'un ensemble spécifié de niveaux à un électron. Ainsi, même dans l'approximation de Hartree-Fock, nous continuons à décrire les états électroniques stationnaires en spécifiant quels niveaux à un électron ψ_i sont présents dans le déterminant de Slater (17.13). La fonction d'onde à N électrons a donc exactement la même structure qu'elle aurait pour des électrons qui n'interagiraient pas, la seule modification étant que la forme des fonctions d'onde à un électron ψ_i peut éventuellement être affectée par les interactions³⁶. Il est loin d'être clair qu'il s'agit là d'une manière sensée de décrire les états stationnaires du système à N électrons. Supposons, par exemple, que l'interaction électron-électron globale soit attractive, et telle que des paires d'électrons forment des états liés³⁷. Alors, la manière naturelle de décrire les électrons dans un métal serait en termes de paires d'électrons. Un tel métal ne pourrait pas plus être décrit de manière adéquate par les états stationnaires d'un ensemble d'électrons indépendants uniques qu'un gaz de molécules d'oxygène pourrait l'être en termes d'atomes d'oxygène indépendants.

Même si rien d'aussi drastique que la formation de paires ne survient, il est encore loin d'être évident qu'une description en termes d'électrons indépendants, avec des énergies convenablement modifiées, approchera la description des électrons dans un métal réel. Il existe cependant une raison d'attendre que ce soit le cas pour des électrons d'énergies proches de l'énergie de Fermi³⁸. L'argument, dû à Landau, peut être divisé en deux étapes. La première est relativement directe, mais la seconde est en réalité très subtile.

17.9 Théorie du liquide de Fermi : conséquences du principe d'exclusion sur la diffusion électron-électron près de l'énergie de Fermi

Considérons un ensemble d'électrons qui n'interagissent pas entre eux. Si nous imaginons que nous introduisons graduellement les interactions entre

36. Pour des électrons libres, ce changement n'est même pas fait. Les fonctions d'onde restent des ondes planes.

37. Quelque chose de ce genre arrive réellement dans les supraconducteurs. Voir le chapitre 34.

38. Il n'existe aucune justification de la représentation en électrons indépendants lorsque les énergies électroniques sont loin de l'énergie de Fermi, mais heureusement, comme nous l'avons vu aux chapitres 2, 12 et 13, la plupart des propriétés électroniques intéressantes d'un métal sont presque complètement déterminées par les électrons situés dans un intervalle de largeur $k_B T$ autour de l'énergie de Fermi. Cependant, toutes propriétés faisant intervenir des niveaux électroniques bien au-dessous ou au-dessus de l'énergie de Fermi (comme l'émission de rayons X mous, l'émission photoélectrique, ou l'absorption optique) peuvent très bien être affectées par les interactions électron-électron.

électrons, celles-ci vont conduire à deux types d'effets.

1. Les énergies de chaque niveau à un électron seront modifiées³⁹. C'est le genre d'effet illustré par l'approximation de Hartree-Fock et ses perfectionnements. Nous reviendrons sur ce point plus bas.
2. Des électrons seront diffusés vers l'intérieur et vers l'extérieur de chaque niveau à un électron qui ne sont plus stationnaires. Ceci n'apparaît pas dans l'approximation de Hartree-Fock, où les niveaux à un électron continuent de donner des états stationnaires valables d'un système en interaction. Savoir si cette diffusion est assez sérieuse pour invalider la représentation en électrons indépendants dépend de la rapidité du taux de diffusion. S'il est suffisamment bas, nous pourrions introduire un temps de relaxation et traiter la diffusion de la même manière que les autres mécanismes de diffusion que nous avons étudiés dans nos théories des processus de transport. S'il arrivait (et nous verrons que c'est habituellement le cas) que le temps de relaxation électron-électron soit beaucoup plus grand que les autres temps de relaxation, nous pourrions alors à coup sûr l'ignorer complètement et utiliser le modèle des électrons indépendants avec beaucoup plus de confiance, avec seulement des modifications requises par la relation altérée entre l'énergie et \mathbf{k} ⁴⁰.

On pourrait naïvement s'attendre à ce que le taux de diffusion électron-électron soit assez élevé puisque l'interaction coulombienne, même écrantée, est assez forte. Cependant, le principe d'exclusion vient à la rescousse en réduisant le taux de diffusion de manière spectaculaire dans de nombreux cas d'intérêt majeur. Cette réduction intervient lorsque la configuration électronique ne diffère que légèrement de sa forme d'équilibre thermique (comme c'est le cas dans tous les processus de transport que nous avons étudiés au chapitre 13). Pour illustrer l'effet du principe d'exclusion sur le taux de diffusion, supposons, par exemple, que l'état à N électrons consiste en une sphère de Fermi remplie (équilibre thermique à $T = 0$) plus un unique électron excité dans un niveau d'énergie $\mathcal{E}_1 > \mathcal{E}_F$. Pour que cet électron soit diffusé, il doit interagir avec un électron d'énergie \mathcal{E}_2 qui doit être inférieure à \mathcal{E}_F , puisque seuls des niveaux électroniques d'énergies plus petites que \mathcal{E}_F sont occupés. Le principe d'exclusion requiert que ces deux électrons ne peuvent diffuser que vers des niveaux *inoccupés*, dont les énergies \mathcal{E}_3 et \mathcal{E}_4 doivent donc être supérieures à \mathcal{E}_F . Ainsi, nous imposons que

$$\mathcal{E}_2 < \mathcal{E}_F, \quad \mathcal{E}_3 > \mathcal{E}_F, \quad \mathcal{E}_4 > \mathcal{E}_F \quad (17.61)$$

39. Nous reportons, pour le moment, la question de savoir si le terme de « niveau à un électron » a un sens lorsque l'interaction est introduite. (C'est, bien sûr, le problème central, et c'est la raison pour laquelle l'argument est si subtil.)

40. Et avec le changement délicat de point de vue associé à l'introduction de « quasi-particules » (voir ci-dessous).

De plus, la conservation de l'énergie requiert que

$$\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_4 \quad (17.62)$$

Lorsque \mathcal{E}_1 est exactement égale à \mathcal{E}_F , les conditions (17.61) et (17.62) ne peuvent être remplies que si \mathcal{E}_2 , \mathcal{E}_3 et \mathcal{E}_4 sont aussi égales à \mathcal{E}_F . Ainsi, les vecteurs d'onde permis pour les électrons 2, 3 et 4 occupent une région de l'espace des \mathbf{k} de *volume nul* (c'est-à-dire, la surface de Fermi), et donnent donc une contribution négligeable aux intégrales qui donnent la section efficace du processus. Dans le langage de la théorie de la diffusion, on peut dire qu'il n'y a aucun espace des phases pour le processus. Par conséquent, *la durée de vie d'un électron sur la surface de Fermi à $T = 0$ est infinie*.

Lorsque \mathcal{E}_1 est légèrement différent de \mathcal{E}_F , un peu d'espace des phases devient disponible pour le processus, puisque les trois autres énergies peuvent maintenant varier à l'intérieur d'une coquille d'épaisseur de l'ordre de $|\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_F|$ au voisinage de la surface de Fermi, et restent cohérentes avec (17.61) et (17.62). Ceci conduit à un taux de diffusion de l'ordre de $(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_F)^2$. La quantité apparaît au carré plutôt qu'au cube, car dès que \mathcal{E}_2 et \mathcal{E}_3 ont été choisis à l'intérieur de la coquille d'énergies permises, la conservation de l'énergie ne permet aucun autre choix de \mathcal{E}_4 .

Si l'électron excité est superposé non pas sur une surface de Fermi remplie, mais sur une distribution d'électrons à l'équilibre thermique à T non nulle, il y aura alors des niveaux partiellement occupés dans une coquille de largeur $k_B T$ autour de \mathcal{E}_F . Ceci fournit un intervalle supplémentaire de choix de l'ordre de $k_B T$ pour les énergies qui satisfont à (17.61) et (17.62), et conduit donc à un taux de diffusion croissant comme $(k_B T)^2$, même quand $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_F$. En combinant ces considérations, nous concluons qu'à température T , un électron d'énergie \mathcal{E}_1 près de la surface de Fermi a un taux de diffusion $1/\tau$ qui dépend de son énergie et de la température de la forme

$$\frac{1}{\tau} = a(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_F)^2 + b(k_B T)^2 \quad (17.63)$$

où les coefficients a et b sont indépendants de \mathcal{E}_1 et T .

Ainsi, la durée de vie des électrons due à la diffusion électron-électron peut être rendue aussi grande que l'on veut en allant à des températures suffisamment basses et en considérant des électrons suffisamment proches de la surface de Fermi. Puisque ce ne sont que des électrons situés dans intervalle de largeur $k_B T$ autour de l'énergie de Fermi qui affectent de manière significative la plupart des propriétés métalliques de basse énergie (si l'on descend plus bas, elles sont « gelées » et il n'y en a que très peu qui soient présentes au-dessus), le temps de relaxation physiquement pertinent pour de tels électrons se comporte comme $1/T^2$.

Pour donner une estimation grossière mais quantitative de cette durée de vie, nous argumentons comme suit : supposons que la dépendance en température de τ soit complètement prise en compte par un facteur $1/T^2$.

Nous nous attendons, d'après la théorie des perturbations à l'ordre le plus bas (approximation de Born), à ce que τ dépende de l'interaction électron-électron par l'intermédiaire du carré de la transformée de Fourier du potentiel d'interaction. Notre discussion de l'effet d'écran suggère qu'il peut être estimé par le potentiel écranté de Thomas-Fermi, qui est partout inférieur à $4\pi e^2/k_0^2$. Nous supposons donc que la dépendance de τ vis-à-vis de la température et de l'interaction électron-électron est complètement prise en compte par la forme :

$$\frac{1}{\tau} \propto (k_B T)^2 \left(\frac{4\pi e^2}{k_0^2} \right)^2 \quad (17.64)$$

En utilisant (17.55) pour k_0 , nous pouvons écrire cette relation sous la forme

$$\frac{1}{\tau} \propto (k_B T)^2 \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{m k_F} \right)^2 \quad (17.65)$$

Pour établir la forme de la constante de proportionnalité, nous faisons appel à l'analyse dimensionnelle. Nous n'avons à notre disposition que des quantités indépendantes de la température caractérisant un gaz d'électrons sans interactions : k_F , m et \hbar . Nous pouvons construire une quantité de la dimension de l'inverse d'un temps en multipliant (17.65) par m^3/\hbar^7 , pour obtenir

$$\frac{1}{\tau} = A \frac{1}{\hbar} \frac{(k_B T)^2}{\mathcal{E}_F} \quad (17.66)$$

Puisque l'on ne peut construire de facteur sans dimension à partir de k_F , m et \hbar , (17.66) est la seule forme possible. Nous prenons le nombre sans dimension A de l'ordre de l'unité jusqu'à une ou deux puissances de dix.

À température ambiante, $k_B T$ est de l'ordre de 10^{-2} eV, et \mathcal{E}_F est de l'ordre de quelques électron-volts. Donc, $(k_B T)^2/\mathcal{E}_F$ est de l'ordre de 10^{-4} eV, ce qui conduit à une durée de vie de l'ordre de 10^{-10} s. Au chapitre 1, nous avons trouvé des temps de relaxation typiques à température ambiante de l'ordre de 10^{-14} s. Nous concluons donc qu'à température ambiante la diffusion électron-électron se produit à un taux 10^4 fois plus lent que le mécanisme de diffusion dominant. C'est un facteur suffisamment grand pour permettre une erreur d'une puissance ou deux de dix qui aurait pu se glisser dans notre analyse dimensionnelle grossière ; il n'y a aucun doute qu'à température ambiante la diffusion électron-électron est de peu de conséquence dans un métal. Puisque le temps de relaxation électron-électron croît comme $1/T^2$ lorsque la température décroît, il est tout à fait possible qu'il soit de peu de conséquence à toute température. Il est certainement nécessaire d'aller vers des très basses températures (pour éliminer la diffusion thermique des vibrations ioniques) dans des échantillons très purs (pour éliminer la diffusion par des impuretés) avant d'espérer voir des effets de la diffusion électron-électron et des indications selon lesquelles il serait possible, sous ces conditions extrêmes, de voir la dépendance caractéristique en T^2 commencer tout juste à émerger.

Donc, au moins pour des niveaux à l'intérieur d'un intervalle de largeur $k_B T$ autour de l'énergie de Fermi, les interactions électron-électron ne semblent pas invalider la représentation en électrons indépendants. Cependant, il existe une brèche sérieuse dans cet argument, qui nous conduit à la partie subtile de la théorie de Landau.

17.10 Théorie du liquide de Fermi : quasi-particules

L'argument ci-dessus indique que *si* la représentation en électrons indépendants est correcte en première approximation, alors, au moins pour des niveaux proches de l'énergie de Fermi, la diffusion électron-électron n'invalidera pas cette représentation même si les interactions sont fortes. Cependant, si les interactions électron-électron sont fortes, il n'est pas du tout probable que l'approximation des électrons indépendants soit bonne en tant que première approximation, et il n'est donc pas clair que notre argument ait une quelconque pertinence.

Landau trancha ce nœud gordien en reconnaissant que la représentation en *électrons* indépendants ne constituait pas un point de départ valable. Il attira cependant l'attention sur le fait que l'argument décrit ci-dessus reste applicable à condition qu'une représentation en *quelque chose* d'indépendant soit encore une bonne première approximation. Il baptisa le « quelque chose » *quasi-particules* (ou *quasi-électrons*). Si les quasi-particules obéissent au principe d'exclusion, alors l'argument que nous avons donné fonctionne aussi bien pour elles que pour des électrons indépendants, acquérant par là une validité beaucoup plus grande, à condition que nous puissions expliquer ce qu'une quasi-particule pourrait bien être. La définition de Landau d'une quasi-particule est grossièrement celle-ci :

Supposons que, lorsque les interactions électron-électron sont introduites, les états (au moins les plus bas) du système à N électrons interagissant fortement évoluent de manière continue à partir des états d'un système de N électrons sans interaction, et restent donc en correspondance biunivoque avec lui. Nous pouvons spécifier les états excités du système sans interaction en indiquant comment ils diffèrent de l'état fondamental — c'est-à-dire, en dressant la liste des vecteurs d'onde $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n$ au-dessus de k_F qui décrivent des niveaux occupés, et ceux, $\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2, \dots, \mathbf{k}'_m$ au-dessous de k_F qui décrivent des niveaux inoccupés⁴¹. Nous décrivons alors un tel état

41. Remarquons que si nous comparons l'état excité à N électrons à un état fondamental à N électrons, n et m doivent alors être les mêmes. Ils ne doivent pas nécessairement être les mêmes si nous comparons l'état excité du système à N électrons avec un état fondamental à N' électrons. Remarquons également que, bien que nous utilisions un langage approprié aux électrons libres pour décrire l'occupation des niveaux, nous pourrions dérouler les mêmes arguments pour une surface de Fermi de forme quelconque.

en disant que m électrons ont été excités hors des niveaux à un électron $\mathbf{k}'_1, \dots, \mathbf{k}'_m$, et que n électrons sont présents dans les niveaux à un électron $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n$. L'énergie de l'état excité est juste celui de l'état fondamental plus $\mathcal{E}(\mathbf{k}_1) + \dots + \mathcal{E}(\mathbf{k}_n) - \mathcal{E}(\mathbf{k}'_1) - \dots - \mathcal{E}(\mathbf{k}'_m)$, où, pour des électrons libres, $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$.

Nous définissons maintenant les quasi-particules implicitement, en affirmant que l'état correspondant du système en interaction est celui dans lequel m quasi-particules ont été excitées hors des niveaux de vecteurs d'onde $\mathbf{k}'_1, \dots, \mathbf{k}'_m$ et n quasi-particules sont présentes dans des niveaux de vecteurs d'onde $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n$. Nous disons que l'énergie de l'état est celle de l'état fondamental plus $\mathcal{E}(\mathbf{k}_1) + \dots + \mathcal{E}(\mathbf{k}_n) - \mathcal{E}(\mathbf{k}'_1) - \dots - \mathcal{E}(\mathbf{k}'_m)$ où la relation entre \mathcal{E} et \mathbf{k} est, en général, très difficile à déterminer.

Il n'est pas clair, bien sûr, de savoir si c'est ce qu'il faut vraiment faire car le spectre des excitations du système en interaction, bien que numériquement différent de celui du système libre, a néanmoins une structure de type électrons libres. Cependant, nous pouvons maintenant retourner à l'argument de la section précédente et faire valoir que c'est au moins une possibilité cohérente, car si le spectre a vraiment une structure semblable au spectre d'électrons libres, alors, à cause du principe d'exclusion, les interactions quasi-particule-quasi-particule n'altéreront pas drastiquement cette structure, au moins pour les quasi-particules proches de la surface de Fermi.

Ce miroitement d'une idée est loin de constituer une théorie cohérente. En particulier, nous devons réexaminer les règles de construction de quantités telles que les courants électrique et thermique à partir de la fonction de distribution, une fois que nous avons reconnu qu'elle ne décrit pas des électrons mais bien des quasi-particules. De manière remarquable, ces règles s'avèrent être très similaires (mais pas identiques) à celle que nous aurions pour des électrons et non des quasi-particules. Nous ne pouvons espérer donner ici un exposé adéquat de ce sujet extraordinaire, et nous devons renvoyer le lecteur aux articles de Landau³⁴ et au livre de Pines et Nozières³⁵ pour une description plus complète.

Le terme de « liquide de Fermi normal » est utilisé pour désigner les systèmes de particules en interaction obéissant à la statistique de Fermi-Dirac, pour lesquels la représentation en quasi-particules est valable. On peut montrer par un argument difficile et ingénieux de Landau basé sur des méthodes de fonctions de Green, qu'à tous les ordres de la théorie des perturbations (dans l'interaction) chaque système de Fermi en interaction est normal. Ceci ne veut pas dire, cependant, que tous les systèmes électroniques dans les métaux sont normaux, car on sait très bien maintenant que l'état fondamental supraconducteur, ainsi que plusieurs types d'états fondamentaux magnétiquement ordonnés, ne peuvent être construits de manière perturbative à partir de l'état fondamental d'électrons libres. Nous ne pouvons ainsi que dire que, si un système de Fermi n'est pas normal, il fait probablement quelque chose d'autre de tout à fait intéressant et spectaculaire en soi.

17.11 Théorie du liquide de Fermi : la fonction f

Finale^{ment}, en supposant que nous ayons affaire à un liquide de Fermi normal, nous allons faire brièvement quelques remarques sur les effets restants des interactions électron-électron sur le comportement électronique. Si une représentation en quasi-particule est valable, alors le premier effet des interactions électron-électron est simplement d'altérer les énergies d'excitation $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ par rapport à leur valeur d'électrons libres. Landau fit remarquer que ceci a une implication importante pour la structure des théories de transport. Lorsque des courants électriques ou thermiques sont transportés dans un métal, la fonction de distribution électronique $g(\mathbf{k})$ diffère de sa forme à l'équilibre $f(\mathbf{k})$. Pour des électrons vraiment indépendants, ceci n'a aucune conséquence sur la forme de la relation entre \mathcal{E} et \mathbf{k} , mais puisque l'énergie des quasi-particules est une conséquence des interactions électron-électron, elle peut être altérée lorsque la configuration des autres électrons change. Landau remarqua que si la fonction de distribution différait de sa forme d'équilibre de $\delta n(\mathbf{k}) = g(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k})$, alors, dans une théorie linéarisée⁴², ceci impliquait une variation de l'énergie des quasi-particules de la forme⁴³

$$\delta \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta n(\mathbf{k}') \quad (17.67)$$

C'est précisément ce qui prévaut dans la théorie de Hartree-Fock, où $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ a la forme explicite $4\pi e^2 / (\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2$. Dans une théorie de Hartree-Fock écrantée plus précise, f aurait la forme $4\pi e^2 / [(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 + k_0^2]$. En général, aucune de ces formes n'est correcte, et la fonction f exacte est difficile à calculer. Néanmoins, l'existence de la relation (17.67) doit être prévue dans une théorie de transport correcte. Entreprendre un tel programme dépasse le cadre de ce livre. Cependant, l'une des conséquences les plus importantes est que, pour des processus indépendants du temps, la fonction f sort complètement du cadre de la théorie du transport, et les interactions électron-électron ont une importance seulement dans la mesure où elles affectent le taux de diffusion. Ceci signifie, en particulier, que des processus stationnaires dans un champ magnétique à haut $\omega_c \tau$ ne seront absolument pas affectés par les interactions électron-électron et donnés correctement par la théorie des électrons indépendants. Ce sont précisément les processus qui donnent des informations précieuses et extensives sur la surface de Fermi, de telle sorte que nous pouvons enlever une pierre d'achoppement majeure dans la foi en l'absolue validité de ces informations.

42. Comme presque toutes les théories de transport utilisées en pratique.

43. Il est conventionnel d'exclure de (17.67) la contribution à la variation d'énergie associée au champ électromagnétique macroscopique produit par les courants ou les densités de charges associées à la déviation de l'équilibre ; autrement dit, la fonction f décrit les effets d'échange et de corrélation. Des effets de champ autocohérent sont explicitement traités séparément, de la manière habituelle.

Bien que la fonction f se situe au-delà de toute technique calculatoire fiable, il est possible d'essayer de déduire comment sa simple existence affecte les propriétés de transport variées dépendant de la fréquence. Dans la plupart des cas, les effets s'avèrent être faibles, et tout à fait difficiles à extraire des effets de structure de bandes. Cependant, des tentatives ont été récemment faites pour mesurer des propriétés qui dépendent de manière cruciale de la fonction f , afin d'extraire ses valeurs à partir des expériences⁴⁴.

17.12 Théorie du liquide de Fermi : règles empiriques de conclusion

En résumé, la représentation en électrons indépendants est vraisemblablement valable à condition que :

1. nous ne considérons que des électrons situés dans un intervalle de largeur $k_B T$ autour de \mathcal{E}_F .
2. nous nous souvenons que nous ne décrivons plus des électrons simples, mais des quasi-particules.
3. nous prévoyons les effets de l'interaction sur la relation entre \mathcal{E} et \mathbf{k} .
4. nous prévoyons la possibilité d'une fonction f dans nos théories de transport.

17.13 Problèmes

1. Obtention des équations de Hartree à partir du principe variationnel

(a) Montrer que la valeur moyenne de l'hamiltonien (17.2) dans un état de la forme (17.10) est⁴⁵

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = & \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \end{aligned} \quad (17.68)$$

44. Voir, par exemple, P. M. Platzman, W. M. Walsh, Jr. et E-Ni Foo, *Phys. Rev.* **172**, 689 (1968).

45. Remarquons la restriction (quelque peu pédante quand des grands nombres de niveaux apparaissent dans la somme) $i \neq j$. Une telle restriction n'apparaît pas dans l'énergie plus générale de Hartree-Fock de l'équation (17.14) car les termes direct et d'échange se compensent exactement pour $i = j$.

à condition que tous les ψ_i satisfassent à la condition de normalisation $\int d\mathbf{r} |\psi_i|^2 = 1$.

(b) En exprimant la contrainte de normalisation pour chaque ψ_i avec un multiplicateur de Lagrange \mathcal{E}_i , et en prenant $\delta\psi_i$ et $\delta\psi_i^*$ comme variations indépendantes, montrer que la condition de stationnarité

$$\delta_i \langle H \rangle = 0 \quad (17.69)$$

conduit directement aux équations de Hartree (17.7).

2. Obtention des équations de Hartree-Fock à partir du principe variationnel

(a) Montrer que la valeur moyenne de l'hamiltonien (17.2) dans un état de la forme (17.13) est donnée par (17.14).

(b) Montrer que la procédure décrite dans le problème 1(b) appliquée à l'équation (17.14) conduit maintenant aux équations de Hartree-Fock (17.15).

3. Propriétés du potentiel de Coulomb et du potentiel écranté

(a) À partir de la représentation intégrale de la fonction delta,

$$\delta(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (17.70)$$

et du fait que le potentiel de Coulomb $\phi(\mathbf{r}) = -e/r$ satisfait à l'équation de Poisson,

$$-\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi e \delta(\mathbf{r}) \quad (17.71)$$

montrer que le potentiel d'une paire électron-électron, $V(\mathbf{r}) = -e\phi(\mathbf{r}) = e^2/r$ peut être écrit sous la forme

$$V(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{k}) \quad (17.72)$$

où la transformée de Fourier $V(\mathbf{k})$ est donnée par

$$V(\mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{k^2} \quad (17.73)$$

(b) Montrer que la transformée de Fourier de l'interaction de Coulomb écrantée $V_s(\mathbf{r}) = (e^2/r)e^{-k_0 r}$ est

$$V_s(\mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{k^2 + k_0^2} \quad (17.74)$$

en substituant (17.74) dans l'intégrale de Fourier

$$V_s(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} V_s(\mathbf{k}) \quad (17.75)$$

et en évaluant cette intégrale en coordonnées sphériques. (L'intégrale radiale se calcule le plus facilement par une intégrale sur un contour.)

(c) Dédurre de (17.74) que $V_s(r)$ satisfait à

$$(-\nabla^2 + k_0^2) V_s(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 \delta(\mathbf{r}) \quad (17.76)$$

4. Masse effective de Hartree-Fock près de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$

Montrer que, près du minimum de bande ($k = 0$), l'énergie de Hartree-Fock à un électron (17.79) est parabolique en k :

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (17.77)$$

où

$$\frac{m^*}{m} = \frac{1}{1 + 0,22(r_s/a_0)} \quad (17.78)$$

5. Calcul de la fonction de réponse de Lindhard

En utilisant la théorie des perturbations stationnaires au premier ordre,

$$\psi_{\mathbf{k}} = \psi_{\mathbf{k}}^0 + \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'}} (\psi_{\mathbf{k}'}^0, V \psi_{\mathbf{k}}^0) \psi_{\mathbf{k}'}^0 \quad (17.79)$$

et en exprimant la densité de charge par

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})^2 = \rho^0(\mathbf{r}) + \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) \quad (17.80)$$

(où $f_{\mathbf{k}}$ est la distribution d'équilibre de Fermi), montrer que la transformée de Fourier de la charge induite au premier ordre dans un potentiel total ϕ est donné par

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = -e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{f_{\mathbf{k}-\frac{1}{2}\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}+\frac{1}{2}\mathbf{q}}}{\hbar^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}/m)} \phi(\mathbf{q}) \quad (17.81)$$

(L'Éq. (17.56) découle alors de la définition (17.37) de $\chi(\mathbf{q})$.)

Chapitre 18

Effets de surface

Travail d'extraction
Potentiels de contact
Émission thermoionique
Diffraction des électrons de basse énergie
Microscopie ionique de champ
Niveaux de surface électroniques

PARCE QUE nous nous sommes principalement intéressés aux propriétés de volume, nous avons ignoré les surfaces, en travaillant avec le modèle idéalisé d'un solide infiniment étendu¹. Notre justification pour cette idéalisation était que des 10^{24} atomes dans un cristal macroscopique avec typiquement 10^8 atomes sur un côté, seulement un sur 10^8 est situé près de la surface.

En nous limitant aux propriétés de volume, nous négligeons le domaine de plus en plus important de la physique des surfaces qui traite de phénomènes tels que la catalyse ou la croissance cristalline qui sont entièrement déterminés par l'interaction des atomes de la surface avec des atomes qui empiètent sur le cristal. Puisque la structure microscopique des surfaces de la plupart des échantillons tend à être irrégulière et difficile à établir, le domaine de la physique des surfaces est très complexe, n'ayant rien de comparable avec la variété de modèles simples et vérifiables expérimentalement disponibles en physique des solides massifs. Nous ne dirons rien, même dans ce chapitre, sur de tels phénomènes, et nous nous limiterons à décrire quelques outils importants qui permettent de déterminer la structure des surfaces.

1. Par commodité mathématique, nous avons aussi généralement remplacé le solide infini par un solide périodiquement répété représenté par les conditions aux limites de Born-von Karman.

Cependant, même si nous ne sommes intéressés que par les propriétés volumiques, nous sommes à nouveau contraints de considérer la surface à chaque fois qu'une mesure (l'utilisation d'un voltmètre, par exemple) enlève un électron du solide. L'énergie requise pour extraire un électron, bien qu'elle tire son origine profondément à l'intérieur du solide, est déterminée par les conditions de la surface aussi bien que celles du volume. La raison en est qu'il existe des distorsions dans la distribution de charge électronique près de la surface qui, en raison de la longue portée du potentiel de Coulomb, affectent les énergies loin à l'intérieur du solide. De tels effets sont cruciaux pour comprendre les potentiels de contact (voir plus bas), l'émission thermoionique (l'ébullition des électrons hors d'un métal à haute température), l'effet photoélectrique (l'éjection d'électrons par des photons incidents), ou tout autre phénomène dans lequel des électrons sont retirés d'un solide ou passent d'un solide à l'autre.

Dans la description de tels phénomènes, le *travail d'extraction* joue un rôle crucial ; il est défini comme l'énergie minimale nécessaire pour enlever un électron de l'intérieur d'un solide vers une position immédiatement à l'extérieur, « immédiatement à l'extérieur » désignant une distance de la surface grande à l'échelle atomique, mais petite comparée aux dimensions linéaires du cristal, et l'on en donnera une définition plus détaillée dans l'étude ci-dessous.

18.1 Effet de la surface sur l'énergie de liaison d'un électron : travail d'extraction

Pour illustrer comment la surface affecte l'énergie nécessaire pour enlever un électron, comparons le potentiel périodique d'un cristal infini idéalisé $U^{\text{inf}}(\mathbf{r})$ avec le potentiel $U^{\text{fini}}(\mathbf{r})$ qui apparaît dans l'équation de Schrödinger à un électron pour un échantillon fini de la même substance. Pour simplifier, considérons seulement des cristaux du système cubique qui possèdent la symétrie d'inversion. Dans le cristal infini (ou périodiquement étendu), nous pouvons représenter U^{inf} comme une somme de contributions des mailles primitives de Wigner-Seitz en chaque point du réseau :

$$U^{\text{inf}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (18.1)$$

où

$$v(\mathbf{r}) = -e \int_C d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (18.2)$$

L'intégration dans (18.2) porte sur une maille de Wigner-Seitz C centrée à l'origine ; $\rho(\mathbf{r})$ est la densité de charge totale, électronique et ionique².

2. L'équation de Schrödinger à un électron que nous avons à l'esprit est donc l'équation de Hartree autocohérente étudiée aux chapitres 11 et 17.

À des distances grandes comparées à aux dimensions de la maille, nous pouvons faire le développement multipolaire de l'électrostatique, en écrivant

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &= \frac{1}{r} - (\mathbf{r}' \cdot \nabla) \frac{1}{r} + \frac{1}{2} (\mathbf{r}' \cdot \nabla)^2 \frac{1}{r} + \dots \\ &= \frac{1}{r} + \frac{\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r^2} + \frac{3(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})^2 - r'^2}{r^3} + \frac{1}{r} O\left(\frac{r'}{r}\right)^3 \end{aligned} \quad (18.3)$$

pour trouver que

$$v(\mathbf{r}) = -e \frac{Q}{r} - e \frac{\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r^2} + O\left(\frac{1}{r^3}\right) \quad (18.4)$$

où

$$Q = \int_C d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \quad (18.5)$$

est la charge totale de la maille, et

$$\mathbf{p} = \int_C d\mathbf{r}' \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \quad (18.6)$$

est son moment dipolaire total.

Puisque le cristal est électriquement neutre et que $\rho(\mathbf{r})$ a la périodicité du réseau de Bravais, chaque maille primitive doit être électriquement neutre : $Q = 0$. De plus, dans un cristal possédant la symétrie d'inversion, la contribution de la maille de Wigner-Seitz au moment dipolaire s'annule. La symétrie cubique a pour conséquence d'annuler³ également le coefficient du terme en $1/r^3$ (le terme quadrupolaire), et, puisque la symétrie d'inversion impose aussi la nullité du coefficient de $1/r^4$, nous pouvons conclure que la contribution d'une maille de Wigner-Seitz à $v(\mathbf{r})$ décroît comme $1/r^5$ — c'est-à-dire très rapidement — à grande distance de la maille.

Ainsi, la contribution à $U^{\text{inf}}(\mathbf{r})$ des mailles qui sont loin du point \mathbf{r} (à l'échelle atomique) est négligeable, et $U^{\text{inf}}(\mathbf{r})$ est très bien approché par la

3. Ceci provient du fait que $\int d\mathbf{r}' r'_i r'_j \rho(\mathbf{r}')$ doit s'annuler lorsque $i \neq j$, et doit être égal à sa valeur moyenne, $\frac{1}{3} \int d\mathbf{r}' r'^2 \rho(\mathbf{r}')$, quand $i = j$. Par conséquent, le premier terme dans

$$\int_C d\mathbf{r}' \left[\frac{3(\mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{r}})^2}{r^3} - \frac{r'^2}{r^3} \right] \rho(\mathbf{r}')$$

doit compenser le second.

Si le cristal n'est pas de symétrie cubique, nos conclusions générales ne sont pas affectées, mais un soin considérable doit être apporté au terme quadrupolaire. Une dépendance en $1/r^3$ en elle-même ne diminue pas assez rapidement avec la distance pour que l'on soit sûr que des mailles distantes soient sans influence, et la dépendance angulaire du potentiel quadrupolaire doit également être prise en compte. Ceci rend l'étude beaucoup plus technique, et, compte tenu de nos objectifs, ne vaut pas la peine d'être examiné ici.

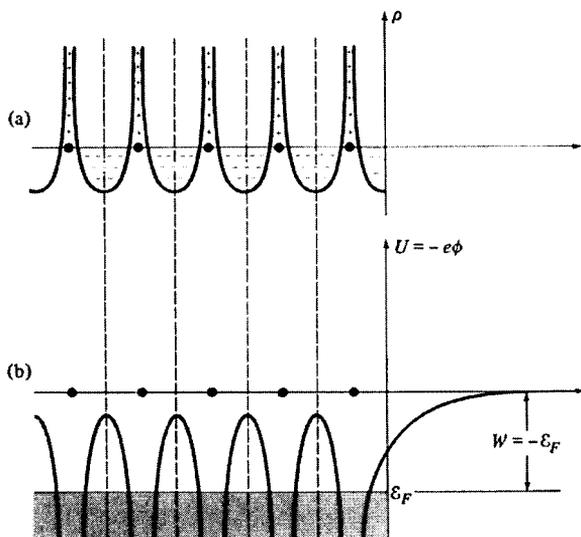


FIG. 18.1 – (a) Densité de charge électrique près de la surface d'un cristal fini s'il n'y avait aucune distorsion dans les mailles proches de la surface. La densité est représentée le long d'une ligne d'ions. Les droites verticales en pointillés indiquent les limites des mailles. (b) Forme du potentiel cristallin U (ou du potentiel électrostatique $\phi = -U/e$) déterminé par la densité de charge en (a), le long de la même droite. Loin du cristal, U et ϕ décroissent vers zéro. L'énergie (négative) de Fermi est indiquée sur l'axe vertical. La zone grisée sous l'énergie de Fermi suggère les niveaux électroniques remplis dans le métal. Puisque les niveaux électroniques les plus bas hors du métal ont une énergie nulle, une énergie $W = -\varepsilon_F$ doit être fournie pour enlever un électron.

contribution des mailles situées à l'intérieur d'un domaine s'étendant sur quelques constantes de réseau à partir de \mathbf{r} .

Considérons maintenant un cristal fini. Supposons que nous puissions représenter la configuration ionique en occupant simplement quelque région finie V du réseau de Bravais du cristal infini. Supposons de plus que la densité électronique de charge dans la maille de Wigner-Seitz autour de chaque ion reste complètement inchangée par rapport à la forme qu'elle prend dans le cristal infini, même dans les mailles proches de la surface (figure 18.1a). Sous ces hypothèses, chaque maille occupée continuerait à contribuer de $v(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ au potentiel, et nous aurions :

$$U^{\text{fini}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R} \text{ dans } V} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (18.7)$$

Si (18.7) était correcte, alors, aux points \mathbf{r} situés loin, à l'échelle atomique, à l'intérieur du cristal, U^{fini} ne différerait de U^{inf} que parce qu'il manquerait au

cristal fini des mailles aux sites \mathbf{R} loin de \mathbf{r} . Puisque de telles mailles donnent une contribution négligeable au potentiel en \mathbf{r} , $U^{\text{fini}}(\mathbf{r})$ serait indistinguable de $U^{\text{inf}}(\mathbf{r})$ lorsque \mathbf{r} serait plus grand que quelques constantes de réseau à l'intérieur du cristal. De plus, si \mathbf{r} était plus grand que quelques constantes de réseau à l'extérieur du cristal, $U^{\text{fini}}(\mathbf{r})$ serait très petit en raison de la dépendance rapidement décroissante en inverse de la puissance cinquième de la contribution à U^{fini} de chaque maille occupée du cristal cubique (figure 18.1b).

Par conséquent, l'énergie du niveau électronique occupé le plus élevé bien à l'intérieur du cristal serait encore \mathcal{E}_F , où \mathcal{E}_F est l'énergie de Fermi calculée pour le cristal idéal infini avec un potentiel périodique U^{inf} . De plus, l'énergie la plus basse d'un niveau électronique hors du cristal serait nulle (puisque U^{fini} approcherait zéro à l'extérieur du cristal, et que l'énergie cinétique d'un électron libre peut être rendue aussi petite que l'on veut). Donc, s'il n'y avait aucune distorsion dans la distribution de charge des mailles de surface, l'énergie minimale requise pour retirer un électron de l'intérieur du cristal vers un point situé immédiatement à l'extérieur de celui-ci serait⁴

$$W = 0 - \mathcal{E}_F = -\mathcal{E}_F \quad (18.8)$$

Cette conclusion est incorrecte. La vraie distribution de charge des mailles proches de la surface d'un cristal fini diffère de la distribution de charge des mailles situées à l'intérieur. Pour commencer, les positions des ions à la surface sont, en général, légèrement déplacées de leurs positions sur le réseau de Bravais idéal. De plus, la distribution de charge électronique des mailles proches de la surface ne possède pas nécessairement la symétrie du réseau de Bravais (figure 18.2a). De telles mailles ont, en général, un moment dipolaire électrique non nul et peuvent même donner une charge électrique de surface non nulle.

La manière particulière dont la distribution de charge des mailles de surface diffère de celle des mailles situées dans le volume dépend de détails tels que l'état de la surface, plane ou rugueuse, et, si elle est plane, de l'orientation du

4. Puisque les électrons sont liés au métal, il faut fournir un travail pour les extraire, et \mathcal{E}_F doit donc être négative. Il n'est pas difficile de réconcilier ce résultat avec la convention de la théorie des électrons libres selon laquelle $\mathcal{E}_F = \hbar^2 k^2 / 2m$. Le point est que, dans les théories des propriétés de volume qui utilisent le modèle d'un métal infini, il n'y a aucune raison de considérer une valeur particulière de la constante additive arbitraire de l'énergie électronique ; nous nous sommes implicitement entendus sur un choix particulier de cette constante en assignant l'énergie zéro au niveau électronique le plus bas. Avec cette convention, l'énergie potentielle d'un électron à l'extérieur du cristal doit être grande et positive (plus grande, en fait, que \mathcal{E}_F) si les électrons doivent en réalité être liés au métal. Dans la présente discussion, nous avons cependant adopté la convention électrostatique familière qui consiste à prendre le potentiel zéro à grande distance d'un échantillon métallique fini. Pour être cohérent avec cette autre convention, il est nécessaire d'ajouter une grande constante négative à l'énergie de chaque niveau électronique à l'intérieur du métal. On peut envisager cette constante négative comme fournissant une représentation grossière du potentiel attractif du réseau des ions. La valeur de cette constante est sans effet sur la détermination des propriétés de volume, mais, en comparant les énergies à l'intérieur et à l'extérieur du métal, il faut soit introduire un tel terme explicitement, soit abandonner la convention d'un potentiel nul loin du métal.

plan par rapport aux axes cristallographiques. Déterminer cette distribution de charge déformée pour divers types de surfaces est un problème difficile que nous n'explorerons pas. Notre intérêt premier réside dans les conséquences d'une telle déformation.

Nous allons tout d'abord considérer le cas dans lequel la déformation des mailles de surface ne se traduit pas par une charge macroscopique par unité de surface métallique. Si nous exigeons que le métal soit neutre dans son ensemble, ce sera effectivement le cas à condition que toutes les surfaces possèdent des structures équivalentes, soit car ce sont des plans cristallographiquement équivalents, soit, si elles sont rugueuses, car elles ont été préparées par des procédés identiques. À grande distance (à l'échelle atomique) d'une telle surface électriquement neutre, les distributions de charge de chacune des mailles de surface déformées continueront de donner un champ électrique macroscopique⁵. Cependant, à l'intérieur de la couche de surface dans laquelle les mailles sont déformées, cette déformation entraînera des champs électriques appréciables, contre lesquels un travail $W_s = \int e\mathbf{E}\cdot d\ell$ doit être fourni pour déplacer un électron dans toute la couche.

La valeur de W_s est déterminée par la manière dont la distribution de charge des mailles de surface diffère de celle des mailles du volume, qui, en retour, dépend du type de surface considéré. Dans certains modèles⁵, la déformation de la charge des mailles de surface est représentée par une densité surfacique macroscopique uniforme de dipôles, et, avec ce modèle à l'esprit, la couche de surface (de manière tout à fait générale) est souvent appelée « double couche. »

Le travail W_s fourni par le champ régnant dans la double couche doit être ajouté à l'expression (18.8) qui donne le travail d'extraction lorsqu'on ignore la déformation des mailles de surface. Le travail d'extraction correct est donc donné par⁶

$$W = -\mathcal{E}_F + W_s \quad (18.9)$$

La forme correspondante du potentiel cristallin $U(\mathbf{r})$ est indiquée sur la figure 18.2b.

Si les faces du cristal ne sont pas équivalentes, il n'y a alors aucune raison d'interdire une charge surfacique macroscopique s'étendant sur chaque face en plus des doubles couches, à condition que la charge totale sur toutes les surfaces du cristal s'annule. En effet, il est facile de voir que des charges surfaciques petites mais non nulles doivent apparaître pour la raison suivante.

Considérons un cristal avec deux faces inéquivalentes F et F' . Les travaux d'extraction W et W' ne sont pas nécessairement les mêmes, puisque

5. Voir, par exemple, le problème 1a.

6. De même que l'équation (18.8), l'équation (18.9) suppose que \mathcal{E}_F a été calculée pour le cristal infini avec un choix particulier de la constante additive dans le potentiel périodique, à savoir celui qui assure que, pour un cristal fini dans lequel on ne tient pas compte de la déformation des distributions de charge des mailles de surface, U s'annule à grande distance du cristal.

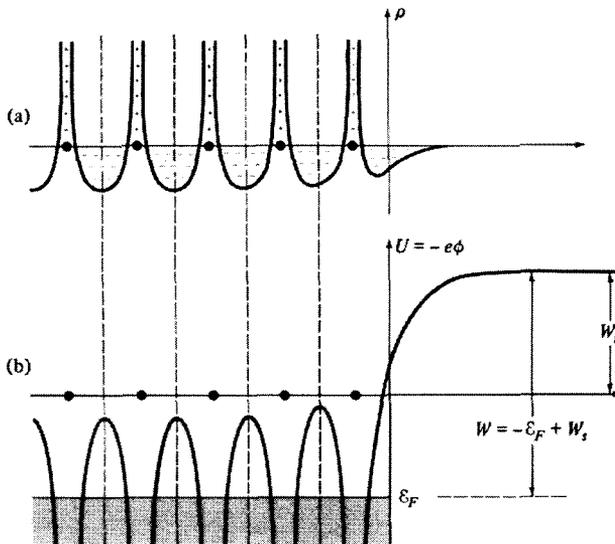


FIG. 18.2 – (a) Forme réelle de la densité de charge électrique près de la surface d'un cristal (en négligeant de légers déplacements des ions situés près de la surface par rapport à leurs sites dans le cristal infini). Noter la déficience en électrons dans les deux mailles les plus proches de la surface et la présence d'une charge électronique dans la première « maille » sur le côté vide de la surface. C'est ce type de déformation qui produit la « double couche » décrite ci-dessous. (b) Forme du potentiel cristallin U déterminé par la densité de charge en (a). Si la constante additive est choisie de telle sorte que U ressemble au potentiel de la figure 18.1b loin à l'intérieur du cristal, alors, en dehors du cristal, U ne tendra pas vers zéro, mais vers la valeur W_s égale au travail qui doit être fourni pour transporter un électron à travers le champ électrique dans la double couche. Les niveaux les plus bas hors du cristal ont maintenant une énergie W_s , et une énergie $W = -\epsilon_F + W_s$ doit donc être fournie pour enlever un électron.

les contributions W_s et W'_s à ces travaux proviennent de doubles couches de structures internes différentes. Considérons maintenant l'extraction d'un électron du niveau de Fermi à travers la face F , et sa réinsertion à travers la face F' à un niveau intérieur qui soit encore à l'énergie de Fermi (figure 18.3). Le travail total fourni dans un tel cycle doit s'annuler, si l'énergie est conservée. Cependant, le travail fourni dans l'extraction et la réintroduction de l'électron est égal à $W - W'$, qui n'est pas nécessairement nul si les surfaces ne sont pas équivalentes. Il doit donc y avoir un champ électrique à l'extérieur du métal contre lequel il faut fournir un travail de compensation lors du transport de l'électron de la face F à la face F' ; autrement dit, les deux faces du cristal

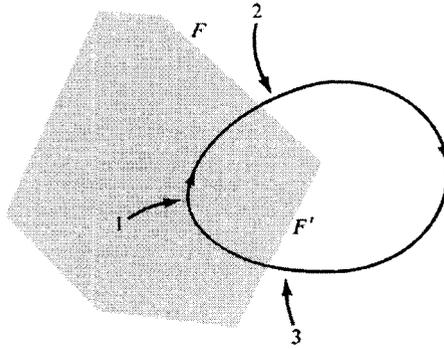


FIG. 18.3 – Le travail total que l'on réalise en prenant un électron d'un niveau intérieur situé à l'énergie de Fermi sur le chemin indiqué, et en le renvoyant sur un niveau intérieur à l'énergie de Fermi est nul. Ce travail est cependant la somme de trois contributions : W (en allant de 1 à 2), $e(\phi - \phi')$ (en allant de 2 à 3, où ϕ et ϕ' sont les potentiels électrostatiques immédiatement à l'extérieur des faces F et F'), et $-W'$ (en allant de 3 à 1).

doivent être à des potentiels électrostatiques différents ϕ et ϕ' satisfaisant à

$$-e(\phi - \phi') = W - W' \quad (18.10)$$

Puisque les doubles couches ne peuvent donner des champs électriques macroscopiques à l'extérieur du métal, ces champs doivent être produits par les distributions macroscopiques des charges électriques sur les surfaces⁷. La quantité de charge qui doit être redistribuée sur les surfaces pour produire de tels champs extérieurs est minuscule comparée à la quantité de charge qui est redistribuée sur les mailles de surfaces voisines dans l'établissement des doubles couches⁸. De même, le champ électrique qui règne à l'intérieur de la double couche est immense comparé au champ électrique produit par la charge surfacique⁹.

Lorsque toutes les surfaces du solide ne sont pas équivalentes, le travail d'extraction est défini pour une surface particulière de manière à n'inclure que le travail qui doit être fourni contre le champ dans sa double couche (un aspect intrinsèque à la surface), mais pas le travail supplémentaire qui doit être fourni contre les éventuels champs extérieurs dus à la redistribution des charges surfaciques (une quantité qui dépend de ce à quoi les autres surfaces

7. La condition de neutralité globale du cristal requiert seulement que la somme sur toutes les faces de la charge surfacique macroscopique de chacune d'elles s'annule.

8. Voir le problème 1b.

9. La chute de potentiel d'une face à l'autre est comparable à la chute de potentiel au travers des doubles couches (voir l'Éq. (18.10)). La première s'étend cependant sur des distances macroscopiques (de l'ordre des dimensions des faces du cristal) alors que la seconde a lieu sur des distances microscopiques (de l'ordre de l'épaisseur de la double couche — c'est-à-dire quelques constantes de réseau).

ont été exposées). Puisque de tels champs extérieurs sont minuscules comparés aux champs dans les doubles couches, on s'assure que seuls ces derniers champs contribuent au travail d'extraction d'une surface en la définissant comme le travail minimum requis pour enlever un électron et l'amener à travers cette surface en un point situé très loin à l'échelle atomique (de telle sorte que l'électron soit passé à travers la double couche tout entière) mais pas trop loin à l'échelle des dimensions des faces cristallines macroscopiques (de telle sorte que les champs qui existent à l'extérieur du cristal ne donnent qu'un travail négligeable à l'électron¹⁰).

18.2 Potentiels de contact

Supposons que deux métaux soient reliés de manière à permettre à des électrons de s'écouler librement de l'un à l'autre. Lorsque l'équilibre est atteint, les électrons dans chaque métal doivent être au même potentiel chimique. Ceci se réalise par un écoulement momentané de charges de la surface de l'un à celle de l'autre. La charge surfacique sur chaque métal engendre un potentiel à l'intérieur qui décale uniformément tous les niveaux volumiques ainsi que le potentiel chimique (de telle sorte que les propriétés de volume à l'intérieur restent les mêmes). Puisque des charges ont été transférées, les deux métaux ne sont plus au même potentiel électrostatique. La différence de potentiel entre deux faces quelconques des deux métaux peut être exprimée en termes des travaux d'extractions de chacune de ces faces par le même argument que nous avons utilisé pour trouver la différence de potentiel entre deux faces inéquivalentes d'un spécimen métallique unique (figure 18.3). On observe à nouveau que si un électron du niveau de Fermi¹¹ est extrait à travers une face du premier métal (avec un travail d'extraction W), et réintroduit à travers une face du second métal (avec un travail d'extraction W') au (même) niveau de Fermi, alors, si l'énergie est conservée, il doit exister un champ électrique extérieur qui fournit un travail $W - W'$ à l'électron et qui impose, en retour, une différence de potentiel entre les deux faces donnée par

$$-e(\phi - \phi') = W - W' \quad (18.11)$$

Les deux métaux (avant et après que leurs électrons aient atteint l'équilibre) sont représentés schématiquement sur la figure 18.4. Puisqu'un certain contact doit être réalisé entre les métaux pour permettre à leurs électrons d'atteindre l'équilibre, la différence de potentiel (18.11) est appelée potentiel de contact.

10. Même si toutes les faces sont équivalentes, l'interaction de l'électron enlevé avec ceux qui restent dans le métal induira des charges surfaciques macroscopiques (produisant les « charges images » de l'électrostatique) dont la contribution au travail d'extraction est également rendue négligeable par cette définition.

11. Dans des métaux à température ambiante et au-dessous, le potentiel chimique diffère de manière négligeable de l'énergie de Fermi. Voir l'équation (2.77).

18.3 Mesure des travaux d'extraction par mesure de potentiels de contact

L'équation (18.11) suggère qu'une méthode de mesure simple du travail d'extraction d'un métal¹² serait de mesurer le potentiel de contact entre celui-ci et un métal dont le travail d'extraction est connu. Ceci ne peut être fait simplement en reliant deux faces par un galvanomètre, car si c'était le cas, on produirait une circulation de courant dans un circuit sans source d'énergie.

Cependant, une méthode simple, due à Kelvin, peut être utilisée pour mesurer les potentiels de contact. Supposons que les deux échantillons soient placés de telle sorte que les deux faces des cristaux forment un condensateur plan. S'il existe une différence de potentiel V entre les faces, il y aura alors une charge par unité de surface donnée par

$$\sigma = \frac{E}{4\pi} = \frac{V}{4\pi d} \quad (18.12)$$

où d est la distance entre les faces. Si les plaques sont reliées et qu'aucun voltage extérieur n'est imposé, la différence de potentiel sera simplement égale au potentiel de contact V_c . À mesure que la distance d entre les plaques varie, le potentiel de contact reste inchangé, et des charges doivent donc s'écouler entre les faces pour maintenir la relation

$$\sigma = \frac{V_c}{4\pi d} \quad (18.13)$$

En mesurant l'écoulement de charge, on peut mesurer le potentiel de contact. La procédure peut être simplifiée en ajoutant au circuit une différence de potentiel extérieure et en l'ajustant de manière à ce qu'aucun courant ne s'écoule lorsque d varie (figure 18.5). Ceci réalisé, la différence de potentiel sera égale à l'opposé du potentiel de contact.

18.4 Autres méthodes de mesure du travail d'extraction : émission thermoionique

Il existe plusieurs autres manières de mesurer le travail d'extraction. L'une des méthodes utilisées exploite l'effet photoélectrique, en mesurant l'énergie minimale des photons nécessaire pour éjecter un électron à travers une face d'un cristal, et en le rendant égal à W .

Une autre méthode, d'une certaine importance dans la réalisation de tubes cathodiques, mesure la dépendance en température du courant d'électrons qui

12. Lorsqu'on parle de travail d'extraction d'un métal sans faire référence à une face particulière d'un cristal, on a à l'esprit la valeur appropriée à quelque face grossière (à l'échelle microscopique), qui représente donc une certaine valeur moyenne des travaux d'extraction de faces cristallographiquement bien définies.

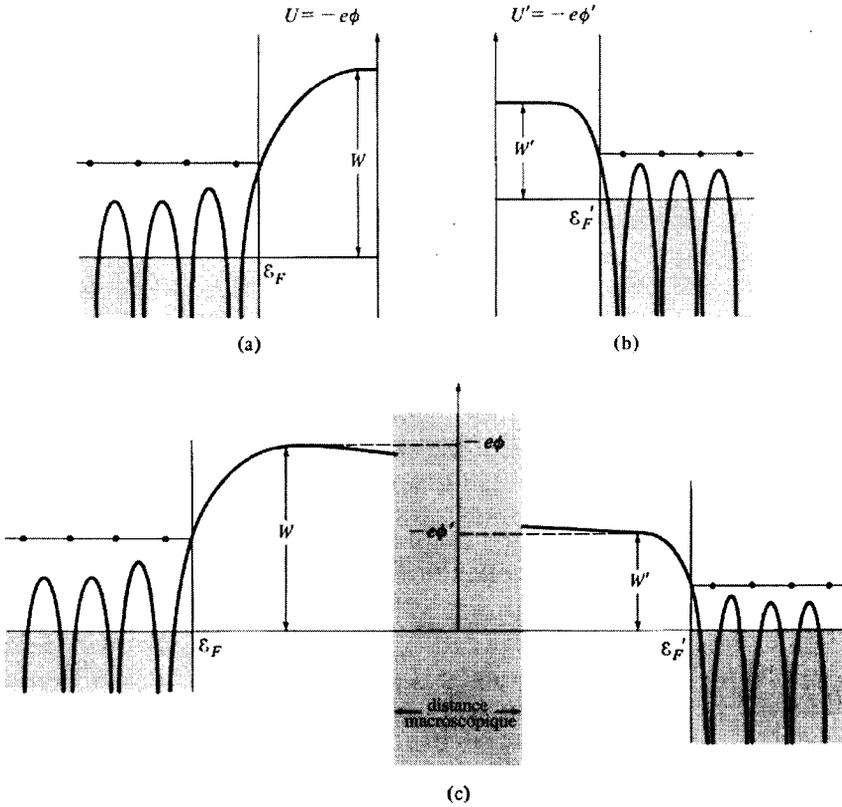


FIG. 18.4 - (a) Potentiel cristallin U (ou potentiel électrostatique $\phi = U/(-e)$) d'un métal de travail d'extraction W et d'énergie de Fermi ϵ_F . (La figure est essentiellement celle de la figure 18.2b.) (b) Tracé similaire pour un second métal de travail d'extraction W' et d'énergie de Fermi ϵ'_F , électriquement isolé du premier. En (c), les deux métaux ont été reliés par un fil conducteur pour que des charges puissent passer librement de l'un à l'autre. Le seul résultat est d'introduire de petites quantités de charges surfaciques dans chaque métal, suffisantes pour déplacer uniformément les structures des niveaux en (a) et (b) de manière à amener les deux niveaux de Fermi en coïncidence. À cause des légères charges surfaciques sur les métaux, les potentiels extérieurs à ceux-ci ne sont plus strictement constants, et il existe une différence de potentiel d'un métal à l'autre donnée par $-e(\phi - \phi') = W - W'$.

sort d'une face d'un métal chaud. Pour comprendre cette *émission thermo-ionique*, considérons tout d'abord le cas idéalisé d'une surface métallique en équilibre thermique avec un gaz d'électrons dilué à l'extérieur du métal (figure 18.6).

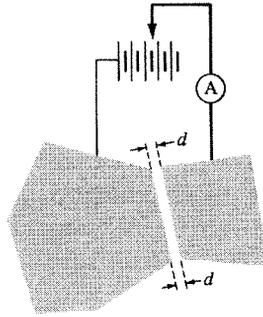


FIG. 18.5 – Comment mesurer un potentiel de contact. Lorsque la distance entre les deux faces parallèles varie, la capacité varie également. Puisque la différence de potentiel est fixée au potentiel de contact, une capacité variable implique une densité de charge variable sur les faces. Pour permettre aux charges sur les faces de se réajuster à mesure que la distance entre elles varie, un courant doit s'écouler dans le fil qui les relie. La mesure peut être rendue plus simple en ajoutant une différence de potentiel extérieure et en l'ajustant de telle sorte qu'*aucun* courant ne circule dans l'ampèremètre *A* lorsque *d* varie. Lorsque cette situation est réalisée, le décalage est exactement compensé par le potentiel de contact.

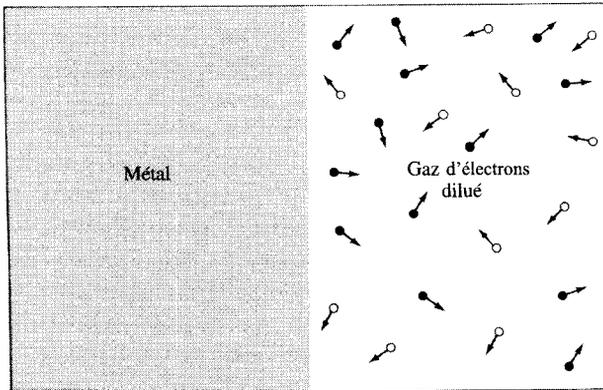


FIG. 18.6 – Modèle simple de l'émission thermoionique. On calcule le courant qui sort d'un métal lorsque les électrons qui s'en échappent sont continuellement emportés en supposant que le métal est en équilibre thermique avec un gaz dilué d'électrons libres, et en identifiant le courant thermoionique avec le courant transporté par les électrons qui s'éloignent de la surface (cercles noirs).

À la température T , la fonction de distribution électronique est égale à

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{\exp[(\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) - \mu)/k_B T] + 1} \quad (18.14)$$

À l'intérieur du métal, $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ est déterminée par la structure de bandes¹³. À l'extérieur du métal, $\mathcal{E}_n(\mathbf{k})$ prend la forme de particule libre

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi \quad (18.15)$$

où ϕ est la valeur locale du potentiel électrostatique¹⁴. Si la constante additive du potentiel périodique est définie en accord avec la convention de la figure 18.2b (de telle sorte que l'expression (18.9) donne le travail d'extraction), alors à l'extérieur de la double couche nous avons (voir figure 18.2b) :

$$-e\phi = W_s \quad (18.16)$$

Donc, la distribution des électrons extérieurs au-delà de la double couche sera

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{\exp[(\hbar^2 k^2/2m + W_s - \mu)/k_B T] + 1} \quad (18.17)$$

Cependant, l'équation (18.9) nous permet de réécrire ce résultat sous la forme¹⁵

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{\exp[(\hbar^2 k^2/2m + W)/k_B T] + 1} \quad (18.18)$$

où W est le travail d'extraction de la surface.

Puisque les travaux d'extraction valent typiquement quelques électronvolts (voir table 18.1), W/k_B est de l'ordre de 10^4 K. Donc, à des températures inférieures à plusieurs milliers de degrés, (18.18) se réduit à¹⁶

$$f(\mathbf{k}) = \exp[-(\hbar^2 k^2/2m + W)/k_B T] \quad (18.19)$$

La densité de courant électronique qui s'écoule de la surface est donnée en ajoutant les contributions de tous les électrons de vitesse $v_x = \hbar k_x/m$ positive, où la direction des x positifs est prise selon la normale extérieure de la surface :

$$\begin{aligned} j &= -e \int_{k_x > 0} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} v_x f(\mathbf{k}) \\ &= e^{-W/k_B T} (-e) \int_{k_x > 0} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\hbar k_x}{m} e^{-\hbar^2 k^2/2mk_B T} \end{aligned} \quad (18.20)$$

13. La démonstration donnée ici ne nécessite pas que les bandes soient des bandes d'électrons libres. Le résultat (18.21) est indépendant des détails de la structure de bandes.

14. Ignorons pour le moment la contribution à ce potentiel du gaz d'électrons dilué lui-même. Le courant calculé en ignorant de telles complications (appelées effets de charges spatiales) est appelé courant de saturation.

15. Voir note 11.

16. La confirmation expérimentale de la forme de Maxwell-Boltzmann (18.19) de la fonction de distribution fut un obstacle considérable sur la voie qui a conduit à découvrir que les électrons dans les métaux obéissent à la statistique de Fermi-Dirac.

L'intégration est élémentaire, et donne, pour le courant par unité de surface émis par la surface

$$\begin{aligned}
 j &= -\frac{em}{2\pi^2\hbar^3}(k_B T)^2 e^{-W/k_B T} \\
 &= 120 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2} \left(T^2 e^{-W/k_B T} \right). \quad (18.21)
 \end{aligned}$$

Ce résultat, appelé *équation de Richardson-Dushman*, affirme que si l'on trace $\ln(j/T^2)$ en fonction de $1/k_B T$, la courbe résultante est une droite de pente $-W$. De cette manière, on peut déterminer le travail d'extraction absolu.

En pratique, on rend les effets de charge spatiale sans importance en appliquant un petit champ électrique qui emporte les électrons qui sont émis. De plus, pour que notre modèle soit applicable, le flux d'électrons qui provient du métal doit être dominé par les électrons qui sont originaires du métal, et non par les électrons du gaz extérieur qui ont été réfléchis après avoir frappé sa surface. Si la diffusion de surface est importante, le courant sera plus faible que prévu par (18.21).

18.5 Travaux d'extraction de quelques métaux choisis

Dans la table 18.1, nous dressons la liste des travaux d'extraction de quelques métaux typiques déterminés par ces trois méthodes. De manière générale, ces méthodes variées donnent toutes des résultats qui diffèrent d'environ 5 %. Puisque la variation du travail d'extraction de faces cristallographiquement différentes peut facilement atteindre cette valeur, il ne vaut pas la peine de citer les résultats séparément. De même, le nombre donné pour un métal dans son ensemble ne peut être fiable à plus de quelques pour cent.

Nous concluons notre étude par une brève description de deux des techniques majeures utilisées pour sonder la structure d'une surface.

18.6 Diffraction des électrons de basse énergie

La structure de la surface d'un échantillon cristallin possédant une bonne surface plane (au niveau microscopique) peut être étudiée par la technique de la diffraction d'électrons de basse énergie (LEED, en anglais). La base de la méthode est quasiment la même que dans la théorie de la diffraction des rayons X, modifiée pour tenir compte du fait que la surface diffractante est seulement périodique à deux dimensions (c'est-à-dire, dans son propre plan). Les électrons élastiquement diffusés sont plus adaptés à l'étude des surfaces que les rayons X, car ils pénètrent seulement sur une petite distance dans le solide, de telle sorte que la figure de diffraction est presque complètement déterminée par les atomes de surface.

TAB. 18.1 – Travaux d'extraction de quelques métaux typiques.

Métal	W (eV)	Métal	W (eV)	Métal	W (eV)
Li	2,38	Ca	2,80	In	3,8
Na	2,35	Sr	2,35	Ga	3,96
K	2,22	Ba	2,49	Tl	3,7
Rb	2,16	Nb	3,99	Sn	4,38
Cs	1,81	Fe	4,31	Pb	4,0
Cu	4,4	Mn	3,83	Bi	4,4
Ag	4,3	Zn	4,24	Sb	4,08
Au	4,3	Cd	4,1	W	4,5
Be	3,92	Hg	4,52		
Mg	3,64	Al	4,25		

Source : V. S. Fomenko, *Handbook of Thermionic Properties*, G. V. Samsanov, éd., Plenum Press Data Division, New York, 1966. (Les valeurs données représentent la distillation par l'auteur de nombreuses déterminations expérimentales différentes.)

Les énergies des électrons requises pour une telle étude peuvent être facilement estimées. Un électron libre de vecteur d'onde \mathbf{k} possède une énergie

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = (ka_0)^2 \text{ Ry} = 13,6 (ka_0)^2 \text{ eV} \quad (18.22)$$

et il s'ensuit que la longueur d'onde de de Broglie d'un électron est liée à son énergie exprimée en électron-volts par

$$\lambda = \frac{12,3}{(E_{\text{eV}})^{1/2}} \text{ \AA}. \quad (18.23)$$

Puisque les longueurs d'onde électroniques doivent être de l'ordre de la constante de réseau ou inférieures, des énergies de quelques dizaines d'électron-volts ou plus sont nécessaires.

Pour comprendre qualitativement la figure produite dans une mesure de diffraction d'électrons, supposons que la diffusion soit élastique¹⁷, et que les vecteurs d'onde incident et réfléchi soient \mathbf{k} et \mathbf{k}' . Supposons, de plus, que la surface du cristal soit un plan réticulaire perpendiculaire au vecteur du réseau réciproque \mathbf{b}_3 (voir page 104). Choisissons un ensemble de vecteurs primitifs du réseau réciproque incluant \mathbf{b}_3 , et des vecteurs primitifs \mathbf{a}_i pour le réseau direct, satisfaisant à

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (18.24)$$

17. En fait, la composante diffusée élastiquement représente, en général, une très faible fraction du flux total d'électrons réfléchi.

Si le faisceau d'électrons pénètre si peu que seule la diffusion par la surface plane est significative, la condition d'interférence constructive est alors que la variation \mathbf{q} du vecteur d'onde de l'électron diffusé satisfasse à

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{d} = 2\pi \times \text{entier}, \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (18.25)$$

pour tout vecteur \mathbf{d} joignant des points du réseau dans le plan de la surface (Éq. (6.5)).

Puisque de tels \mathbf{d} sont perpendiculaires à \mathbf{b}_3 , ils peuvent être écrits comme :

$$\mathbf{d} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad (18.26)$$

En écrivant \mathbf{q} sous la forme générale

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^3 q_i \mathbf{b}_i \quad (18.27)$$

nous trouvons que les conditions (18.25) et (18.26) requièrent

$$\begin{aligned} q_1 &= 2\pi \times \text{entier} \\ q_2 &= 2\pi \times \text{entier} \\ q_3 &= \text{arbitraire} \end{aligned} \quad (18.28)$$

Puisque \mathbf{b}_3 est normal à la surface, ces conditions seront satisfaites par des *droites* discrètes¹⁸ dans l'espace des \mathbf{q} perpendiculaires à la surface du cristal (opposées aux *points* discrets dans le cas de la diffraction par un réseau tridimensionnel). Par conséquent, même lorsqu'on ajoute la condition de conservation de l'énergie $k = k'$, il existera toujours des solutions non triviales à moins que le vecteur d'onde incident ne soit trop petit.

L'équation (18.28) (avec un arrangement expérimental qui sélectionne la composante élastiquement diffusée) permet de déduire le réseau de Bravais de surface à partir de la structure de la figure de diffraction. Si la diffraction par plus d'une couche de surface est importante, la structure générale de la figure sera inchangée, car les plans inférieurs produiront une version plus faible de la même figure (atténuée car seule une fraction plus petite du faisceau peut pénétrer dans la seconde couche).

La distribution détaillée des électrons diffusés contient beaucoup plus d'informations que le simple arrangement des atomes dans le plan de la surface, mais extraire de telles informations est un problème difficile dont la solution reste insaisissable.

18.7 Microscope ionique de champ

La diffraction d'électrons élastiques de basses énergies révèle la structure de la transformée de Fourier de la densité de charge surfacique — c'est-à-dire, de sa forme dans l'espace des k . La structure dans l'espace réel peut

18. Quelquefois appelées « tiges » dans la littérature.

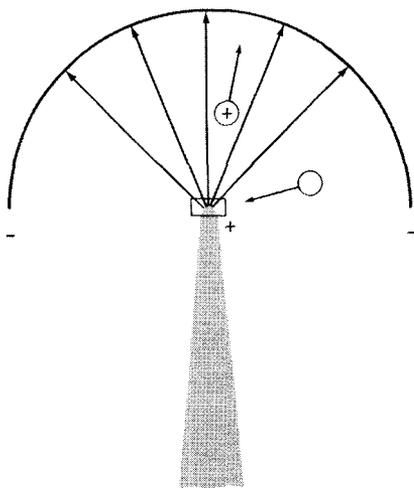


FIG. 18.7 – Représentation schématique d'un microscope ionique de champ. L'échantillon (cône pointu) est à un potentiel positif par rapport à la plaque, de sorte que les lignes de champ pointent radialement vers l'extérieur. Un atome d'hélium neutre (cercle vide) sera attiré vers la région de champ fort par l'interaction dipolaire induite. Un ion d'hélium (cercle avec un signe plus) sera fortement repoussé le long de ces lignes. Le champ ne sera assez fort que pour ioniser les atomes d'hélium au voisinage immédiat de la pointe. L'hypothèse de base est que la plupart des atomes d'hélium sont ionisés au voisinage immédiat des atomes de la surface où le champ est le plus fort. Puisque la variation du champ près de la surface reflète la variation de la structure atomique, la figure des ions qui empiètent sur la plaque doit donner une représentation de la structure atomique de la pointe.

être vue par la technique du microscope ionique de champ. La surface doit être celle d'un échantillon très pointu (figure 18.7), avec une pointe plus ou moins hémisphérique à l'échelle atomique, et de rayon de l'ordre de quelques milliers d'angströms. L'échantillon est placé dans un grand vide face à une électrode. Un fort voltage est appliqué entre l'échantillon et l'électrode, avec une polarité choisie pour rendre l'échantillon positif.

Des atomes d'hélium neutres sont alors introduits dans la chambre vide et sont polarisés par le champ. L'interaction du champ avec ce moment dipolaire induit pousse les atomes d'hélium vers la région de champ fort — c'est-à-dire, vers la pointe de l'échantillon. À quelques espaces atomiques de la pointe, le champ devient si fort qu'un électron peut être arraché à l'atome d'hélium. Quand ceci se produit, l'atome devient un ion d'hélium positivement chargé, et est repoussé de la pointe vers l'électrode. Si l'intensité du champ est ajustée de telle sorte que l'ionisation ne se produit que très près de la surface, on peut espérer que la distribution angulaire des ions qui fuient la pointe reflète

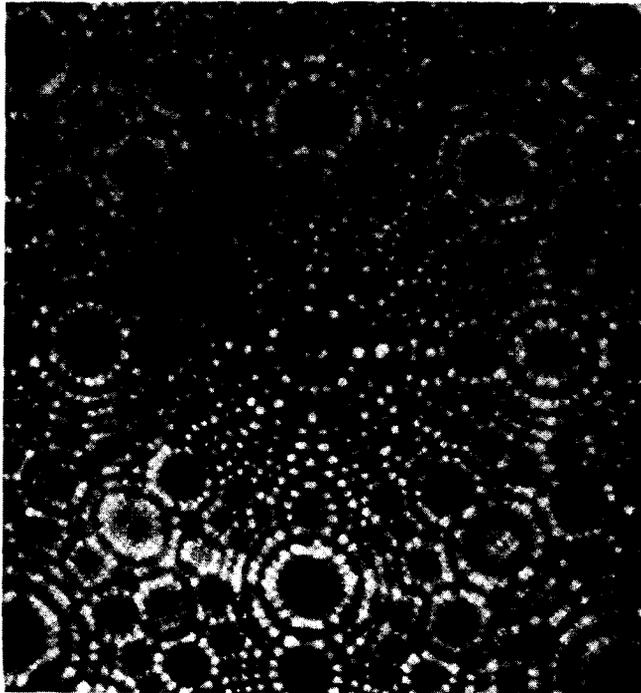


FIG. 18.8 – Un micrographe ionique de champ d'une pointe d'or. Dans cet exemple, le gaz image est du néon plutôt que de l'hélium. (R. S. Avernach et D. N. Seidman, *Surface Science* **40**, 249 (1973). Nous remercions le professeur Seidman pour nous avoir donné le micrographe original.)

la structure microscopique de la surface -- par l'intermédiaire de la structure du champ au voisinage immédiat de la surface -- agrandie du rapport du rayon de l'électrode collectrice au rayon de l'échantillon hémisphérique.

En fait, les images ainsi obtenues ne reflètent pas simplement la symétrie détaillée du cristal, mais indiquent en réalité les positions individuelles des atomes (figure 18.8). Cette technique peut être utilisée pour étudier le comportement des impuretés atomiques individuelles.

18.8 Niveaux électroniques de surface

Toute tentative de décrire une surface solide en détail doit utiliser le fait qu'en plus des solutions de Bloch à l'équation de Schrödinger à un électron pour le potentiel périodique étendu habituel, il existe d'autres solutions de vecteurs d'onde complexes qui décrivent les niveaux électroniques localisés

au voisinage de la surface d'un cristal réel. Nous avons négligé à juste titre de tels niveaux dans notre étude précédente des propriétés de volume. Le nombre de niveaux de surface comparé au nombre de niveaux de Bloch s'avère être au plus de l'ordre du nombre d'atomes de surface comparé au nombre d'atomes dans le cristal tout entier, c'est-à-dire, un sur 10^8 pour un échantillon macroscopique. Par conséquent, les niveaux de surface ne donnent qu'une contribution négligeable aux propriétés de volume sauf pour des échantillons extrêmement petits. Cependant, ils sont d'une importance considérable dans la détermination de la structure de la surface d'un cristal. Par exemple, ils doivent jouer un rôle dans tout calcul vraiment microscopique de la structure de la couche dipolaire surfacique.

Pour comprendre qualitativement comment ces niveaux de surface apparaissent, réexaminons notre démonstration du théorème de Bloch du chapitre 8.

L'argument menant à la forme de Bloch

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}), \quad u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r}) \quad (18.29)$$

n'exigeait pas que le vecteur d'onde \mathbf{k} soit réel. Cette restriction supplémentaire sort de l'application des conditions aux limites périodiques de Born-von Karman. Cette condition aux limites est cependant un artifice du cristal infini. Si elle est abandonnée, nous pouvons trouver beaucoup plus de solutions à l'équation de Schrödinger du cristal infini qui ont la forme

$$\psi(\mathbf{r}) = [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r})]e^{-\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} \quad (18.30)$$

où \mathbf{k} est maintenant la partie réelle du vecteur d'onde de Bloch qui peut aussi avoir une partie imaginaire $\boldsymbol{\kappa}$.

La fonction d'onde (18.30) croît sans limite dans la direction opposée à $\boldsymbol{\kappa}$, et décroît exponentiellement dans la direction de $\boldsymbol{\kappa}$. Puisque la densité électronique est partout finie, de tels niveaux n'ont pas de sens pour un cristal infini. Si, cependant, il existe une surface plane perpendiculaire à $\boldsymbol{\kappa}$, on peut alors tenter de raccorder une solution de la forme (18.30) à l'intérieur du cristal qui croît exponentiellement à mesure que l'on approche de la surface à une autre qui s'atténue exponentiellement à l'extérieur du cristal (figure 18.9). En général, pour une composante fixée de \mathbf{k} parallèle à la surface, ce raccordement ne sera possible que pour un ensemble discret de $\boldsymbol{\kappa}$ (comme c'est le cas pour tout problème concernant des niveaux localisés).

Explorer ce problème plus avant nous emmènerait bien au-delà du sujet de ce livre, car il nous faudrait tout d'abord réexaminer l'étude complète des fonctions de Bloch sans la restriction selon laquelle le vecteur d'onde \mathbf{k} est réel, et étudier alors comment de telles fonctions de Bloch de vecteurs d'onde complexes peuvent être raccordées à des niveaux exponentiellement décroissants dans le vide. Quelques aspects de ces solutions dans l'approximation des électrons presque libres sont explorées dans le problème 2.

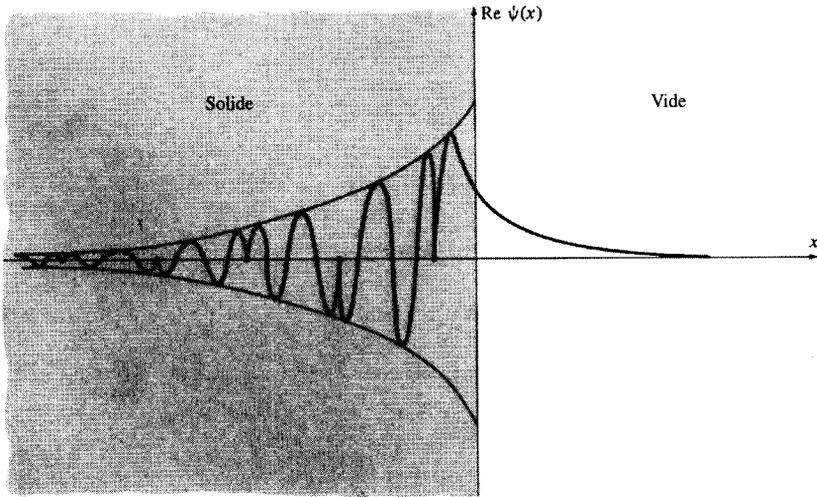


FIG. 18.9 – Fonction d’onde d’un niveau de surface à un électron tracé dans une direction x , perpendiculaire à la surface. Noter que ψ décroît exponentiellement à l’extérieur et possède une enveloppe exponentiellement décroissante à l’intérieur.

18.9 Problèmes

1. Quelques problèmes d’électrostatique concernant les potentiels de contact et la double couche

(a) Considérons la surface plane d’un métal perpendiculaire à l’axe x . Le modèle sans doute le plus simple de la déformation des densités de charge des mailles proches de la surface est celui qui ignore toute variation dans le plan de la surface, et qui décrit la déviation de la densité de charge par rapport à sa valeur volumique par une fonction de la seule variable x , $\delta\rho(x)$. La condition pour qu’il n’y ait aucune densité de charge macroscopique sur la surface est

$$0 = \int dx \delta\rho(x) \quad (18.31)$$

La densité de charge $\delta\rho(x)$ conduira à un champ électrique $E(x)$ également normal à la surface. Dédire directement du théorème de Gauss ($\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\delta\rho$) que si le champ s’annule sur un côté de la double couche (comme il le fait à l’intérieur du métal) il doit alors aussi s’annuler sur l’autre côté. Dédire également que le travail qui doit être fourni pour déplacer un électron à travers la double couche est simplement

$$W_s = -4\pi eP \quad (18.32)$$

où P est le moment dipolaire par unité de surface produit par la double couche.

(Indication : écrire le travail comme une intégrale et introduire une judicieuse intégration par parties.)

(b) Montrer que la densité de charge qui doit être fournie à une sphère conductrice de rayon 1 cm pour augmenter son potentiel de zéro à 1 volt est de l'ordre de 10^{-10} électrons par angström carré.

2. Niveaux électroniques de surface pour un potentiel faible¹⁹

La méthode du chapitre 9 peut être utilisée pour étudier les niveaux électroniques de surface. Considérons un cristal semi-infini avec une surface plane, perpendiculaire à un vecteur du réseau réciproque \mathbf{K} (les surfaces cristallines sont parallèles aux plans réticulaires). En prenant l'axe des x le long de \mathbf{K} et l'origine en un point du réseau de Bravais, nous pouvons représenter le potentiel du cristal semi-infini, en faisant une approximation grossière, par $V(\mathbf{r}) = U(x)$, $x < a$; $V(\mathbf{r}) = 0$, $x > a$. Ici, $U(x)$ est le potentiel périodique du cristal semi-infini. La distance a se situe entre zéro et la distance interplan dans la famille de plans parallèles à la surface, et doit être choisie dans tout problème particulier pour que $U(x)$ ressemble le mieux possible au potentiel réel sur la surface.

Nous continuons de supposer que les composantes de Fourier $U_{\mathbf{K}}$ sont réelles. Cependant, si nous souhaitons que le niveau le plus bas à l'extérieur du cristal ait une énergie nulle, nous ne pouvons plus négliger la composante de Fourier U_0 à l'intérieur du cristal, comme nous l'avons fait au chapitre 9. Retenir U_0 a pour conséquence de décaler simplement de cette quantité les formules du chapitre 9 pour les niveaux à l'intérieur du cristal. Noter que U_0 n'a pas besoin d'être petit pour que la méthode du chapitre 9 fonctionne, en contraste avec les composantes de Fourier $U_{\mathbf{K}}$ avec $\mathbf{K} \neq \mathbf{0}$.

Nous examinons un niveau de Bloch du cristal infini de vecteur d'onde \mathbf{k} proche du plan de Bragg déterminé par \mathbf{K} , mais proche d'aucun autre plan de Bragg, de telle sorte que, dans un potentiel faible, la fonction d'onde du niveau soit une combinaison linéaire d'ondes planes de vecteurs d'onde \mathbf{k} et $\mathbf{k} - \mathbf{K}$. Au chapitre 9, nous avons imposé à \mathbf{k} d'être réel pour satisfaire à la condition aux limites de Born-von Karman. Dans un cristal semi-infini, cependant, la composante de \mathbf{k} normale à la surface du cristal n'est pas nécessairement réelle, à condition qu'elle donne naissance à une onde évanescence dans la direction des x négatifs (dans le métal). À l'extérieur du métal, la fonction de Bloch doit être appariée à une solution de l'équation de Schrödinger dans le vide qui décroît dans la direction des x positifs (hors du métal). Ainsi, à l'extérieur du métal, nous prenons

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{-px + i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}}, \quad x > a \quad (18.33)$$

et à l'intérieur,

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{qx + ik_0 x + i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}} (c_{\mathbf{k}} + c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-iKx}), \quad x < a \quad (18.34)$$

19. Voir E. T. Goodwin, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **35**, 205 (1935).

où k_{\parallel} est la composante de \mathbf{k} parallèle à la surface, et les coefficients dans (18.34) sont déterminés par l'équation séculaire (9.24) (avec l'énergie \mathcal{E} décalée d'une constante U_0) :

$$\begin{aligned} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^0 - U_0)c_{\mathbf{k}} - U_{\mathbf{K}}c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} &= 0 \\ -U_{\mathbf{K}}c_{\mathbf{k}} + (\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}^0 - U_0)c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} &= 0 \end{aligned} \quad (18.35)$$

(a) Vérifier que, pour que (18.35) donne des énergies réelles pour $\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$, il est nécessaire que $k_0 = K/2$.

(b) Montrer que, lorsque $k_0 = K/2$, les énergies qui en résultent sont

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k_{\parallel}^2 + \frac{1}{4}K^2 - q^2 \right) + U_0 \pm \sqrt{U_{\mathbf{K}}^2 - \left(\frac{\hbar^2}{2m}qK \right)^2} \quad (18.36)$$

(c) Montrer que la continuité de ψ et $\nabla\psi$ sur la surface conduit à la condition

$$p + q = \frac{1}{2}K \tan \left(\frac{K}{2}a + \delta \right) \quad (18.37)$$

où

$$\frac{c_{\mathbf{k}}}{c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}} = e^{2i\delta} \quad (18.38)$$

(d) En prenant le cas $a = 0$, et en utilisant le fait qu'à l'extérieur du métal

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{\parallel}^2 - p^2) \quad (18.39)$$

montrer que les relations (18.35) à (18.39) ont pour solution :

$$q = -\frac{1}{4}K \frac{U_{\mathbf{K}}}{\mathcal{E}_0} \sin 2\delta \quad (18.40)$$

où

$$\sec^2 \delta = -\frac{(U_0 + U_{\mathbf{K}})}{\mathcal{E}_0}, \quad \mathcal{E}_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{K}{2} \right)^2 \quad (18.41)$$

(Noter que cette solution n'existe que lorsque U_0 et $U_{\mathbf{K}}$ sont négatifs, et $|U_0| + |U_{\mathbf{K}}| > \mathcal{E}_0$.)

Chapitre 19

Classification des solides

Distribution spatiale des électrons de valence

Cristaux covalents, moléculaires et ioniques

Halogénures alcalins

Rayons ioniques

Composés II-VI et III-V

Cristaux covalents

Cristaux moléculaires

Métaux

Solides à liaison hydrogène

DANS LE CHAPITRE 7, nous avons étudié la classification des solides sur la base de la symétrie de leurs structures cristallines. Les catégories décrites dans ce chapitre sont très importantes, mais elles sont fondées entièrement sur un seul aspect du solide : ses symétries géométriques. Une telle méthode de classification reste aveugle aux aspects structurels importants d'un solide qui affectent ses propriétés physiques (même si elles ne sont pas purement géométriques). Par conséquent, à l'intérieur de chacun des sept systèmes cristallins, on peut trouver des solides présentant tout le domaine des propriétés électriques, mécaniques et optiques.

Dans ce chapitre, nous décrivons une autre méthode, moins rigoureuse, de classification, qui n'est pas fondée sur la symétrie, mais qui insiste sur les propriétés physiques. La méthode est basée sur la configuration des électrons de valence¹.

1. Comme ailleurs dans ce livre, nous considérons les solides comme étant composés de cœurs ioniques (c'est-à-dire, des noyaux avec des électrons tellement liés qu'ils sont difficilement perturbés dans leurs configurations atomiques par leur environnement dans le solide) et des électrons de valence (c'est-à-dire, des électrons dont la configuration dans le solide peut être très différente de celle de l'atome isolé). Comme nous l'avons souligné précédemment, la distinction entre les électrons de cœur et les électrons de valence est commode. Dans les métaux, en particulier dans les métaux simples, il est souvent suffisant de

La distinction la plus importante déterminée par les électrons de valence est celle qui existe entre les métaux et les isolants. Comme nous l'avons vu (chapitre 8), la différence entre les métaux et les isolants dépend de l'existence (métaux) ou non (isolants) de bandes d'énergie partiellement remplies². Dans les cristaux parfaits à température nulle, à condition que l'approximation des électrons indépendants soit valable, ceci est un critère complètement rigoureux, conduisant à deux catégories non ambiguës³.

La base de ces deux catégories est la distribution des électrons, non pas dans l'espace réel, mais dans l'espace des vecteurs d'onde. On ne peut pas trouver un critère nettement plus rigoureux pour distinguer les métaux des isolants fondé sur la distribution des électrons dans l'espace réel. On peut seulement observer qualitativement que la distribution électronique dans les métaux n'est pas en général aussi concentrée dans le voisinage des cœurs ioniques que dans les isolants. Ceci est illustré sur la figure 19.1, où les fonctions d'onde des niveaux électroniques occupés dans le sodium atomique et le néon atomique sont tracées autour de deux centres séparés par une distance égale à la distance entre plus proches voisins dans le solide. La densité électronique dans le sodium reste appréciable même à mi-chemin entre les atomes, mais elle est très faible dans le néon. Si l'on essayait de construire à partir de cette constatation un argument selon lequel le néon solide devrait être isolant et le sodium solide conducteur, le raisonnement pourrait être le suivant : un recouvrement appréciable des fonctions d'onde atomiques suggère, du point de vue de la théorie des liaisons fortes (chapitre 10), la présence de bandes larges, qui à leur tour conduisent à la possibilité d'un recouvrement de bandes considérable, et ainsi, à des propriétés métalliques. On est ainsi ramené rapidement à l'espace des k , dans lequel on peut donner un critère réellement satisfaisant.

19.1 Classification des isolants

La distinction entre les métaux et les isolants est basée sur la distribution électronique dans l'espace des k qui précise lesquels des niveaux k

considérer uniquement les électrons de conduction comme des électrons de valence, incluant tous les autres dans le cœur dur de l'ion. Dans les métaux de transition, cependant, il est très important de considérer les électrons dans les couches d les plus élevées comme des électrons de valence plutôt que comme des électrons de cœur. En affirmant que la méthode de classification est basée sur les électrons de valence, nous voulons dire qu'elle dépend des aspects de la configuration électronique de l'atome qui sont modifiés de manière significative lorsque les atomes sont rassemblés pour former le solide.

2. La distinction dépend aussi de la validité de l'approximation des électrons indépendants (ou, moins rigoureusement, de la validité de l'image de quasi-particule (chapitre 17)).

3. À une température différente de zéro, la distinction peut être confuse dans les isolants avec des bandes interdites, à cause de l'excitation thermique des électrons vers la bande de conduction. Ces solides sont appelés semi-conducteurs intrinsèques. Les impuretés dans un solide isolant peuvent donner des électrons qui sont facilement excités vers la bande de conduction, conduisant aux semi-conducteurs extrinsèques. Les propriétés caractéristiques des semi-conducteurs sont étudiées au chapitre 28. Du point de vue de ce chapitre (qui concerne uniquement les cristaux parfaits à $T = 0$), tous les semi-conducteurs sont isolants.

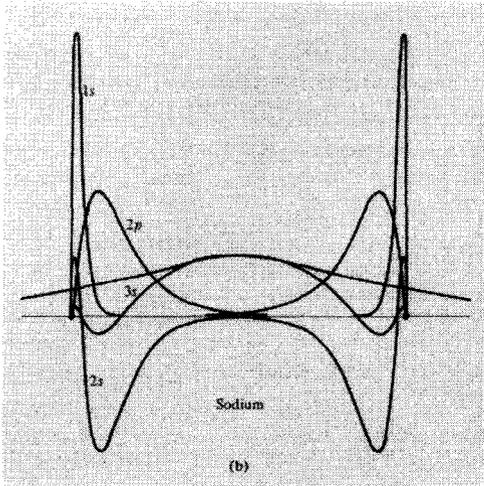
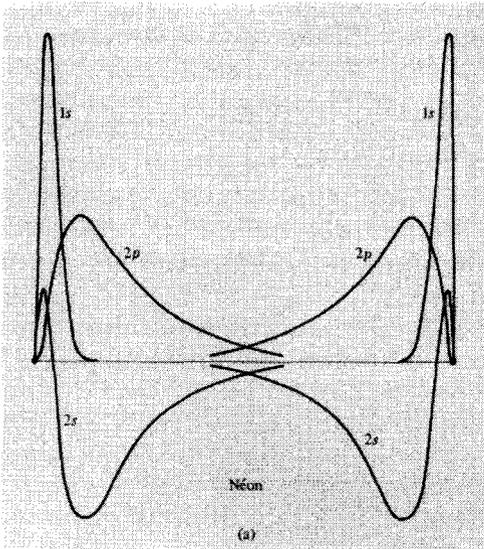


FIG. 19.1 – Fonctions d'onde atomiques radiales $r\psi(r)$ pour (a) le néon $[1s^2 2s^2 2p^6]$ et (b) le sodium $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^1]$. Les fonctions d'onde sont tracées autour de deux centres séparés par une distance égale à la distance entre plus proches voisins observée dans le solide (néon, 3,1 Å ; sodium, 3,7 Å.) Il y a un recouvrement très faible des orbitales $2s$ et $2p$ dans le néon. Les orbitales $2s$ et $2p$ se recouvrent nettement moins dans le sodium, mais il y a un énorme recouvrement entre les fonctions d'onde $3s$. (Les courbes sont extraites des calculs de D. R. Hartree et W. Hartree, *Proc. Roy. Soc. A*193, 299 (1948)).

possibles sont occupés. Cependant, il serait d'une grande utilité d'obtenir d'autres distinctions, au sein de la famille des isolants, sur la base de la distribution électronique spatiale. Il existe trois classes largement reconnaissables de solides isolants avec des types de distributions électroniques spatiales qui se distinguent clairement⁴. Les catégories ne peuvent pas être spécifiées

4. Puisque l'hydrogène est, à bien des égards, unique parmi les atomes, un quatrième type, le solide à liaison hydrogène, est fréquemment ajouté à la liste. Nous allons décrire ce type de solide brièvement à la fin de ce chapitre.

rigoureusement, et l'on rencontrera des cas aux frontières, mais les prototypes de chaque classe sont facilement délimités.

1. Cristaux covalents Ceux-ci peuvent être décrits comme ayant des distributions électroniques spatiales qui ne sont pas tellement différentes de celles des métaux, mais sans bandes partiellement remplies dans l'espace des k . Par conséquent, les électrons dans les cristaux covalents ne sont pas nécessairement fortement localisés au voisinage des cœurs ioniques. D'autre part, les cristaux covalents n'ont probablement pas la distribution presque uniforme de la densité électronique dans la région interstitielle caractéristique des métaux simples, dont les fonctions d'onde à un électron sont presque des ondes planes entre les cœurs ioniques. Il est plus probable que la distribution électronique dans la région interstitielle est localisée dans certaines directions privilégiées, conduisant à ce qui est appelé en chimie des « liaisons ». Un exemple de cristal covalent (aussi appelé cristal de valence) est le diamant, un isolant avec une bande interdite d'une largeur de 5,5 eV. Le diamant possède une densité interstitielle d'électrons considérable, qui est hautement concentrée au voisinage des lignes joignant chaque cœur d'ion de carbone à ses quatre plus proches voisins (figure 19.2)⁵. Cette densité de charge interstitielle est la propriété caractéristique qui distingue les cristaux covalents des deux autres types d'isolants.

2. Cristaux moléculaires Les exemples remarquables de cristaux moléculaires⁶ sont les gaz nobles, le néon, l'argon, le krypton et le xénon⁷. Dans l'état atomique, ils ont des couches électroniques complètement remplies, une

5. Les chimistes appelleraient cette distribution de charge les quatre liaisons électroniques du carbone. Du point de vue de la théorie de Bloch, cependant, c'est simplement une propriété des niveaux électroniques occupés conduisant à la densité de charge

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_{\substack{\text{tous les niveaux} \\ \text{de la bande de valence}}} |\psi(\mathbf{r})|^2$$

qui est appréciable dans certaines directions loin des cœurs ioniques, malgré le fait qu'il existe une bande interdite importante entre les niveaux occupés et les niveaux inoccupés, de telle sorte que le cristal est isolant.

6. Le nom de « cristaux moléculaires » reflète le fait que les entités dont ces substances sont composées sont peu différentes des molécules individuelles isolées. Dans le cas des gaz nobles, il se trouve que les « molécules » sont identiques aux atomes. Néanmoins, ces structures sont appelées cristaux moléculaires, plutôt que cristaux atomiques, pour permettre d'inclure des substances supplémentaires telles que l'hydrogène solide, l'azote, etc. Dans ces matériaux, les entités qui les constituent sont les molécules H_2 ou N_2 , qui sont faiblement perturbées dans le solide par rapport à leurs formes libres. Même si l'hydrogène solide et l'azote méritent peut-être plus le nom de « cristaux moléculaires » que les gaz nobles solides, ils fournissent des exemples beaucoup moins nets, puisqu'à l'intérieur de chaque molécule, la distribution électronique n'est pas localisée autour des deux cœurs ioniques. Par conséquent, si l'on devait concentrer son attention sur les cœurs ioniques individuels comme étant les composants fondamentaux, on devrait décrire les solides tels que l'hydrogène et l'azote comme partiellement moléculaire et partiellement covalent.

7. L'hélium solide est un exemple quelque peu pathologique de solide moléculaire, à cause de la masse très légère de l'atome d'hélium. Même à $T = 0$, la phase liquide est plus stable, sauf si l'on applique une pression extérieure considérable.

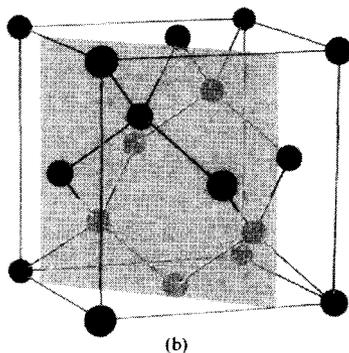
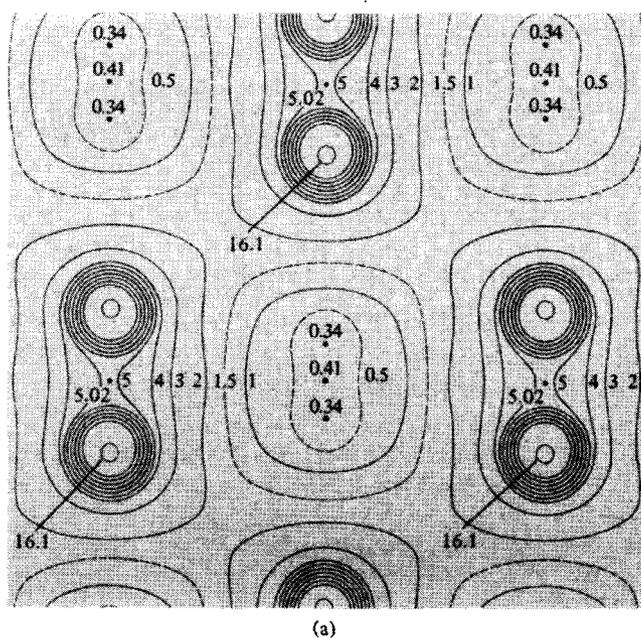


FIG. 19.2 – Distribution de charge électronique sur une section de plan de la maille cubique conventionnelle du diamant, suggérée par les données de la diffraction des rayons X. Les courbes en (a) sont des courbes de densité électronique constante. Les nombres sur les courbes indiquent la densité électronique en électrons par angström. La section plane de la maille décrite en (a) est représentée en (b). Remarquez que la densité électronique est très élevée (5,02 électrons par angström-cube, à comparer aux 0,034 dans les régions à plus faible densité) aux points où le plan coupe les liens entre proches voisins. Ceci est caractéristique des cristaux covalents. (Basé sur une figure extraite de Y. K. Syrkin et M. E. Dyatkina, *Structure of Molecules and the Chemical Bond*, traduit et révisé par M. A. Partridge et D. O. Jordan, Interscience, New York, 1950.)

configuration hautement stable qui n'est que faiblement perturbée dans le solide. Du point de vue de la structure de bandes, les gaz nobles sont d'excellents exemples de solides à liaisons extrêmement fortes ; autrement dit, il y a très peu de densité électronique entre les cœurs ioniques, tous les électrons restant bien localisés au voisinage de leurs ions parents. Pour plusieurs raisons, toute la théorie des structures de bandes n'a en quelque sorte rien à voir avec ces solides, puisque tous les électrons peuvent être considérés comme étant des électrons de cœur⁸. Une étude des cristaux moléculaires doit commencer en considérant les faibles perturbations des atomes qui surviennent lorsque le solide se forme.

3. Cristaux ioniques Les cristaux ioniques, tels que le chlorure de sodium, sont des composés constitués d'un élément métallique et d'un élément non métallique. Comme les cristaux moléculaires, les cristaux ioniques possèdent des distributions de charge électronique qui sont hautement concentrées au voisinage des cœurs des ions. Cependant, dans les cristaux moléculaires, tous les électrons restent très près de leurs atomes parents, alors que, dans les cristaux ioniques, quelques électrons sont tellement écartés de leurs parents qu'ils se trouvent étroitement liés au constituant du type opposé. En effet, on pourrait considérer un cristal ionique comme un cristal moléculaire dans lequel les molécules qui le constituent (qui sont en deux variétés) ne sont pas des atomes de sodium et chlore, mais les ions Na^+ et Cl^- , dont la distribution de charge est faiblement perturbée dans le solide par rapport à ce qu'elle serait dans les ions libres isolés. Puisque, cependant, les entités localisées constituant un cristal ionique ne sont pas des atomes neutres, mais des ions chargés, les immenses forces électrostatiques jouent un rôle prépondérant dans la détermination des propriétés des cristaux ioniques qui sont très différentes de celles des solides moléculaires.

Les distributions de charge électronique caractérisant les trois catégories de base des isolants sont résumées dans la figure 19.3.

Fréquemment, dans les représentations de ces distributions, l'accent n'est pas mis tant sur la configuration spatiale de l'électron que sur ce que l'on appelle la liaison. Ceci est un point de vue particulièrement cher aux chimistes, pour qui la question de plus grande importance dans la classification d'un solide est de savoir ce qui le maintient entier. Les deux points de vue sont intimement liés, puisque l'attraction de Coulomb entre les électrons et les noyaux atomiques est la « colle » ultime assurant la cohésion de tout solide. Par conséquent, la nature de la liaison dépend de façon critique de l'arrangement spatial des électrons. Cependant, du point de vue de la physique contemporaine, et en particulier dans l'étude des solides macroscopiques, l'énergie requise pour former un objet n'est pas une propriété aussi fondamentale qu'elle peut l'être pour le chimiste. Nous avons donc choisi d'insister sur

8. Les niveaux de la bande de conduction ont été calculés et, comme prévu, se trouvent à plusieurs électron-volts au-dessus de la bande remplie où se rangent les huit électrons de valence de l'atome.

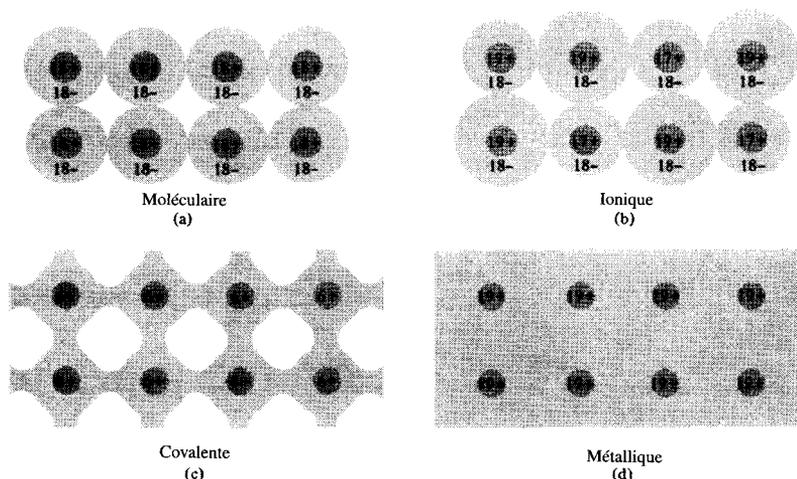


FIG. 19.3 – Représentation bidimensionnelle très schématique de la distribution de charge électronique dans les types de solides de base. Les petits cercles représentent les noyaux chargés positivement, et les parties ombrées, les régions dans lesquelles la densité électronique est appréciable (mais en aucun cas uniforme). Nous avons les distributions (a) moléculaire (représentée par l'« argon » bidimensionnel) ; (b) ionique (« chlorure de potassium ») ; (c) covalente (« carbone ») ; (d) métallique (« potassium »).

la structure électronique spatiale dans la description des catégories, plutôt que sur la liaison (comme c'est devenu la tradition). Pour le physicien, la liaison est simplement l'une des nombreuses propriétés fortement affectées par cette distribution spatiale.

On devrait être néanmoins conscient des influences de ce point de vue sur la nomenclature : on parle de « liaison métallique », « liaison ionique », « liaison covalente » et « liaison hydrogène » quand on se réfère à la façon caractéristique avec laquelle les forces électrostatiques concourent pour maintenir ensemble les solides des types correspondants. Nous parlerons plus des énergies de liaison (aussi appelées énergies de cohésion) des différents types de solides dans le chapitre 20.

Dans ce qui reste de ce chapitre, nous voulons renforcer la distinction entre les catégories fondamentales des solides, en soulignant les différents types de modèles employés pour décrire les types extrêmes, ainsi que la continuité qui prime entre les différentes catégories. L'étude suivante simplifie excessivement chacun de ces types. Nous présentons une série de modèles de même niveau de sophistication que le modèle de Drude d'un métal, avec lesquels il faut commencer l'analyse de ces catégories. Des aspects plus quantitatifs de ces modèles seront présentés dans le chapitre 20.

19.2 Cristaux ioniques

Le modèle le plus naïf d'un cristal ionique traite tous les ions comme des sphères chargées et impénétrables. La cohésion du cristal est assurée par l'attraction électrostatique entre les sphères chargées positivement et les sphères chargées négativement, l'effondrement du cristal étant évité grâce à leur impénétrabilité.

L'impénétrabilité est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli et des configurations stables de couches complètes des ions. Lorsque deux ions sont amenés l'un près de l'autre au point que leurs distributions de charge électronique commencent à se recouvrir, le principe d'exclusion requiert que l'excès de charge introduit dans le voisinage de chaque ion par l'autre soit placé dans les niveaux inoccupés. Cependant, la configuration électronique des ions positifs et des ions négatifs est du type de la couche complète stable ns^2np^6 , ce qui signifie qu'il existe une large bande d'énergie interdite entre les niveaux inoccupés les plus bas et les niveaux occupés. En conséquence, il faut beaucoup d'énergie pour forcer les distributions de charge à se recouvrir ; autrement dit, il existe une force répulsive entre les ions, chaque fois qu'ils sont proches l'un de l'autre au point que leurs distributions de charge s'interpénètrent.

Pour les remarques qualitatives que nous voulons faire dans ce chapitre, il est suffisant de considérer les ions comme des sphères impénétrables, c'est-à-dire, de prendre le potentiel représentant cette force répulsive comme étant infini sur une certaine distance et nul au-delà de cette distance. Nous insistons, pourtant, sur le fait que les ions ne sont pas rigoureusement impénétrables. Dans les calculs détaillés concernant les cristaux ioniques, on doit adopter une forme moins simpliste de dépendance du potentiel répulsif vis-à-vis de la distance séparant les ions. (Nous en donnerons une illustration dans le chapitre 20.) De plus, dans un schéma plus réaliste, les ions ne peuvent pas être considérés comme rigoureusement sphériques, puisqu'ils sont déformés par rapport à leur forme (rigoureusement sphérique) dans le vide par leurs voisins dans le cristal.

19.3 Halogénures alcalins (cristaux ioniques I–VII)

Le cristal ionique idéal constitué de boules de billard sphériques est presque réalisé par les halogénures alcalins. Tous ces cristaux sont cubiques à pression normale. L'ion positif (le cation) est l'un des métaux alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , ou Cs^+) et l'ion négatif (l'anion) l'un des halogènes (F^- , Cl^- , Br^- , ou I^-). Ils cristallisent tous, sous des conditions normales, dans la structure du chlorure de sodium (figure 19.4a) excepté CsCl , CsBr , et CsI , qui sont plus stables dans la structure du chlorure de césium (figure 19.4b).

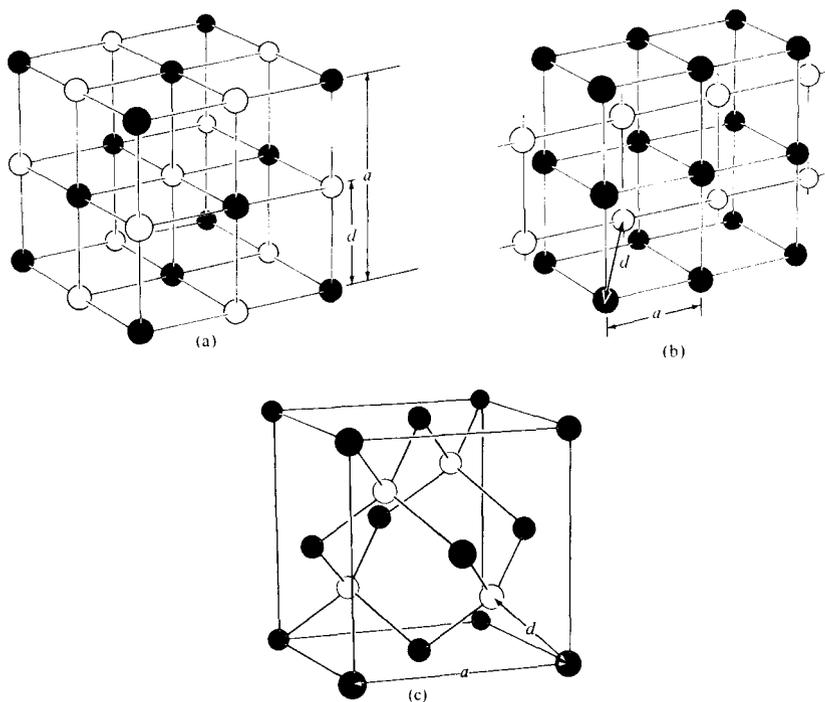


FIG. 19.4 – (a) Structure du chlorure de sodium ; (b) structure du chlorure de césium ; (c) structure de la blende (sphalérite). L'arête a de la maille cubique conventionnelle et la distance d entre plus proches voisins sont indiquées dans chaque cas. L'examen de la figure montre qu'elles sont reliées par : (a) chlorure de sodium : $d = a/2$; (b) chlorure de césium : $d = \sqrt{3}a/2$; (c) blende : $d = \sqrt{3}a/4$. Pour une description détaillée de ces structures, voir le chapitre 4.

Pour comprendre pourquoi les entités de base dans ces structures sont les ions plutôt que les atomes, considérons, par exemple, RbBr . Un atome isolé de brome peut en fait attirer un électron pour former l'anion stable Br^- , de configuration électronique de couche complète du krypton. L'électron supplémentaire a une énergie de liaison⁹ de l'ordre de 3,5 eV. Cependant, pour produire le cation Rb^+ (aussi de configuration électronique de couche complète du krypton), il faut 4,2 eV pour libérer l'électron supplémentaire. Il semble alors qu'un atome de rubidium et un atome de brome auraient ensemble une énergie de 0,5 eV plus faible que les ions correspondants. Si,

9. Ceci est habituellement formulé en disant que le brome a une « affinité électronique » de 3,5 eV. Il peut paraître à première vue surprenant qu'un atome neutre puisse lier un électron supplémentaire. La liaison est possible parce que le nuage d'électrons atomiques entourant le noyau n'est pas assez efficace pour écranter son champ vis-à-vis de la sixième et dernière orbitale p (celle qui tient l'électron supplémentaire) qui pénètre très profondément dans le nuage.

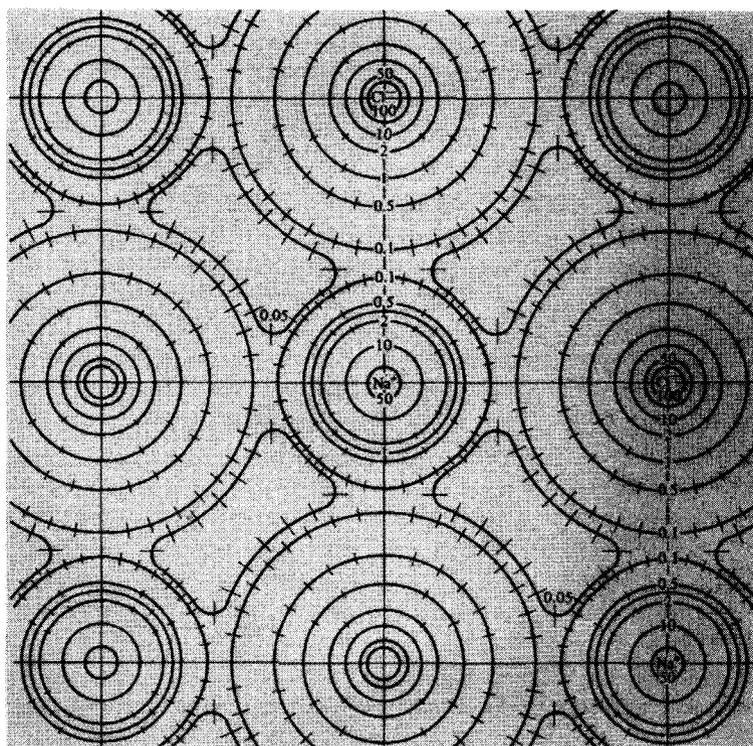


FIG. 19.5 – Densité de charge électronique dans un plan [100] du NaCl contenant les ions, obtenue à partir des données de diffraction des rayons X. Les nombres donnent les valeurs de la densité le long des lignes de densité constante, en unités d'électrons par angström-cube. Les lignes perpendiculaires aux courbes de densité constante sont les barres d'erreur. (D'après G. Schoknecht, *Z. Naturforschung* **12**, 983 (1957).)

cependant, nous mettons les ions ensemble, l'énergie de la paire est abaissée par leur interaction d'attraction électrostatique. Dans le RbBr cristallin, la distance inter-ion est environ $r = 3,4 \text{ \AA}$. Une paire d'ions à cette distance a une énergie de Coulomb supplémentaire de $-\frac{e^2}{r} = -4,2 \text{ eV}$, qui est plus que ce qu'il faut pour compenser les 0,5 eV favorisant les atomes par rapport aux ions à grande distance de séparation.

L'image d'un halogénure alcalin comme ensemble d'ions sphériques tassés les uns contre les autres est confirmée par les distributions de charge électronique obtenues à partir des données de diffraction des rayons X. La figure 19.5 représente la distribution de charge que ces expériences suggèrent pour le chlorure de sodium.

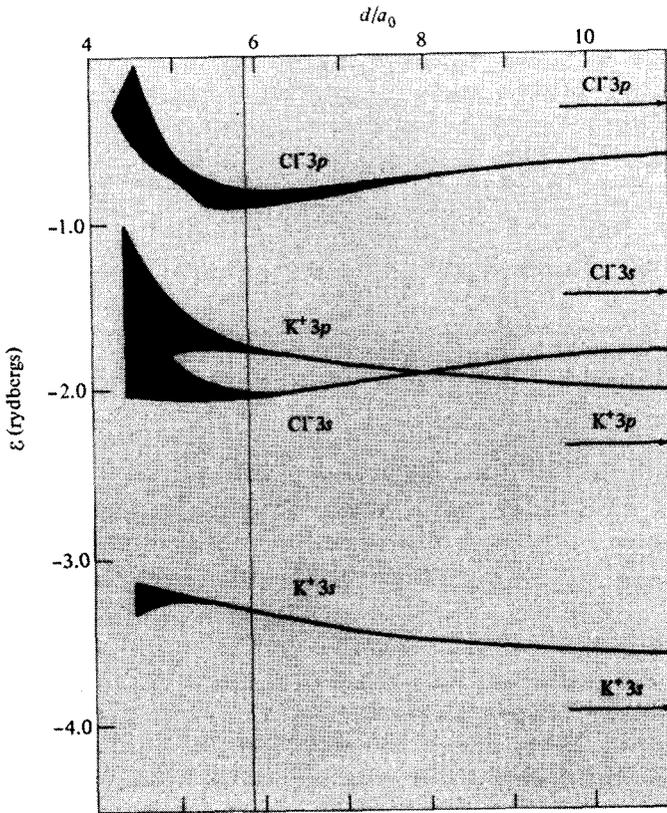


FIG. 19.6 – Les quatre bandes d'énergie remplies les plus élevées de KCl, calculées en fonction de la distance interionique d (mesurée en rayons de Bohr). La ligne verticale correspond au d observé. Les énergies des ions libres sont indiquées par des flèches sur la droite. Remarquer que, même si les énergies sont considérablement déplacées dans l'état cristallin, les bandes restent très étroites. (Extrait de L. P. Howard, *Phys. Rev.* **109**, 1927 (1958).)

L'idée que les halogénures alcalins sont composés d'ions localisés légèrement déformés est aussi confirmée par des calculs de structure de bandes. La figure 19.6 présente les bandes d'énergie calculées pour le KCl en fonction (imposée par l'opérateur) de la constante de réseau, comparées avec les niveaux correspondant des ions libres. Les énergies des bandes peuvent présenter une différence aussi importante que la moitié d'un rydberg avec les énergies des niveaux des ions isolés même à grande distance de séparation, à cause des interactions de Coulomb interioniques. Cependant, les *largeurs* de bandes pour les constantes de réseau observées sont toutes extrêmement petites, indiquant qu'il y a un faible recouvrement des distributions de charge ioniques.

TAB. 19.1 – Rayons ioniques proposés pour les halogénures alcalins^a.

	Li ⁺ (0,60)	Na ⁺ (0,95)	K ⁺ (1,33)	Rb ⁺ (1,48)	Cs ⁺ (1,69)
F⁻ (1,36)					
d	2,01	2,31	2,67	2,82	3,00
$r^- + r^+$	1,96	2,31	2,69	2,84	3,05
$r^>/r^<$	2,27	1,43	1,02	1,09	1,24
Cl⁻ (1,81)					
d	2,57	2,82	3,15	3,29	3,57
$r^- + r^+$	2,41	2,76	3,14	3,29	3,50
$r^>/r^<$	3,02 [2,56]	1,91	1,36	1,22	1,07
Br⁻ (1,95)					
d	2,75	2,99	3,30	3,43	3,71
$r^- + r^+$	2,55	2,90	3,28	3,43	3,64
$r^>/r^<$	3,25 [2,76]	2,05	1,47	1,32	1,15
I⁻ (2,16)					
d	3,00	3,24	3,53	3,67	3,95
$r^- + r^+$	2,76	3,11	3,49	3,64	3,85
$r^>/r^<$	3,60 [3,05]	2,27	1,62	1,46	1,28

^a Le rayon ionique en angströms est donné entre parenthèses immédiatement après le nom de chaque ion. Les informations supplémentaires suivantes (toutes en angströms) sont données dans la colonne correspondant à chaque halogénure alcalin.

1. La distance d entre plus proches voisins¹⁰. Dans la structure du chlorure de sodium, $d = a/2$, où a est l'arête de la maille cubique conventionnelle ; dans la structure du chlorure de césium (CsCl, CsBr et CsI), $d = \sqrt{3}a/2$. (Voir figure 19.4.)
2. La somme des rayons ioniques, $r^- + r^+$.
3. Le rapport des rayons ioniques, $r^>/r^<$. Dans les trois cas où ce rapport est si grand que d n'est pas donné par la somme des rayons, la nouvelle valeur théorique ($\sqrt{2}r^>$) est placée entre crochets juste après le rapport des rayons.

Source : L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3^e éd., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960, p. 514.

Rayons ioniques

Les valeurs de l'arête de la maille cubique conventionnelle données par les mesures de diffraction des rayons X effectuées sur les 20 cristaux d'halogénures alcalins sont compatibles avec un modèle élémentaire, dans lequel les ions sont considérés comme des sphères impénétrables d'un certain rayon r , appelé

rayon ionique. Soit d la distance entre les centres de deux ions positif et négatif voisins, telle que $d = a/2$ dans la structure du chlorure de sodium et $a\sqrt{3}/2$ dans la structure du chlorure de césium (figure 19.4). La table 19.1 fournit la liste des valeurs de d pour les cristaux d'halogénures alcalins¹⁰. Si nous considérons chacun des neuf ions comme étant une sphère d'un rayon précis, alors dans la plupart des cas, on peut ajuster la distance d_{XY} entre plus proches voisins pour les halogénures alcalins XY avec une précision d'environ 2 %, en prenant $d_{XY} = r_X + r_Y$. Les seules exceptions sont LiCl, LiBr et LiI, où la somme des rayons est de 6, 7 et 8 pour cent de d , respectivement, et NaBr et NaI, où la somme des rayons est de 3 et 4 pour cent de d .

En mettant à part, pour le moment, ces exceptions, ceci montre que les constantes de réseau observées peuvent être reproduites avec une précision de quelques pour cent en supposant que les ions sont des sphères dures de rayons donnés, compactées dans la structure du chlorure de sodium (ou du chlorure de césium). Cependant, le choix des rayons ioniques n'est pas unique, car en ajoutant une quantité fixe Δr à tous les rayons des alcalins et en soustrayant le même Δr des rayons des halogènes ($r_X \rightarrow r + \Delta r$, $r_Y \rightarrow r - \Delta r$) la valeur de $r_X + r_Y$ ne change pas¹¹. Cette ambiguïté peut être résolue et le comportement anormal des halogénures de lithium peut être expliqué par l'observation supplémentaire suivante.

Notre confirmation que la distance d entre plus proches voisins est donnée par la somme des rayons des noyaux dont les centres sont séparés de d suppose que ces ions sont en réalité en contact (figure 19.7). Ceci sera le cas à condition que le rayon $r^>$ du plus grand ion ne soit pas trop grand par rapport au rayon $r^<$ du plus petit ion. Si, toutefois, la différence était trop importante, les petits ions ne toucheraient peut-être pas du tout les plus grands (figure 19.8). Dans ce cas, d est tout à fait indépendante de la taille des petits ions et est déterminée complètement par la taille des plus grands. La relation $r^+ + r^- = d$, adaptée à la structure du chlorure de sodium, doit être alors remplacée par $\sqrt{2}r^> = d$ (figures 19.7 et 19.8). Le rapport critique des rayons, pour lequel l'ion le plus petit perd le contact, est réalisé lorsque chaque grand ion touche à la fois le petit ion centré sur le site du plus proche voisin et le grand ion centré sur le site du second voisin (figure 19.9). Le rapport critique vérifie (figure 19.9)

$$\frac{r^>}{r^<} = \frac{1}{\sqrt{2}-1} = \sqrt{2} + 1 = 2,41 \quad (\text{structure du chlorure de sodium}) \quad (19.1)$$

À partir des valeurs de $r^>/r^<$ données dans la table 19.1, on trouve que

10. La « distance entre plus proches voisins » signifie toujours la distance minimale entre les *centres* ioniques. Par conséquent, dans la figure 19.8, la distance entre plus proches voisins est d , même si les grands cercles se touchent, mais pas les petits cercles. La distance entre le centre d'un grand cercle et le centre d'un petit cercle est plus petite que la distance entre les centres de deux grands cercles voisins.

11. Ceci conduit à des schémas concurrents quant aux rayons ioniques annoncés, mais ceux inclus dans la table 19.1 sont encore les plus largement utilisés.

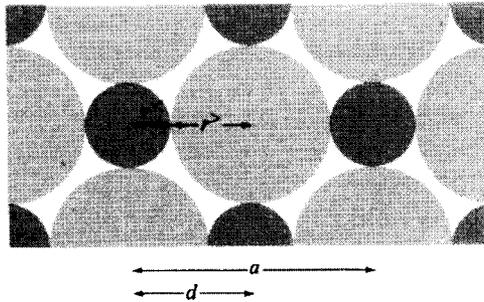


FIG. 19.7 – Un plan [100] de la structure du chlorure de sodium contenant les centres des ions. Chaque grand ion est en contact uniquement avec les petits ions voisins. Par conséquent, la distance d entre plus proches voisins est égale à la somme des rayons ioniques, $r^+ + r^-$. C'est le cas normal.

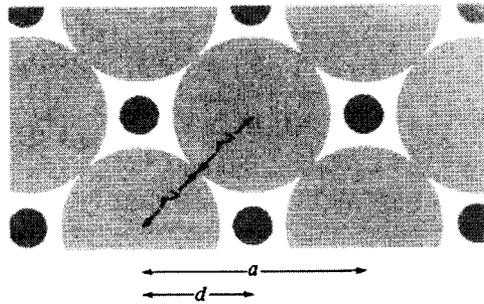


FIG. 19.8 – Même plan que la figure 19.7, mais maintenant, la différence de rayons ioniques est tellement importante que chaque grand ion n'est en contact qu'avec le grand ion le plus proche. Dans ce cas, la distance d entre plus proches voisins (définie comme étant la distance la plus courte entre les centres ioniques) est reliée uniquement au rayon de l'ion le plus grand $r^>$ par $d = \sqrt{2}r^>$.

la valeur critique 2,41 est dépassée uniquement dans LiCl, LiBr et LiI. Par conséquent, on doit s'attendre à ce que la valeur observée de d dépasse la somme des rayons dans ces halogénures de lithium, car, dans ces cas, d devrait être comparé avec $\sqrt{2}r^>$ plutôt qu'avec $r^+ + r^-$. La quantité $\sqrt{2}r^>$ est placée entre crochets après la valeur de $r^>/r^<$ pour les trois halogénures de lithium. Elle s'accorde avec le d observé avec la même précision de 2 % que les valeurs de $r^+ + r^-$ donnent dans les cas où elles s'appliquent.

Il n'est pas significatif que l'un des trois halogénures de lithium en errance soit ramené dans la ligne de cette façon, puisque la variable libre Δr peut être choisie de telle manière que cela se réalise. Cependant, le fait que les deux autres soient ainsi forcés à être en accord ajoute une grande foi à l'image des

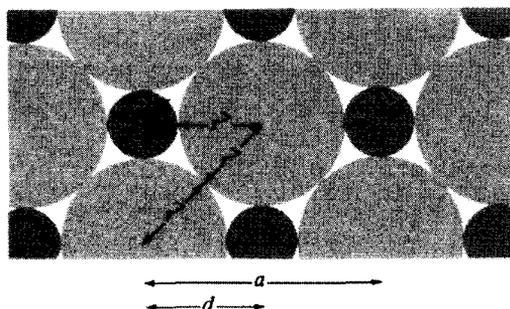


FIG. 19.9 – Situation lorsque le rapport des rayons prend à sa valeur critique $r^>/r^< = \sqrt{2} + 1$. Pour des rapports plus petits la figure 19.7 est valable ; pour des rapports plus grands, c'est la figure 19.8 qui est valable. La valeur du rapport critique est obtenue en observant que, lorsque le rapport est critique, les relations $d = \sqrt{2}r^>$ et $d = r^+ + r^- = r^> + r^<$ doivent être vérifiées toutes les deux.

ions en tant que sphères impénétrables, dont les rayons sont donnés par la table 19.1.

Un calcul similaire pour la structure du chlorure de césium conduit à la valeur critique plus petite

$$\frac{r^>}{r^<} = \frac{1}{2}(\sqrt{3} + 1) = 1,37 \quad (\text{chlorure de césium}) \quad (19.2)$$

Cette valeur n'est pas dépassée par les rapports des rayons des trois halogénures alcalins ayant cette structure et les sommes des rayons s'accordent bien avec les constantes de réseaux observées¹².

Cristaux ioniques II-VI

Des éléments doublement ionisés des colonnes II et VI du tableau périodique peuvent aussi former des cristaux ioniques. Mis à part les composés au béryllium et MgTe, ceux-ci adoptent aussi la structure du chlorure de sodium. On peut voir dans la table 19.2 que $d = a/2$ est encore en accord, à quelques pour cent près avec $r^+ + r^-$ pour les sels de calcium, de strontium et de baryum, et MgO. Dans MgS et MgSe, le rapport critique $r^>/r^< = 2,42$ est dépassé ; ici $d = a/2$ est en accord avec $\sqrt{2}r^>$ à 3 % près environ.

12. L'accord peut être quelque peu amélioré en augmentant les rayons ioniques dans la structure du chlorure de césium pour tenir compte du fait que chaque ion possède huit plus proches voisins plutôt que six comme dans la structure du chlorure de sodium. Par conséquent, la répulsion due au principe de Pauli est plus forte, et les ions ne sont pas aussi serrés les uns contre les autres.

TAB. 19.2 – Rayons ioniques proposés pour les éléments doublement ionisés des colonnes II et VI du tableau périodique^a.

	Be ²⁺ (0,31)	Mg ²⁺ (0,65)	Ca ²⁺ (0,99)	Sr ²⁺ (1,13)	Ba ²⁺ (1,35)
<hr/>					
<u>O²⁻ (1,40)</u>					
<i>d</i>	1,64	2,10	2,40	2,54	2,76
<i>r⁻ + r⁺</i>	1,71	2,05	2,39	2,53	2,75
<i>r^{>}/r^{<}</i>	4,52	2,15	1,41	1,24	1,04
<hr/>					
<u>S²⁻ (1,84)</u>					
<i>d</i>	2,10	2,60	2,85	3,01	3,19
<i>r⁻ + r⁺</i>	2,15	2,49	2,83	2,97	3,19
<i>r^{>}/r^{<}</i>	5,94 [2,25]	2,83 [2,60]	1,86	1,63	1,36
<hr/>					
<u>Se²⁻ (1,98)</u>					
<i>d</i>	2,20	2,72	2,96	3,11	3,30
<i>r⁻ + r⁺</i>	2,29	2,63	2,97	3,11	3,33
<i>r^{>}/r^{<}</i>	6,39 [2,42]	3,05 [2,80]	2,00	1,75	1,47
<hr/>					
<u>Te²⁻ (2,21)</u>					
<i>d</i>	2,41	2,75	3,17	3,33	3,50
<i>r⁻ + r⁺</i>	2,52	2,86	3,20	3,34	3,56
<i>r^{>}/r^{<}</i>	7,13 [2,71]	3,40	2,23	1,96	1,64
<hr/>					

^a Le rayon ionique en angströms est donné entre parenthèses immédiatement après le nom de chaque ion. De plus, les informations supplémentaires suivantes sont indiquées dans la colonne correspondant à chaque composé.

1. La distance *d* entre plus proches voisins.
2. La somme des rayons ioniques, *r⁻ + r⁺*.
3. Le rapport des rayons ioniques, *r[>]/r[<]*.

Tous les composés possèdent la structure du chlorure de sodium excepté BeS, BeSe et TeBe (blende) et BeO, MgTe (wurtzite). Dans les deux composés au magnésium pour lesquels le rapport des rayons dépasse la valeur critique 2,42 pour la structure du chlorure de sodium, la valeur théorique corrigée $d = \sqrt{2}r^>$ est donnée entre crochets. Dans les structures de la blende, le rapport critique 4,45 est dépassé dans tous les cas, et la valeur corrigée $d = \sqrt{6}r^>/2$ est donnée entre crochets. Ceux-ci (ainsi que les cristaux ayant la structure de la wurtzite) sont mieux traités en tant que cristaux covalents.

Source : L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3^e éd., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960, p. 514.

Cependant, l'accord avec les rayons ioniques n'est pas aussi satisfaisant pour MgTe et pour les composés au béryllium. BeS, BeSe et BeTe cristallisent dans la structure de la blende (sphalérite) (voir chapitre 4 et figure 19.4), et les deux autres dans la structure de BeTe (wurtzite)¹³. Le rapport critique¹⁴ $r^>/r^<$ est $2 + \sqrt{6} = 4,45$, qui est dépassé dans les trois composés au béryllium ayant la structure de la blende¹⁵. La valeur de d citée (prise égale à $\sqrt{3}/4$ multiplié par l'arête mesurée a de la maille cubique conventionnelle) devrait être comparée non pas à $r^+ + r^-$, mais à $\sqrt{6}r^>/2$, qui est donné entre crochets dans la table 19.2 après $r^>/r^<$. L'accord est relativement pauvre en comparaison avec l'accord impressionnant que nous avons trouvé dans les cristaux ayant la structure du chlorure de sodium.

Une des raisons est que le béryllium (et dans une certaine mesure, le magnésium) est considérablement plus difficile à ioniser que les autres éléments de la colonne II. (Potentiels de première ionisation, en électron volts : Be, 9,32 ; Mg, 7,64 ; Ca, 6,11 ; Sr, 5,69 ; Ba, 5,21.) Par conséquent, le coût en énergie pour produire des ions largement distants les uns des autres, contrairement aux atomes, est assez élevé dans les composés au béryllium. De plus, puisqu'il est si petit, l'ion de béryllium ne peut tirer tout l'avantage des structures cristallines à grande coordinence pour y remédier en rendant maximale l'interaction de Coulomb interionique : les anions seraient repoussés par le recouvrement de leurs propres distributions de charge, avant qu'ils arrivent suffisamment près de l'ion de béryllium (comme, par exemple, dans la figure 19.8). Ces considérations suggèrent que, dans les composés au béryllium, nous nous plaçons déjà loin du domaine des cristaux purement ioniques.

Ainsi, il apparaît que les structures à coordinence tétraédrique (telles que les structures de la blende et de la wurtzite) ont tendance à avoir surtout des liaisons de valence. Les composés II-VI à coordinence tétraédrique présentent un caractère plus covalent qu'ionique¹⁶.

13. Dans la structure de la blende, une vue dans la direction [111] révèle que les atomes d'un type donné sont empilés selon la séquence... *ABC ABC*... tout en maintenant les liens tétraédriques avec ceux de l'autre type. Le réseau de Bravais sous-jacent est cubique. Il existe un autre arrangement préservant les liens tétraédriques mais empilant les atomes d'un type donné selon la séquence... *ABABAB*... C'est la structure de la wurtzite, dont le réseau de Bravais sous-jacent est hexagonal.

14. Le lecteur est invité à vérifier ces assertions numérolologiques.

15. C'est aussi le rapport critique pour la structure de la wurtzite, à condition que le rapport c/a de la structure hc sous-jacente soit proche de la valeur idéale, comme elle l'est presque toujours.

16. Il est possible de préciser des *rayons covalents*, pour une utilisation dans les structures à coordinence tétraédrique, qui ont autant de succès dans l'ajustement de leurs constantes de réseau que les rayons ioniques dans les cristaux ioniques. (Voir L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3^e éd., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.)

TAB. 19.3 – Quelques composés covalents III-V^a.

	Al	Ga	In
P	5,45	5,45	5,87
As	5,62	5,65	6,04
Sb	6,13	6,12	6,48

^a Ils ont tous la structure de la blende. L'arête de la maille conventionnelle cubique est donnée en angströms.

19.4 Cristaux III–V (mélange ionique et covalent)

Les cristaux qui appartiennent des éléments des colonnes III et V du tableau périodique ont un caractère encore moins ionique. Ils adoptent presque tous la structure de la blende caractéristique des cristaux covalents. Quelques exemples sont présentés dans la table 19.3. La plupart se comportent comme des semi-conducteurs plutôt que comme des isolants ; autrement dit, leurs bandes interdites sont relativement petites. Ceci constitue une autre indication que leur nature ionique est très faible, et que les électrons ne sont pas fortement localisés. Les composés III-V sont donc de bons exemples de substances qui sont partiellement ioniques et partiellement covalentes. Ils sont conventionnellement décrits comme étant essentiellement covalents, avec une concentration résiduelle d'excès de charge autour des cœurs des ions.

19.5 Cristaux covalents

La différence frappante dans les distributions de charge interstitielle dans les cristaux ioniques et les cristaux covalents peut être constatée en comparant les figures 19.2 et 19.5 ; la densité d'électrons le long d'une rangée de plus proches voisins baisse au-dessous de 0,1 électron par angström-cube dans NaCl, alors qu'elle ne descend pas à moins de 5 électrons par angström-cube dans le cristal covalent *par excellence*, le diamant.

Le diamant est typique des structures cristallines formées à partir des éléments de la colonne IV de la table périodique : le carbone, le silicium, le germanium et l'étain (gris) (voir table 4.3). Tous ces éléments cristallisent dans la structure du diamant à coordinence tétraédrique. Dans la terminologie de la chimie, chaque atome participe à quatre liaisons covalentes, en partageant un électron avec chacun de ses quatre voisins. Même si l'interaction électrostatique reste la base ultime de la liaison, la question de savoir pourquoi le cristal reste lié est beaucoup plus complexe que la simple image de boules de billard de charges opposées qui convient tellement bien aux cristaux ioniques. Nous parlerons davantage de ceci au chapitre 20.

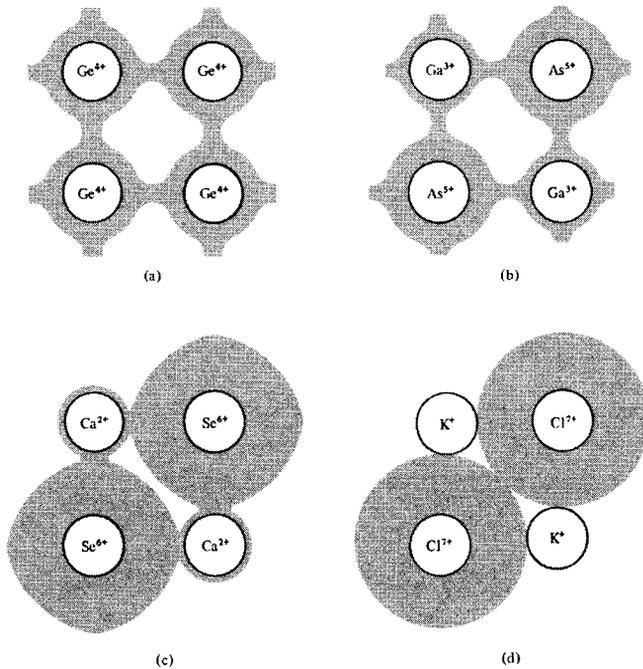


FIG. 19.10 – Représentation très schématique de la continuité allant des cristaux parfaitement covalents aux cristaux parfaitement ioniques. (a) Le *germanium parfaitement covalent*. Quatre électrons par maille élémentaire sont identiquement distribués autour des cœurs des ions Ge^{4+} . La densité électronique est importante dans certaines directions dans la région interstitielle. (b) *Arséniure de gallium covalent*. La densité d'électrons interstitielle a quelque peu diminué et le nuage d'électrons autour du cœur de chaque ion As^{5+} a une légère tendance à avoir un peu plus de charges que ce qu'il lui faut pour compenser la charge positive, alors que le nuage d'électrons autour du cœur de chaque ion Ga^{3+} en a un peu moins. Donc, le cristal a aussi un caractère légèrement ionique. (c) *Sélénium de calcium ionique*. L'ion Ca^{2+} est presque dépouillé d'électrons de valence et le nuage d'électrons autour du cœur de l'ion Se^{6+} contient presque les huit électrons nécessaires pour produire Se^{2-} . (Il serait plus conventionnel, en réalité, de représenter le sélénium comme un cœur d'ion Se^{2-} à qui il manquerait une petite fraction d'un électron.) Le cristal est faiblement covalent, au point que le Ca^{2+} est légèrement couvert par les électrons dans son voisinage immédiat, et le Se^{6+} n'a pas assez d'électrons pour remplir complètement les huit couches externes, conduisant à Se^{2-} . Le caractère covalent est aussi reflété par la légère déformation de la distribution de charge vers l'extérieur le long des rangées de plus proches voisins. (d) *Chlorure de potassium parfaitement ionique*. L'ion K^+ n'a pas d'excès d'électrons, et l'amas des huit électrons sont autour de Cl^{7+} pour former Cl^- . (Il serait plus conventionnel de ne pas montrer les électrons du tout, et de se contenter de tracer le cœur de l'ion Cl^- pour le chlore.)

La variation continue de la nature de la distribution de charge lorsqu'on progresse à partir des composés (I-VII) extrêmement ioniques, vers les composés progressivement plus ambigus, II-VI et III-V, pour arriver aux éléments extrêmement covalents de la colonne IV, est indiquée schématiquement sur la figure 19.10.

Les cristaux covalents ne sont pas d'aussi bons isolants que les cristaux ioniques ; ceci est compatible avec la délocalisation de la charge dans la liaison covalente. Les semi-conducteurs sont tous des cristaux covalents, contenant parfois (comme dans les composés III-V) une trace de liaison ionique.

19.6 Cristaux moléculaires

Lorsqu'on se déplace vers la droite dans le tableau périodique à partir de n'importe quel élément de la partie haute de la colonne IV, les solides rencontrés deviennent successivement plus isolants (ou, si l'on commence plus bas dans la colonne IV, moins métalliques) et plus faiblement liés (avec, par exemple, des points de fusion de plus en plus bas). À l'extrême droite de la table, on trouve les éléments de la colonne VIII qui fournissent le meilleur exemple de solides moléculaires. Les gaz nobles solides (sauf l'hélium) cristallisent tous dans des réseaux de Bravais monoatomiques. La configuration électronique de chaque atome est du type couche complète stable, qui est un peu déformée dans le solide. La cohésion du solide est assurée par de faibles forces, appelées *forces de van der Waals* ou *forces de dipôle fluctuant*. L'origine physique qualitative de cette force peut être facilement expliquée¹⁷.

Considérons deux atomes (1 et 2) séparés par une distance r . Même si la distribution moyenne de la charge dans un seul atome de gaz rare a une symétrie sphérique, il doit y avoir à chaque instant un moment dipolaire (dont la valeur moyennée sur le temps doit être nulle). Si le moment dipolaire instantané de l'atome 1 est \mathbf{p}_1 , il y aura alors un champ électrique proportionnel à p_1/r^3 à une distance r de l'atome¹⁸. Celui-ci va introduire un moment dipolaire dans l'atome 2 proportionnel au champ :

$$p_2 = \alpha E \sim \frac{\alpha p_1}{r^3} \quad (19.3)$$

où α est la polarisabilité¹⁹ de l'atome. Puisque deux dipôles ont une énergie d'interaction proportionnelle au produit de leurs moments divisé par la

17. Remarquez, encore une fois, que l'origine ultime de la liaison doit être électrostatique. Cependant, la façon dont l'attraction électrostatique se manifeste maintenant est tellement différente (par exemple, de celle des cristaux ioniques) que ce type de liaison porte une dénomination propre. Une déduction quantique plus rigoureuse de l'attraction de van der Waals est le sujet du problème 1.

18. Nous avons à l'esprit une distance beaucoup plus grande de l'atome que ses dimensions linéaires. Lorsqu'on s'approche trop de l'atome, l'approximation dipolaire cesse d'être valable; mais plus important, la forte répulsion cœur-cœur devient dominante par rapport à l'interaction attractive de van der Waals.

19. Voir chapitre 27.

distance entre eux au cube, on aura une diminution de l'énergie de l'ordre

$$\frac{p_2 p_1}{r^3} \sim \frac{\alpha p_1^2}{r^6} \quad (19.4)$$

attribuée au moment induit. Puisque cette quantité dépend de p_1^2 , sa moyenne temporelle n'est pas nulle, bien que la moyenne de \mathbf{p}_1 le soit. En raison de sa décroissance rapide avec la distance, cette force est extrêmement faible, d'où les points de fusion et d'ébullition peu élevés des gaz nobles condensés.

Pour un traitement plus précis des solides moléculaires, il faut aussi considérer l'interaction de van der Waals entre des groupes de trois atomes ou plus ne pouvant pas être représentée comme une somme d'interactions de paires. Celles-ci décroissent plus rapidement que $1/r^6$, mais elles sont importantes pour obtenir une théorie précise de l'état solide²⁰.

Les éléments des groupes V, VI et VII (à l'exception du polonium métallique et des semi-métaux tels que l'antimoine et le bismuth) participent à des degrés variables à la fois aux caractères moléculaire et covalent. L'oxygène et l'azote solides, comme nous l'avons mentionné, sont des cristaux moléculaires dans lesquels les entités faiblement perturbées ne sont pas les atomes libres mais les molécules O₂ et N₂. À l'intérieur de ces molécules, la liaison est covalente, de telle manière que la distribution électronique dans tout le cristal a une structure mixte, moléculaire et covalente. Il existe aussi des substances (soufre et sélénium, par exemple) qui possèdent des structures cristallines élaborées et pour lesquelles aucun classement simple de leur liaison n'est possible.

19.7 Les métaux

Lorsqu'on se déplace vers la gauche dans le tableau périodique à partir de la colonne IV, on entre dans la famille des métaux; autrement dit, la liaison covalente s'étend jusqu'à ce qu'il apparaisse une densité d'électrons notable dans toutes les régions interstitielles, et un recouvrement de bandes appréciable dans l'espace des k . Les exemples principaux de cristaux métalliques sont les métaux alcalins de la colonne I qui, pour plusieurs raisons, peuvent être décrits précisément grâce au modèle des électrons libres de Sommerfeld, dans lequel les électrons de valence sont complètement séparés des cœurs de leurs ions et forment un gaz presque uniforme.

De manière plus générale, on peut trouver des aspects de liaison covalente et de liaison moléculaire même dans les métaux, et en particulier dans les métaux nobles dans lesquels les couches d remplies ne sont pas très fortement liées, et par conséquent, subissent une distorsion considérable dans le métal.

Il est instructif de comparer les rayons des ions des éléments métalliques (calculés à partir de la structure des cristaux ioniques auxquels ils participent)

²⁰ B. M. Axilrod et E. Teller, *J. Chem. Phys.* **22**, 1619 (1943) ; B. M. Axilrod, *J. Chem. Phys.* **29**, 719, 724 (1951).

TAB. 19.4 – Rayons ioniques comparés à la moitié des distances entre plus proches voisins dans les métaux.

Métal	Rayon ionique d'ions simplement ionisés,	Demi-distance entre plus proches voisins dans	$r_{\text{met}}/r_{\text{ion}}$
	r_{ion} (Å)	un métal, r_{met} (Å)	
Li	0,60	1,51	2,52
Na	0,95	1,83	1,93
K	1,33	2,26	1,70
Rb	1,48	2,42	1,64
Cs	1,69	2,62	1,55
Cu	0,96	1,28	1,33
Ag	1,26	1,45	1,15
Au	1,37	1,44	1,05

avec la distance entre plus proches voisins dans le métal (table 19.4). Il est évident que le concept de rayon ionique n'a aucun rapport avec la détermination des constantes de réseau d'un métal alcalin. Ceci est cohérent avec le fait que des quantités telles que les compressibilités des métaux alcalins sont de l'ordre des valeurs correspondant à un gaz d'électrons ; les ions sont véritablement des objets petits, noyés dans une mer d'électrons. Dans les métaux nobles, d'autre part, comme cela a été souligné dans le chapitre 15, la couche *d* remplie joue un rôle beaucoup plus important dans la détermination des propriétés métalliques que les cœurs des ions des métaux alcalins. Ceci est reflété par le fait que dans Cu, Ag et Au, les distances entre plus proches voisins dans le métal ne sont pas si grandes par rapport aux rayons ioniques. Dans les cristaux ioniques et (à un degré légèrement moindre) dans les métaux, la taille est déterminée par les couches *d*.

19.8 Cristaux à liaison hydrogène

Dans certaines classifications, les cristaux à liaison hydrogène sont classés comme une quatrième catégorie d'isolants. Ceci est dû au fait que l'hydrogène est unique pour trois raisons importantes.

1. Le cœur de l'ion d'atome d'hydrogène est un proton nu d'un rayon de l'ordre de 10^{-13} cm, plus petit d'un facteur de 10^5 que n'importe quel autre cœur ionique.
2. Il manque à l'hydrogène un électron pour atteindre la configuration stable de l'hélium qui, unique parmi les configurations stables, n'a pas huit mais seulement deux électrons dans la couche externe.

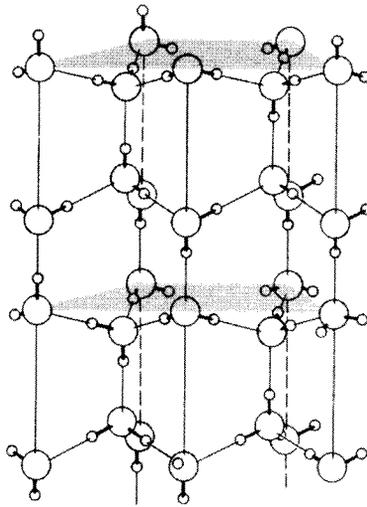


FIG. 19.11 – Structure cristalline de l'une des nombreuses phases de la glace. Les grands cercles sont les ions d'oxygène ; les petits cercles sont les protons. La glace est un exemple où la liaison hydrogène joue un rôle crucial. (D'après L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3^e éd., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.)

3. Le potentiel de première ionisation de l'hydrogène atomique est inhabituellement élevé (H, 13,59 eV ; Li, 5,39 eV ; Na, 5,14 eV ; K, 4,34 eV ; Rb, 4,18 eV ; Cs, 3,89 eV).

Comme résultat de ces propriétés, l'hydrogène peut jouer un rôle différent de tout autre élément dans les structures cristallines. À cause de son grand potentiel d'ionisation, il est beaucoup plus difficile d'arracher complètement un électron à l'hydrogène, et par conséquent, il ne se comporte pas comme un ion d'un métal alcalin (de rayon infime) dans la formation des cristaux ioniques. D'autre part, il ne peut se comporter comme les atomes dans les cristaux covalents, et comme il lui faut seulement un électron pour arriver à une configuration de couche complète, il peut, en termes chimiques, former une seule liaison covalente à l'aide d'un partage de l'électron²¹. Enfin, puisque le proton n'a, dans tous les cas pratiques, aucune taille, il peut essentiellement se placer sur la surface des grands ions négatifs, conduisant à un type de structure qu'on ne peut atteindre avec aucun autre ion positif.

Une manifestation de ces propriétés particulières est illustrée sur la figure 19.11 dans le cas de la glace. L'électron de l'atome d'hydrogène est,

21. Ceci est en opposition avec les quatre liaisons présentes dans les cristaux covalents à coordinence tétraédrique, comme conséquence de la formation de deux couches complètes à partir de huit électrons.

comme le proton, assez bien localisé au voisinage des ions oxygène. Le proton positif réside près d'un seul ion d'oxygène, le long de la ligne qui le joint à l'un de ses voisins, et conduit ainsi à la liaison des deux ions d'oxygène. (Remarquer le manque de régularité dans les positions des protons. Ceci peut être observé thermodynamiquement dans la grande « entropie résiduelle » contenue dans la glace aux basses températures, correspondant au grand nombre de façons d'assigner un proton à l'un ou l'autre bout de chaque liaison, ce qui est cohérent avec le fait que deux protons sont près de chaque atome d'oxygène.

Ceci complète notre étude descriptive de quelques-uns des différents types de solides. Maintenant, nous nous consacrons à quelques implications quantitatives élémentaires des différentes structures sur les propriétés des solides massifs, en particulier l'énergie dite de liaison ou de cohésion.

19.9 Problèmes

1. Origine de la force de van der Waals

Considérons deux atomes d'un gaz noble séparés par une distance R , représentés par des noyaux fixes de charge Ze placés en $\mathbf{0}$ et \mathbf{R} , chacun entouré de Z électrons. Les électrons liés au noyau en $\mathbf{0}$ ont des coordonnées $\mathbf{r}_i^{(1)}$ et ceux liés au noyau se trouvant en \mathbf{R} ont des coordonnées $\mathbf{r}_i^{(2)}$, $i = 1, \dots, Z$. Nous supposons que \mathbf{R} est assez grand pour négliger le recouvrement entre les distributions de charge électronique autour des deux noyaux²². Soient H_1 et H_2 les hamiltoniens pour les atomes 1 et 2 seuls. L'hamiltonien du système des deux atomes sera $H = H_1 + H_2 + U$, où U est l'interaction de Coulomb entre toutes les paires de particules chargées, l'une appartenant à l'atome 1 et l'autre à l'atome 2 :

$$U = e^2 \left[\frac{Z^2}{R} - \sum_{i=1}^Z \left(\frac{Z}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i^{(1)}|} + \frac{Z}{\mathbf{r}_i^{(2)}} \right) + \sum_{i,j=1}^Z \frac{1}{|\mathbf{r}_i^{(1)} - \mathbf{r}_j^{(2)}|} \right] \quad (19.5)$$

Au second ordre de la théorie de perturbations, l'énergie d'interaction entre les deux atomes est donnée par :

$$\Delta E = \langle 0 | U | 0 \rangle + \sum_n \frac{|\langle 0 | U | n \rangle|^2}{E_0 - E_n} \quad (19.6)$$

où $|0\rangle$ est l'état fondamental du système des deux atomes non perturbé, et $|n\rangle$ ses états excités.

²². À cause de ceci, nous pouvons ignorer le principe de Pauli car il affecte l'échange des électrons entre les atomes, et considérer que les électrons de l'atome 1 peuvent être distingués de ceux de l'atome 2. En particulier, nous n'avons pas besoin de rendre antisymétriques les états intervenant dans (19.6).

(a) Montrer que le terme du premier ordre dans (19.6) est tout simplement l'énergie d'interaction électrostatique entre deux distributions de densité de charge $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ et $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$, où $\rho^{(1)}$ et $\rho^{(2)}$ sont les distributions de charge de l'état fondamental des atomes 1 et 2.

(b) Prouver que si les distributions de charge ne se recouvrent pas et ont une symétrie sphérique, cette énergie d'interaction est identiquement nulle²³.

(c) La supposition, selon laquelle le recouvrement est négligeable entre les états électroniques correspondant aux deux atomes, signifie aussi que les fonctions d'onde intervenant dans le second terme de (19.6) sont très faibles à moins que $|\mathbf{r}_i^{(1)}|$ et $|\mathbf{r}_i^{(2)} - \mathbf{R}|$ soient petits comparés à R . Montrer que si (19.5) est développé en fonction de ces quantités, le terme dominant non nul est

$$-\frac{e^2}{R^3} \sum_{i,j} \left[3(\mathbf{r}_i^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{R}})([\mathbf{r}_i^{(2)} - \mathbf{R}] \cdot \hat{\mathbf{R}}) - \mathbf{r}_i^{(1)} \cdot (\mathbf{r}_i^{(2)} - \mathbf{R}) \right] \quad (19.7)$$

(d) Montrer alors que le terme prépondérant dans (19.6) varie comme $1/R^6$ et est négatif.

2. Relations géométriques dans les cristaux diatomiques

Vérifier que les rapports critiques $r^>/r^<$ sont $(\sqrt{3} + 1)/2$ pour la structure du chlorure de césium, et $2 + \sqrt{6}$ pour la structure de la blende, comme affirmé dans le texte.

23. Si les atomes sont trop proches l'un de l'autre, le recouvrement ne peut pas être ignoré et conduit à une forte répulsion (de courte portée). Le faible recouvrement quand les atomes sont loin l'un de l'autre conduit à des corrections de l'interaction qui décroissent exponentiellement avec la distance de séparation.

Chapitre 20

Énergie de cohésion

Gaz nobles : potentiel de Lennard-Jones
Densité, énergie de cohésion et module de compression
des gaz nobles solides
Cristaux ioniques : constante de Madelung
Densité, énergie de cohésion et module de compression
des halogénures alcalins
Cohésion dans les cristaux covalents
Cohésion dans les métaux

L'ÉNERGIE DE COHÉSION d'un solide est l'énergie nécessaire pour le désassembler en ses parties constituantes, c'est-à-dire, son énergie de liaison¹. Cette énergie dépend, bien entendu, de ce que l'on désigne par les parties constituantes. Ce sont généralement les atomes individuels des éléments chimiques qui composent le solide, mais d'autres conventions sont parfois utilisées. Par exemple, il peut être pratique de définir l'énergie de cohésion de l'azote solide comme étant l'énergie nécessaire pour le séparer en un ensemble de molécules d'azote, plutôt qu'en un ensemble d'atomes. Connaissant l'énergie de liaison d'une molécule d'azote isolée, on peut facilement passer d'une définition à l'autre. De manière similaire, dans les cristaux d'halogénures alcalins, nous étudierons l'énergie nécessaire pour séparer le solide en ions isolés, au lieu d'atomes. Le lien entre les deux énergies s'obtient à partir du potentiel de première ionisation de l'atome alcalin métallique et de l'affinité électronique de l'atome d'halogène.

1. Elle est fréquemment donnée en kilocalories par mole. Un facteur de conversion utile est $23,05 \text{ kcal/mole} = 1 \text{ eV/molécule}$.

Aux premiers jours de la physique des solides, un grand effort a été consacré au calcul des énergies de cohésion, et le sujet envahissait la théorie beaucoup plus qu'aujourd'hui. Des discussions plus anciennes de la classification des solides, par exemple, se basent surtout sur la nature de la cohésion, plutôt qu'elles n'insistent (comme au chapitre 19) sur l'arrangement spatial des électrons (auquel elle est étroitement reliée). L'importance de l'énergie de cohésion réside dans le fait qu'elle représente l'énergie de l'état fondamental du solide ; son signe, par exemple, permet de savoir si le solide est stable ou non. En effet, sa généralisation aux températures non nulles, l'énergie libre de Helmholtz, si elle est connue en fonction du volume et de la température, contient toutes les informations concernant l'équilibre thermodynamique du solide. Cependant, la physique de l'état solide se concentre de plus en plus sur les propriétés de l'état hors d'équilibre (par exemple, propriétés de transport et propriétés optiques) et l'étude de la cohésion ne joue plus le rôle dominant qu'elle jouait autrefois.

Dans ce chapitre, nous allons étudier quelques faits élémentaires concernant les énergies de cohésion à température nulle. Nous allons calculer ces énergies pour une constante de réseau imposée de l'extérieur, et allons donc considérer des solides sous pression. En calculant le taux de variation de l'énergie de cohésion avec la constante de réseau, nous pouvons obtenir la pression nécessaire pour maintenir un volume donné, et par conséquent déterminer la constante de réseau d'équilibre comme étant celle qui requiert une pression nulle² pour la maintenir. De la même manière, nous pouvons calculer la compressibilité du solide, c'est-à-dire, la variation de volume produite par une variation donnée de pression. Cette variation est plus accessible aux mesures expérimentales que l'énergie de cohésion elle-même, puisqu'elle ne requiert pas le démantèlement du solide en ses constituants.

Tout au long de ce chapitre, nous allons décrire les cœurs des ions comme des particules classiques, pouvant être parfaitement localisées avec une énergie cinétique nulle aux sites du réseau. Ce n'est pas correct, puisque cela conduit à une violation du principe d'incertitude. Si un cœur ionique est confiné dans une région de dimensions linéaires Δx , l'incertitude sur sa quantité de mouvement sera de l'ordre de $\hbar/\Delta x$. Il aura, par conséquent, une énergie cinétique de l'ordre de $\hbar^2/M(\Delta x)^2$, appelée énergie cinétique de point zéro, dont la contribution à l'énergie du solide doit être prise en compte. De plus, comme les ions ne sont pas parfaitement localisés (puisque cela conduirait sinon à une énergie cinétique de point zéro infinie), on doit admettre des déviations de leur énergie potentielle par rapport à celle de particules classiques fixées aux sites du réseau. Nous ne serons pas capable de le faire autrement que d'une manière très rudimentaire (problème 1) avant le chapitre 23, où nous décrirons la théorie des vibrations du réseau. Pour le moment, nous remarquons simplement

2. Plus correctement, la pression atmosphérique. Cependant, la différence de taille entre un solide à pression atmosphérique et un autre dans le vide est négligeable au niveau de précision de notre analyse.

que plus la masse ionique est petite, plus l'énergie cinétique de point zéro est grande, et plus suspecte est l'approximation des ions parfaitement localisés. Nous verrons une preuve simple de l'importance du mouvement de point zéro pour les gaz nobles, plus légers, dans notre étude ci-dessous³. Dans la plupart des autres cas, les erreurs commises en négligeant le mouvement de point zéro sont de l'ordre de 1 % ou moins.

Après avoir remarqué cette simplification excessive, nous retournons aux autres facteurs, généralement plus importants, qui contribuent à l'énergie de liaison des différents types de solides⁴. Nous commençons avec les solides moléculaires (dont la théorie rudimentaire est particulièrement simple) en les traitant comme des atomes maintenus ensemble par les interactions de van der Waals à courte portée, et maintenus à l'écart les uns des autres par la répulsion cœur-cœur, de portée encore plus courte⁵. À un niveau équivalent de sophistication, les cristaux ioniques sont en quelque sorte plus subtils, puisque les composants de base sont maintenant des ions électriquement chargés, et des problèmes surgissent en raison de la très longue portée de la force interionique. D'autre part, l'énergie d'interaction électrostatique des ions est tellement grande qu'elle domine complètement toutes les autres sources d'attraction⁶. À cet égard la théorie rudimentaire des cristaux ioniques est la plus simple de toutes.

Cependant, quand nous considérons les cristaux covalents et les métaux, nous trouvons que même une théorie rudimentaire est difficile à construire. Le problème de base est que l'arrangement des électrons de valence, que ce soit dans les liaisons bien localisées des bons isolants covalents ou dans le gaz d'électrons des métaux alcalins, est extrêmement différent de ce qu'il est dans les atomes isolés ou dans les ions isolés. Notre étude, dans ces cas, sera très qualitative.

Pour simplifier, nous étudierons uniquement les cristaux cubiques dans ce chapitre, et considérerons l'énergie du solide comme fonction de l'arête de la maille cubique, a . En faisant ainsi, on ignore les cristaux dont l'énergie peut dépendre de plus d'un paramètre géométrique (par exemple, de c et a dans les structures hexagonales compactes). Nous ignorerons aussi les déformations des cristaux cubiques par rapport à leur taille et leur forme d'équilibre, plus générales qu'une simple compression uniforme (qui préserve leur symétrie cubique). La physique des déformations plus complexes n'est pas très différente,

3. C'est uniquement dans l'hélium solide que les considérations déterminées par le mouvement de point zéro deviennent vraiment d'une importance cruciale. La masse de l'hélium est tellement petite que les effets quantiques l'empêchent complètement de se solidifier, à moins qu'une pression extérieure ne soit appliquée.

4. Nous soulignons encore une fois le fait que seules les forces attractives qui travaillent sont électrostatiques, mais la manière dont elles se manifestent varie de façon tellement spectaculaire d'une catégorie à l'autre qu'elles nécessitent des études indépendantes pour chaque cas, et même une nomenclature indépendante.

5. Nous rappelons (page 450) que ceci est une façon rudimentaire de représenter classiquement quelques effets du principe d'exclusion de Pauli, quand il est appliqué aux couches atomiques remplies.

6. Telles que les interactions de van der Waals entre les ions.

mais les aspects géométriques des déformations plus générales peuvent être compliqués. Nous limiterons notre étude de ces déformations à la description moins fondamentale donnée dans la discussion des constantes élastiques du chapitre 22.

20.1 Cristaux moléculaires : les gaz nobles

Nous considérons uniquement les cristaux moléculaires les plus simples, dans lesquels les entités constituantes sont des atomes de gaz nobles. Nous omettons l'hélium solide, à cause du rôle crucial que jouent les effets quantiques⁷. Comme décrit dans le chapitre 19, les atomes dans un gaz noble solide sont légèrement déformés par rapport à la configuration stable de couche complète qu'ils possèdent à l'état libre. Cette légère déformation, comme il s'avère, peut être décrite par les interactions de van der Waals et représentée comme un faible potentiel attractif variant comme l'inverse de la distance interatomique à la puissance 6. C'est cette faible attraction qui assure la cohésion du solide.

Quand les atomes s'approchent trop les uns des autres, la répulsion du cœur de l'ion intervient et elle est cruciale pour déterminer la taille du solide à l'équilibre. Sur de courtes distances, cette répulsion doit être plus forte que l'attraction, et il est devenu conventionnel de la représenter elle aussi sous forme d'une loi de puissance. La puissance généralement choisie est 12, et le potentiel résultant a donc la forme

$$\phi(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (20.1)$$

où A et B sont des constantes positives, et r est la distance entre les atomes. Le potentiel est habituellement écrit sous la forme plus attrayante du point de vue des dimensions

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad \sigma = (B/A)^{1/6}, \quad \epsilon = A^2/4B \quad (20.2)$$

et est appelé potentiel 6-12 de Lennard-Jones. Il n'y a aucune raison de choisir une puissance égale à 12 pour le terme répulsif, à part la simplicité analytique qui en découle et la condition selon laquelle le nombre doit être supérieur à 6. Avec ce choix, cependant, les propriétés thermodynamiques du néon, de l'argon, du krypton et du xénon gazeux à faible densité peuvent être reproduites par des choix adéquats de ϵ et de σ pour chacun de ces gaz. Les valeurs ainsi obtenues sont présentées⁸ dans la table 20.1.

7. Et aussi parce que l'hélium solide (de n'importe quel isotope) n'existe pas à pression nulle ; il faut 25 atmosphères pour ^4He , et 33 pour ^3He .

8. Ces valeurs doivent être utilisées avec précaution dans le cas de l'état solide, car, à haute densité, l'interaction ne peut pas être représentée comme une somme de potentiels de paires (voir page 463). Si toutefois on insiste sur l'ajustement des données dans le solide avec une somme de potentiels de paires de la forme (20.2), le meilleur choix de ϵ et de σ n'est pas nécessairement le même que celui déterminé par les propriétés de l'état gazeux.

TAB. 20.1 – Valeurs des paramètres de Lennard-Jones pour les gaz nobles^a.

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\epsilon(10^{-13} \text{ erg})$	0,050	0,167	0,225	0,320
$\epsilon(\text{eV})$	0,0031	0,0104	0,0140	0,0200
$\sigma(\text{\AA})$	2,74	3,40	3,65	3,98

^a Obtenues à partir des propriétés des gaz à faible densité (deuxième coefficient du viriel). Source : N. Bernardes, *Phys. Rev.* **112**, 1534 (1958).

Nous insistons sur le fait que la forme précise du potentiel (20.2) ne devrait pas être prise trop au sérieux. Ce n'est rien d'autre qu'une façon simple de prendre en compte ce qui suit.

1. Le potentiel est attractif et varie comme $1/r^6$ pour de grandes séparations.
2. Le potentiel est fortement répulsif pour de faibles séparations.
3. Les paramètres ϵ et σ représentent la puissance de l'attraction et le rayon du cœur répulsif, déterminé par l'ajustement des données dans l'état gazeux.

Il faut remarquer que ϵ est seulement de l'ordre 0,01 eV, ce qui est cohérent avec la liaison très faible des gaz nobles solidifiés. Le potentiel de Lennard-Jones est représenté sur la figure 20.1.

Essayons d'ajuster quelques-unes des propriétés observées des gaz nobles solides en utilisant uniquement les données de l'état gazeux de la table 20.1, et le potentiel (20.2). Nous traitons le gaz noble solide comme un ensemble de particules classiques, localisées, d'énergie cinétique négligeable aux points du réseau de Bravais cubique à faces centrées observé. Pour calculer l'énergie potentielle totale du solide, il faut d'abord remarquer que l'énergie d'interaction de l'atome situé à l'origine avec tous les autres est

$$\sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \phi(\mathbf{R}) \quad (20.3)$$

Si nous multiplions ceci par N , le nombre total d'atomes dans le cristal, nous obtenons deux fois l'énergie potentielle totale du cristal, car nous avons ainsi compté deux fois l'énergie d'interaction de chaque paire d'atomes. Par conséquent, l'énergie par particule, u , est simplement :

$$u = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \phi(\mathbf{R}) \quad (20.4)$$

où la somme porte sur tous les vecteurs non nuls du réseau de Bravais cfc.

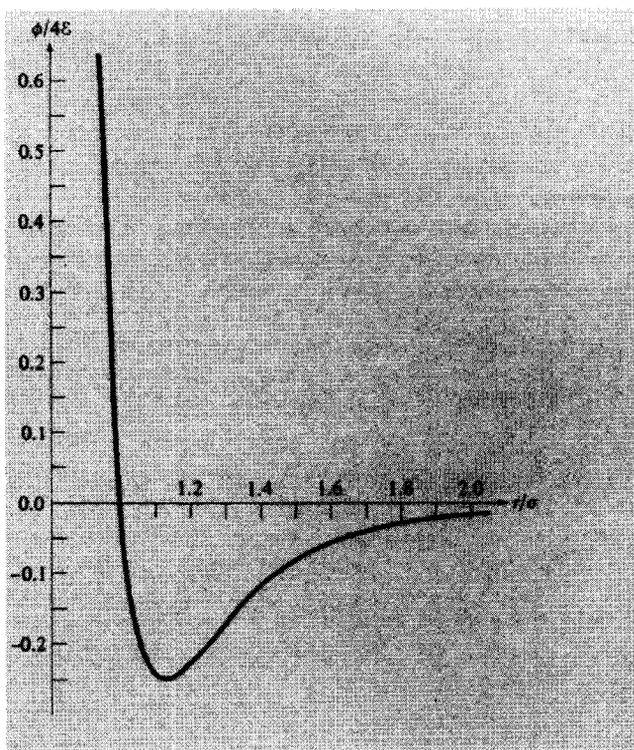


FIG. 20.1 – Le potentiel de Lennard-Jones 6-12 (Éq. (20.2)).

Il est commode d'écrire la longueur du vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais comme un nombre sans dimension, $\alpha(\mathbf{R})$, multiplié par la distance entre plus proches voisins, r . Les équations (20.2) et (20.4) donnent alors

$$u = 2\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (20.5)$$

où

$$A_n = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha(\mathbf{R})^n} \quad (20.6)$$

Les constantes A_n dépendent uniquement de la structure cristalline (dans ce cas, cfc) et du nombre n . Il est évident que, lorsque n est très grand, seuls les plus proches voisins de l'origine vont contribuer à la somme (20.6). Puisque par définition $\alpha(\mathbf{R}) = 1$, lorsque \mathbf{R} est un vecteur joignant des plus proches voisins, quand $n \rightarrow \infty$, A_n tend vers le nombre de plus proches voisins, qui est égal à 12 pour un réseau de Bravais cfc. Lorsque n diminue, A_n

TAB. 20.2 – Sommes de réseau A_n pour les trois réseaux de Bravais cubiques^a.

n	Cubique simple	Cubique centré	Cubique à faces centrées
≤ 3	∞	∞	∞
4	16,53	22,64	25,34
5	10,38	14,76	16,97
6	8,40	12,25	14,45
7	7,47	11,05	13,36
8	6,95	10,36	12,80
9	6,63	9,89	12,49
10	6,43	9,56	12,31
11	6,29	9,31	12,20
12	6,20	9,11	12,13
13	6,14	8,95	12,09
14	6,10	8,82	12,06
15	6,07	8,70	12,04
16	6,05	8,61	12,03
$n \geq 17$	$6 + 12(1/2)^{n/2}$	$8 + 6(3/4)^{n/2}$	$12 + 6(1/2)^{n/2}$

^a A_n est la somme des inverses à la puissance n des distances séparant un point donné du réseau de Bravais de tous les autres, où l'unité de distance est prise comme étant la distance entre plus proches voisins (Éq. (20.6)). Avec la précision de la table, seuls les plus proches voisins et les seconds plus proches voisins contribuent lorsque $n \geq 17$, et les formules données peuvent être utilisées.

Source: J. E. Jones et A. E. Ingham, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A107**, 636 (1925).

augmente, puisque les seconds plus proches voisins commencent à contribuer. Lorsque n est égal à 12, A_n est donné à un dixième de pour-cent près par les contributions des plus proches voisins, des seconds voisins et des troisièmes voisins de l'origine. Les valeurs de A_n ont été calculées pour les structures cristallines les plus courantes et pour un domaine de valeurs de n . Les valeurs de A_n pour les structures cubiques les plus courantes sont présentées dans la table 20.2.

Densité d'équilibre des gaz nobles solides

Pour trouver la distance d'équilibre, r_0 , entre plus proches voisins, et ainsi la densité, il nous suffit de minimiser (20.5) par rapport à r , pour trouver que $\partial u / \partial r = 0$ à

$$r_0^{\text{th}} = \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \sigma = 1,09\sigma \quad (20.7)$$

TAB. 20.3 – Distance entre plus proches voisins r_0 , énergie de cohésion u_0 et module de compression B_0 à pression nulle pour les gaz nobles solides^a.

		Ne	Ar	Kr	Xe
r_0 (Å)	(Expérience)	3,13	3,75	3,99	4,33
$r_0 = 1,09\sigma$	(Théorie)	2,99	3,71	3,98	4,34
u_0 (eV.atome ⁻¹)	(Expérience)	-0,02	-0,08	-0,11	-0,17
$u_0 = -8,6\epsilon$	(Théorie)	-0,027	-0,089	-0,120	-0,172
B_0 (10 ¹⁰ dyne.cm ⁻²) ^b	(Expérience)	1,1	2,7	3,5	3,6
$B_0 = 75\epsilon/\sigma^3$	(Théorie)	1,81	3,18	3,46	3,81

^a Les valeurs théoriques sont celles calculées à partir de la théorie classique élémentaire.

^b Une pression d'une atmosphère = $1,01 \times 10^5$ Pa ; une pression d'un bar = 10^5 Pa. Source : données citées dans M. L. Klein, G. K. Horton, et J. L. Feldman, *Phys. Rev.* **184**, 968 (1969) ; D. N. Batchelder, *et al.*, *Phys. Rev.* **162**, 767 (1967) ; E. R. Dobbs et G. O. Jones, *Rep. Prog. Phys.* **xx**, 516 (1957).

Dans la table 20.3, la valeur théorique $r_0^{\text{th}} = 1,09\sigma$ est comparée à la valeur mesurée, r_0^{exp} . L'accord est assez bon, même si r_0^{exp} devient progressivement plus grand que r_0^{th} lorsque la masse atomique devient plus petite. On peut interpréter ceci comme l'effet de l'énergie cinétique de point zéro que nous avons négligée. Cette énergie devient plus importante pour des volumes plus petits dans lesquels les atomes sont serrés. Elle devrait donc agir effectivement comme une force répulsive, augmentant la constante de réseau par rapport à la valeur donnée par (20.7). Puisque l'énergie de point zéro devient plus importante lorsque la masse atomique diminue, nous devrions nous attendre à ce que (20.7) donne une valeur plus petite que r_0^{exp} surtout pour les masses les plus petites.

Énergie de cohésion d'équilibre des gaz nobles solides

Si nous remplaçons la distance d'équilibre entre plus proches voisins (20.7) dans l'énergie par particule (20.5), nous obtenons l'énergie de cohésion d'équilibre :

$$u_0^{\text{th}} = -\frac{\epsilon A_6^2}{2A_{12}} = -8,6\epsilon \quad (20.8)$$

Si l'on compare u_0^{th} à la valeur mesurée u_0^{exp} (table 20.3), on trouve encore une fois un bon accord, même si $|u_0^{\text{th}}|$ devient plus grand que $|u_0^{\text{exp}}|$ à mesure que la masse atomique diminue. Ceci a encore un sens en tant qu'effet du mouvement de point zéro que nous avons négligé. Nous avons ignoré un terme

positif dans l'énergie (l'énergie cinétique est toujours positive) qui affaiblit la liaison et devient plus important quand la masse atomique diminue.

Module de compression d'équilibre des gaz nobles solides

Le module de compression $B = -V(\partial P/\partial V)_T$ peut aussi être calculé en termes de ϵ et de σ . Puisque la pression à $T = 0$ est donnée par $P = -dU/dV$, où U est l'énergie totale, on peut écrire B en termes de l'énergie par particule $u = U/N$ et du volume par particule $v = V/N$ comme

$$B = v \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right) \quad (20.9)$$

Le volume par particule v dans un réseau cfc est $v = a^3/4$, où l'arête a de la maille cubique conventionnelle est reliée à la distance entre plus proches voisins r par $a = \sqrt{2}r$. On peut alors écrire

$$v = \frac{r^3}{\sqrt{2}}, \quad \frac{\partial}{\partial v} = \frac{\sqrt{2}}{3r^2} \frac{\partial}{\partial r} \quad (20.10)$$

et réécrire le module de compression comme

$$B = \frac{\sqrt{2}}{9} r \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} u \quad (20.11)$$

La distance d'équilibre r_0 est celle qui minimise l'énergie par particule u . Alors $\partial u/\partial r$ s'annule à l'équilibre et (20.11) se réduit à

$$B_0^{\text{th}} = \frac{\sqrt{2}}{9r_0} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \Big|_{r=r_0} = \frac{4\epsilon}{\sigma^3} A_{12} \left(\frac{A_6}{A_{12}} \right)^{5/2} = \frac{75\epsilon}{\sigma^3} \quad (20.12)$$

En comparant B_0^{th} à la valeur mesurée B_0^{exp} (table 20.3), nous trouvons un bon accord pour le xénon et le krypton, mais la valeur expérimentale du module de compression est d'environ 20 % plus grande dans l'argon et 60 % plus grande dans le néon. Une fois de plus, la dépendance avec la masse suggère que ces divergences sont dues au fait que nous avons négligé le mouvement de point zéro.

20.2 Cristaux ioniques

La théorie la plus simple de la cohésion dans les cristaux ioniques utilise les mêmes simplifications physiques que la théorie de cohésion dans les cristaux moléculaires : on suppose que l'énergie de cohésion est entièrement donnée par l'énergie potentielle de particules classiques localisées aux positions d'équilibre⁹. Puisque les particules dans les cristaux ioniques sont des ions

9. Nous allons définir l'énergie de cohésion d'un cristal ionique comme étant l'énergie nécessaire pour le dissocier en ions isolés, plutôt qu'en atomes. Si l'on souhaite obtenir

électriquement chargés, le terme qui est de loin le plus grand dans l'énergie d'interaction est celui de l'interaction interionique de Coulomb. Celui-ci varie comme l'inverse de la distance interionique, et submerge complètement l'inverse à la puissance 6 de l'interaction de van der Waals¹⁰. Il peut être pris comme étant l'unique source de la liaison dans des calculs rudimentaires.

Pour déterminer les paramètres du réseau à l'équilibre, il faut encore prendre en compte la forte répulsion cœur-cœur de courte portée due au principe de Pauli, en l'absence de laquelle le cristal se désintégrerait. Nous représentons alors l'énergie de cohésion totale par paire¹¹ d'ions sous la forme

$$u(r) = u^{\text{cœur}}(r) + u^{\text{coul}}(r) \quad (20.13)$$

où r est la distance entre plus proches voisins¹².

Le calcul de $u^{\text{coul}}(r)$ n'est pas aussi évident que celui de l'énergie d'attraction dans les cristaux moléculaires, à cause de la très longue portée du potentiel de Coulomb. Considérons, par exemple, la structure du chlorure de sodium (figure 19.4a), que nous pouvons représenter comme un réseau de Bravais cfc avec les ions négatifs placés aux sites \mathbf{R} , et un deuxième réseau de Bravais de cations positifs déplacés de \mathbf{d} par rapport au premier, où \mathbf{d} est un vecteur de translation de $a/2$ le long de l'arête du cube. Nous mesurons encore toutes les distances interioniques en termes de la distance entre plus proches voisins $r = a/2$:

$$\begin{aligned} |\mathbf{R}| &= \alpha(\mathbf{R})r \\ |\mathbf{R} + \mathbf{d}| &= \alpha(\mathbf{R} + \mathbf{d})r. \end{aligned} \quad (20.14)$$

On est ensuite tenté de procéder comme dans le cas précédent, en écrivant l'énergie potentielle totale d'un seul cation (ou d'un seul anion) comme

$$-\frac{e^2}{r} \left\{ \frac{1}{\alpha(\mathbf{d})} + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \left(\frac{1}{\alpha(\mathbf{R} + \mathbf{d})} - \frac{1}{\alpha(\mathbf{R})} \right) \right\}. \quad (20.15)$$

S'il y a N ions dans le cristal, l'énergie potentielle totale sera égale à $N/2$ multiplié par (20.15) :

$$U = -\frac{N e^2}{2 r} \left\{ \frac{1}{\alpha(\mathbf{d})} + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \left(\frac{1}{\alpha(\mathbf{R} + \mathbf{d})} - \frac{1}{\alpha(\mathbf{R})} \right) \right\} \quad (20.16)$$

L'énergie de cohésion par rapport aux atomes isolés, il faut compléter notre analyse par des calculs ou des mesures de potentiels d'ionisation et d'affinités électroniques.

10. Un tel terme, cependant, est aussi présent dans les cristaux ioniques, et doit être pris en compte dans des calculs plus précis.

11. Habituellement, on calcule l'énergie de cohésion par paire d'ions, plutôt que par ion. S'il y a N ions, alors il y aura $N/2$ paires d'ions.

12. Nous avons noté la distance entre plus proches voisins par d pour éviter toute confusion avec les rayons ioniques. Ici, nous l'appelons r car, sur le plan esthétique, il est affligeant de devoir dériver par rapport à d . Et nous sommes des esthètes dans l'âme.

Pour obtenir l'énergie par paire d'ions, il suffit de diviser cette expression par le nombre de paires d'ions $N/2$:

$$u^{\text{coul}}(r) = -\frac{e^2}{r} \left\{ \frac{1}{\alpha(\mathbf{d})} + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \left(\frac{1}{\alpha(\mathbf{R} + \mathbf{d})} - \frac{1}{\alpha(\mathbf{R})} \right) \right\} \quad (20.17)$$

Cependant, $1/r$ décroît tellement lentement avec la distance que l'équation (20.17) n'est pas une somme bien définie. Du point de vue mathématique, c'est une série qui converge uniquement sous certaines conditions, et qui peut donc être sommée à n'importe quelle valeur, selon l'ordre dans lequel la sommation est effectuée !

Ce n'est pas seulement une incommodité mathématique. Cela reflète le fait physique que les interactions de Coulomb sont d'une portée si longue que l'énergie d'une collection de particules chargées peut dépendre de manière cruciale de la configuration d'une fraction négligeable d'entre elles sur la surface. Nous avons déjà rencontré ce problème au chapitre 18. Dans le cas présent, nous pouvons formuler le problème comme suit.

Si l'on incluait seulement un ensemble fini d'ions dans la sommation, il n'y aurait aucune ambiguïté, et la somme donnerait l'énergie électrostatique de ce cristal fini. Sommer la série infinie à un ordre particulier revient à construire le cristal infini comme une forme limite particulière de cristaux finis de plus en plus grands. Si les interactions interioniques étaient d'une portée suffisamment courte, on pourrait montrer que l'énergie limite par paire d'ions ne dépendrait pas de la manière dont le cristal infini aurait été reconstitué (à condition que la surface des constructions finies successives ne soit pas d'une irrégularité sauvage). Cependant, avec l'interaction de Coulomb de longue portée, on peut construire le cristal infini de telle manière que des distributions arbitraires de la charge de surface et/ou des couches dipolaires soient présentes à toutes les étapes. En choisissant judicieusement la forme de ces charges de surface, on peut faire en sorte que l'énergie par paires d'ions u soit proche de toute valeur désirée à la limite d'un cristal infini. Ceci représente la physique qui sous-tend l'ambiguïté mathématique dans l'équation (20.17).

La maladie étant ainsi diagnostiquée, le remède est évident : la série doit être resommée de telle manière qu'à toutes les étapes de la sommation, il n'existe pas de contributions appréciables à l'énergie de la part des charges de surface. Il existe plusieurs façons de le garantir. Par exemple, on peut briser le cristal en mailles électriquement neutres dont les distributions de charge possèdent une symétrie cubique parfaite (voir figure 20.2). L'énergie d'un sous-cristal fini composé de n de ces mailles sera exactement égal à n multiplié par l'énergie d'une seule maille, plus l'énergie d'interaction maille-maille. L'énergie interne d'une maille peut être facilement calculée puisque la maille contient un nombre faible de charges. Mais l'énergie d'interaction entre les mailles va décroître comme l'inverse à la puissance *cinq* de la distance

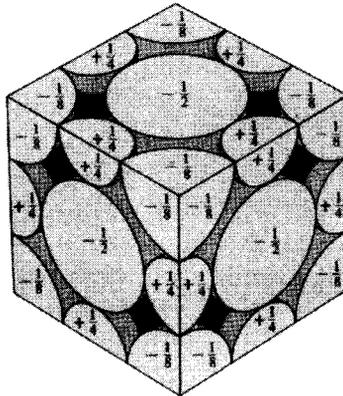


FIG. 20.2 – Une manière possible de diviser la structure du chlorure de sodium en mailles cubiques, dont l'énergie d'interaction électrostatique décroît rapidement (comme l'inverse à la puissance 5) avec la distance intermailles. Chaque maille contient quatre unités de charge positive, composées d'une unité entière au centre et huit huitièmes d'unité aux sommets. Dans les calculs, on peut représenter chaque sphère comme une charge ponctuelle à son centre. (On ne doit pas compter les énergies d'interaction des charges ponctuelles sur la surface de deux cubes adjacents.)

entre les mailles¹³ et, par conséquent, l'énergie d'interaction maille-maille sera une sommation rapidement convergente qui, à la limite d'un cristal infini, ne dépendra pas de l'ordre de sommation.

Il existe des moyens numériques plus puissants, mais plus complexes, pour calculer de telles sommes de réseau coulombiennes qui sont, cependant, tous guidés par le même critère physique. Le plus célèbre est dû à Ewald¹⁴.

Comme résultat de tous ces calculs, l'interaction électrostatique par paire d'ions acquiert la forme suivante :

$$u^{\text{coul}}(r) = -\alpha \frac{e^2}{r} \quad (20.18)$$

où α , appelé constante de Madelung, dépend uniquement de la structure cristalline. Dans la table 20.4, on donne des valeurs de α pour les structures cubiques les plus importantes. Remarquons que α est une fonction croissante de la coordinence ; autrement dit, plus le nombre de plus proches voisins

13. Ceci est dû au fait que la distribution de charge à l'intérieur de chaque maille possède la symétrie cubique parfaite. Voir page 423. Remarque aussi qu'un problème mineur survient si quelques ions se trouvent sur le bord entre les mailles. Leur charge doit donc être partagée entre les mailles pour maintenir la symétrie parfaite de chaque maille. Toutefois, il faut prendre garde à ne pas inclure l'énergie propre de l'ion partagé dans l'énergie d'interaction entre les mailles qui le partagent.

14. P. P. Ewald, *Ann. Physik* **64**, 253 (1921). On peut trouver une étude particulièrement agréable dans J. C. Slater, *Insulators Semiconductors and Metals*, McGraw-Hill, New York, 1967, pp. 215-220.

TAB. 20.4 – Constante de Madelung α pour quelques structures cristallines cubiques.

Structure cristalline	Constante de Madelung α
Chlorure de césium	1,762 7
Chlorure de sodium	1,747 6
Blende	1,638 1

(de charges opposées) est important, plus l'énergie électrostatique est faible. Comme l'interaction de Coulomb a une portée très grande, ce résultat n'est pas si évident. En effet, l'énergie électrostatique de la structure du chlorure de césium (coordinence 8) est inférieure de moins de 1 % à celle de la structure du chlorure de sodium (coordinence 6), avec la même distance r entre plus proches voisins, malgré le fait que la contribution des plus proches voisins soit plus faible de 33 %.

La contribution dominante de l'énergie de Coulomb à l'énergie de cohésion des halogénures alcalins est démontrée dans la table 20.5, où $u^{\text{coul}}(r)$ est évaluée pour les distances entre plus proches voisins observées expérimentalement, et comparée avec les énergies de cohésion déterminées expérimentalement. On peut voir que u^{coul} à elle seule représente la majeure partie de la liaison observée, puisqu'elle est, dans tous les cas, plus petite que l'énergie de cohésion mesurée d'environ 10 %.

On doit s'attendre à ce que l'énergie électrostatique seule surestime la force de la liaison, puisque l'équation (20.18) omet toute contribution de la part du potentiel positif représentant la répulsion cœur-cœur de courte portée. Ceci induit un affaiblissement de la liaison. Nous pouvons constater que la correction ainsi obtenue est faible en remarquant que le potentiel représentant la répulsion cœur-cœur est une fonction fortement décroissante de la distance interionique. Si l'on devait représenter le cœur comme des sphères dures infiniment répulsives, on devrait trouver une énergie de cohésion égale à celle donnée par l'énergie électrostatique pour la séparation minimum (figure 20.3). Ceci est évidemment une situation trop extrême. Nous acquérons plus de latitude en permettant à la répulsion de varier selon une loi de puissance inverse, en écrivant l'énergie totale par paire d'ions comme

$$u(r) = -\frac{\alpha e^2}{r} + \frac{C}{r^m} \quad (20.19)$$

On peut alors déterminer la séparation d'équilibre r_0 en minimisant u . En posant $u'(r_0) = 0$, on obtient

$$r_0^{m-1} = \frac{mC}{e^2\alpha} \quad (20.20)$$

Dans les gaz nobles, nous avons utilisé l'équation correspondante pour déterminer r_0 (Éq. (20.7)), mais maintenant, comme nous ne pouvons mesurer C

TAB. 20.5 – Énergie de cohésion et énergie électrostatique mesurées pour les halogénures alcalins ayant la structure du chlorure de sodium^a

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	-1,68 ^a	-1,49	-1,32	-1,26	-1,20
	-2,01 ^b	-1,75	-1,51	-1,43	-1,34
Cl	-1,38	-1,27	-1,15	-1,11	
	-1,57	-1,43	-1,28	-1,23	
Br	-1,32	-1,21	-1,10	-1,06	
	-1,47	-1,35	-1,22	-1,18	
I	-1,23	-1,13	-1,04	-1,01	
	-1,34	-1,24	-1,14	-1,10	

^a Le chiffre supérieur dans chaque case est l'énergie de cohésion mesurée (comparée avec les ions séparés) en unités de 10^{-11} erg par paire d'ions. D'après M. P. Tosi, *Solid State Physics*, vol. 16, F. Seitz et D. Turnbull, éd., Academic Press, New York, 1964, p. 54.

^b Le chiffre inférieur dans chaque case est l'énergie électrostatique donnée par l'équation (20.18), évaluée pour la distance entre plus proches voisins r observée.

indépendamment, nous pouvons l'utiliser pour déterminer C en fonction de r_0 mesuré expérimentalement :

$$C = \frac{\alpha e^2 r_0^{m-1}}{m} \quad (20.21)$$

Nous pouvons alors remplacer ceci dans (20.19) et trouver que l'énergie théorique de cohésion par paire d'ions est

$$u_0^{\text{th}} = u(r_0) = -\frac{\alpha e^2}{r_0} \frac{m-1}{m} \quad (20.22)$$

Comme on s'y attendait, ceci est à peine plus petit que (20.18) pour m grand.

Dans les gaz nobles, nous avons choisi $m = 12$, pour des raisons de commodité de calcul, sachant que cela conduisait à un accord raisonnable avec les données. Il n'existe pas de motivation pour la valeur $m = 12$ dans les halogénures alcalins¹⁵, et si l'on utilise une loi de puissance pour représenter la répulsion, on devrait aussi bien déterminer l'exposant en ajustant au mieux les données. Il est déconseillé de fixer m en posant (20.22) égal à la valeur observée de l'énergie de cohésion, puisque (20.22) est une fonction de m qui varie tellement lentement que de petites erreurs dans les mesures expérimentales peuvent provoquer de grandes variations dans m . Une meilleure

15. On pourrait s'attendre à ce que m soit très petit devant 12, simplement parce que les ions halogénures, ayant un excès de charges négatives, devraient avoir une densité d'électrons beaucoup plus faible à leur surface que les atomes de gaz nobles correspondants.

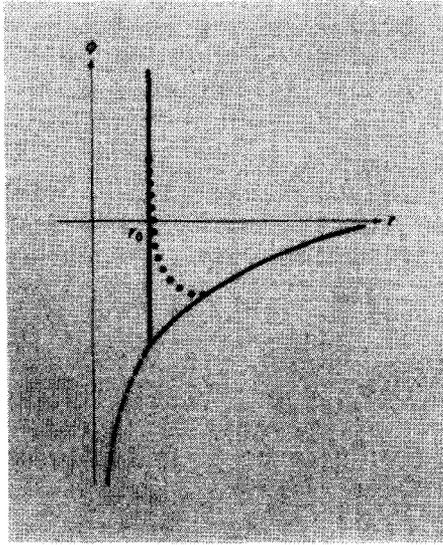


FIG. 20.3 – Graphe du potentiel de paires qui est infiniment répulsif pour $r < r_0$ et coulombien pour $r > r_0$. La courbe en tirets est l'extension du potentiel de Coulomb. La courbe en pointillés montre comment le potentiel serait influencé si la répulsion suivait une loi de puissance, plutôt que d'être infiniment forte.

procédure consiste à trouver une mesure indépendante pour déterminer m . Nous pouvons alors utiliser ce m dans (20.22) pour vérifier si l'accord avec les énergies de cohésion déterminées expérimentalement est ainsi amélioré par rapport aux 10 % de la table 20.5.

Une telle mesure indépendante de m est possible grâce au module de compression obtenu expérimentalement. Si B_0 et r_0 sont respectivement le module de compression et la distance entre plus proches voisins à l'équilibre, alors (problème 2) m acquiert la valeur

$$m = 1 + \frac{18B_0r_0^3}{|u^{\text{coul}}(r_0)|} \quad (20.23)$$

On trouvera dans la table 20.6 les valeurs de m obtenues à partir des valeurs mesurées de B_0 et de r_0 . Elles varient de 6 environ à 10. Lorsqu'on corrige les contributions purement électrostatiques à l'énergie de cohésion par le facteur $(m - 1)/m$, on améliore de manière considérable l'accord avec les énergies de cohésion observées, obtenant ainsi 3 % ou mieux, sauf en ce qui concerne les halogénures de lithium et l'iodure de sodium, qui sont quelque peu problématiques¹⁶.

16. Voir page 455.

C'est tout à fait (ou plus que) ce qu'on peut attendre d'une théorie si rudimentaire. Une meilleure analyse pourrait apporter plusieurs améliorations.

1. La répulsion cœur-cœur est peut-être mieux représentée sous forme exponentielle (le potentiel de Born-Mayer étant un choix très populaire) plutôt que comme une loi de puissance.
2. On devrait tenir compte de la force de van der Waals en inverse à la puissance 6, entre les cœurs ioniques.
3. On devrait admettre les vibrations de point zéro du réseau.

Cependant, ces améliorations ne vont pas modifier notre conclusion principale, à savoir que la majeure partie (90 %) de l'énergie de cohésion dans les cristaux ioniques est due simplement aux interactions coulombiennes électrostatiques entre les ions, considérés comme des charges en des points fixes.

20.3 Cohésion dans les cristaux covalents et les métaux

Les théories rudimentaires que nous avons construites à partir des énergies de cohésion dans les cristaux moléculaires et ioniques sont aussi précises principalement en raison du fait que, dans ces solides, la configuration des électrons de valence n'est pas déformée de manière considérable par rapport à ce qu'elle est dans les atomes isolés (cristaux moléculaires) ou les ions isolés (cristaux ioniques). Ceci n'est plus le cas dans les cristaux covalents et les métaux qui sont caractérisés par des distributions d'électrons de valence considérablement différentes de tout ce que l'on trouve, que ce soit dans les atomes isolés ou dans les ions isolés du matériau sous-jacent. Par conséquent, pour calculer l'énergie de cohésion de ces solides, on ne peut pas se contenter de calculer l'énergie potentielle classique d'un ensemble d'atomes ou d'ions faiblement déformés ou déformés de manière négligeable, rangés dans une structure appropriée. En outre, le calcul, même le plus simple, doit prendre en compte le calcul des niveaux d'énergie des électrons de valence en présence du potentiel périodique des cœurs ioniques.

Ainsi, une théorie de l'énergie de cohésion des cristaux covalents et des métaux doit inclure un calcul de leur structure de bandes¹⁷. C'est pour cette raison qu'il n'existe aucun modèle de cohésion dans ces solides d'une simplicité comparable à ceux que nous avons décrits pour les cristaux moléculaires et ioniques. Les techniques présentées aux chapitres 10, 11 et 17 doivent fournir une base pour des calculs d'une précision comparable. Nous nous limitons ici

17. En fait, les calculs de l'énergie de cohésion ont suscité les premières motivations pour des calculs précis de la structure de bandes. C'est seulement plus tard que l'on a reconnu de manière générale l'intérêt fondamental de la structure de bandes elle-même, indépendamment du problème de la cohésion.

TAB. 20.6 – Données mesurées^a et quantités obtenues^b pour les halogénures alcalins ayant la structure du chlorure de sodium.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	r (Å)	B	u	u^{coul}	m	u^{th}
Composé	(10^{10} Pa)	$(10^{-11} \text{ erg/paire d'ions})$	$(10^{-11} \text{ erg/paire d'ions})$	$\left(-\frac{Ae^2}{r}\right)$	$\left(-1 + \frac{18Br^3}{ u^{\text{coul}} }\right)$	$\left(=\frac{m-1}{m}u^{\text{coul}}\right)$
LiF	2,01	6,71	-1,68	-2,01	5,88	-1,67
LiCl	2,56	2,98	-1,38	-1,57	6,73	-1,34
LiBr	2,75	2,38	-1,32	-1,47	7,06	-1,26
LiI	3,00	1,72	-1,23	-1,34	7,24	-1,15
NaF	2,31	4,65	-1,49	-1,75	6,90	-1,50
NaCl	2,82	2,40	-1,27	-1,43	7,77	-1,25
NaBr	2,99	1,99	-1,21	-1,35	8,09	-1,18
NaI	3,24	1,51	-1,13	-1,24	8,46	-1,09
KF	2,67	3,05	-1,32	-1,51	7,92	-1,32
KCl	3,15	1,75	-1,15	-1,28	8,69	-1,13
KBr	3,30	1,48	-1,10	-1,22	8,85	-1,08
KI	3,53	1,17	-1,04	-1,14	9,13	-1,02
RbF	2,82	2,62	-1,26	-1,43	8,40	-1,26
RbCl	3,29	1,56	-1,11	-1,23	9,13	-1,10
RbBr	3,43	1,30	-1,06	-1,18	9,00	-1,05
RbI	3,67	1,05	-1,01	-1,10	9,49	-0,98
CsF	3,00	2,35	-1,20	-1,34	9,52	-1,20

^a Les trois premières colonnes indiquent les données mesurées. (1) La distance r entre plus proches voisins (d'après R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2^e éd., Interscience, New York, 1963). (2) Module de compression (d'après M. P. Tosi, *Solid State Physics*, vol. 16, F. Seitz et D. Turnbull, édés., Academic Press, New York, 1964, p. 44). (3) Énergie de cohésion (Ibid., p. 54).

^b Les trois dernières colonnes présentent les quantités obtenues. (4) La contribution de Coulomb (20.18) à l'énergie de cohésion, $u^{\text{coul}} = 4,03/r(\text{Å}) \times 10^{-11}$ erg/paire d'ions. (5) Exposant répulsif m en fonction du module de compression mesuré et de la distance entre proches voisins, selon (20.23). (6) Énergie de cohésion théorique corrigée, obtenue en multipliant u^{coul} par $(m-1)/m$; on doit la comparer à l'énergie de cohésion mesurée dans la colonne (3).

à quelques remarques qualitatives concernant les cristaux covalents, et à des estimations grossières et hautement imprécises pour les métaux, fondées sur l'image des électrons libres.

Cohésion dans les cristaux covalents

La théorie de la cohésion dans de bons isolants covalents est assez similaire à la théorie de la liaison chimique dans les molécules¹⁸, un sujet qui sort du

18. Le texte de base étant L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3^e éd., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.

cadre de cet ouvrage¹⁹. La façon dont les forces électrostatiques concourent pour maintenir la cohésion des cristaux covalents est considérablement plus subtile que l'attraction électrostatique simple entre les ions ponctuels, qui réussit tellement bien à décrire les cristaux ioniques, ou même l'interaction de van der Waals que nous avons utilisée dans la description des gaz nobles solides. Considérons, pour être concret, le cas du diamant (carbone). Supposons qu'un groupe d'atomes de carbone soit placé aux sites d'un réseau du diamant, mais avec une constante de réseau tellement grande que l'énergie de la collection est tout simplement la somme des énergies des atomes isolés (autrement dit, l'énergie de cohésion est nulle). Si l'on peut abaisser l'énergie de la collection en réduisant la constante de réseau jusqu'à sa valeur observée, on provoquera la cohésion. À mesure que la constante de réseau est réduite, il y a en fin de compte un certain recouvrement des fonctions d'onde atomiques centrées sur différents sites (voir la discussion du chapitre 10). Si les couches atomiques extérieures étaient remplies (comme c'est le cas dans les atomes des gaz nobles ou dans les ions formant un cristal ionique), ce recouvrement conduirait à une répulsion cœur-cœur de courte portée et augmenterait l'énergie par rapport à celle des atomes isolés. Cependant, la répulsion cœur-cœur des couches atomiques remplies est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli, en plus du fait que les seuls niveaux électroniques disponibles, si la couche extérieure est remplie, ont des énergies beaucoup plus élevées. Si les couches électroniques extérieures sont seulement partiellement remplies (comme dans le carbone), alors les électrons de ces couches peuvent se réarranger avec beaucoup plus de flexibilité lorsque les fonctions d'onde des atomes voisins commencent à se recouvrir, puisque d'autres niveaux, d'énergie comparable, dans la même couche, sont disponibles.

Il s'avère que, dans ces circonstances, le recouvrement des couches extérieures conduit généralement à une diminution de l'énergie électronique totale, auquel cas les électrons forment des niveaux qui ne sont pas localisés autour d'un seul cœur d'ion. Il n'y a aucune raison simple permettant de l'expliquer. Moins la fonction d'onde électronique est localisée, plus le maximum de la quantité de mouvement électronique requis par le principe d'incertitude doit être petit, et, ainsi, plus l'énergie cinétique électronique est petite. À cela, on doit ajouter les estimations de la variation d'énergie potentielle dans les niveaux les moins localisés. Le résultat final se traduit généralement par une diminution de l'énergie²⁰.

Cohésion dans les métaux à électrons libres

En considérant l'autre extrême, nous pouvons comparer un solide non pas à un ensemble d'atomes mais à un gaz d'électrons libres. Au chapitre 2, nous

19. Cependant, nous présenterons une étude élémentaire de la molécule d'hydrogène au chapitre 32.

20. L'étude de la molécule d'hydrogène au chapitre 32 en fournit une illustration dans un cas particulièrement simple.

avons constaté que la pression d'un gaz d'électrons libres, ayant la densité des métaux alcalins, a permis d'obtenir leurs compressibilités observées à un facteur deux ou moins près. Partant de ce point, pour arriver à une théorie rudimentaire de la cohésion dans les métaux alcalins, nous devons ajouter à l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle électrostatique totale. Celle-ci contient, parmi d'autres choses, l'énergie d'attraction entre les ions chargés positivement et le gaz d'électrons chargé négativement, sans quoi le métal ne serait pas stable du tout.

Nous décrivons les ions dans un métal alcalin comme des charges ponctuelles localisées aux sites du réseau de Bravais cubique centré. Nous traitons les électrons comme un fond de charge négative uniforme compensatrice. On peut calculer l'énergie électrostatique totale par atome d'une telle configuration en utilisant des techniques similaires à celles utilisées dans la théorie élémentaire des cristaux ioniques. Le résultat pour un cristal cubique centré est²¹

$$u^{\text{coul}} = -\frac{24,35}{(r_s/a_0)} \text{ eV/atome} \quad (20.24)$$

où r_s est le rayon de la sphère de Wigner-Seitz (le volume par électron est $4\pi r_s^3/3$) et a_0 est le rayon de Bohr. Comme prévu, ce terme favorise des densités élevées (c'est-à-dire, des r_s petits).

L'énergie électrostatique attractive (20.24) doit être comparée à l'énergie cinétique électronique par atome. Puisqu'il y a un électron libre par atome dans les métaux alcalins, nous avons (voir chapitre 2, page 42) :

$$u^{\text{cin}} = \frac{3}{5} \mathcal{E}_F = \frac{30,1}{(r_s/a_0)^2} \text{ eV/atome} \quad (20.25)$$

Si l'on voulait être plus précis, il faudrait remplacer (20.25) par l'énergie totale par électron de l'état fondamental d'un gaz²² uniforme d'électrons de densité $3/4\pi r_s^3$. Le calcul de celle-ci est très difficile (voir chapitre 17) et, étant donné le caractère rudimentaire du modèle du gaz d'électrons, son utilité est douteuse quand il s'agit de donner une estimation des énergies de cohésion réelles. Ici, nous n'incluons que la correction d'échange à (20.25) (voir Éq. (17.25)) :

$$u^{\text{ex}} = -\frac{0,916}{(r_s/a_0)} \text{ Ry/atome} = -\frac{12,5}{(r_s/a_0)} \text{ eV/atome} \quad (20.26)$$

Remarquons que la correction d'échange à l'énergie du gaz d'électrons dépend de la densité, de la même manière que l'énergie électrostatique moyenne (20.24) est égale à environ la moitié de celle-ci. Ceci indique l'importance

21. Voir, par exemple, C. A. Sholl, *Proc. Phys. Soc.* **92**, (1967) 434.

22. Excluant l'énergie électrostatique moyenne des électrons et des ions qui est déjà prise en compte dans (20.24). Cette énergie électrostatique moyenne n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree (chapitre 17) qui s'annule lorsque les ions sont traités comme un fond *uniforme* de charges positives compensatrices, plutôt que comme des charges ponctuelles localisées sur lesquelles est basé le calcul de (20.24).

des interactions électron-électron pour la cohésion métallique et les difficultés qui en résultent que toute théorie adéquate de la cohésion doit résoudre.

Ajoutant ces trois contributions, on trouve

$$u = \frac{30,1}{(r_s/a_0)^2} - \frac{36,8}{(r_s/a_0)} \text{ eV/atome} \quad (20.27)$$

La minimisation de cette expression par rapport à r_s donne :

$$\frac{r_s}{a_0} = 1,6 \quad (20.28)$$

Les valeurs observées de r_s/a_0 vont de 2 à 6 dans les métaux alcalins²³. L'échec de (20.28) même pour s'approcher de ces valeurs est en opposition avec nos succès précédents (ce qui peut être rassurant), et indique la difficulté de régler le problème de la cohésion métallique en se basant sur n'importe quelle image simple. Un échec qualitatif particulièrement frappant de (20.28) est la prédiction du même r_s pour tous les métaux alcalins. Ce résultat ne serait pas affecté par une détermination plus précise de l'énergie totale du gaz d'électrons, puisqu'il aura encore la forme $E(r_s)$, et la minimisation de $E(r_s) - 24,35 (r_s/a_0)$ conduirait encore à une valeur d'équilibre unique pour r_s , indépendante du métal alcalin.

Il faut évidemment introduire une autre échelle de longueur pour distinguer les métaux alcalins, et il n'est pas difficile de deviner ce qu'elle doit être. Dans notre traitement, nous avons considéré les ions comme des points, bien que les cœurs des ions aient des rayons non négligeables. L'approximation des ions ponctuels n'est pas aussi absurde dans les métaux que ce qu'elle pourrait être dans les cristaux moléculaires ou ioniques, puisque la fraction du volume total occupée par les ions est considérablement plus petite dans les métaux. Cependant, en faisant cette approximation, nous avons ignoré au moins deux effets importants. Si le cœur de l'ion a un rayon non nul, alors le gaz d'électrons de conduction est dans l'impossibilité d'entrer dans la fraction du volume métallique occupé par les cœurs des ions. Même dans une théorie très rudimentaire, cela signifie que la densité du gaz d'électrons est plus grande que celle que nous avons estimée et, par conséquent, son énergie cinétique est aussi plus grande. De plus, puisque les électrons de conduction sont exclus des régions de cœur des ions, ils ne peuvent pas s'approcher autant des ions chargés positivement que l'image sous-jacente de (20.24) le présume. Nous devrions donc nous attendre à ce que l'énergie électrostatique soit moins négative que nous l'avons estimée.

Ces deux effets devraient faire augmenter la valeur d'équilibre de r_s/a_0 à mesure que le rayon du cœur des ions augmente (problème 4). Ceci est compatible avec les densités observées dans les métaux alcalins. Bien évidemment, tout calcul, même moyennement précis, de cet effet crucial doit être très

23. Table 1.1.

subtil, nécessitant de bonnes estimations des fonctions d'onde des électrons de conduction ainsi que du potentiel cristallin intervenant dans l'équation de Schrödinger à un électron.

20.4 Problèmes

1. Une mesure de l'importance des effets quantiques dans les gaz nobles est donnée par le paramètre de de Boer. Nous avons calculé l'énergie par atome $u(r)$ d'un gaz noble (Éq. (20.5)) en supposant qu'elle était entièrement sous forme d'énergie potentielle. Dans une théorie quantique, cependant, il y aura des vibrations de point zéro même à $T = 0$, conduisant à une correction de l'équation (20.5) proportionnelle à \hbar .

(a) Montrer, par des raisonnements purement dimensionnels, que si la correction est strictement linéaire en \hbar , alors la correction de l'énergie doit être de la forme

$$\Delta u = \varepsilon \Lambda f(r/\sigma) \quad (20.29)$$

où f dépend du gaz noble en question uniquement par l'intermédiaire du rapport r/σ , et

$$\Lambda = \frac{h}{\sigma \sqrt{M\varepsilon}} \quad (20.30)$$

La quantité Λ , appelée paramètre de de Boer, est donnée dans la table 20.7. Puisque h/σ est l'incertitude sur la quantité de mouvement d'une particule localisée à une distance σ près, Λ^2 représente approximativement le rapport entre l'énergie cinétique du mouvement de point zéro d'un atome et l'intensité de l'interaction attractive. La valeur de Λ est par conséquent une mesure de l'importance des effets quantiques (et un coup d'œil sur la table 20.7 nous montre pourquoi nous ne pouvons pas espérer décrire l'hélium solide en nous basant sur notre discussion purement classique).

(b) Soit r_c la distance entre particules à l'équilibre obtenue par minimisation de l'énergie classique (20.5), et $r_c + \Delta r$ la valeur obtenue par minimisation de l'énergie classique plus la correction quantique (20.29). Montrer, en supposant que $\Delta r \leq r_c$, que le rapport des valeurs de $\Delta r/r_c$ pour deux gaz nobles quelconques est égal au rapport de leurs paramètres de de Boer.

(c) Montrer que le résultat du (b) est aussi valable pour les variations fractionnelles de l'énergie interne et du module de compression dues aux corrections quantiques.

Dans la table 20.8, nous comparons ces conclusions aux données du néon et de l'argon. (Dans les cas du krypton et du xénon, les déviations par rapport aux valeurs classiques sont trop petites pour pouvoir les extraire des données en toute confiance ; dans le cas des isotopes de l'hélium, le paramètre de de

TAB. 20.7 – Paramètre de de Boer pour les gaz nobles, incluant les deux isotopes de l'hélium.

^3He	^4He	Ne	Ar	Kr	Xe
3,1	2,6	0,59	0,19	0,10	0,064

TAB. 20.8 – Ampleur relative des corrections quantiques des propriétés d'équilibre du néon et de l'argon.

X	X_{Ne}	X_{Ar}	$X_{\text{Ne}}/X_{\text{Ar}}$
Λ	0,59	0,19	3,1
$\Delta r/r^c$	0,047	0,011	4,3
$\Delta u/u^c$	0,26	0,10	2,6
$\Delta B/B^c$	0,39	0,15	2,6

Boer est trop grand pour que cette analyse soit fiable.) Au chapitre 25, nous décrivons comment les effets des vibrations de point zéro sont pris en compte de manière plus précise.

2. Montrer que le module de compression d'un cristal ionique ayant la structure NaCl est donné par

$$B_0 = \frac{1}{18r_0} \left. \frac{d^2u}{dr^2} \right|_{r=r_0} \quad (20.31)$$

où r_0 est la distance entre plus proches voisins à l'équilibre. Montrer que la forme (20.19) de l'énergie totale par paire d'ions conduit à

$$B_0 = \frac{(m-1)\alpha e^2}{18 r_0^4} \quad (20.32)$$

et ainsi, que

$$m = 1 + \frac{18B_0r_0^3}{|u_{\text{coul}}(r_0)|} \quad (20.33)$$

où $u_{\text{coul}}(r_0)$ est l'énergie par paire d'ions d'un cristal de charges ponctuelles où r est la distance entre plus proches voisins.

3. Nous pouvons utiliser la forme (20.19) de l'énergie de cohésion par paire d'ions pour étudier la stabilité de la structure cristalline possible qu'un cristal ionique peut avoir. En supposant que la constante de couplage C caractérisant la contribution de la répulsion de courte portée est proportionnelle à la coordinence Z , montrer que l'énergie de cohésion d'équilibre pour différents types de réseaux varie comme $(\alpha^m/Z)^{1/(m-1)}$, et utiliser les valeurs de α dans

la table 20.4 pour construire une table de la stabilité relative selon la valeur de m .

(*Indication* : examiner d'abord les cas de m grand ou petit).

4. (a) Comme modèle très rudimentaire d'un métal alcalin, supposons que la charge de chaque électron de valence est distribuée uniformément sur une sphère de rayon r_s autour de chaque ion. Montrer que l'énergie électrostatique par électron est donc

$$u^{\text{coul}} = -\frac{9a_0}{5r_s} \text{ Ry/électron} = -\frac{24,49}{(r_s/a_0)} \text{ eV/électron} \quad (20.34)$$

(Ceci est remarquablement proche du résultat (20.24) pour un réseau cubique centré d'ions plongés dans une distribution parfaitement uniforme de charge négative compensatrice.)

(b) Dans un métal réel, les électrons de valence sont largement exclus du cœur de l'ion. Si nous en tenons compte en distribuant de manière uniforme la charge de chaque électron se trouvant dans la région située entre les sphères de rayons r_c et r_s autour de chaque ion et, ensuite, en remplaçant le potentiel de chaque ion par le pseudopotentiel,

$$\begin{aligned} V_{\text{ps}}(r) &= -\frac{e^2}{r}, & r > r_c \\ &= 0, & r < r_c \end{aligned} \quad (20.35)$$

montrer que (20.34) doit être remplacée, à l'ordre dominant en r_c/r_s , par

$$-\frac{9a_0}{5r_s} + \frac{3(r_c/a_0)^2}{(r_s/a_0)^3} \text{ Ry/électron} \quad (20.36)$$

(c) En prenant l'énergie par particule comme étant la somme des énergies cinétique (20.25), d'échange (20.26) et potentielle (20.36), montrer que la valeur d'équilibre de r_s/a_0 est donnée par

$$r_s/a_0 = 0,82 + 1,82 (r_c/a_0) [1 + O(a_0/r_c)^2] \quad (20.37)$$

et comparer ceci avec les valeurs données dans la table 1.1 et la table 19.4.

Chapitre 21

Défauts du modèle du réseau statique

AU CHAPITRE 3, nous avons passé en revue les limitations de la théorie des électrons libres dans les métaux, en discutant divers phénomènes qui ne pouvaient être expliqués que par la présence d'un potentiel périodique produit par les ions du réseau¹. Dans les chapitres suivants, le réseau périodique d'ions a joué un rôle crucial dans notre traitement des métaux et des isolants. Dans toutes ces discussions, nous avons considéré que les ions forment un réseau² périodique immobile, fixe et rigide. Cependant, ceci n'est qu'une approximation de la configuration ionique réelle³, car les ions ne sont pas infiniment massifs, et ils ne sont pas maintenus en place par des forces infiniment grandes. Par conséquent, dans une théorie classique, le modèle du réseau statique ne peut être valable qu'à température nulle. Aux températures non nulles, chaque ion doit avoir une certaine énergie thermique et, par conséquent, un certain mouvement au voisinage de sa position d'équilibre. De plus, dans une théorie quantique, même à température nulle, le modèle du réseau statique est incorrect, car le principe d'incertitude ($\Delta x \Delta p \gtrsim h$)

1. Nous rappelons que le mot « ion », utilisé dans ce sens général, désigne des ions dans les cristaux ioniques, des cœurs d'ions dans les métaux et les cristaux covalents, ainsi que des atomes dans un solide de gaz rare.

2. Sauf au chapitre 20, où nous avons considéré une dilatation uniforme du réseau et brièvement considéré le mouvement atomique de point zéro dans les gaz nobles solides.

3. Nous n'avons pas à l'esprit le fait que tout cristal réel possède des imperfections, c'est-à-dire des déviations statiques par rapport à la périodicité parfaite (voir chapitre 30). On peut toujours décrire celles-ci en termes de réseau statique. Notre inquiétude concerne ici les déviations dynamiques par rapport à la périodicité parfaite, attribuées aux vibrations des ions autour de leurs positions d'équilibre. Celles-ci existent toujours, même dans un cristal qui est par ailleurs parfait.

implique que les ions localisés possèdent une certaine quantité de mouvement quadratique moyenne non nulle⁴.

Le modèle extrêmement simplifié des ions immobiles a eu un succès impressionnant dans l'explication de très nombreuses propriétés d'équilibre et de transport dans les métaux, dominées par le comportement des électrons de conduction, pourvu que l'on ne cherche pas à connaître l'origine des collisions électroniques. Nous avons aussi obtenu un certain succès avec le modèle du réseau statique dans l'explication des propriétés d'équilibre des isolants ioniques et moléculaires.

Il est donc nécessaire d'aller au-delà de ce modèle pour combler les lacunes de notre compréhension des métaux (certaines d'entre elles — par exemple, la théorie de la dépendance en température de la conductivité en courant continu — étant importantes) et pour dépasser la théorie très rudimentaire des isolants. Les limitations du modèle du réseau statique sont particulièrement sévères dans la théorie des isolants, puisque le système électronique y est relativement passif, tous les électrons résidant dans des bandes remplies. À part les phénomènes qui fournissent assez d'énergie pour exciter les électrons à travers la bande interdite E_g entre le haut de la bande remplie la plus élevée et les niveaux libres les plus bas, les isolants sont électroniquement passifs. Si nous adhérons à l'approximation du réseau statique dans les isolants, nous n'aurions plus de degrés de liberté pour expliquer leurs propriétés riches et variées.

Dans ce chapitre, nous allons résumer quelques-uns des domaines dans lesquels le modèle du réseau statique échoue dans le traitement des faits expérimentaux. Dans les chapitres suivants, nous nous tournerons vers la théorie dynamique des vibrations du réseau qui, sous une forme ou une autre, sera le sujet principal des chapitres 22 à 27.

Nous avons regroupé les défauts majeurs du modèle du réseau statique en trois larges catégories.

1. Échecs dans l'explication des propriétés d'équilibre.
2. Échecs dans l'explication des propriétés de transport.
3. Échecs dans l'explication des interactions de divers types de rayonnement avec le solide.

21.1 Propriétés d'équilibre

Toutes les propriétés d'équilibre sont influencées à différents degrés par les vibrations du réseau. Nous discutons ci-dessous quelques-unes des plus importantes.

4. Nous avons étudié cette conséquence du principe d'incertitude à la page 470, et nous en avons trouvé une preuve simple dans nos estimations des énergies de cohésion des solides de gaz rares (problème 1, chapitre 20).

Chaleur spécifique

Le modèle du réseau statique attribue la chaleur spécifique d'un métal aux degrés de liberté électroniques. Bien au-dessous de la température de Fermi, il prédit une dépendance linéaire en température jusqu'au point de fusion. Un tel comportement linéaire est en effet observé (chapitre 2), mais seulement aux températures de l'ordre de 10 K. À des températures plus élevées, la chaleur spécifique augmente beaucoup plus rapidement (comme T^3) et à des températures encore plus élevées (typiquement entre 10^2 et 10^3 K), elle atteint une valeur approximativement constante. Cette contribution supplémentaire (et dominante au-dessus de 10 K) à la chaleur spécifique est entièrement due aux degrés de liberté, jusqu'à maintenant négligés, du réseau d'ions.

Les isolants fournissent une autre preuve que les ions contribuent à la chaleur spécifique. Si la théorie du réseau statique était littéralement correcte, l'énergie thermique d'un isolant serait différente de celle à $T = 0$ uniquement dans la mesure où les électrons seraient thermiquement excités à travers la bande interdite E_g . On peut montrer (chapitre 28) que le nombre d'électrons ainsi excités peut avoir une dépendance en température dominée par $e^{-E_g/2k_B T}$, à des températures au-dessous de E_g/k_B (c'est-à-dire, à toutes les températures qui nous intéressent, si E_g est de l'ordre de l'eV). Cette exponentielle domine aussi le comportement de $c_v = du/dT$. Cependant, la chaleur spécifique observée à basse température dans les isolants n'est pas exponentielle, mais varie comme T^3 . Aussi bien dans les isolants que dans les métaux, cette contribution de T^3 à c_v peut être expliquée en introduisant, avec la mécanique quantique, le mouvement du réseau dans la théorie.

Densité d'équilibre et énergies de cohésion

Nous avons mentionné au chapitre 20 qu'il faut inclure les vibrations de point zéro dans un calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide et, par conséquent, dans un calcul de sa densité d'équilibre et de son énergie de cohésion. La contribution des vibrations de point zéro des ions est considérablement plus petite que les termes d'énergie potentielle dans la plupart des cristaux, mais, comme nous l'avons vu, elle conduit à des effets facilement observables dans le néon et l'argon⁵.

Dilatation thermique

La densité d'équilibre d'un solide dépend de la température. Dans le modèle du réseau statique, le seul effet de la température est l'excitation des électrons. Dans les isolants, cette excitation a une importance négligeable aux températures au-dessous de E_g/k_B . La dilatation thermique des isolants (et

5. Dans l'hélium solide, les vibrations de point zéro sont tellement importantes qu'elles ne peuvent être ignorées même en première approximation. Pour cette raison, les formes solides des deux isotopes de l'hélium (de nombres de masse 3 et 4) sont souvent appelées *solides quantiques*.

aussi, comme il s'avère, des métaux) est liée de manière critique aux degrés de liberté ioniques. Dans un sens, ceci est tout simplement la version à $T \neq 0$ de la discussion du paragraphe précédent, mais les vibrations du réseau ne conduisent, en général, qu'à une correction de la valeur d'équilibre à $T = 0$, alors qu'elles jouent un rôle essentiel dans la détermination de la dilatation thermique.

Fusion

À des températures suffisamment élevées, les solides fondent ; autrement dit, les ions quittent leurs positions d'équilibre et errent sur de grandes distances à travers le liquide résultant. Ici, l'hypothèse du réseau statique échoue pour de bon ; cependant, même en dessous du point de fusion, lorsque les ions restent au voisinage de leurs positions d'équilibre, il est clair que toute théorie adéquate du processus de fusion (et il n'existe que des théories très rudimentaires) doit tenir compte de l'amplitude ascendante des vibrations du réseau au fur et à mesure que la température augmente.

21.2 Propriétés de transport

Aux chapitres 1, 2, 12 et 13, nous avons examiné les propriétés de transport d'un métal qui dépendent presque entièrement de sa structure électronique. Cependant, plusieurs aspects du transport dans les métaux, et tous les aspects du transport dans les isolants, ne peuvent être compris que lorsque les vibrations du réseau sont prises en compte.

Dépendance en température du temps de relaxation électronique

Dans un potentiel périodique parfait, un électron ne subirait pas de collisions et les conductivités électrique et thermique d'un tel métal seraient infinies. Occasionnellement, nous nous sommes référés au fait que l'une des sources majeures de la diffusion dans un métal était la déviation du réseau par rapport à la périodicité parfaite due aux vibrations thermiques des ions autour de leurs sites d'équilibre. Ceci est responsable du terme T^5 caractéristique de la résistivité électrique aux basses températures, ainsi que son augmentation linéaire avec T aux hautes températures (chapitre 26). Le modèle du réseau statique ne peut pas expliquer ces faits.

Échec de la loi de Wiedemann-Franz

L'échec de la loi de Wiedemann-Franz aux températures intermédiaires (page 66) trouve une explication simple dans la théorie de la diffusion des électrons par les vibrations du réseau.

Supraconductivité

En dessous d'une certaine température (20 K ou beaucoup moins), la résistivité de certains métaux (appelés supraconducteurs) chute brutalement à zéro. Une explication complète n'a pu en être donnée avant 1957. Maintenant, nous comprenons ce phénomène, et l'une des parties cruciales de l'explication est l'influence des vibrations du réseau sur l'interaction effective entre deux électrons dans un métal (chapitre 34). Si le réseau était rigoureusement statique, il n'y aurait pas de supraconducteurs⁶.

Conductivité thermique des isolants

La plupart des propriétés de transport métalliques n'ont pas d'analogues dans les isolants. Cependant, les isolants électriques conduisent bel et bien la chaleur. Pour être précis, ils ne la conduisent pas aussi bien que les métaux : une cuillère en argent plongée par l'une de ses extrémités dans le café devient chaude beaucoup plus vite que l'anse d'une tasse en céramique. Cependant, du point de vue d'un modèle de réseau statique, les isolants ne possèdent aucun mécanisme pour conduire une quantité appréciable de chaleur ; il y a simplement trop peu d'électrons dans des bandes partiellement remplies pour jouer ce rôle. La conductivité thermique des isolants est due principalement aux degrés de liberté du réseau.

Transmission du son

Les isolants ne transmettent pas uniquement de la chaleur ; ils transmettent aussi le son, sous forme d'ondes de vibrations dans un réseau d'ions. Dans le modèle du réseau statique, les isolants électriques seraient aussi des isolants acoustiques.

21.3 Interaction avec le rayonnement

Nous avons étudié l'interaction du rayonnement avec les solides au chapitre 6 (rayonnement X) et dans des parties des chapitres 1 et 15 (propriétés optiques des métaux). Il existe une multitude de données supplémentaires sur la réponse des solides au rayonnement que l'on ne peut expliquer en termes de la réponse des électrons dans un réseau fixe d'ions. Voici quelques exemples importants.

6. Plus précisément, il y aurait encore des supraconducteurs, mais ils seraient très différents de ceux connus aujourd'hui. Des mécanismes alternatifs qui ne reposent pas sur l'effet des vibrations du réseau sur l'interaction électron-électron ont été proposés, mais des exemples de supraconductivité basée sur ces mécanismes n'ont pas encore été trouvés.

Réflexivité des cristaux ioniques

Les cristaux ioniques présentent un maximum aigu dans leur réflectivité à des fréquences situées dans l'infrarouge, correspondant aux valeurs de $\hbar\omega$ bien en dessous de leur bande interdite électronique. Le phénomène ne peut donc être dû à une excitation électronique. Il résulte du fait que le champ électrique du rayonnement exerce des forces dirigées dans le sens opposé sur les ions positifs et négatifs, les déplaçant ainsi les uns par rapport aux autres. L'explication adéquate de ce phénomène requiert une théorie des vibrations du réseau.

Diffusion inélastique de la lumière

Lorsque la lumière d'un laser est diffusée par les cristaux, quelques composantes du rayon réfléchi ont un léger déplacement en fréquence (diffusion de Brillouin et de Raman). L'explication de ce phénomène requiert une théorie quantique des vibrations du réseau.

Diffraction des rayons X

L'intensité du rayonnement X aux pics de Bragg prédite par le modèle du réseau statique est incorrecte. La vibration thermique des ions autour de leurs positions d'équilibre (et même les vibrations de point zéro à $T = 0$) abaisse l'amplitude des pics de Bragg. De plus, puisque le réseau n'est pas statique, il existe un fond de rayonnement X diffracté dans des directions qui ne satisfont pas aux conditions de Bragg.

Diffusion des neutrons

Lorsque les neutrons⁷ sont diffusés par les solides cristallins, on constate qu'ils perdent de l'énergie uniquement en quantités discrètes définies qui dépendent de la variation de quantité de mouvement induite par la diffusion. La théorie quantique des vibrations du réseau donne une explication très simple de ce phénomène, et les neutrons représentent l'une des sondes des solides les plus précieuses que nous possédons.

Ce qui précède ne constitue aucunement une liste exhaustive des façons dont les vibrations du réseau se font sentir. Cependant, cela illustre bien les fonctions les plus importantes que les vibrations du réseau remplissent.

1. La capacité des ions à vibrer autour de leurs positions d'équilibre est essentielle pour déterminer toute propriété d'équilibre d'un solide qui ne soit pas dominée par la contribution, beaucoup plus importante, des électrons.

7. Du point de vue de la mécanique quantique, un faisceau de neutrons d'énergie E et de quantité de mouvement \mathbf{p} peut être considéré comme un faisceau de rayonnement de fréquence angulaire $\omega = E/\hbar$ et de vecteur d'onde $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$.

2. Les vibrations du réseau fournissent un mécanisme pour transporter de l'énergie à travers un solide.
3. Les vibrations du réseau représentent une source essentielle de diffusion électronique dans les métaux, et peuvent influencer de manière profonde l'interaction entre les électrons.
4. Les vibrations du réseau jouent un rôle dans la réponse du solide à toute sonde qui se couple aux ions, telle que la lumière visible, les rayons X, ou les neutrons.

Nous allons examiner ces aspects des vibrations du réseau, ainsi que d'autres, dans les chapitres 22 à 27.

Chapitre 22

Théorie classique du cristal harmonique

Approximation harmonique

Approximation adiabatique

Chaleur spécifique d'un cristal classique

Réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel

Réseau unidimensionnel à motif

Réseau de Bravais monoatomique tridimensionnel

Réseau tridimensionnel à motif

Relation avec la théorie de l'élasticité

EN ABANDONNANT L'HYPOTHÈSE artificielle selon laquelle les ions restent sans mouvement aux sites \mathbf{R} d'un réseau de Bravais, nous nous baserons sur deux hypothèses plus faibles.

1. Nous supposerons que la position d'équilibre moyenne de chaque ion est un site du réseau de Bravais. Nous pouvons alors continuer à associer à chaque ion un site particulier \mathbf{R} du réseau de Bravais, autour duquel l'ion oscille, mais le site \mathbf{R} n'est plus maintenant que la position moyenne de l'ion, et non pas sa position instantanée fixée.
2. Nous supposerons que les excursions typiques de chaque ion à partir de sa position d'équilibre se font sur des longueurs petites devant l'espacement interatomique (dans un sens que nous allons rendre plus précis ci-dessous).

L'hypothèse 1 explique la structure cristalline observée des solides en affirmant que le réseau de Bravais existe encore malgré le mouvement ionique,

mais elle décrit la configuration ionique moyenne plutôt que la configuration instantanée. Nous remarquons que, bien que cette hypothèse permette un domaine assez large au mouvement des ions, elle ne tient pas compte de la diffusion ionique : on suppose que les oscillations de chaque ion se font toujours autour d'un site particulier \mathbf{R} du réseau de Bravais. Excepté lorsque la possibilité d'échange de positions d'équilibre entre les ions devient importante (comme ce pourrait être le cas, par exemple, près du point de fusion); cette hypothèse n'est pas vraiment restrictive.

L'hypothèse 2, cependant, n'est pas fondée sur quelque forte conviction de sa validité générale, mais sur une nécessité analytique. Elle conduit à une théorie simple — l'*approximation harmonique* — à partir de laquelle on peut extraire des résultats quantitatifs précis. Ces résultats sont souvent en excellent accord avec les propriétés observées dans les solides. Toutefois, la théorie harmonique ne peut rendre compte de certaines propriétés et, pour les expliquer, il est nécessaire de considérer une *théorie anharmonique* (chapitre 25). Même dans de tels cas, la méthode de calcul continue, de manière implicite, à se baser sur l'hypothèse 2, bien qu'elle soit exploitée d'une manière plus sophistiquée. Lorsque l'hypothèse 2 échoue vraiment (comme c'est apparemment le cas de l'hélium solide), on a affaire dès le début à une théorie d'une complexité analytique redoutable, et ce n'est que récemment que quelques progrès ont été faits dans ce sens¹.

À cause de l'hypothèse 1, nous pouvons sans ambiguïté indexer chaque ion avec le site \mathbf{R} du réseau de Bravais autour duquel il oscille². Nous notons la position de l'ion dont la position moyenne est \mathbf{R} par $\mathbf{r}(\mathbf{R})$ (voir figure 22.1). Si l'approximation du réseau statique était valable, c'est-à-dire si chaque ion était stationnaire sur son site du réseau de Bravais, on aurait $\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R}$. Dans le cas plus réaliste, $\mathbf{r}(\mathbf{R})$ dévie de sa valeur moyenne \mathbf{R} , et l'on peut écrire à un instant donné³ :

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}) \quad (22.1)$$

où $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ est la déviation par rapport à l'équilibre de l'ion dont le site d'équilibre est \mathbf{R} . (Voir figure 22.2.)

Pour rendre la discussion concrète, réexaminons notre traitement de l'énergie de cohésion des gaz nobles (chapitre 20) dans ce cadre plus large. Nous

1. Sous le nom romantique de « théorie quantique des solides ». La nomenclature fait référence au fait que, d'après la théorie classique, l'hypothèse 2 est valable dans tout solide à T suffisamment basse. C'est uniquement le principe d'incertitude qui requiert certaines déviations par rapport à l'équilibre des positions ioniques, aussi basse que soit la température.

2. Dans une grande partie de ce chapitre, nous n'étudierons que des réseaux de Bravais monoatomiques ; c'est-à-dire, des solides dont les structures cristallines contiennent un seul ion par maille primitive situé aux sites $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ d'un réseau de Bravais. La généralisation aux réseaux à motif de n atomes par maille primitive, situés en $\mathbf{R} + \mathbf{d}_1, \mathbf{R} + \mathbf{d}_2, \dots, \mathbf{R} + \mathbf{d}_n$, est simple, mais la notation peut être encombrante.

3. Plus généralement, dans la description d'un réseau à motif, $\mathbf{r}_j(\mathbf{R})$ représenterait la position du j^{e} atome du motif dans la maille primitive autour de \mathbf{R} , et l'on écrirait $\mathbf{r}_j(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{d}_j + \mathbf{u}_j(\mathbf{R})$.

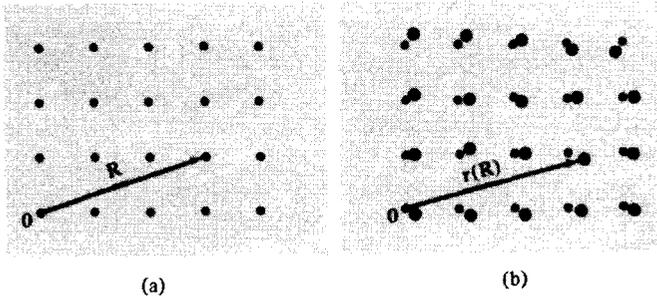


FIG. 22.1 – (a) Réseau de Bravais de points représentés par les vecteurs \mathbf{R} . (b) Configuration particulière instantanée des ions. L'ion dont la position moyenne est \mathbf{R} se trouve en $\mathbf{r}(\mathbf{R})$.

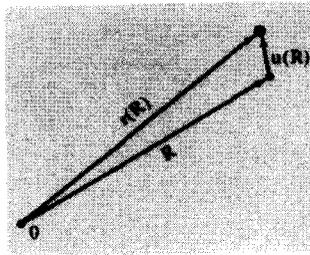


FIG. 22.2 – Relation entre le vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais, la position instantanée $\mathbf{r}(\mathbf{R})$ de l'ion qui oscille autour de \mathbf{R} , et le déplacement ionique, $\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{R}$.

continuons à supposer qu'une paire d'atomes séparés par \mathbf{r} ajoute une contribution $\phi(\mathbf{r})$ à l'énergie potentielle du cristal, où ϕ est, par exemple, le potentiel de Lennard-Jones (20.2). Si le modèle du réseau statique était correct, et si chaque atome restait fixe sur son site du réseau de Bravais, l'énergie potentielle totale du cristal serait tout simplement égale à la somme des contributions de toutes les paires distinctes :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} \phi(\mathbf{R}) \quad (22.2)$$

Cependant, si nous tenons compte du fait que l'atome dont la position moyenne est \mathbf{R} se trouve, de manière générale, en une position $\mathbf{r}(\mathbf{R}) \neq \mathbf{R}$, nous devons alors remplacer (22.2) par

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{r}(\mathbf{R}) - \mathbf{r}(\mathbf{R}')) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \quad (22.3)$$

Par conséquent, l'énergie potentielle dépend maintenant des variables dynamiques $\mathbf{u}(\mathbf{R})$, et nous devons nous attaquer au problème dynamique (ou de

mécanique statistique) régi par l'hamiltonien⁴ :

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + U \quad (22.4)$$

où $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ est la quantité de mouvement de l'atome dont la position d'équilibre est \mathbf{R} , et M la masse atomique.

22.1 L'approximation harmonique

Pour un potentiel de paires ϕ de la forme de Lennard-Jones, l'extraction d'informations utiles et exactes à partir de cet hamiltonien est une tâche d'une grande complexité. On a donc recours à une approximation fondée sur l'espoir que les atomes ne dévient pas de manière importante de leurs positions d'équilibre. Si tous les $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ sont petits⁵, on peut alors développer l'énergie potentielle U autour de sa valeur d'équilibre, en utilisant la forme tridimensionnelle du théorème de Taylor :

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = f(\mathbf{r}) + \mathbf{a} \cdot \nabla f(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} (\mathbf{a} \cdot \nabla)^2 f(\mathbf{r}) + \frac{1}{3!} (\mathbf{a} \cdot \nabla)^3 f(\mathbf{r}) + \dots \quad (22.5)$$

En appliquant ceci à chacun des termes de (22.3), avec $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$ et $\mathbf{a} = \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')$, on trouve :

$$U = \frac{N}{2} \sum \phi(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} (\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [(\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + O(u^3) \quad (22.6)$$

Le coefficient de $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ dans le terme linéaire est simplement

$$\sum_{\mathbf{R}} \nabla \phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (22.7)$$

Cependant, ceci n'est rien d'autre que l'opposé de la force exercée sur l'atome en \mathbf{R} par tous les autres atomes, lorsque chacun d'eux est placé dans sa position d'équilibre. Il doit donc s'annuler, puisqu'aucune force ne s'exerce sur aucun atome à l'équilibre.

4. En dynamique du réseau, on prend généralement comme coordonnées canoniques les $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ plutôt que les $\mathbf{r}(\mathbf{R})$; autrement dit, chaque ion est repéré par rapport à une origine différente.

5. Plus précisément, si $\mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{u}(\mathbf{R}')$ est petit pour toutes les paires d'atomes avec $\phi(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ appréciable. Le déplacement absolu d'un atome peut être grand. L'important est que son déplacement soit petit par rapport à celui des atomes avec lesquels il a des interactions appréciables.

Puisque le terme linéaire de (22.6) s'annule, la première correction non nulle à l'énergie potentielle est donnée par le terme quadratique. Dans l'*approximation harmonique*, seul ce terme est retenu, et l'on écrit l'énergie potentielle sous la forme :

$$U = U^{\text{éq}} + U^{\text{harm}} \quad (22.8)$$

où $U^{\text{éq}}$ est l'énergie potentielle d'équilibre (22.2) et

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ \mu, \nu = x, y, z}} [u_\mu(\mathbf{R}) - u_\mu(\mathbf{R}')] \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [u_\nu(\mathbf{R}) - u_\nu(\mathbf{R}')] \\ \phi_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu} \quad (22.9)$$

Puisque $U^{\text{éq}}$ est simplement une constante (c'est-à-dire, indépendante des \mathbf{u} et des \mathbf{P}), on peut l'ignorer dans de nombreux problèmes dynamiques⁶, et l'on fait fréquemment comme si l'énergie potentielle totale était donnée uniquement par U^{harm} , en omettant l'indice supérieur quand aucune ambiguïté n'est à craindre.

L'approximation harmonique constitue le point de départ de toutes les théories de la dynamique du réseau (sauf, peut-être, dans l'hélium solide). Les autres corrections de U , en particulier celles d'ordre trois et quatre en \mathbf{u} , sont appelées termes anharmoniques, et sont d'une importance considérable pour la compréhension de nombreux phénomènes physiques, comme nous le verrons au chapitre 25. Elles sont généralement traitées comme de petites perturbations du terme harmonique dominant.

On écrit habituellement l'énergie potentielle harmonique non pas sous la forme (22.9) mais sous la forme générale

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ \mu, \nu}} u_\mu(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}') \quad (22.10)$$

(22.9) a évidemment cette structure, avec

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (22.11)$$

22.2 Approximation adiabatique

Hormis le fait qu'elle soit plus compacte, nous utilisons la forme (22.10) plutôt que (22.9) parce qu'en général, on ne peut pas représenter l'interaction ion-ion comme une simple somme d'interactions de paires de la forme (22.3).

6. Bien sûr, on ne peut pas toujours l'ignorer. Comme nous l'avons vu au chapitre 20, elle est d'une importance cruciale pour la détermination de l'énergie absolue du cristal, de sa taille à l'équilibre, ou de sa compressibilité à l'équilibre.

En effet, sauf dans quelques cas particuliers (tels que les gaz nobles), les quantités D dans (22.10) sont très difficiles à calculer. Dans les cristaux ioniques, la difficulté réside dans la longue portée de l'interaction de Coulomb entre les ions. Dans les cristaux covalents et les métaux, la difficulté est plus profonde, car, pour ceux-ci, le mouvement ionique est couplé de manière inextricable au mouvement des électrons de valence. Ceci est dû au fait que, dans les cristaux covalents et les métaux, l'arrangement électronique, et par conséquent, la contribution des électrons de valence à l'énergie totale du solide, dépend des détails de l'arrangement particulier des cœurs des ions. Par conséquent, lorsque le solide se déforme par déplacement des cœurs ioniques à partir de leurs positions d'équilibre, les fonctions d'onde électroniques se déforment aussi, d'une façon qui peut être très difficile à déduire avec une quelconque précision⁷.

On résout ce problème en faisant ce qu'on appelle une approximation adiabatique. L'approximation adiabatique repose sur le fait que les vitesses électroniques typiques sont beaucoup plus grandes que les vitesses ioniques. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, une vitesse électronique significative est $v_F \approx 10^8 \text{ cm.s}^{-1}$. D'autre part, les vitesses ioniques typiques sont au plus de l'ordre de 10^5 cm.s^{-1} . On suppose alors que, puisque les ions se déplacent si lentement par rapport à l'échelle des vitesses des électrons, à chaque instant les électrons sont dans leur état fondamental pour une configuration ionique particulière. En calculant les constantes de force qui apparaissent dans (22.10), il faut ajouter à l'interaction entre les cœurs des ions des termes représentant la dépendance de l'énergie électronique supplémentaire avec la configuration ionique instantanée spécifiée par $\mathbf{u}(\mathbf{R})$. Concrètement, cela peut être très difficile à réaliser, et une approche plus pratique consiste à considérer les quantités D comme des paramètres empiriques, à mesurer directement par des expériences (chapitre 24)⁹.

22.3 Chaleur spécifique d'un cristal classique : loi de Dulong et Petit

Ayant abandonné l'approximation du réseau statique, nous ne pouvons plus évaluer les propriétés d'équilibre (comme nous l'avons fait au chapitre 20)

7. Ceci peut constituer un problème même dans les cristaux ioniques. Les électrons de cœur les plus à l'extérieur peuvent être assez faiblement liés pour que les ions subissent une polarisation significative lorsqu'ils sont déplacés de leurs positions d'équilibre. Une théorie qui en tient compte est appelée modèle en couches (à ne pas confondre avec le modèle en couches de la physique nucléaire). Voir le chapitre 27.

8. Ceci ressort de l'analyse suivante. Nous trouverons que les fréquences de vibrations ioniques typiques sont au plus de l'ordre de $0,01\mathcal{E}_F/\hbar$. Puisque l'amplitude des vibrations ioniques est petite devant la taille de la maille unitaire, $a = O(1/k_F)$, la vitesse ionique est de l'ordre de $0,01\mathcal{E}_F/\hbar k_F \approx 0,01v_F$.

9. Il existe, cependant, une théorie très développée du calcul de D pour les métaux. Voir le chapitre 26.

en supposant simplement que chaque ion reste immobile sur son site \mathbf{R} du réseau de Bravais. Maintenant, nous devons prendre la moyenne sur toutes les configurations ioniques possibles, en donnant à chaque configuration ou état, un poids proportionnel à $e^{-E/k_B T}$, où E est l'énergie de la configuration¹⁰. Par conséquent, si nous traitons le cristal classiquement, sa densité d'énergie thermique est donnée par

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int d\Gamma e^{-\beta H}}{\int d\Gamma e^{-\beta H}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (22.12)$$

où nous avons utilisé une notation compacte dans laquelle $d\Gamma$ représente l'élément de volume de l'espace des phases du cristal :

$$d\Gamma = \prod_{\mathbf{R}} d\mathbf{u}(\mathbf{R}) d\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \prod_{\mathbf{R}, \mu} du_{\mu}(\mathbf{R}) dp_{\mu}(\mathbf{R}) \quad (22.13)$$

Nous pouvons aussi écrire (22.12) sous la forme plus utile :

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int d\Gamma e^{-\beta H} \quad (22.14)$$

comme on peut le vérifier en dérivant explicitement le logarithme dans (22.14).

Dans l'approximation harmonique, on peut extraire la dépendance en température de l'intégrale dans (22.14) en effectuant le changement de variables :

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R}) &= \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}), & d\mathbf{u}(\mathbf{R}) &= \beta^{-3/2} d\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) &= \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}), & d\mathbf{P}(\mathbf{R}) &= \beta^{-3/2} d\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (22.15)$$

L'intégrale dans (22.14) peut être alors écrite comme

$$\begin{aligned} \int d\Gamma e^{-\beta H} &= \int d\Gamma \exp \left[-\beta \left(\sum \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + U^{\text{éq}} + U^{\text{harm}} \right) \right] \\ &= e^{-\beta U^{\text{éq}}} \beta^{-3N} \left\{ \int \prod_{\mathbf{R}} d\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) d\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) \right. \\ &\quad \left. \times \exp \left[-\sum \frac{1}{2M} \bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R})^2 - \frac{1}{2} \sum \bar{u}_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \bar{u}_{\nu}(\mathbf{R}') \right] \right\} \quad (22.16) \end{aligned}$$

10. C'est la règle fondamentale en mécanique statistique de l'équilibre. Elle est valable, que le système considéré soit traité par la mécanique classique ou par la mécanique quantique, à condition que les états considérés soient des états du *système entier* à N particules (et non des niveaux à une seule particule). Par état classique, nous désignons un ensemble donné de valeurs des $3N$ coordonnées canoniques $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ et des $3N$ impulsions canoniques $\mathbf{P}(\mathbf{R})$, c'est-à-dire, un point de l'espace des phases. Un état quantique désigne une solution d'état stationnaire de l'équation de Schrödinger à N particules : $H\Psi = E\Psi$.

Toute l'intégrale entre accolades dans (22.16) est indépendante de la température, et ne donne par conséquent aucune contribution à la dérivée par rapport à β lorsque (22.16) est remplacée dans (22.14). L'énergie thermique se réduit alors simplement à :

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(e^{-\beta U^{\text{éq}}} \beta^{-3N} \times \text{const.} \right) = \frac{U^{\text{éq}}}{V} + \frac{3N}{V} k_B T \quad (22.17)$$

ou¹¹

$$u = u^{\text{éq}} + 3nk_B T \quad (22.18)$$

Remarquons que ceci se réduit au résultat $u = u^{\text{éq}}$ de la théorie du réseau statique à $T = 0$ (comme nous l'attendons dans une théorie classique, ignorant le mouvement de point zéro). Aux températures non nulles, le résultat statique est corrigé par un simple terme additif $3nk_B T$. Puisque $k_B T$ vaut seulement quelques centièmes d'électron-volt, même à température ambiante, ceci constitue en général une faible correction. Il est beaucoup plus utile de considérer la chaleur spécifique, $c_v = (\partial u / \partial T)_v$, (qui se mesure également beaucoup plus facilement que l'énergie interne). La contribution du réseau statique à u disparaît de c_v , qui est entièrement déterminée par la correction dépendante de la température¹² :

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B \quad (22.19)$$

Ce résultat, selon lequel la chaleur spécifique due aux vibrations du réseau (c'est-à-dire, la chaleur spécifique totale d'un isolant) vaut simplement $3k_B$ par ion, est appelé loi de Dulong et Petit. Dans un solide monoatomique, dans lequel il y a $6,022 \times 10^{23}$ ions par mole, elle est plus couramment utilisée sous la forme¹³ :

$$c_v^{\text{molaire}} = 24,94 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (22.20)$$

Sur la figure 22.3, nous présentons les chaleurs spécifiques mesurées de

11. Lorsqu'il est nécessaire de distinguer le nombre d'ions par unité de volume du nombre d'électrons de conduction par unité de volume, nous utiliserons des indices (n_i ou n_e). Dans les métaux simples $n_e = Zn_i$, où Z est la valence.

12. Les expériences permettent de mesurer la chaleur spécifique à pression constante, c_p , mais nous avons calculé la chaleur spécifique à volume constant, c_v . Dans un gaz, celles-ci sont très différentes, mais dans un solide elles sont presque identiques. On peut le déduire très intuitivement à partir de l'identité thermodynamique : $c_p/c_v = (\partial P/\partial V)_S / (\partial P/\partial V)_T$. Les deux chaleurs spécifiques sont différentes dans la mesure où les compressibilités adiabatique et thermique sont différentes. Puisque $u^{\text{éq}}$ est le terme dominant dans l'énergie interne d'un solide, les considérations thermiques ont peu de conséquences dans la détermination de la compressibilité. Par conséquent, le travail nécessaire pour compresser un solide d'une quantité définie, dépend très peu du fait que le solide soit thermiquement isolé (adiabatique) ou en contact avec un bain de chaleur à une température T (isotherme) durant la compression. Normalement, les deux chaleurs spécifiques diffèrent de moins d'un pourcent à température ambiante, et considérablement moins d'un pourcent aux basses températures.

13. $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$; $4,184 \text{ J} = 1 \text{ cal}$.

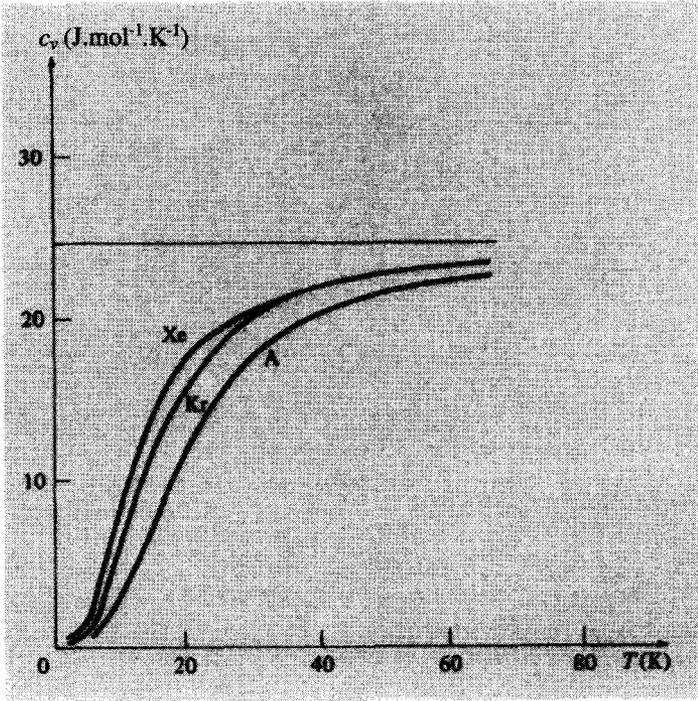


FIG. 22.3 – Chaleurs spécifiques mesurées de l'argon, du xénon et du krypton. La ligne horizontale est la valeur de Dulong et Petit classique. (Cité dans M. L. Klein, G. K. Horton, et J. L. Feldman, *Phys. Rev.* **184**, 68 (1969).)

l'argon solide, du krypton et du xénon. Aux températures de l'ordre de 100 K et plus, les chaleurs spécifiques mesurées sont très proches de la valeur de Dulong et Petit. Cependant :

1. À mesure que la température baisse, la chaleur spécifique décroît en dessous de la valeur de Dulong et Petit, tendant vers zéro à température nulle.
2. Même lorsque la température devient élevée, il semble assez clair que la courbe ne s'approche pas de la valeur précise de Dulong et Petit.

On peut expliquer le point 2 sur des bases purement classiques comme l'échec de l'approximation harmonique. D'après la théorie classique, aux températures très basses, les énergies thermiques sont simplement insuffisantes pour permettre à un ion de s'écarter d'une distance appréciable quelconque de son site d'équilibre, et l'approximation harmonique devient très bonne

lorsque la température baisse¹⁴. Cependant, aux températures plus élevées les ions possèdent assez d'énergie pour s'éloigner suffisamment de leurs positions d'équilibre pour que les termes anharmoniques négligés (c'est-à-dire, les termes au-delà des termes quadratiques dans le développement de U en puissances des déplacements ioniques \mathbf{u}) deviennent importants. C'est pourquoi, la mécanique statistique classique indique que la loi de Dulong et Petit n'est pas vraiment satisfaite aux hautes températures, mais devrait devenir de mieux en mieux vérifiée à mesure que la température baisse.

Ainsi, le comportement à basse température (point 1) est complètement inexplicable classiquement. La théorie quantique est nécessaire pour rendre compte de la chaleur spécifique du réseau à basse température et, sauf aux très hautes températures (de l'ordre de 10^2 K, à en juger par la figure 22.3), on ne peut espérer aller très loin dans une théorie de la dynamique du réseau qui adhère à une image purement classique¹⁵. Nous devons donc considérer une théorie quantique de la dynamique du réseau pour expliquer les phénomènes physiques régis par ses vibrations.

Malgré cet échec flagrant de la mécanique classique, il est essentiel de comprendre la théorie classique des vibrations du réseau avant de construire une théorie quantique. La raison tient à la structure quadratique de l'hamiltonien harmonique. Étant quadratique dans les déplacements $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ et les quantités de mouvement $\mathbf{P}(\mathbf{R})$, il représente un cas particulier du problème classique général des petites oscillations que l'on peut résoudre exactement¹⁶. Dans la solution, on représente un mouvement général de N ions comme une superposition (ou combinaison linéaire) de $3N$ modes normaux de vibration, chacun ayant sa propre fréquence caractéristique ν . Mais c'est un résultat de base de la théorie quantique que les énergies permises d'un oscillateur de fréquence ν sont données par

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (22.21)$$

La généralisation de ce résultat à $3N$ oscillateurs indépendants est évidente : les énergies permises du système de $3N$ oscillateurs sont obtenues en attribuant à chacun d'eux un multiple demi-entier de sa fréquence multiplié par

14. En fait, l'approximation harmonique devient asymptotiquement exacte lorsque $T \rightarrow 0$ dans une théorie classique, puisqu'à $T = 0$ (β infini) seules les valeurs de \mathbf{u} conduisant à un minimum absolu de l'énergie (c'est-à-dire $\mathbf{u}(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{0}$) contribuent à l'intégrale exacte (22.12). À T suffisamment faible, seul $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ au voisinage immédiat de $\mathbf{0}$ donnera une contribution appréciable. Par conséquent, dans ce cas, l'hamiltonien exact est égal à son approximation harmonique pour toutes les valeurs de \mathbf{u} contribuant de manière notable à l'intégrale. D'autre part, il est aussi vrai qu'aux très basses températures, seules les valeurs faibles de $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ contribuent de manière appréciable à l'intégrale (22.16) dans laquelle l'hamiltonien a été remplacé par son approximation harmonique. Dès lors, aussi bien dans l'intégrale exacte (22.12) que dans son approximation harmonique (22.16), les intégrands sont appréciables aux basses températures seulement là où ils sont en accord.

15. Un problème similaire survient en relation avec la contribution électronique à la chaleur spécifique d'un métal, où le résultat classique $(3/2)k_B$ par électron n'est plus vérifié aux températures inférieures à la température de Fermi.

16. Voir n'importe quel ouvrage de mécanique classique.

h , et en sommant leurs contributions. Dans le cas du cristal harmonique, les fréquences des $3N$ modes normaux fournissent un tel ensemble de fréquences, à partir desquelles on peut construire tous les niveaux d'énergie du cristal¹⁷.

Une analyse des modes normaux classiques d'un réseau d'ions est donc d'une grande utilité, même si une théorie purement classique des vibrations du réseau est clairement inadéquate. Nous devons examiner les modes normaux classiques du cristal avant de pouvoir corriger la loi de Dulong et Petit et poursuivre la description de diverses propriétés du réseau dynamique. Le reste de ce chapitre est donc consacré à une étude du cristal harmonique classique. Nous abordons le problème selon les étapes suivantes.

1. Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel.
2. Modes normaux d'un réseau à motif unidimensionnel.
3. Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique tridimensionnel.
4. Modes normaux d'un réseau à motif tridimensionnel.

En principe, l'analyse est la même dans les quatre cas, mais les complexités de notation du cas le plus général (4) ont tendance à rendre obscurs les aspects physiques importants qui sont révélés de manière plus claire dans les cas plus simples.

Nous terminerons le chapitre en reliant cette analyse à la théorie classique d'un milieu continu élastique.

22.4 Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel

Considérons un ensemble d'ions de masse M distribués le long d'une droite en des points séparés par une distance a , telle que les vecteurs du réseau de Bravais unidimensionnel sont tout simplement $\mathbf{R} = na$, pour n entier. Soit $u(na)$ le déplacement de l'ion le long de la droite par rapport à sa position d'équilibre, l'ion oscillant autour de na (figure 22.4).

Pour simplifier, nous supposons que seuls les ions voisins interagissent, de telle manière que nous puissions prendre l'énergie potentielle harmonique (22.9) sous la forme

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} K \sum [u(na) - u([n+1]a)]^2 \quad (22.22)$$

(où $K = \phi''(a)$, $\phi(x)$ étant l'énergie d'interaction de deux ions séparés par une distance x sur la droite). Les équations de mouvement sont donc

$$M\ddot{u}(na) = -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u(na)} = -K [2u(na) - u([n-1]a) - u([n+1]a)] \quad (22.23)$$

17. Nous formulerons ceci avec plus de précision au début du chapitre 23. Un résumé de la démonstration détaillée utilisant la mécanique quantique est donnée dans l'appendice L.

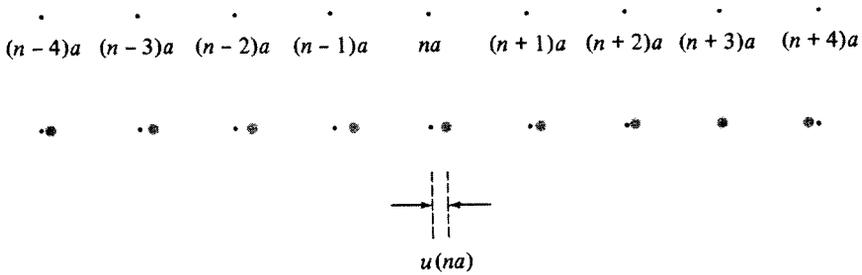


FIG. 22.4 – À chaque instant, l'ion, dont la position d'équilibre est na , est déplacé par rapport à l'équilibre d'une quantité $u(na)$.



FIG. 22.5 – Si l'on ne retient que les forces entre proches voisins, l'approximation harmonique pour le réseau de Bravais unidimensionnel décrit un modèle dans lequel chaque ion est attaché à ses voisins par des ressorts parfaits.

Ce sont précisément les équations qui seraient satisfaites si chaque ion était lié à ses deux voisins par des ressorts de masse parfaitement nulle et de raideur K (et de longueur à l'équilibre a , bien que les équations soient en fait indépendantes de la longueur à l'équilibre du ressort). On peut très facilement visualiser le mouvement résultant en termes de ce modèle (figure 22.5).

Si la chaîne d'ions ne contient qu'un nombre fini, N , alors on doit spécifier la façon dont on traite les ions aux deux extrémités. On peut considérer qu'ils n'interagissent qu'avec leurs voisins sur le côté intérieur, mais ceci rendrait l'analyse compliquée sans modifier matériellement les résultats finaux. Car si N est grand, et si l'on n'est pas intéressé par les effets de bord, alors la façon précise dont les ions aux extrémités sont traités est sans importance, et l'on peut choisir une approche en se basant sur la commodité mathématique. Comme dans le cas du gaz d'électrons (chapitre 2), le choix de loin le plus pratique est la condition aux limites périodiques de Born-von Karman. Dans une chaîne linéaire d'ions, cette condition s'exprime facilement : il suffit de joindre les deux extrémités lointaines de la chaîne par un ressort supplémentaire identique aux ressorts reliant les ions internes (figure 22.6). Si nous considérons que les ions occupent des sites $a, 2a, \dots, Na$, alors nous pouvons utiliser l'équation (22.22) pour décrire chacun des N ions ($n = 1, 2, \dots, N$), à condition d'interpréter les quantités $u([N + 1]a)$ et $u(0)$ intervenant dans les

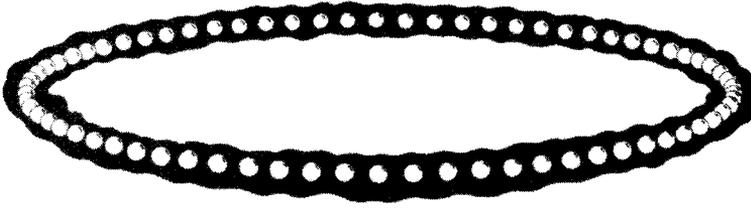


FIG. 22.6 – Condition aux limites périodiques de Born-von Karman pour une chaîne linéaire.

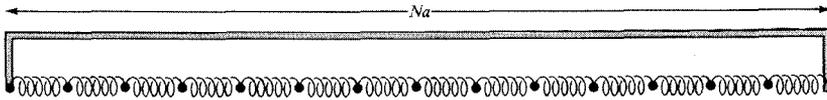


FIG. 22.7 – Interprétation alternative de la condition aux limites périodiques de Born-von Karman. L'objet reliant l'ion sur l'extrême gauche avec le ressort sur l'extrême droite est une tige rigide sans masse et de longueur $L = Na$.

équations du mouvement de $u(Na)$ et de $u(a)$, respectivement, comme suit¹⁸

$$u([N + 1] a) = u(a) ; \quad u(0) = u(Na) \tag{22.24}$$

Nous recherchons des solutions de (22.23) sous la forme :

$$u(na, t) \propto e^{i(kna - \omega t)} \tag{22.25}$$

La condition aux limites périodiques (22.24) exige que

$$e^{ikNa} = 1 \tag{22.26}$$

qui, à son tour, exige que k soit de la forme :

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad n \text{ entier} \tag{22.27}$$

Remarquons que si k varie de $2\pi/a$, le déplacement $u(na)$ défini par (22.25) reste inchangé. Par conséquent, il y a exactement N valeurs de k compatibles avec (22.27) qui conduisent à des solutions distinctes. Nous choisissons leurs valeurs entre $-\pi/a$ et π/a ¹⁹.

18. Une interprétation alternative de la condition aux limites périodiques de Born-von Karman consiste à considérer non pas la transformation de la chaîne en une boucle, mais une contrainte mécanique explicite obligeant l'ion N à interagir avec l'ion 1 à l'aide d'un ressort de raideur K (figure 22.7). Cette image aide à interpréter la condition aux limites à trois dimensions, et il est en particulier utile de la garder à l'esprit lorsqu'on considère les questions faisant appel à la quantité de mouvement totale du cristal fini, ou celle qui consiste à savoir pourquoi un cristal choisit la taille qu'il possède à l'équilibre.

19. C'est tout simplement la version à une dimension de la condition selon laquelle k doit être dans la première zone de Brillouin (chapitre 8).

En remplaçant (22.25) dans (22.23) on trouve que

$$\begin{aligned} -M\omega^2 e^{i(kna-\omega t)} &= -K [2 - e^{-ika} - e^{ika}] e^{i(kna-\omega t)} \\ &= -2K(1 - \cos ka) e^{i(kna-\omega t)} \end{aligned} \quad (22.28)$$

et par conséquent, on a une solution pour un k donné, pourvu que $\omega = \omega(k)$, où

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \sin \left| \frac{1}{2}ka \right| \quad (22.29)$$

Les solutions décrivant les déplacements réels des ions sont données par les parties réelles ou imaginaires de (22.25) :

$$u(na, t) \propto \begin{Bmatrix} \cos(kna - \omega t) \\ \sin(kna - \omega t) \end{Bmatrix} \quad (22.30)$$

Puisque ω est une fonction paire de k , il suffit de prendre uniquement la racine positive dans (22.29), car les solutions (22.30) déterminées par k et $-\omega(k)$ sont identiques à celles déterminées par $-k$ et $\omega(k) = \omega(-k)$. Nous avons par conséquent N valeurs distinctes de k , chacune avec une fréquence unique $\omega(k)$, et ainsi l'équation (22.30) fournit $2N$ solutions indépendantes²⁰. On peut déterminer un mouvement arbitraire de la chaîne en spécifiant les N positions initiales et les N vitesses initiales des ions. Puisque celles-ci peuvent toujours être écrites en termes de combinaisons linéaires des $2N$ solutions indépendantes (22.30), nous avons trouvé une solution complète du problème.

Les solutions (22.30) décrivent des ondes se propageant le long de la chaîne avec une vitesse de phase $c = \omega/k$, et une vitesse de groupe $v = \partial\omega/\partial k$. La fréquence ω est tracée en fonction du vecteur d'onde k sur la figure 22.8. Cette courbe est appelée courbe de dispersion. Lorsque k est petit devant π/a (c'est-à-dire, lorsque la longueur d'onde est grande par rapport à la distance entre particules), ω est linéaire en k :

$$\omega = \left(a\sqrt{\frac{K}{M}} \right) |k| \quad (22.31)$$

C'est le type de comportement auquel on est habitué dans le cas des ondes lumineuses et des ondes sonores ordinaires. Si ω est linéaire en k , alors la vitesse de groupe est la même que la vitesse de phase, et les deux sont indépendantes de la fréquence. L'une des caractéristiques des ondes dans un milieu discret, est le fait que la linéarité cesse d'être valable pour des longueurs d'onde suffisamment courtes pour être comparables avec l'espacement entre particules. Dans le cas présent, ω décroît au-dessous de ck lorsque k

20. Même s'il y a $2N$ solutions, il n'y a que N « modes normaux », car la solution en sinus est simplement la solution en cosinus avec un argument décalé de $\pi/2\omega$.

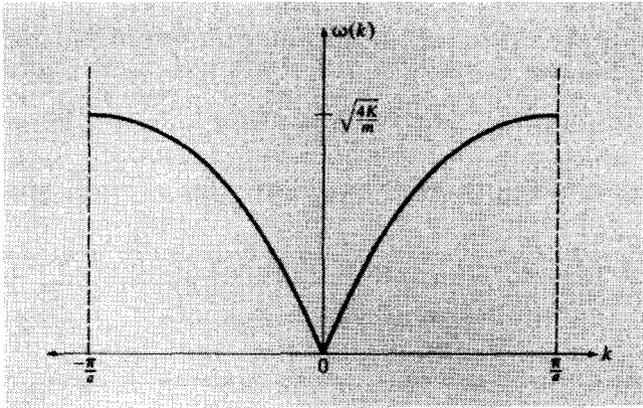


FIG. 22.8 – Courbe de dispersion pour une chaîne monoatomique avec seulement des interactions entre plus proches voisins. Noter que ω est linéaire pour des k petits, et que $\partial\omega/\partial k$ s'annule sur les bords de la zone ($k = \pm\pi/a$).

augmente, et la courbe de dispersion devient en fait plate (autrement dit, la vitesse de groupe s'annule) lorsque k atteint $\pm\pi/a$.

Si nous abandonnons l'hypothèse que seuls les plus proches voisins interagissent, très peu de changements se produisent dans ces résultats. La dépendance fonctionnelle de ω avec k devient plus complexe, mais on trouve toujours N modes normaux de la forme (22.25) pour les N valeurs de k permises. De plus, la pulsation $\omega(k)$ reste linéaire en k pour k petit devant π/a , et satisfait à $\partial\omega/\partial k = 0$ en $k = \pm\pi/a$ ²¹.

22.5 Modes normaux d'un réseau unidimensionnel à motif

Nous considérons ensuite un réseau de Bravais unidimensionnel avec deux ions par maille primitive, de positions à l'équilibre na et $na + d$. Nous supposons que les deux ions sont identiques, mais prenons $d \leq a/2$; ainsi, la force entre des ions voisins dépend de la distance qui les sépare, d ou $a - d$ (figure 22.9)²².

21. Voir le problème 1. Ces conclusions sont correctes à condition que l'interaction soit de courte portée — c'est-à-dire, à condition qu'un ion interagisse uniquement avec ses proches voisins, du premier jusqu'au m^e , où m est un entier donné (indépendant de N). Si l'interaction a une portée infinie, elle doit alors décroître plus vite que l'inverse de la distance interatomique au cube (à une dimension) pour que les fréquences soient linéaires en k pour k petit.

22. Un problème également instructif se pose lorsque les forces entre toutes les paires d'ions voisins sont identiques, mais la masse ionique prend, de manière alternative, les valeurs M_1 et M_2 le long de la chaîne. Voir le problème 2.

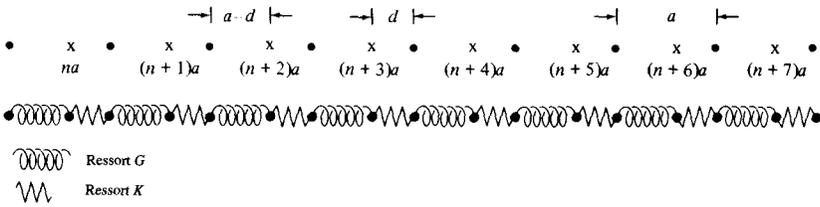


FIG. 22.9 – Chaîne linéaire diatomique d'atome identiques, reliée par des ressorts de raideurs qui alternent.

Pour simplifier, nous supposons encore que seuls les plus proches voisins interagissent, avec une force qui est plus importante pour les paires séparées de d que pour les paires séparées de $a - d$ (puisque $a - d > d$). On peut écrire l'énergie potentielle harmonique (22.9) sous la forme

$$\begin{aligned}
 U^{\text{harm}} &= \frac{K}{2} \sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 \\
 &\quad + \frac{G}{2} \sum_n [u_2(na) - u_1((n+1)a)]^2
 \end{aligned}
 \tag{22.32}$$

où nous avons pris $u_1(na)$ pour le déplacement de l'ion qui oscille autour du site na , et $u_2(na)$ pour le déplacement de l'ion qui oscille autour du site $na + d$. En conservant notre choix $d \leq a/2$, nous prenons aussi $K \geq G$.

Les équations de mouvement sont

$$\begin{aligned}
 M\ddot{u}_1(na) &= -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_1(na)} \\
 &= -K [u_1(na) - u_2(na)] - G [u_1(na) - u_2((n-1)a)] \\
 M\ddot{u}_2(na) &= -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_2(na)} \\
 &= -K [u_2(na) - u_1(na)] - G [u_2(na) - u_1((n+1)a)]
 \end{aligned}
 \tag{22.33}$$

Nous recherchons encore une solution représentant une onde de pulsation ω et de vecteur d'onde k :

$$\begin{aligned}
 u_1(na) &= \epsilon_1 e^{i(kna - \omega t)} \\
 u_2(na) &= \epsilon_2 e^{i(kna - \omega t)}
 \end{aligned}
 \tag{22.34}$$

Ici, ϵ_1 et ϵ_2 sont des constantes à déterminer, dont le rapport précise l'amplitude et la phase relatives de la vibration des ions dans chaque maille primitive. Comme dans le cas monoatomique, la condition aux limites périodiques de Born-von Karman conduit encore aux N valeurs non équivalentes de k données par (22.27).

Si nous remplaçons (22.34) dans (22.33) et simplifions par le facteur commun $e^{i(kna-\omega t)}$ des deux relations, nous obtenons deux équations couplées :

$$\begin{aligned} [M\omega^2 - (K + G)] \epsilon_1 + (K + Ge^{-ika}) \epsilon_2 &= 0 \\ (K + Ge^{ika}) \epsilon_1 + [M\omega^2 - (K + G)] \epsilon_2 &= 0 \end{aligned} \quad (22.35)$$

Cette paire d'équations homogènes aura une solution, à condition que le déterminant des coefficients s'annule :

$$[M\omega^2 - (K + G)]^2 = |K + Ge^{-ika}|^2 = K^2 + G^2 + 2KG \cos ka \quad (22.36)$$

L'équation (22.36) est vérifiée pour deux valeurs positives de ω satisfaisant à

$$\omega^2 = \frac{K + G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos ka} \quad (22.37)$$

avec

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = \mp \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|} \quad (22.38)$$

Pour chacune des N valeurs de k , il y a donc *deux* solutions, conduisant à un total de $2N$ modes normaux, correspondant aux $2N$ degrés de liberté (deux ions dans chacune des mailles primitives). Les deux courbes de ω en fonction de k sont appelées *branches* de la loi de dispersion, et sont tracées sur la figure 22.10. La branche inférieure a la même structure que l'unique branche que nous avons trouvée dans le réseau de Bravais monoatomique : ω s'annule linéairement en k pour des k petits, et la courbe devient plate aux bords de la zone de Brillouin. Cette branche est appelée *branche acoustique* car sa loi de dispersion est de la forme $\omega = ck$, caractéristique des ondes sonores, pour des k petits. La deuxième branche commence à $\omega = \sqrt{2(K + G)/M}$ pour $k = 0$ et décroît, à mesure que k augmente, jusqu'à $\sqrt{2K/M}$ au bord de la zone. Cette branche est appelée *branche optique* car les modes optiques de grande longueur d'onde, dans les cristaux ioniques, peuvent interagir avec le rayonnement électromagnétique, et sont en grande partie responsables du comportement optique caractéristique de ces cristaux (chapitre 27).

On peut obtenir plus d'indications sur la nature des deux branches en considérant quelques cas particuliers avec plus de détails.

Cas 1

$k \ll \pi/a$ Ici, $\cos ka \approx 1 - (ka)^2/2$, et, à l'ordre dominant en k , les racines deviennent :

$$\omega = \sqrt{\frac{2(K + G)}{M}} - O(ka)^2 \quad (22.39)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{KG}{2M(K + G)}} ka \quad (22.40)$$

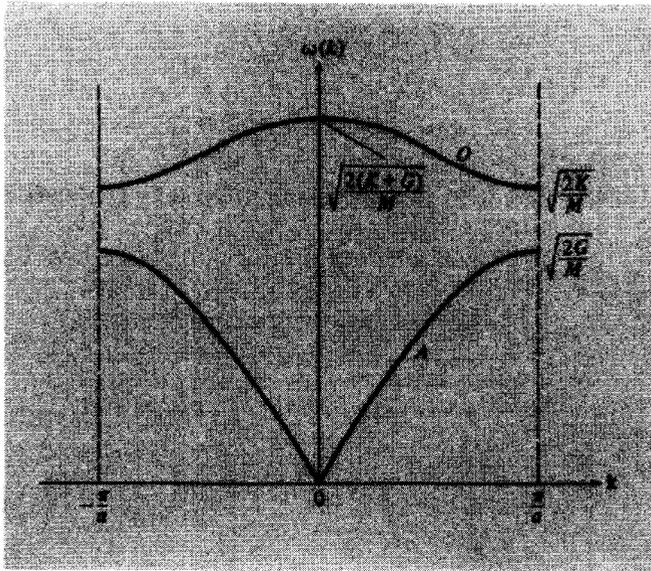


FIG. 22.10 – Loi de dispersion pour la chaîne linéaire diatomique. La branche inférieure est la branche acoustique, elle possède la même structure que l'unique branche du cas monoatomique (figure 22.8). Il y a maintenant, en plus, une branche optique (branche supérieure).

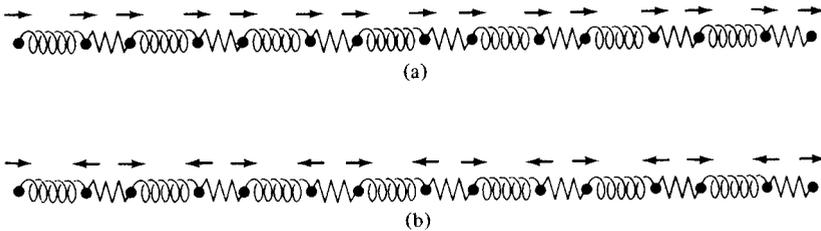


FIG. 22.11 – Modes de grande longueur d'onde acoustique (a) et optique (b) dans la chaîne linéaire diatomique. La maille primitive contient les deux ions reliés par le ressort de raideur K , représenté par une ligne en zigzag. Dans les deux cas, le mouvement de chaque maille primitive est identique, mais, dans le mode acoustique les ions à l'intérieur d'une maille se déplacent ensemble, alors que, dans le mode optique, ils se déplacent avec un déphasage de 180° .

Lorsque k est très petit, (22.38) se réduit à $\epsilon_2 = \mp \epsilon_1$. Le signe inférieur correspond au mode acoustique et décrit un mouvement dans lequel les deux ions dans la maille se déplacent en phase l'un avec l'autre (figure 22.11). Le signe supérieur correspond au mode optique de haute fréquence et décrit un

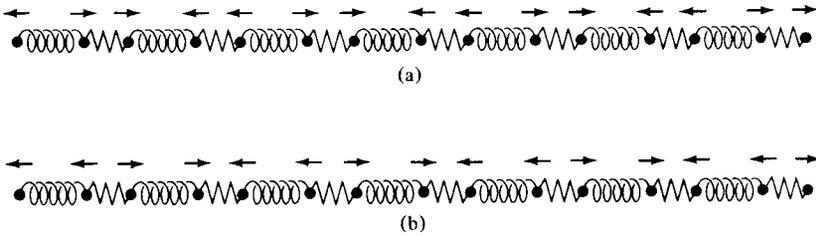


FIG. 22.12 – Modes acoustique (a) et optique (b) de la chaîne linéaire diatomique, lorsque $k = \pm\pi/a$, aux bords de la zone de Brillouin. Maintenant, le mouvement change de 180° d’une maille à l’autre. Cependant, comme sur la figure 22.11, les ions à l’intérieur de chaque maille se déplacent en phase dans le mode acoustique, et avec un déphasage de 180° dans le mode optique. Remarquez que si les ressorts de raideurs K et G étaient identiques, le mouvement serait le même dans les deux cas. C’est pourquoi les deux branches deviennent dégénérées aux bords de la zone lorsque $K = G$.

mouvement dans lequel les deux atomes dans la maille ont des phases à 180° l’une de l’autre.

Cas 2

$k = \pi/a$ Maintenant, les racines sont

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}}, \quad \epsilon_1 = -\epsilon_2 \tag{22.41}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2G}{M}}, \quad \epsilon_1 = \epsilon_2 \tag{22.42}$$

Lorsque $k = \pi/a$, les mouvements dans les mailles voisines ont un déphasage de 180° et, par conséquent, les deux solutions doivent être comme sur la figure 22.12. Dans chaque cas, un seul ressort est allongé. Nous remarquons que, si les deux raideurs du ressort étaient les mêmes, il n’y aurait pas d’écart entre les deux fréquences en $k = \pi/a$. La raison apparaît clairement sur la figure 22.12.

Cas 3

$K \gg G$ À l’ordre dominant en G/K , on a :

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}} \left[1 + O\left(\frac{G}{K}\right) \right], \quad \epsilon_1 \approx -\epsilon_2 \tag{22.43}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2G}{M}} \left| \sin \frac{1}{2}ka \right| \left[1 + O\left(\frac{G}{K}\right) \right], \quad \epsilon_1 \approx \epsilon_2 \tag{22.44}$$

La branche optique a maintenant une fréquence indépendante de k , à l’ordre dominant en G/K , égale à la fréquence de vibration d’une seule molécule

diatomique composée de deux ions de masse M reliés par un ressort de raideur K . Compatibles avec cette image des vibrations moléculaires indépendantes dans chaque maille primitive, les mouvements atomiques à l'intérieur de chaque maille présentent un déphasage de 180° (à l'ordre dominant en G/K), quelle que soit la longueur d'onde du mode normal. Puisque G/K n'est pas nul, ces vibrations moléculaires sont couplées et il en résulte un faible élargissement, de l'ordre de G/K , des fréquences de la bande optique, lorsque k varie dans la zone de Brillouin²³.

La branche acoustique (22.44) n'est rien d'autre (à l'ordre dominant en G/K) que celle d'une chaîne linéaire d'atomes de masse $2M$ couplés par un ressort de faible raideur G (comparez (22.44) et (22.29)). Ceci est compatible avec le fait que $\epsilon_1 = \epsilon_2$; autrement dit, à l'intérieur de chaque maille, les atomes se déplacent en phase, et le ressort de forte raideur K est à peine étiré.

Ce cas illustre la caractérisation suivante de la différence entre les branches optique et acoustique²⁴ : un mode acoustique est un mode dans lequel tous les ions, à l'intérieur d'une maille primitive, se déplacent essentiellement en phase, comme une unité, et la dynamique est dominée par l'interaction entre les mailles ; un mode optique, en revanche, est un mode dans lequel les ions, à l'intérieur de chaque maille primitive, exécutent ce qui est essentiellement un mode de vibration moléculaire, qui s'élargit en une bande de fréquences par l'intermédiaire des interactions entre les mailles.

Cas 4

$K = G$ Dans ce cas, nous avons vraiment affaire à un réseau de Bravais monoatomique de constante de réseau $a/2$, et l'analyse de la section précédente est applicable. Il est néanmoins instructif de voir ce qu'elle devient à la limite $K \rightarrow G$. C'est le sujet du problème 3.

22.6 Modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique tridimensionnel

Nous considérons maintenant un potentiel harmonique tridimensionnel (Éq. (22.10)). Pour éviter de s'encombrer d'indices, il est souvent commode d'adopter une notation matricielle, en écrivant une quantité telle que

$$\sum_{\mu,\nu} u_\mu(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}') \quad (22.45)$$

23. Remarquez la similarité de ce cas avec la théorie des liaisons fortes des niveaux d'énergie électroniques (chapitre 10), dans lequel les niveaux d'énergies atomiques faiblement couplés s'élargissent en une bande étroite. Ici, les niveaux de vibrations moléculaires faiblement couplés s'élargissent en une bande étroite.

24. Cette interprétation physique simple n'est pas valable dans le cas général.

comme le produit scalaire de $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ avec le vecteur obtenu en appliquant la matrice $\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ au vecteur $\mathbf{u}(\mathbf{R}')$. Avec cette convention, le potentiel harmonique (22.10) peut s'écrire :

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') \quad (22.46)$$

Pour l'étude des modes normaux du cristal, il est utile d'exploiter quelques symétries générales auxquelles doivent obéir les matrices $\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, indépendamment des formes particulières des forces interioniques.

Symétrie 1

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \quad (22.47)$$

Puisque les D sont des coefficients dans la forme quadratique (22.10), ils peuvent toujours être choisis de manière à avoir cette symétrie. Cette propriété découle également de la définition générale de $D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ en tant que dérivée seconde de l'interaction potentielle exacte,

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(\mathbf{R}) \partial u_\nu(\mathbf{R}')} \right|_{\mathbf{u} \equiv \mathbf{0}} \quad (22.48)$$

à cause de l'indépendance de l'ordre de dérivation.

Symétrie 2

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\mu\nu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \quad \text{ou} \quad \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}(-\mathbf{R}) \quad (22.49)$$

ou, en vertu de (22.47),

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (22.50)$$

Cette symétrie vient du fait que tout réseau de Bravais possède une symétrie d'inversion. Ceci implique que l'énergie d'une configuration dans laquelle l'ion associé au site \mathbf{R} a un déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{R})$, doit être la même que l'énergie de la configuration dans laquelle l'ion associé au site \mathbf{R} a un déplacement $-\mathbf{u}(-\mathbf{R})$ ²⁵. L'équation (22.49) n'est rien d'autre que la condition selon laquelle (22.45) reste invariante par ce changement ($\mathbf{u}(\mathbf{R}) \rightarrow -\mathbf{u}(-\mathbf{R})$) pour des valeurs arbitraires de $\mathbf{u}(\mathbf{R})$.

Symétrie 3

$$\sum_{\mathbf{R}} D_{\nu\mu}(\mathbf{R}) = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{0} \quad (22.51)$$

Ceci vient du fait que si l'on donne à chaque ion le même déplacement \mathbf{d} par rapport à l'équilibre (c'est-à-dire, $\mathbf{u}(\mathbf{R}) \equiv \mathbf{d}$), alors tout le cristal sera

25. C'est-à-dire, $\mathbf{r}(\mathbf{R}) \rightarrow -\mathbf{r}(-\mathbf{R})$.

simplement déplacé sans distorsion interne, et U^{harm} aura la même valeur que lorsque tous les $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ s'annulent, à savoir la valeur zéro :

$$0 = \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ \mu, \nu}} d_\mu D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') d_\nu = \sum_{\mu, \nu} N d_\mu d_\nu \left(\sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) \right) \quad (22.52)$$

La relation (22.51) est simplement la condition selon laquelle (22.52) s'annule pour des choix arbitraires du vecteur \mathbf{d} .

Armés de ces symétries, nous pouvons procéder comme suit.

Nous avons $3N$ équations du mouvement (une pour chacune des trois composantes des déplacements des N ions) :

$$M \ddot{u}_\mu(\mathbf{R}) = - \frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_\mu(\mathbf{R})} = - \sum_{\mathbf{R}', \nu} D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_\nu(\mathbf{R}') \quad (22.53)$$

ou, en notation matricielle,

$$M \ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = - \sum_{\mathbf{R}'} \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') \quad (22.54)$$

Comme dans les cas unidimensionnels, nous recherchons des solutions des équations du mouvement sous la forme d'ondes planes simples :

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \epsilon \mathbf{e}^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega t)} \quad (22.55)$$

Ici, ϵ est un vecteur à déterminer qui décrit la direction dans laquelle les ions se déplacent. Il est appelé *vecteur de polarisation* du mode normal.

Nous continuons à utiliser la condition aux limites périodiques de Born-von Karman, en exigeant que $\mathbf{u}(\mathbf{R} + N_i \mathbf{a}_i) = \mathbf{u}(\mathbf{R})$ pour chacun des trois vecteurs primitifs \mathbf{a}_i , où les N_i sont de grands nombres entiers satisfaisant à $N = N_1 N_2 N_3$. Ceci restreint les vecteurs d'onde permis \mathbf{k} à ceux de la forme²⁶ :

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad n_i \text{ entier} \quad (22.56)$$

où les \mathbf{b}_i sont les vecteurs du réseau réciproque tels que $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \delta_{ij}$. Comme dans notre étude du cas unidimensionnel, seuls les \mathbf{k} à l'intérieur d'une seule maille primitive du réseau réciproque conduiront à des solutions différentes ; autrement dit, si l'on ajoute un vecteur \mathbf{K} du réseau réciproque au \mathbf{k} intervenant dans (22.55), les déplacements de tous les ions restent complètement invariants, à cause de la propriété de base, $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \equiv 1$, des vecteurs du réseau réciproque. En conséquence, il y aura exactement N valeurs non équivalentes

26. Comparez avec la discussion de la page 160, où des restrictions identiques ont été imposées aux vecteurs d'onde permis pour une fonction d'onde électronique dans un potentiel périodique.

de \mathbf{k} de la forme (22.56) pouvant être choisies dans n'importe quelle maille primitive du réseau réciproque. Il est en général commode de prendre cette maille comme étant la première zone de Brillouin.

Si nous remplaçons (22.55) dans (22.54), nous trouvons une solution chaque fois que ϵ est un vecteur propre du problème aux valeurs propres à trois dimensions :

$$M\omega^2\epsilon = \mathbf{D}(\mathbf{k})\epsilon. \quad (22.57)$$

Ici, $\mathbf{D}(\mathbf{k})$, appelée *matrice dynamique*, est donnée par

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \quad (22.58)$$

Les trois solutions de (22.57) pour chacune des N valeurs permises de \mathbf{k} nous donnent $3N$ modes normaux. Pour l'étude de ces solutions, il est utile de traduire les symétries de $\mathbf{D}(\mathbf{R})$ en des symétries de $\mathbf{D}(\mathbf{k})$. D'après (22.49) et (22.51), $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ peut être écrite sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) [e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} - 2] \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) [\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) - 1] \\ &= -2 \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{D}(\mathbf{R}) \sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}\right). \end{aligned} \quad (22.59)$$

L'équation (22.59) montre de manière explicite que $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ est une fonction paire de \mathbf{k} , et une matrice réelle. De plus, l'équation (22.50) implique que $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ est une matrice symétrique. Il existe un théorème d'algèbre matricielle stipulant que toute matrice tridimensionnelle réelle et symétrique a trois vecteurs propres réels, $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, satisfaisant à

$$\mathbf{D}(\mathbf{k})\epsilon_s(\mathbf{k}) = \lambda_s(\mathbf{k})\epsilon_s(\mathbf{k}) \quad (22.60)$$

et qui peuvent être normalisés de telle manière que

$$\epsilon_s(\mathbf{k}) \cdot \epsilon_{s'}(\mathbf{k}) = \delta_{ss'}, \quad s, s' = 1, 2, 3 \quad (22.61)$$

Évidemment, les trois modes normaux de vecteur d'onde \mathbf{k} auront des vecteurs de polarisation $\epsilon_s(\mathbf{k})$ et des fréquences $\omega_s(\mathbf{k})$, données par²⁷

$$\omega_s(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\lambda_s(\mathbf{k})}{M}} \quad (22.62)$$

27. On peut montrer que, si $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ a une valeur propre négative quelconque, il y aura alors une configuration pour laquelle U^{harm} est négatif, en contradiction avec l'hypothèse selon laquelle U^{eq} est l'énergie minimale. Par conséquent, les fréquences $\omega_s(\mathbf{k})$ sont réelles. Comme dans le cas unidimensionnel, il suffit simplement de prendre la racine carrée positive dans (22.62).

Dans le réseau de Bravais monoatomique unidimensionnel, nous avons trouvé que $\omega(\mathbf{k})$ s'annulait linéairement avec k pour des k petits. Dans le réseau de Bravais monoatomique tridimensionnel, c'est toujours le cas pour chacune des trois branches. Ceci est dû à l'équation (22.59), car lorsque $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$ est petit pour tous les \mathbf{R} reliant les sites dont les ions interagissent de façon appréciable, on peut alors approcher le sinus²⁸ par

$$\sin^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \right) \approx \left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \right)^2 \quad (22.63)$$

et ainsi

$$\mathbf{D}(\mathbf{R}) \approx -\frac{k^2}{2} \sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{R})^2 \mathbf{D}(\mathbf{R}), \quad \hat{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}}{k} \quad (22.64)$$

Par conséquent, à la limite de grande longueur d'onde (petits k), nous pouvons écrire

$$\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})k \quad (22.65)$$

où les $c_s(\hat{\mathbf{k}})$ sont les racines carrées des valeurs propres de la matrice

$$-\frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{R})^2 \mathbf{D}(\mathbf{R}) \quad (22.66)$$

Remarquez qu'en général, les c_s dépendront aussi bien de la direction de propagation de l'onde $\hat{\mathbf{k}}$ que de l'indice s de la branche.

Des courbes de dispersion typiques pour un réseau de Bravais monoatomique tridimensionnel sont représentées sur la figure 22.13.

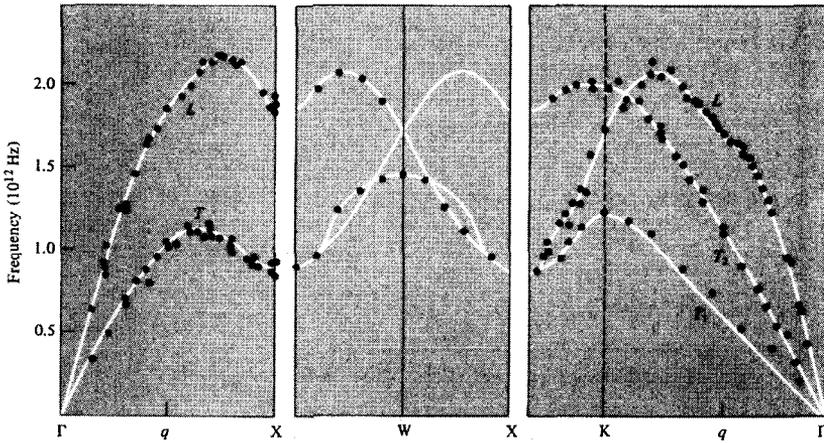
À trois dimensions, il est important de considérer non seulement le comportement des fréquences $\omega_s(\mathbf{k})$, mais aussi les relations entre les directions des vecteurs de polarisation $\epsilon_s(\mathbf{k})$ et la direction de propagation \mathbf{k} . Dans un milieu isotrope, on peut toujours choisir les trois solutions, pour un \mathbf{k} donné, de telle sorte qu'une branche (la branche longitudinale) soit polarisée le long de la direction de propagation ($\epsilon \parallel \mathbf{k}$), et les deux autres (les branches transverses) soient polarisées perpendiculairement à la direction de propagation ($\epsilon \perp \mathbf{k}$).

Dans un cristal anisotrope, les vecteurs de polarisation ne sont pas nécessairement aussi simplement reliés à la direction de propagation, sauf si \mathbf{k} est invariant par des opérations de symétrie appropriées du cristal. Si, par

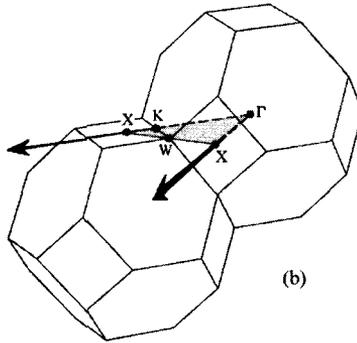
28. Si l'interaction ne décroît pas assez rapidement avec la distance, cette procédure peut être interdite. Une condition suffisante pour sa validité est que

$$\sum_{\mathbf{R}} R^2 \mathbf{D}(\mathbf{R})$$

converge, ce qui est garanti à condition que $\mathbf{D}(\mathbf{R})$ décroisse plus vite que $\frac{1}{R^5}$ à trois dimensions (voir note 21).



(a)



(b)

FIG. 22.13 – (a) Courbes de dispersion typiques pour les fréquences de mode normal dans un réseau de Bravais monoatomique. Les courbes correspondent au plomb (cubique à faces centrées) et sont tracées dans un schéma de zones répétées le long des arêtes du triangle ombré représenté en (b). Remarquons que les deux branches transverses sont dégénérées dans la direction [100]. (D'après Brockhouse *et al.*, *Phys. Rev.* **128**, 1099 (1962)).

exemple, \mathbf{k} est porté par un axe de rotation d'ordre 3, 4 ou 6, alors un mode sera polarisé suivant \mathbf{k} , et les deux autres seront polarisés perpendiculairement à \mathbf{k} (et dégénérés en fréquence)²⁹. On peut donc continuer à utiliser la nomenclature du milieu isotrope, en faisant référence aux branches longitudinales et transverses. Dans les cristaux de haute symétrie (par exemple, cubiques) ces directions de symétrie sont très courantes, et puisque les vecteurs

29. Voir le problème 4. Remarquons, cependant, que les trois vecteurs de polarisation sont orthogonaux pour des directions générales de \mathbf{k} (Éq. (22.61)).

de polarisation sont des fonctions continues de \mathbf{k} , la branche qui est longitudinale, lorsque \mathbf{k} est dirigé suivant une direction de symétrie, tend à avoir un vecteur de polarisation presque le long de \mathbf{k} , même lorsque \mathbf{k} n'est pas orienté suivant une direction de symétrie. De la même façon, les branches qui sont transverses lorsque \mathbf{k} est dirigé suivant une direction de symétrie ont des polarisations qui ne sont pas trop en dehors du plan perpendiculaire à \mathbf{k} , même lorsque \mathbf{k} est le long d'une direction générale. On continue donc à parler de branches longitudinales et transverses, même si elles sont strictement longitudinales ou transverses uniquement pour des directions particulières de \mathbf{k} .

22.7 Modes normaux d'un réseau tridimensionnel à motif

Le calcul pour un réseau tridimensionnel à motif n'est pas suffisamment différent du cas que nous venons de décrire pour qu'il vaille la peine de le répéter. Comme à une dimension, l'effet principal de l'introduction d'un motif polyatomique est de produire des branches optiques. La description de celles-ci est rendue plus compliquée du point de vue de la notation par l'introduction d'un indice qui spécifie à quels ions du motif on fait référence. Les résultats principaux de l'analyse sont globalement les extrapolations évidentes que nous avons déjà considérées.

Pour chaque valeur de \mathbf{k} , il existe $3p$ modes normaux, où p est le nombre d'ions du motif. Les fréquences $\omega_s(\mathbf{k})$ ($s = 1, \dots, 3p$) sont toutes des fonctions de \mathbf{k} , avec la périodicité du réseau réciproque, ce qui correspond au fait que les fonctions d'onde dont les vecteurs d'onde \mathbf{k} diffèrent par des vecteurs \mathbf{K} du réseau réciproque décrivent des ondes de réseau identiques.

Trois des $3p$ branches sont acoustiques ; autrement dit, elles décrivent des vibrations avec des fréquences qui s'annulent linéairement avec k à la limite de grandes longueurs d'onde. Les autres $3(p - 1)$ branches sont optiques : leurs fréquences ne s'annulent pas à grande longueur d'onde. On peut voir ces modes comme des généralisations au cas cristallin des trois degrés de liberté de translation et des $3(p - 1)$ degrés de liberté de vibration d'une molécule de p atomes. Des courbes de dispersion typiques, pour le cas $p = 2$, sont représentées sur la figure 22.14.

Les vecteurs de polarisation des modes normaux ne sont plus reliés par des relations d'orthonormalité aussi simples que (22.61). Si, dans le mode normal s , le déplacement d'un ion i dans la maille autour de \mathbf{R} est donné par

$$\mathbf{u}_s^i(\mathbf{R}, t) = \text{Re} \left[\boldsymbol{\epsilon}_s^i(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \omega_s(\mathbf{k})t)} \right] \quad (22.67)$$

alors on peut montrer que les vecteurs de polarisation peuvent être choisis de

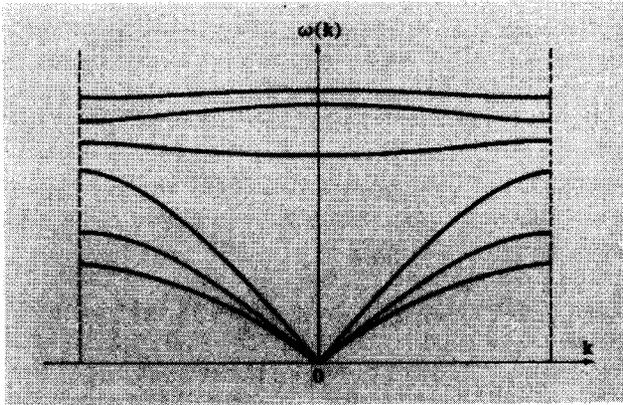


FIG. 22.14 – Courbes de dispersion typiques suivant une direction générale dans l'espace des k pour un réseau avec un motif à deux ions. Les trois courbes inférieures (branches acoustiques) sont linéaires en k pour des k petits. Les trois courbes supérieures (branches optiques) sont assez plates si les interactions intramailles sont beaucoup plus fortes que celles entre les mailles. Remarquez que la direction de k n'est pas l'une des directions de haute symétrie, puisqu'il n'y pas de dégénérescence.

manière à vérifier les $3p$ relations d'orthogonalité généralisées :

$$\sum_{i=1}^p \boldsymbol{\epsilon}_s^{i*}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{s'}^i(\mathbf{k}) M_i = \delta_{ss'} \tag{22.68}$$

où M_i est la masse du i^{e} type d'ion du motif. En général, les vecteurs de polarisation ne sont pas nécessairement réels³⁰, et la relation d'orthogonalité (22.68) ne se prête pas à une interprétation géométrique générale et simple.

22.8 Relation avec la théorie de l'élasticité

La théorie classique de l'élasticité ignore la structure atomique microscopique d'un solide, et le traite comme un continuum. Une déformation générale du solide est décrite en termes d'un champ de déplacement continu $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, spécifiant le vecteur déplacement de la partie du solide qui, à l'équilibre, occupe la position \mathbf{r} . L'hypothèse fondamentale de la théorie est que la contribution à la densité d'énergie du solide au point \mathbf{r} dépend uniquement de la valeur de $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ dans le voisinage immédiat de \mathbf{r} , ou, plus précisément, uniquement des premières dérivées de $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ au point \mathbf{r} .

30. Autrement dit, les composantes perpendiculaires du déplacement du mode normal ne seront pas en phase, et le mode aura une polarisation elliptique.

Nous pouvons obtenir la théorie de l'élasticité du continuum à partir de la théorie des vibrations du réseau, en considérant uniquement les vibrations qui varient lentement sur une échelle déterminée par la portée des forces inter-ioniques. Nous devons aussi supposer qu'il est possible de spécifier la déformation des ions du motif à l'intérieur de chaque maille primitive entièrement en termes du champ de vecteurs $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, représentant le déplacement de toute la maille. Pour simplifier, nous limitons notre étude aux réseaux de Bravais monoatomiques, où cette hypothèse est trivialement vérifiée.

Pour construire la théorie classique de l'élasticité, nous remarquons d'abord que les symétries (22.49) et (22.51) nous permettent d'écrire l'énergie potentielle harmonique (22.10) sous la forme :

$$U^{\text{harm}} = -\frac{1}{4} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \{ \mathbf{u}(\mathbf{R}') - \mathbf{u}(\mathbf{R}) \} \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \{ \mathbf{u}(\mathbf{R}') - \mathbf{u}(\mathbf{R}) \} \quad (22.69)$$

Nous considérons uniquement les déplacements $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ qui varient très légèrement d'une maille à l'autre. Nous pouvons alors considérer une fonction $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ continue et lisse, qui est égale à $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ lorsque \mathbf{r} est un site du réseau de Bravais. Si $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ varie peu sur la portée de $\mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, alors, avec une excellente approximation (qui devient exacte à la limite des perturbations de très grande longueur d'onde), nous pouvons faire le changement

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}') = \mathbf{u}(\mathbf{R}) + (\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \cdot \nabla \mathbf{u}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}} \quad (22.70)$$

dans (22.69), et trouver que

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mu, \nu, \sigma, \tau} \left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma} u_\mu(\mathbf{R}) \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_\tau} u_\nu(\mathbf{R}) \right) E_{\sigma\mu\tau\nu} \quad (22.71)$$

Les quantités $E_{\sigma\mu\tau\nu}$, tenseur d'ordre quatre, sont données en fonction de \mathbf{D} par³¹

$$E_{\sigma\mu\tau\nu} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} R_\sigma D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) R_\tau \quad (22.72)$$

Puisque les $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ varient lentement, nous pouvons également écrire (22.71) comme une intégrale,

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\sigma, \tau, \\ \mu, \nu}} \int d\mathbf{r} \left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma} u_\mu(\mathbf{r}) \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_\tau} u_\nu(\mathbf{r}) \right) \bar{E}_{\sigma\mu\tau\nu} \quad (22.73)$$

31. Évidemment, notre théorie aura un sens uniquement si $\mathbf{D}(\mathbf{R})$ s'annule suffisamment rapidement, pour des R grands, afin que la somme (22.72) converge. Ceci sera vérifié trivialement si $\mathbf{D}(\mathbf{R})$ s'annule pour R plus grand qu'un certain R_0 , et aussi pour $\mathbf{D}(\mathbf{R})$ d'une portée infiniment grande, à condition qu'il s'annule plus vite que $1/R^5$.

où

$$\bar{E}_{\sigma\mu\tau\nu} = \frac{1}{v} E_{\sigma\mu\tau\nu} \quad (22.74)$$

et v est le volume de la maille primitive.

L'équation (22.73) est le point de départ de l'analyse de la théorie classique de l'élasticité. Nous poursuivons encore le sujet pour extraire les symétries du tenseur $E_{\sigma\mu\tau\nu}$ exploitées par la théorie.

Nous remarquons d'abord qu'il découle directement de (22.72) et (22.50) que $E_{\sigma\mu\tau\nu}$ est inaltéré par l'échange ($\mu \leftrightarrow \nu$) ou l'échange ($\sigma \leftrightarrow \tau$). Par conséquent, il suffit de donner la valeur de $E_{\sigma\mu\tau\nu}$ pour les six valeurs :

$$xx, \quad yy, \quad zz, \quad yz, \quad zx, \quad xy \quad (22.75)$$

de la paire $\mu\nu$, et les six mêmes valeurs de la paire $\sigma\tau$. Ceci indique qu'il faut $6 \times 6 = 36$ nombres indépendants pour préciser l'énergie d'une déformation donnée. Un autre argument général réduit leur nombre à 21 ; il peut encore être réduit en exploitant la symétrie du cristal particulier que l'on considère.

Réduction supplémentaire du nombre de constantes élastiques indépendantes

L'énergie d'un cristal n'est pas affectée par une rotation rigide. Cependant, par une rotation d'un angle infinitésimal $\delta\omega$ autour d'un axe $\hat{\mathbf{n}}$ passant par l'origine, chaque vecteur du réseau de Bravais sera déplacé de

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \delta\omega \wedge \mathbf{R}, \quad \delta\omega = \delta\omega \hat{\mathbf{n}} \quad (22.76)$$

Si nous remplaçons (22.76) dans (22.71), nous devons trouver que $U^{\text{harm}} = 0$ pour un $\delta\omega$ arbitraire. Il n'est pas difficile de montrer que cela implique que U^{harm} ne peut dépendre des dérivées $(\partial/\partial x_\sigma)u_\mu$ que par l'intermédiaire de la combinaison symétrique (tenseur de déformation) :

$$\mathcal{E}_{\sigma\mu} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma} u_\mu + \frac{\partial}{\partial x_\mu} u_\sigma \right) \quad (22.77)$$

Par conséquent, nous pouvons réécrire (22.73) sous la forme

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left[\sum_{\substack{\sigma\mu \\ \tau\nu}} \mathcal{E}_{\sigma\mu} c_{\sigma\mu\tau\nu} \mathcal{E}_{\tau\nu} \right] \quad (22.78)$$

où

$$c_{\sigma\mu\tau\nu} = -\frac{1}{8v} \sum_{\mathbf{R}} [R_\sigma D_{\mu\nu} R_\tau + R_\mu D_{\sigma\nu} R_\tau + R_\sigma D_{\mu\tau} R_\nu + R_\mu D_{\sigma\tau} R_\nu] \quad (22.79)$$

Il est clair d'après (22.79) et la symétrie (22.50) de \mathbf{D} que $c_{\sigma\mu\tau\nu}$ est invariant par la transposition $\sigma\mu \leftrightarrow \tau\nu$. De plus, il découle directement de (22.79) que $c_{\sigma\mu\tau\nu}$ est invariant par les transpositions $\sigma \leftrightarrow \mu$ ou $\tau \leftrightarrow \nu$. Par conséquent, le nombre de composantes indépendantes de $c_{\sigma\mu\tau\nu}$ est réduit à 21.

TAB. 22.1 – Nombres de constantes élastiques indépendantes.

Système cristallin	Groupes ponctuels	Constantes élastiques
Triclinique	tous	21
Monoclinique	tous	13
Orthorhombique	tous	9
Tétragonal	C_4, C_{4h}, S_4 $C_{4v}, D_4, D_{4h}, D_{2d}$	7 6
Rhomboédrique	C_3, S_6 C_{3v}, D_3, D_{3d}	7 6
Hexagonal	tous	5
Cubique	tous	3

Symétries cristallines

Selon le système cristallin, on peut réduire encore le nombre des constantes élastiques indépendantes³². Le nombre maximal requis pour chacun des sept systèmes cristallins est donné dans la table 22.1. Par exemple, dans le cas cubique, les trois composantes indépendantes sont

$$\begin{aligned}
 c_{11} &= c_{xxxx} = c_{yyyy} = c_{zzzz} \\
 c_{12} &= c_{xxyy} = c_{yyzz} = c_{zzxx} \\
 c_{44} &= c_{xyxy} = c_{yzyz} = c_{zxzx}
 \end{aligned}$$

Toutes les autres composantes (dans lesquelles x, y ou z doit apparaître comme indice, un nombre impair de fois) s'annulent car l'énergie du cristal ne peut changer lorsque le signe d'une seule composante du champ de déplacement le long de n'importe quel axe cubique est inversé.

Malheureusement, le langage avec lequel la théorie de l'élasticité est conventionnellement formulée ne tire pas tout l'avantage de la notation tensorielle simple. En particulier, le champ de déplacement est souvent décrit non pas par (22.77) mais par les composantes de la déformation

$$\begin{aligned}
 e_{\mu\nu} &= \mathcal{E}_{\mu\nu}, \quad \mu = \nu \\
 &= 2\mathcal{E}_{\mu\nu}, \quad \mu \neq \nu
 \end{aligned} \tag{22.80}$$

qui sont à leur tour simplifiées en $e_\alpha, \alpha = 1, \dots, 6$ selon la règle :

$$xx \rightarrow 1, yy \rightarrow 2, zz \rightarrow 3, yz \rightarrow 4, zx \rightarrow 5, xy \rightarrow 6 \tag{22.81}$$

32. Voir, par exemple, A. E. H. Love, *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, Dover, New York, 1944, page 159.

À la place de l'équation (22.78), on écrit :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int d\mathbf{r} e_{\alpha} C_{\alpha\beta} e_{\beta} \quad (22.82)$$

où les éléments de la matrice 6×6 des C sont reliés aux composantes du tenseur $c_{\sigma\mu\tau\nu}$ par

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta} &= c_{\sigma\mu\tau\nu} \\ \text{où } \alpha &\leftrightarrow \sigma\mu \\ \text{et } \beta &\leftrightarrow \tau\nu \end{aligned} \quad (22.83)$$

comme spécifié dans (22.81)

Les quantités $C_{\alpha\beta}$ sont appelées constantes de raideur élastiques (ou modules élastiques). Les éléments de la matrice 6×6 S qui est l'inverse de C sont appelés constantes de complaisance élastique (ou simplement constantes élastiques).

Étant donnée la densité d'énergie potentielle (22.78), la théorie macroscopique de l'élasticité poursuit en construisant une équation d'onde pour $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$. La façon la plus adroite de le faire est de remarquer que l'énergie cinétique, associée à une déformation donnée $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, peut s'écrire sous la forme

$$T = \rho \int d\mathbf{r} \frac{1}{2} \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, t)^2 \quad (22.84)$$

où ρ est la masse volumique du réseau : $\rho = MN/V$. Nous pouvons alors écrire un lagrangien pour le milieu sous la forme :

$$\begin{aligned} L = T - U &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left[\rho \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r})^2 - \frac{1}{4} \sum_{\substack{\mu, \nu, \\ \sigma, \tau}} c_{\sigma\mu\nu\tau} \left(\frac{\partial}{\partial x_{\sigma}} u_{\mu}(\mathbf{r}) + \frac{\partial}{\partial x_{\mu}} u_{\sigma}(\mathbf{r}) \right) \right. \\ &\quad \left. \times \left(\frac{\partial}{\partial x_{\tau}} u_{\nu}(\mathbf{r}) + \frac{\partial}{\partial x_{\nu}} u_{\tau}(\mathbf{r}) \right) \right] \end{aligned} \quad (22.85)$$

Le principe de Hamilton

$$\delta \int dt L = 0$$

conduit ensuite aux équations de mouvement³³ :

$$\rho \ddot{u}_{\mu} = \sum_{\sigma, \nu, \tau} c_{\mu\sigma\nu\tau} \frac{\partial^2 u_{\tau}}{\partial x_{\sigma} \partial x_{\nu}} \quad (22.86)$$

33. Ceci peut bien sûr être également obtenu d'une façon plus élémentaire et pittoresque en considérant les forces agissant sur de petits éléments de volume. La supériorité de l'approche lagrangienne n'est évidente que lorsque la notation tensorielle est employée.

Si nous recherchons une solution de la forme

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\epsilon} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (22.87)$$

alors ω devra être relié à \mathbf{k} par l'équation aux valeurs propres

$$\rho \omega^2 \epsilon_\mu = \sum_\tau \left(\sum_{\sigma, \nu} c_{\mu\sigma\nu\tau} k_\sigma k_\nu \right) \epsilon_\tau. \quad (22.88)$$

Celle-ci a la même structure que les résultats (22.65) et (22.66) (et en utilisant (22.79), on peut montrer qu'elle est identique à ceux-ci) obtenus à la limite de grande longueur d'onde de la théorie harmonique générale. Par conséquent, dans cette limite, les modes normaux du cristal discret se réduisent aux ondes sonores du continuum élastique. Inversement, en mesurant les vitesses du son dans le solide, on peut extraire des informations sur les constantes de force à l'aide de (22.88) et de la définition microscopique de $c_{\sigma\mu\nu\tau}$ dans (22.79).

Dans la table 22.2, nous donnons une liste des constantes élastiques de quelques solides cubiques représentatifs.

22.9 Problèmes

1. Chaîne linéaire avec interactions entre m^e proches voisins

Réexaminer la théorie de la chaîne linéaire sans faire l'hypothèse que seuls les proches voisins interagissent, en remplaçant (22.22) par

$$U^{\text{harm}} = \sum_n \sum_{m>0} \frac{1}{2} K_m [u(na) - u([n+m]a)]^2. \quad (22.89)$$

(a) Montrer que la loi de dispersion (22.29) doit être généralisée à

$$\omega = 2 \sqrt{\sum_{m>0} K_m \frac{(\sin^2 \frac{1}{2} mka)}{M}}. \quad (22.90)$$

(b) Montrer que la limite de grandes longueurs d'onde de la loi de dispersion (22.31) doit être généralisée à :

$$\omega = a \left(\sum_{m>0} m^2 K_m / M \right)^{1/2} |k| \quad (22.91)$$

à condition que $\sum m^2 K_m$ converge.

TAB. 22.2 – Constantes élastiques de quelques cristaux cubiques^a.

Substance	C_{11}	C_{12}	C_{44}	Référence ^b
Li (78 K)	0,148	0,125	0,108	1
Na	0,070	0,061	0,045	2
Cu	1,68	1,21	0,75	3
Ag	1,24	0,93	0,46	3
Au	1,86	1,57	0,42	3
Al	1,07	0,61	0,28	4
Pb	0,46	0,39	0,144	5
Ge	1,29	0,48	0,67	1
Si	1,66	0,64	0,80	3
V	2,29	1,19	0,43	6
Ta	2,67	1,61	0,82	6
Nb	2,47	1,35	0,287	6
Fe	2,34	1,36	1,18	7
Ni	2,45	1,40	1,25	8
LiCl	0,494	0,228	0,246	9
NaCl	0,487	0,124	0,126	9
KF	0,656	0,146	0,125	9
RbCl	0,361	0,062	0,047	10

^a Constantes élastiques en 10^7 N.cm^{-2} à 300 K.

^b Les références sont les suivantes :

1. H. B. Huntington, *Solid State Phys.* **7**, 214 (1958).
2. P. Ho et A. L. Ruoff, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 2101 (1968).
3. J. de Launay, *Solid State Phys.* **2**, 220 (1956).
4. P. Ho et A. L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **40**, 3 (1969).
5. P. Ho et A. L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **40**, 51 (1969).
6. D. I. Bolef, *J. Appl. Phys.* **32**, 100 (1961).
7. J. A. Rayne et B. S. Chandrasekhar, *Phys. Rev.* **122**, 1714 (1961).
8. G. A. Alers *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 40 (1960).
9. J. T. Lawis *et al.*, *Phys. Rev.* **161**, 877 (1969).
10. M. Ghafelebashi *et al.*, *J. Appl. Phys.* **51**, 652, 2268 (1970).

(c) Montrer que, si $K_m = 1/m^p$ ($1 < p < 3$), de telle sorte que la somme ne converge pas, alors à la limite de grandes longueurs d'onde

$$\omega \propto k^{(p-1)/2} \quad (22.92)$$

(Indication : il n'est plus permis d'utiliser le développement en k petit du sinus dans (22.90), mais on peut remplacer la somme par une intégrale à la limite de k petit).

(d) Montrer que, dans le cas particulier $p = 3$,

$$\omega \sim k\sqrt{|\ln k|} \quad (22.93)$$

2. Chaîne linéaire diatomique

Considérons une chaîne linéaire dans laquelle les ions ont alternativement des masses M_1 et M_2 , et où seuls les plus proches voisins interagissent.

(a) Montrer que la loi de dispersion des modes normaux est

$$\omega^2 = \frac{K}{M_1 M_2} \left(M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos ka} \right) \quad (22.94)$$

(b) Discuter la forme de la loi de dispersion et la nature des modes normaux lorsque $M_1 \gg M_2$.

(c) Comparer la loi de dispersion avec celle de la chaîne linéaire monoatomique (22.29) lorsque $M_1 \approx M_2$.

3. Réseau à motif vu comme un réseau de Bravais monoatomique faiblement perturbé

Il est instructif d'examiner la loi de dispersion (22.37) pour le réseau unidimensionnel à motif, à la limite où les constantes de couplage K et G deviennent très proches :

$$K = K_0 + \Delta, \quad G = K_0 - \Delta, \quad \Delta \ll K_0 \quad (22.95)$$

(a) Montrer que, lorsque $\Delta = 0$, la loi de dispersion (22.37) se réduit à celle d'une chaîne linéaire monoatomique avec couplage entre plus proches voisins. (*Attention* : si la longueur de la maille élémentaire dans la chaîne diatomique est a , alors, lorsque $K = G$, elle se réduit à la chaîne monoatomique de constante de réseau $a/2$; de plus, la zone de Brillouin ($-\pi/a < k < \pi/a$) de la chaîne diatomique sera seulement la moitié de la zone de Brillouin ($-\pi/(a/2) < k < \pi/(a/2)$) de la chaîne monoatomique. On doit par conséquent expliquer comment deux branches (acoustique et optique) dans la moitié de la zone se réduisent à une seule branche dans toute la zone. Pour démontrer cette réduction de manière convaincante, on doit examiner le comportement du rapport des amplitudes, (22.38), lorsque $\Delta = 0$).

(b) Montrer que, lorsque $\Delta \neq 0$, mais $\Delta \ll K_0$, la loi de dispersion diffère alors de celle de la chaîne monoatomique uniquement par des termes de l'ordre $(\Delta/K_0)^2$, sauf lorsque $|\pi - ka|$ est de l'ordre de Δ/K_0 . Montrer que lorsque cela se produit, la distorsion de la loi de dispersion d'une chaîne monoatomique est linéaire en Δ/K_0 ³⁴.

34. Remarquer l'analogie avec le modèle des électrons presque libres du chapitre 9 : le gaz d'électrons libres correspond à la chaîne linéaire monoatomique ; le potentiel périodique faible correspond à la faible variation du couplage entre des paires alternées de proches voisins.

4. Polarisation des modes normaux d'un réseau de Bravais monoatomique

(a) Montrer que si k est porté par un axe d'ordre 3, 4 ou 6, alors un mode normal est polarisé suivant \mathbf{k} , et les deux autres sont dégénérés et polarisés perpendiculairement à \mathbf{k} .

(b) Montrer que si \mathbf{k} se trouve dans un plan de symétrie miroir, alors un mode normal a une polarisation perpendiculaire à \mathbf{k} , et les deux autres ont des vecteurs de polarisation dans le plan miroir.

(c) Montrer que si \mathbf{k} se trouve dans un plan de Bragg parallèle à un plan de symétrie de miroir, alors un mode normal est polarisé perpendiculairement au plan de Bragg, alors que les deux autres ont des polarisations dans le plan. (Remarquer que, dans ce cas, les modes ne peuvent pas être strictement longitudinaux et transverses à moins que \mathbf{k} ne soit perpendiculaire au plan de Bragg).

Pour répondre à ces questions, il faut constater que toute opération qui laisse \mathbf{k} et le cristal invariants doit transformer un mode normal de vecteur d'onde \mathbf{k} en un autre. En particulier, l'ensemble des trois vecteurs (orthogonaux) de polarisation doivent être invariants par ces opérations. En appliquant ce résultat, il faut se rappeler que si deux modes normaux sont dégénérés, alors tout vecteur dans le plan engendré par leurs vecteurs de polarisation est aussi un vecteur de polarisation possible.

5. Modes normaux d'un cristal tridimensionnel

Considérons un réseau de Bravais monoatomique tridimensionnel dans lequel chaque ion interagit uniquement avec ses (douze) plus proches voisins. Supposons que l'interaction entre les ions voisins d'une paire d'ions est décrite par un potentiel de paire ϕ dépendant uniquement de la distance r entre les ions de la paire.

(a) Montrer que les fréquences des trois modes normaux de vecteur d'onde \mathbf{k} sont données par

$$\omega = \sqrt{\lambda/M} \quad (22.96)$$

où les λ sont les valeurs propres de la matrice 3×3 :

$$\mathbf{D} = \sum_{\mathbf{R}} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \right) \left[A \mathbf{1} + B \hat{\mathbf{R}} \hat{\mathbf{R}} \right] \quad (22.97)$$

Ici, la somme porte sur les douze proches voisins de $\mathbf{R} = \mathbf{0}$:

$$\frac{a}{2}(\pm \hat{\mathbf{x}}, \pm \hat{\mathbf{y}}), \quad \frac{a}{2}(\pm \hat{\mathbf{y}}, \pm \hat{\mathbf{z}}), \quad \frac{a}{2}(\pm \hat{\mathbf{z}}, \pm \hat{\mathbf{x}}); \quad (22.98)$$

$\mathbf{1}$ est la matrice unité ($(\mathbf{1})_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$), et $\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{R}}$ est la dyadique formée à partir du vecteur unitaire $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/R$ (c'est-à-dire, $(\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{R}})_{\mu\nu} = \hat{\mathbf{R}}_{\mu}\hat{\mathbf{R}}_{\nu}$). Les constantes A et B sont : $A = 2\phi'(d)/d$, $B = 2[\phi''(d) - \phi'(d)/d]$, où d est la distance

à l'équilibre entre les plus proches voisins. (Ceci s'obtient à partir des équations (22.59) et (22.11).)

(b) Montrer que lorsque \mathbf{k} est dans la direction (100) ($\mathbf{k} = (k, 0, 0)$ en coordonnées cartésiennes), alors un mode normal est strictement longitudinal, de fréquence

$$\omega_L = \sqrt{\frac{8A + 4B}{M}} \sin \frac{1}{4}ka \quad (22.99)$$

et les deux autres sont strictement transverses et dégénérés, de fréquence

$$\omega_T = \sqrt{\frac{8A + 2B}{M}} \sin \frac{1}{4}ka \quad (22.100)$$

(c) Quelles sont les fréquences et les polarisations des modes normaux lorsque \mathbf{k} est orienté suivant la direction [111] ($\mathbf{k} = (k, k, k)/\sqrt{3}$) ?

(d) Montrer que lorsque \mathbf{k} est dirigé suivant la direction [110] ($\mathbf{k} = (k, k, 0)/\sqrt{2}$), alors un mode est strictement longitudinal et de fréquence

$$\omega_L = \sqrt{\frac{8A + 2B}{M} \sin^2 \left(\frac{1}{4} \frac{ka}{\sqrt{2}} \right) + \frac{2A + 2B}{M} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \frac{ka}{\sqrt{2}} \right)} \quad (22.101)$$

un autre est strictement transverse et polarisé suivant l'axe z ($\epsilon = (0, 0, 1)$), de fréquence

$$\omega_T^{(1)} = \sqrt{\frac{8A + 4B}{M} \sin^2 \left(\frac{1}{4} \frac{ka}{\sqrt{2}} \right) + \frac{2A}{M} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \frac{ka}{\sqrt{2}} \right)} \quad (22.102)$$

et le troisième est strictement transverse et perpendiculaire à l'axe z , de fréquence

$$\omega_T^{(2)} = \sqrt{\frac{8A + 2B}{M} \sin^2 \left(\frac{1}{4} \frac{ka}{\sqrt{2}} \right) + \frac{2A}{M} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \frac{ka}{\sqrt{2}} \right)} \quad (22.103)$$

(e) Tracer les lois de dispersion le long des lignes ΓX et $\Gamma K X$, (figure 22.13), en supposant que $A = 0$.

(Remarque : la longueur de ΓX est $2\pi/a$.)

Chapitre 23

Théorie quantique du cristal harmonique

Modes normaux et phonons

Chaleur spécifique à haute température

Chaleur spécifique à basse température

Modèles de Debye et d'Einstein

Comparaison de la chaleur spécifique du réseau
et de la chaleur spécifique électronique

Densité de modes normaux (densité de niveaux de phonons)

Analogie avec la théorie du rayonnement du corps noir

AU CHAPITRE 22, nous avons trouvé que la contribution des vibrations du réseau à la chaleur spécifique d'un réseau harmonique classique était indépendante de la température (loi de Dulong et Petit). Cependant, à mesure que la température descend en dessous de la température ambiante, la chaleur spécifique de tous les solides commence à descendre au-dessous de la valeur classique, et l'on observe finalement qu'elle s'annule comme T^3 (dans les isolants) ou $AT + BT^3$ (dans les métaux). L'explication de ce comportement fut l'un des premiers triomphes de la théorie quantique des solides.

Dans la théorie quantique de la chaleur spécifique d'un cristal harmonique, l'expression classique (22.12) de la densité d'énergie thermique u doit être remplacée par le résultat général de la mécanique quantique

$$u = \frac{1}{V} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} / \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad \beta = 1/k_B T \quad (23.1)$$

où E_i est l'énergie du $i^{\text{ème}}$ état stationnaire du cristal, et la somme porte sur tous les états stationnaires.

Les énergies de ces états stationnaires sont données par les valeurs propres de l'hamiltonien harmonique¹ :

$$H^{\text{harm}} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{2M} P(\mathbf{R})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} u_{\mu}(\mathbf{R}) D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') u_{\nu}(\mathbf{R}') \quad (23.2)$$

Les détails de la procédure par laquelle ces valeurs propres sont obtenues sont résumés dans l'appendice L. Le résultat de ce calcul est tellement simple et intuitivement plausible que nous nous contentons de l'énoncer ici, sans s'encombrer de sa démonstration simple mais très longue.

Pour spécifier les niveaux d'énergie d'un cristal harmonique de N ions, on le considère comme $3N$ oscillateurs indépendants, dont les fréquences sont celles des $3N$ modes normaux classiques décrits au chapitre 22. La contribution à l'énergie totale d'un mode normal particulier de pulsation $\omega_s(\mathbf{k})$ ne peut avoir qu'un ensemble discret de valeurs

$$\left(n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \quad (23.3)$$

où $n_{\mathbf{k}s}$, le nombre d'excitations du mode normal, est restreint aux valeurs 0, 1, 2, ... Un état de tout le cristal est spécifié en donnant le nombre d'excitations de chacun des $3N$ modes normaux. L'énergie totale est tout simplement la somme de toutes les énergies des modes normaux individuels :

$$E = \sum_{\mathbf{k}, s} \left(n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \quad (23.4)$$

L'énergie thermique (23.1) peut être évaluée simplement à partir de (23.4). Cependant, avant de l'obtenir, nous allons faire une digression pour décrire le langage dans lequel les états excités du cristal harmonique sont habituellement formulés.

23.1 Modes normaux et phonons

Nous avons décrit le résultat (23.4) en termes du nombre d'excitations $n_{\mathbf{k}s}$ du mode normal de vecteur d'onde \mathbf{k} appartenant à la branche s . Cette nomenclature peut s'avérer très maladroite, en particulier lorsqu'on étudie les

1. Voir (22.8) et (22.10). Nous présentons uniquement la forme adaptée au réseau de Bravais monoatomique, mais la discussion qui suit est très générale. Nous avons ajouté l'énergie cinétique qui ne disparaît plus du problème dès le début (comme c'est le cas en mécanique statistique classique). Nous omettons pour le moment la constante supplémentaire $U^{\text{éq}}$. Celle-ci a comme effet de soustraire $U^{\text{éq}}/V$ de la densité d'énergie (23.1). Puisque $U^{\text{éq}}$ ne dépend pas de la température, ceci n'a aucun effet sur la chaleur spécifique. Cependant, si l'on devait exiger une dépendance de l'énergie interne avec le volume, il serait nécessaire de retenir $U^{\text{éq}}$.

processus dans lesquels l'énergie est échangée entre les modes normaux, ou entre les modes normaux et d'autres systèmes, tels que les électrons, les neutrons incidents ou des rayons X. Le langage des modes normaux est souvent remplacé par une description corpusculaire équivalente, qui est analogue à la terminologie utilisée dans la théorie quantique du champ électromagnétique. Dans cette théorie, les énergies permises d'un mode normal du champ de rayonnement dans une cavité sont données par $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, où ω est la pulsation du mode. Cependant, c'est une pratique universelle de parler non pas du nombre quantique n d'excitations du mode, mais du nombre n de *photons* du type de ceux qui sont présents. Exactement de la même manière, au lieu de dire que le mode normal de la branche s de vecteur d'onde \mathbf{k} est dans son $n_{\mathbf{k}s}^c$ état excité, on dit qu'il y a $n_{\mathbf{k}s}$ *phonons* de type s et de vecteur d'onde \mathbf{k} présents dans le cristal.

Le terme de « phonon » souligne cette analogie avec les photons. Les derniers sont des quantas du champ de rayonnement qui (dans le domaine de fréquences approprié) décrit la lumière classique ; les premiers sont des quantas du champ de déplacement ionique qui (dans le domaine de fréquences approprié) décrit le son classique. Bien que le langage des phonons soit plus pratique que celui des modes normaux, les deux nomenclatures sont parfaitement équivalentes.

23.2 Forme générale de la chaleur spécifique du réseau

Pour calculer la contribution des vibrations du réseau à l'énergie interne, nous utilisons l'expression explicite (23.4) des niveaux d'énergie dans la formule générale (23.1). Pour accélérer le calcul, nous introduisons la quantité

$$f = \frac{1}{V} \ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right). \quad (23.5)$$

On peut vérifier l'identité

$$u = -\frac{\partial f}{\partial \beta} \quad (23.6)$$

par dérivation explicite de (23.5). Pour évaluer f , nous remarquons que $e^{-\beta E}$ apparaît exactement une fois pour chaque énergie E de la forme (23.4) dans le développement du produit

$$\prod_{\mathbf{k},s} \left(e^{-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})/2} + e^{-3\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})/2} + e^{-5\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})/2} + \dots \right) \quad (23.7)$$

Les termes individuels dans ce produit sont simplement des séries géométriques convergentes, que l'on peut resommer explicitement pour obtenir

$$f = \frac{1}{V} \ln \prod_{\mathbf{k},s} \frac{e^{-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})}} \quad (23.8)$$

En dérivant f , selon (23.6), on trouve que la densité d'énergie interne est donnée par

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left[n_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right] \quad (23.9)$$

où

$$n_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} \quad (23.10)$$

La comparaison de (23.9), pour la densité moyenne d'énergie thermique du cristal à la température T , avec (23.4), pour l'énergie d'un état stationnaire particulier, nous conduit à la conclusion que $n_s(\mathbf{k})$ est simplement le nombre moyen d'excitations du mode normal $\mathbf{k}s$ à la température T . Dans le langage des phonons, $n_s(\mathbf{k})$ est le nombre moyen de phonons de type $\mathbf{k}s$ présents à l'équilibre² thermique à la température T .

Par conséquent, l'expression classique simple de la densité d'énergie d'un cristal harmonique à la température T , (22.18), doit être généralisée à³

$$u = u^{\text{éq}} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} \frac{1}{2} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} \quad (23.11)$$

Lorsque $T \rightarrow 0$, le troisième terme s'annule, mais contrairement au résultat classique (22.18), il reste non seulement l'énergie $u^{\text{éq}}$ de la configuration d'équilibre, mais aussi un deuxième terme, correspondant à l'énergie des vibrations de point zéro des modes normaux. Toute la dépendance avec la température de u (et par là, toute la contribution à la chaleur spécifique) vient du troisième terme, dont la variation avec la température est beaucoup plus complexe que la simple forme linéaire du résultat classique. Dans la théorie quantique du solide harmonique, la chaleur spécifique n'est plus constante,

2. Ceux qui sont familiers du gaz de Bose idéal reconnaîtront dans (23.10) un cas particulier de la fonction de distribution de Bose-Einstein, représentant le nombre de bosons d'énergie $\hbar\omega_s(\mathbf{k})$ à l'équilibre thermique à la température T , lorsque le potentiel chimique μ est pris égal à zéro. Le manque de liberté de choix de μ vient du fait que le nombre total de bosons à l'équilibre thermique n'est pas une variable indépendante à notre disposition dans le cas des phonons (comme c'est le cas, par exemple, des atomes ^4He), mais est entièrement déterminé par la température.

3. Pour comparer avec (22.18), nous introduisons de nouveau la constante correspondant à l'énergie potentielle de la distribution d'équilibre statique.

mais est donnée par

$$c_v = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} \quad (23.12)$$

qui dépend maintenant de manière explicite du spectre de fréquences des modes normaux.

Certaines caractéristiques générales de la chaleur spécifique (23.12) découlent des cas limites que nous allons examiner maintenant.

23.3 Chaleur spécifique à haute température

Lorsque $k_B T/\hbar$ est grand en comparaison avec toutes les fréquences des phonons (c'est-à-dire, lorsque tout mode normal est dans un état hautement excité), l'argument de l'exponentielle est alors faible dans chaque terme de (23.12) et l'on peut effectuer le développement :

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^x - 1} &= \frac{1}{x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \dots} = \frac{1}{x} \left[1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + O(x^3) \right] \\ x &= \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1. \end{aligned} \quad (23.13)$$

Si nous retenons uniquement le terme prépondérant dans ce développement, alors le facteur à sommer dans (23.12) se réduit à la constante $k_B T$, et la chaleur spécifique se réduit à k_B multiplié par la densité des modes normaux, $3N/V$. Ceci n'est rien d'autre que la loi classique de Dulong et Petit (22.19).

Les termes supplémentaires dans le développement (23.13) conduisent aux corrections quantiques, à haute température, de la loi de Dulong et Petit. Le terme linéaire en x (entre crochets) conduit à un terme indépendant de la température dans l'énergie thermique (qui est précisément égal à l'énergie de point zéro affectée d'un signe moins) et par conséquent, il n'affecte pas la chaleur spécifique. La correction prépondérante est donc donnée par le terme entre crochets quadratique en x . Lorsque celui-ci est remplacé dans (23.12), il conduit à une correction de la chaleur spécifique c_v^0 de Dulong et Petit de la forme :

$$c_v = c_v^0 + \Delta c_v, \quad \frac{\Delta c_v}{c_v^0} = -\frac{\hbar^2}{12(k_B T)^2} \frac{1}{3N} \sum \omega_s(\mathbf{k})^2 \quad (23.14)$$

Aux températures suffisamment élevées pour que ce développement soit valable, les corrections anharmoniques de la chaleur spécifique classique, qui ne sont pas incluses dans la valeur de Dulong et Petit⁴, sont probablement significatives, et auront tendance à masquer les corrections quantiques (23.14)⁵.

4. Voir point 2, page 509, et la discussion qui suit.

5. En effet, à ces températures élevées, il est probable que les cristaux réels fondent — ce qui représente une forme très extrême de comportement anharmonique.

23.4 Chaleur spécifique à basse température

Pour étudier la chaleur spécifique de façon plus générale, nous constatons d'abord qu'à la limite d'un cristal de grande taille, l'ensemble des vecteurs d'onde discrets sur lequel on somme dans (23.12) devient dense à l'échelle sur laquelle le terme sommé varie de manière appréciable. Nous pouvons, par conséquent, remplacer la somme par une intégrale selon la procédure générale (2.29) pour tout ensemble de vecteurs d'onde satisfaisant aux conditions aux limites de Born-von Karman, en réécrivant (23.12) sous la forme

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{k})/k_B T} - 1} \quad (23.15)$$

où l'intégrale peut être effectuée sur la première zone de Brillouin.

À des températures très basses, les modes pour lesquels $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) \gg k_B T$ donnent une contribution négligeable à (23.15), puisque l'intégrand s'annule exponentiellement. Cependant, comme $\omega_s(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ lorsque $k \rightarrow 0$ dans les trois branches acoustiques, cette condition n'est pas satisfaite par les modes acoustiques de longueur d'onde suffisamment grande, aussi basse que soit la température. Ces modes (et uniquement ceux-ci) continuent à contribuer de façon appréciable à la chaleur spécifique. En gardant ceci à l'esprit, on peut effectuer les simplifications suivantes dans (23.15), entraînant toutes des erreurs relatives très faibles, à la limite de température nulle.

1. Même si le cristal a un motif polyatomique, nous pouvons ignorer les modes optiques dans la somme sur s , puisque leurs fréquences sont minorées⁶.
2. Nous pouvons remplacer la loi de dispersion $\omega = \omega_s(\mathbf{k})$ des trois branches acoustiques par sa forme de grandes longueurs d'onde (22.65), $\omega = c_s(\hat{\mathbf{k}})k$. Ceci est valable à condition que $k_B T/\hbar$ soit considérablement plus petit que les fréquences auxquelles les courbes de dispersion acoustiques commencent à s'écarter sensiblement de leurs formes linéaires de grandes longueurs d'onde.
3. Nous pouvons remplacer l'intégration dans l'espace des k sur la première zone de Brillouin par une intégration sur tout l'espace des k . Ceci est dû au fait que l'intégrande est très petite à moins que $\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k$ ne soit de l'ordre de $k_B T$, ce qui se produit uniquement au voisinage immédiat de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ aux basses températures.

Ces trois simplifications sont illustrées sur la figure 23.1.

6. Sous certaines conditions particulières (souvent associées à un changement imminent dans la structure du cristal), la fréquence d'une branche optique peut descendre jusqu'à zéro (en acquérant ce qu'on appelle un « *mode mou* »). Lorsque cela se produit, il y a une contribution supplémentaire à la chaleur spécifique à basse température due à cette branche optique.

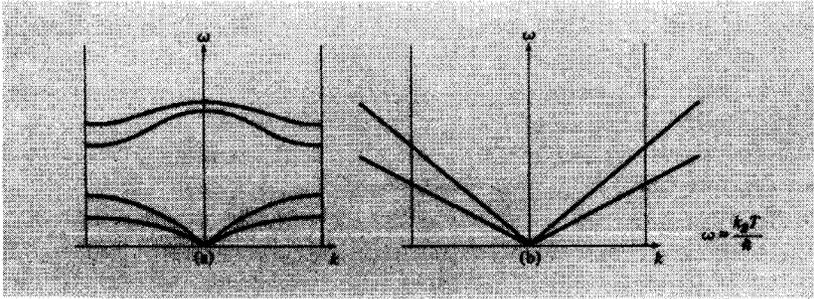


FIG. 23.1 – Simplifications possibles pour évaluer la chaleur spécifique à basse température d’un cristal harmonique. (a) Lois de dispersion typiques des modes normaux pour un cristal diatomique suivant une direction particulière de l’espace des k (prise comme étant une direction de symétrie suffisamment élevée pour que deux des branches acoustiques et deux des branches optiques soient dégénérées). (b) Spectre remplaçant (a) dans l’évaluation de l’intégrale (23.15). Les branches acoustiques sont remplacées par des branches linéaires s’étendant sur tous les k (autrement dit, l’intégrale est étendue de la première zone à tout l’espace des k) et les branches optiques sont ignorées. Ceci est justifié par le fait que les fréquences qui sont grandes en comparaison avec $k_B T/\hbar$ (parties des courbes de dispersion en (a) et (b) au-dessus de la ligne horizontale en tirets) donnent des contributions négligeables à (23.15), et par le fait que les parties des courbes de dispersion décrivant les modes qui donnent bien une contribution (parties en dessous de la ligne horizontale en tirets) sont identiques en (a) et en (b).

Par conséquent, aux très basses températures, (23.15) peut être simplifié en écrivant

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k}{e^{\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k/k_B T} - 1} \tag{23.16}$$

où l’intégrale porte sur tout l’espace des k . Nous calculons cette intégrale dans le système de coordonnées sphériques, en écrivant $d\mathbf{k} = k^2 dk d\Omega$. Si nous effectuons le changement de variables $\beta \hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k = x$ dans l’intégration sur k , alors (23.16) devient

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \frac{3}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \tag{23.17}$$

où $1/c^3$ est la moyenne de l’inverse à la puissance 3 des vitesses de phase de grandes longueurs d’onde des trois modes acoustiques :

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{c_s(\hat{\mathbf{k}})^3} \tag{23.18}$$

L'intégrale définie dans (23.17) peut être calculée en écrivant⁷

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^3 e^{-nx} dx = 6 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (23.19)$$

Alors, aux très basses températures⁸,

$$c_v \approx \frac{\partial}{\partial T} \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{10 (\hbar c)^3} = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3. \quad (23.20)$$

On peut vérifier cette relation en comparant la chaleur spécifique mesurée à basse température avec les constantes élastiques mesurées, qui sont directement reliées aux vitesses de phase intervenant dans la définition (23.18) de c . Dans les halogénures alcalins, par exemple, on a trouvé un désaccord plus faible que les erreurs expérimentales sur les mesures (typiquement un pourcent environ)⁹.

Puisque (23.20) reste valable seulement dans la mesure où $k_B T / \hbar$ reste petit devant toutes les fréquences des phonons qui ne sont pas dans la partie linéaire du spectre, on pourrait s'attendre à ce que ceci nécessite que $k_B T / \hbar$ soit une petite fraction des fréquences proches du bord de la zone. Ceci implique que T doit être bien au-dessous de la température ambiante. Puisque la loi de Dulong et Petit commence à ne plus être valable lorsque la température descend au-dessous de la température ambiante, il y a un domaine considérable de température dans lequel l'évaluation de la chaleur spécifique n'est valable ni à haute température ni à basse température, et il faut employer l'expression plus générale (23.15). Cependant, il est assez courant d'utiliser une interpolation approchée de ce domaine intermédiaire.

23.5 Chaleur spécifique aux températures intermédiaires : modèles de Debye et d'Einstein

Les premières théories quantiques de la chaleur spécifique du réseau, dues à Einstein et Debye, n'ont pas utilisé les spectres des phonons de la forme générale que l'on considère ici, mais ont adopté des lois de dispersion des modes normaux d'une structure particulièrement simple. Leurs résultats, fondés sur

7. Voir aussi l'appendice C, équation (C.11) à (C.13).

8. Nous soulignons de nouveau que ce résultat devient asymptotiquement exact (dans l'approximation harmonique) lorsque $T \rightarrow 0$; autrement dit, on peut l'écrire comme une égalité :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_v}{T^3} = \frac{2\pi^2}{5} \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^3}.$$

9. J. T. Lewis *et al.*, *Phys. Rev.* **161**, 877 (1967).

des approximations grossières des lois de dispersion des modes normaux, sont encore utilisés en tant que formules d'interpolation. La théorie de Debye a eu un impact considérable sur la nomenclature du sujet, et même sur la façon dont les données sont présentées.

Procédé d'interpolation de Debye

Le modèle de Debye remplace toutes les branches du spectre des vibrations par trois branches, chacune avec une même loi de dispersion linéaire¹⁰ :

$$\omega = ck \quad (23.21)$$

De plus, l'intégrale dans (23.15) sur la première zone de Brillouin est remplacée par une intégrale sur une sphère de rayon k_D , choisie pour contenir exactement N vecteurs d'onde permis, où N est le nombre d'ions dans le cristal. Puisque le volume de l'espace des k par vecteur d'onde k est $(2\pi)^3/V$ (voir page 42), ceci implique que $(2\pi)^3 N/V$ doit être égal à $4\pi k_D^3/3$, de telle sorte que k_D soit déterminé par la relation¹¹

$$n = \frac{k_D^3}{6\pi^2} \quad (23.22)$$

Comme résultat de ces simplifications, (23.15) se réduit à

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{k^3 dk}{e^{\beta\hbar ck} - 1} \quad (23.23)$$

Pour évaluer l'intégrale (23.23), il est pratique de définir une fréquence de Debye par

$$\omega_D = k_D c \quad (23.24)$$

et une température de Debye par

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D = \hbar c k_D \quad (23.25)$$

k_D est évidemment une mesure de l'inverse de la distance entre particules, ω_D une mesure du maximum de la fréquence des phonons, et Θ_D une mesure

10. Dans le cas d'un réseau à motif polyatomique, la représentation des $3p$ branches du spectre des phonons par trois branches seulement est compensée par le volume de la sphère de Debye qui vaut p fois le volume de la première zone de Brillouin. Ce point est élaboré dans la discussion du modèle d'Einstein.

11. Lorsque, dans les applications aux métaux, il y a un risque de confondre la densité d'ions avec la densité d'électrons de conduction, nous noterons la première par n_i et la deuxième par n_e . Les deux sont reliées par $n_e = Zn_i$, Z étant la valence nominale. Puisque le vecteur d'onde k_F de Fermi de l'électron libre vérifie $k_F^3/3\pi^2 = n_e$, k_D est relié à k_F dans un métal par $k_D = (2/Z)^{1/3} k_F$.

TAB. 23.1 – Températures de Debye pour les cristaux d'halogénures alcalins^a.

	F	Cl	Br	I
Li	730	422	—	—
Na	492	321	224	164
K	336	231	173	131
Rb	—	165	131	103

^a Données en Kelvin. Toutes les valeurs ont été obtenues en comparant la constante issue de l'ajustement de T^3 à la chaleur spécifique à basse température avec (23.27), sauf pour NaF, KF et NaBr, où Θ_D a été déduit à partir des constantes élastiques mesurées en utilisant (23.18) et (23.25). (Dans les cas où les valeurs ont été obtenues par les deux méthodes, elles sont en accord à un ou deux pourcent près, ce qui est presque l'incertitude expérimentale sur les nombres.)

Source : J. T. Lewis *et al.*, *Phys. Rev.* **161**, 877 (1967).

de la température au-dessus de laquelle tous les modes commencent à être excités, et au-dessous de laquelle certains modes commencent à « geler »¹².

Si nous effectuons le changement de variables $\hbar ck/k_B T = x$, on peut alors écrire (23.23) en fonction de la température de Debye :

$$c_v = 9nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (23.26)$$

Cette formule exprime la chaleur spécifique à toute température en fonction de l'unique paramètre empirique, Θ_D . Une façon raisonnable (même si ce n'est, en aucun cas, la seule façon employée) pour obtenir Θ_D consiste à mettre (23.26) en accord avec la chaleur spécifique mesurée aux basses températures. Ceci est assuré (au moins dans l'approximation harmonique) si la vitesse c dans (23.21) ou (23.25) est reliée au spectre exact des phonons par l'intermédiaire de (23.18). Il en résulte une chaleur spécifique à basse température de la forme¹³

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = 234 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 nk_B \quad (23.27)$$

La table 23.1 donne des valeurs de Θ_D pour quelques halogénures alcalins, déterminées en ajustant le terme en T^3 dans leurs chaleurs spécifiques à basse température.

Malheureusement Θ_D n'est pas toujours choisi en utilisant cette convention. Ceci est dû en partie au fait que, puisque le résultat de Debye (23.26)

12. On peut aussi voir Θ_D et ω_D comme des mesures de la « rigidité » du cristal.

13. On peut obtenir cette relation directement à partir de (23.26) en remarquant que pour $T < \Theta_D$, la borne supérieure de l'intégrale peut être étendue à l'infini avec une erreur exponentiellement petite. Ceci est aussi équivalent au résultat exact (23.20), à condition d'éliminer c en faveur de Θ_D et la densité ionique à l'aide de (23.22) et (23.25).

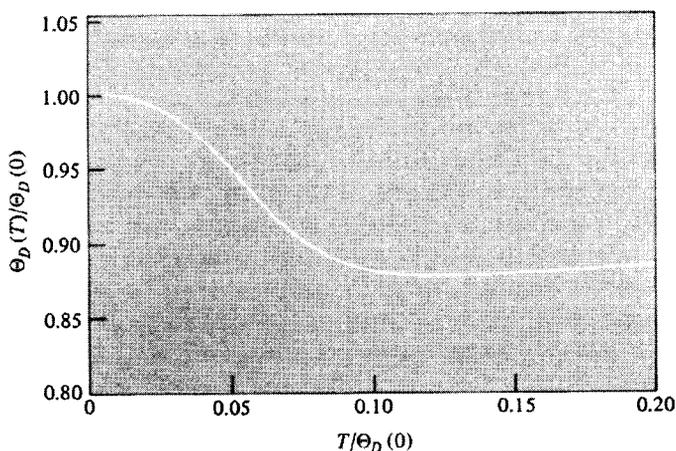


FIG. 23.2 – Température de Debye en fonction de la température pour l'argon et le krypton. C'est une façon largement employée de présenter les données de chaleur spécifique. (L. Finegold et N. Phillips, *Phys. Rev.* **177**, 1383 (1969).)

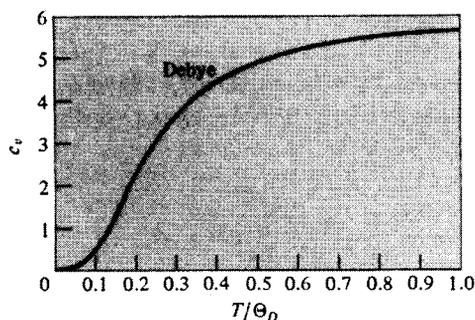


FIG. 23.3 – Chaleur spécifique dans l'approximation de Debye (en $\text{cal}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) en fonction de Θ_D/T . (D'après J. de Launay, *op. cit.* ; voir table 23.2.)

a été considéré par certains comme étant beaucoup plus général qu'une formule d'interpolation grossière, une pratique a vu le jour consistant à ajuster les capacités calorifiques observées avec (23.26) en permettant à Θ_D de dépendre de la température. Il n'y a aucune bonne raison de le faire, mais la pratique a persisté jusqu'à aujourd'hui, au point que les résultats des mesures de la capacité calorifique sont parfois rapportés en termes de $\Theta_D(T)$ au lieu des données elles-même¹⁴. Il est utile, en reconvertissant ces informations en chaleurs spécifiques, d'avoir un graphe du c_v de Debye en fonction de Θ_D/T . Ceci est représenté sur la figure 23.3, et des valeurs numériques de la fonction

14. Voir, par exemple, la figure 23.2.

TAB. 23.2 – Dépendance en température de la chaleur spécifique de Debye^a.

T/Θ_D	$c_v/3nk_B$	T/Θ_D	$c_v/3nk_B$	T/Θ_D	$c_v/3nk_B$
0,00	0	0,35	0,687	0,70	0,905
0,05	0,009 74	0,40	0,746	0,75	0,917
0,10	0,075 8	0,45	0,791	0,80	0,926
0,15	0,213	0,50	0,825	0,85	0,934
0,20	0,369	0,55	0,852	0,90	0,941
0,25	0,503	0,60	0,874	0,95	0,947
0,30	0,608	0,65	0,891	1,00	0,952

^a La table donne les rapports des chaleurs spécifiques de Debye et de Dulong-Petit, c'est-à-dire, $c_v/3nk_B$, où c_v est donné par (23.26). D'après J. de Launay, *Solid State Physics*, vol. 2, F. Seitz et D. Turnbull, eds., Academic Press, New York, 1956.

sont données dans la table 23.2. Dans la table 23.3, nous donnons des températures de Debye de quelques éléments sélectionnés qui ont été déterminées en ajustant la capacité calorifique observée à l'expression de Debye (23.26) au point où la capacité calorifique est à peu près égale à la moitié de la valeur de Dulong et Petit.

Remarquons que, pour des températures bien au-dessus de Θ_D , nous pouvons remplacer l'intégrande dans (23.26) par son expression correspondant aux x petits, et ainsi obtenir le résultat de Dulong et Petit. (On doit s'y attendre car il était incorporé dans la formule à travers la définition de k_D .) Par conséquent, la température de Debye joue le même rôle dans la théorie des vibrations du réseau que la température de Fermi dans la théorie des électrons dans les métaux : les deux représentent une mesure de la température séparant la région de basse température où l'on doit utiliser la statistique quantique, de la région de haute température où la mécanique statistique classique est valable. Cependant, dans le cas électronique, les températures réelles sont toujours bien au-dessous de T_F , alors que Θ_D (voir table 23.3) est typiquement de l'ordre de 10^2 K, et ainsi, les deux régimes, classique et quantique, peuvent être rencontrés.

Modèle d'Einstein

Dans le modèle de Debye d'un cristal à motif polyatomique, les branches optiques du spectre sont représentées par les valeurs élevées de k de la même expression linéaire (23.21) dont les valeurs faibles conduisent à la branche acoustique (figure 23.4a). Un autre procédé consiste à appliquer le modèle de Debye uniquement aux trois branches acoustiques du spectre. Les branches optiques sont représentées par « l'approximation d'Einstein » qui remplace la fréquence de chaque branche optique par une fréquence ω_E qui ne dépend pas de \mathbf{k} (voir figure 23.4b). Il faut alors prendre la densité n dans (23.22), (23.26)

TAB. 23.3 – Températures de Debye de quelques éléments sélectionnés^a.

Élément	$\Theta_D(K)$	Élément	$\Theta_D(K)$
Li	400	A	85
Na	150	Ne	63
K	100		
		Cu	315
Be	1 000	Ag	215
Mg	318	Au	170
Ca	230		
		Zn	234
B	1 250	Cd	120
Al	394	Hg	100
Ga	240		
In	129	Cr	460
Tl	96	Mo	380
		W	310
C (diamant)	1 860	Mn	400
Si	625	Fe	420
Ge	360	Co	385
Sn (gris)	260	Ni	375
Sn (blanc)	170	Pd	275
Pb	88	Pt	230
As	285	La	132
Sb	200	Gd	152
Bi	120	Pr	74

^a Les températures ont été déterminées en ajustant les chaleurs spécifiques observées c_v avec la formule de Debye (23.26) au point où $c_v = 3nk_B/2$. D'après J. de Launay, *Solid State Physics*, vol. 2, F. Seitz et D. Turnbull, éd., Academic Press, New York, 1956.

et (23.27) comme étant le nombre de mailles primitives par unité de volume du cristal (23.26) donne uniquement la contribution des branches acoustiques à la chaleur spécifique¹⁵.

Chaque branche optique contribue avec le terme

$$\frac{n\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1} \quad (23.28)$$

15. Nous remarquons que dans l'équation (23.27) pour la chaleur spécifique à basse température, cette redéfinition de n est précisément compensée par la redéfinition de Θ_D , de telle manière que le coefficient de T^3 reste inchangé. Ceci reflète le fait que les branches optiques ne contribuent pas à la chaleur spécifique à basse température, dont la forme doit donc être indépendante de la façon dont les branches optiques sont traitées.

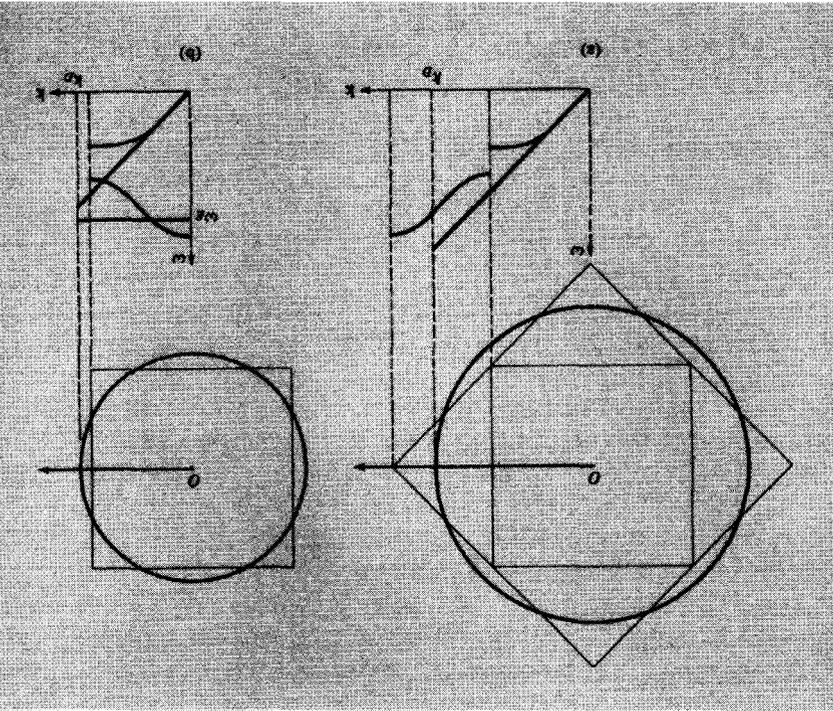


FIG. 23.4 – Deux méthodes d'approximation des branches acoustiques et optiques d'un cristal diatomique (illustrées à deux dimensions le long d'un axe de symétrie). (a) *L'approximation de Debye*. Les deux premières zones du réseau carré sont remplacées par un cercle avec la même aire totale, et tout le spectre est remplacé par une spectre linéaire à l'intérieur du cercle. (b) *L'approximation de Debye pour la branche acoustique et l'approximation d'Einstein pour la branche optique*. La première zone est remplacée par un cercle de même aire, la branche acoustique est remplacée par une branche linéaire à l'intérieur du cercle et la branche optique est remplacée par une branche constante à l'intérieur du cercle.

à la densité d'énergie thermique dans l'approximation d'Einstein, et donc, s'il y a p branches de ce type, on aura un terme supplémentaire

$$c_{\text{optique}}^v = pnk_B \frac{(\hbar\omega_E/k_B T)^2 e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1}{2} \quad (23.29)$$

dans la chaleur spécifique¹⁶.

¹⁶ La première application de la mécanique quantique à la théorie des chaleurs spécifiques des solides a été faite par Einstein qui a proposé une chaleur spécifique totale de la forme (23.29). Même si cette forme a reproduit la déviation par rapport à la forme de Dulong et Petit à haute température, elle décroissait beaucoup trop vite vers zéro aux

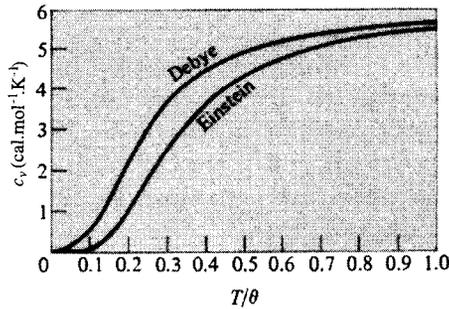


FIG. 23.5 – Comparaison des approximations de Debye et d'Einstein de la chaleur spécifique d'un cristal isolant. Θ est soit la température de Debye soit la température d'Einstein, selon la courbe qui est examinée. Les deux courbes sont normalisées de telle sorte qu'elles tendent vers la valeur 5,96 de Dulong et Petit aux hautes températures. En faisant l'ajustement avec un solide ayant un motif à m ions, on doit attribuer à la courbe d'Einstein un poids qui est $m - 1$ fois celui de Debye. (D'après J. de Launay, *op. cit.* ; voir table 23.2.)

Les propriétés caractéristiques du terme d'Einstein (23.29) sont : (a) bien au-dessus de la température d'Einstein $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ chaque mode optique donne simplement une contribution constante k_B/V à la chaleur spécifique, comme l'exige la loi de Dulong et Petit, et (b) à des températures bien au-dessous de la température d'Einstein, la contribution des modes optiques à la chaleur spécifique décroît exponentiellement, reflétant la difficulté d'exciter thermiquement n'importe quel mode optique à basse température.

23.6 Comparaison de la chaleur spécifique du réseau et de la chaleur spécifique électronique

Il est utile d'avoir une mesure de la température à laquelle la chaleur spécifique d'un métal n'est plus dominée par la contribution électronique (linéaire en T) mais plutôt que par la contribution des vibrations du réseau (cubique en T). Si nous divisons la contribution électronique à la chaleur spécifique (Éq. (2.81)) par l'expression à basse température (23.27) de la contribution des phonons,

températures très basses (voir figure 23.5). Par la suite, Debye constata que, puisque le solide peut transporter des ondes élastiques de très grandes longueurs d'onde, et par là, une fréquence très basse, l'image d'un solide comme un ensemble d'oscillateurs identiques, sur laquelle la formule d'Einstein était basée, ne pouvait être correcte. Néanmoins, le modèle d'Einstein s'applique assez bien à la contribution d'une branche optique relativement étroite à la chaleur spécifique, et dans ce rôle, le modèle est encore utilisé.

et remarquons que la densité électronique est Z fois la densité d'ions, où Z est la valence nominale, nous trouvons

$$\frac{c_v^{\text{él}}}{c_v^{\text{ph}}} = \frac{5}{24\pi^2} Z \frac{\Theta_D^3}{T^2 T_F} \quad (23.30)$$

Par conséquent, la contribution des phonons commence à dépasser la contribution électronique à une température T_0 donnée par

$$T_0 = 0,145 \left(\frac{Z\Theta_D}{T_F} \right)^{1/2} \Theta_D \quad (23.31)$$

Puisque les températures de Debye sont de l'ordre de la température ambiante, alors que les températures de Fermi valent des dizaines de milliers de degrés Kelvin, la température T_0 est typiquement égale à quelques pourcent de la température de Debye — c'est-à-dire, quelques Kelvin. Ceci explique pourquoi le terme linéaire dans la capacité calorifique des métaux est observé uniquement aux basses températures.

23.7 Densité de modes normaux (densité de niveaux de phonons)

On rencontre fréquemment des propriétés du réseau, telles que la chaleur spécifique (23.15), de la forme

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} Q(\omega_s(\mathbf{k})) = \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} Q(\omega_s(\mathbf{k})) \quad (23.32)$$

Il est souvent pratique de réduire ces quantités en intégrales sur la fréquence, en introduisant une densité de modes normaux par unité de volume¹⁷, $g(\omega)$, définie de telle manière que $g(\omega)d\omega$ soit le nombre total de modes de fréquences dans l'intervalle infinitésimal entre ω et $\omega + d\omega$, divisé par le volume total du cristal. En termes de g , la somme ou l'intégrale dans (23.32) prend la forme

$$\int d\omega g(\omega) Q(\omega) \quad (23.33)$$

En comparant (23.33) avec (23.32), il est clair que l'on peut représenter la densité des modes normaux sous la forme

$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_s(\mathbf{k})) \quad (23.34)$$

17. À comparer avec l'étude, très analogue, de la densité électronique des niveaux aux pages 169-172. En général, $g(\omega)$ est pris pour donner les contributions de toutes les branches du spectre de phonons, mais on peut définir un $g_s(\omega)$ pour chaque branche.

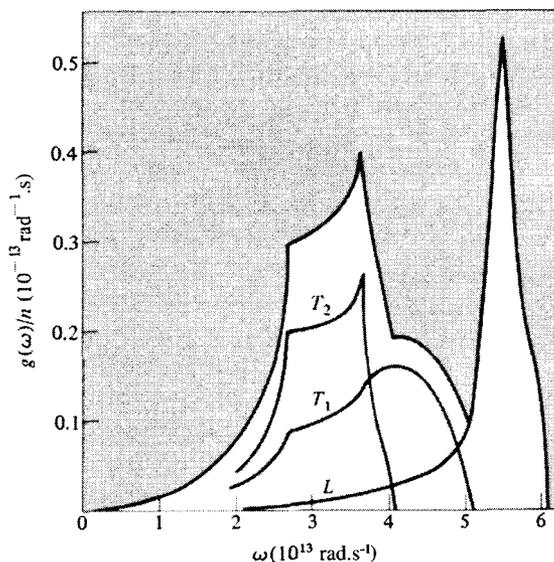


FIG. 23.6 – Densité de niveaux de phonons dans l'aluminium déduite à partir des données de la diffusion des neutrons (chapitre 24). La courbe la plus haute est la densité totale de niveaux. Les différentes densités de niveaux pour les trois branches sont aussi représentées. (D'après R. Stedman, L. Almqvist, et G. Nilsson, *Phys. Rev.* **162**, 549 (1967).)

La densité de modes normaux est aussi appelée densité de niveaux de phonons, car, si nous décrivons le réseau avec le langage des phonons plutôt qu'avec celui des modes normaux, chaque mode normal correspond à un niveau possible d'un seul phonon.

En suivant exactement les mêmes étapes qui ont conduit à la représentation (8.63) de la densité électronique des niveaux, on peut représenter la densité de niveaux de phonons sous la forme alternative

$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{dS}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\nabla\omega_s(\mathbf{k})|} \quad (23.35)$$

où l'intégrale porte sur la surface de la première zone sur laquelle $\omega_s(\mathbf{k}) \equiv \omega$. Exactement comme dans le cas électronique, puisque $\omega_s(\mathbf{k})$ est périodique, il y aura une structure de singularités dans $g(\omega)$, reflétant le fait que la vitesse de groupe intervenant dans le dénominateur de (23.35) doit s'annuler pour certaines fréquences. Comme dans le cas électronique, les singularités sont appelées singularités de van Hove¹⁸. Sur la figure 23.6, nous avons représenté une densité de niveaux typique exhibant ces singularités, et dans

18. En fait, les singularités ont été remarquées pour la première fois dans la théorie des vibrations du réseau.

le problème 3, nous donnons une illustration concrète de la façon dont les singularités apparaissent dans la chaîne linéaire.

L'approximation de Debye et ses limitations sont exprimées de façon très concise en termes de la densité de niveaux. Si toutes les trois branches du spectre suivent la loi de dispersion linéaire (23.21), et si nous supposons que les vecteurs d'onde des modes normaux se trouvent à l'intérieur d'une sphère de rayon k_D plutôt que dans la première zone de Brillouin, alors (23.34) devient simplement :

$$g_D(\omega) = 3 \int_{k < k_D} \frac{dk}{(2\pi)^3} \delta(\omega - ck) = \frac{3}{2\pi^2} \int_0^{k_D} k^2 dk \delta(\omega - ck) \quad (23.36)$$

$$= \begin{cases} \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}, & \omega < \omega_D = k_D c \\ 0, & \omega > \omega_D \end{cases}$$

Le comportement parabolique simple est clairement une approximation très grossière de la forme caractéristique des solides réels (figure 23.6). Le choix de k_D garantit bien que l'aire sous la courbe $g_D(\omega)$ est la même que celle se trouvant sous la courbe correcte, et si, de plus, la vitesse c est choisie selon (23.18), alors les courbes seront en accord au voisinage de $\omega = 0$. La première propriété est suffisante pour reproduire la loi de Dulong et Petit aux hautes températures, et la dernière garantit la chaleur spécifique correcte aux basses températures¹⁹.

De façon similaire, un modèle d'Einstein pour une branche optique consiste à faire l'approximation :

$$g_E(\omega) = \int_{\text{zone}} \frac{dk}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_E) = n \delta(\omega - \omega_E) \quad (23.37)$$

qui est censée donner des résultats raisonnables à condition que la variation en fréquence de la quantité Q , qui est calculée, ne soit pas appréciable sur l'épaisseur de la branche optique réelle.

23.8 Analogie avec la théorie du rayonnement du corps noir

L'analogie photon-phonon que nous avons décrite à la page 538 se poursuit jusqu'à une correspondance entre la théorie du rayonnement électromagnétique à l'équilibre thermique (appelé rayonnement du corps noir) et la théorie de l'énergie des vibrations d'un solide que nous venons d'étudier. Les deux sujets étaient des sources de mystère dans le contexte de la physique classique qui dominait au tournant du siècle. L'échec de la loi de Dulong et

19. On peut en quelque sorte améliorer l'ajustement global par un raffinement du modèle de Debye qui utilise trois vitesses du son différentes pour les trois branches.

TAB. 23.4 – Comparaison entre les phonons et les photons.

	Phonons	Photons
Nombre de modes normaux	$3p$ modes pour chaque \mathbf{k} , $\omega = \omega_s(\mathbf{k})$	Deux modes pour chaque \mathbf{k} , $\omega = ck$ ($c \approx 3 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$)
Restriction du vecteur d'onde	\mathbf{k} limité à la première zone de Brillouin	\mathbf{k} arbitraire
Densité d'énergie thermique	$\sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1}$ (intégrale sur la première zone de Brillouin)	$2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar ck}{e^{\beta\hbar ck} - 1}$ (intégrale sur tous les \mathbf{k})

Petit dans l'explication des très faibles chaleurs spécifiques des solides aux basses températures était reflété par l'échec de la théorie classique dans la prédiction d'une densité d'énergie pour le rayonnement du corps noir qui ne conduise pas à un résultat infini, lorsqu'on la somme sur toutes les fréquences — la catastrophe de Rayleigh-Jeans. Dans les deux cas, le problème provient du résultat classique, à savoir que tous les modes normaux devraient donner une contribution de $k_B T$ à l'énergie. La loi de Dulong et Petit a été sauvée de l'autocontradiction affligeant le résultat correspondant pour le champ du rayonnement, car la nature discrète du solide n'a tenu compte que d'un nombre fini de degrés de liberté. Les deux théories sont comparées dans la table 23.4.

À cause de la forme générale simple de la loi de dispersion des photons, l'expression exacte de l'énergie thermique du rayonnement du corps noir est très similaire à l'approximation de Debye de l'énergie thermique d'un cristal harmonique. Les différences sont les suivantes :

1. La vitesse du son est remplacée par la vitesse de la lumière.
2. L'expression du rayonnement du corps noir contient un facteur $\frac{2}{3}$ supplémentaire, correspondant au fait qu'il y a seulement deux branches dans le spectre des photons (le rayonnement électromagnétique doit être transverse : il n'y a pas de branche longitudinale).
3. La limite supérieure de l'intégrale n'est pas k_D mais ∞ , puisqu'il n'y a aucune restriction sur le maximum du vecteur d'onde permis du photon.

Le point 3 signifie que les expressions du rayonnement du corps noir acquièrent toujours la forme appropriée à la limite de température extrêmement basse dans le cas cristallin. Ceci est raisonnable, puisque indépendamment de la température, pour une large majorité (une infinité) des modes normaux du champ de rayonnement, $\hbar ck$ sera plus grand que $k_B T$. Ceci, ainsi que la linéarité exacte en k de la loi de dispersion des photons signifie que nous sommes toujours dans la région où la capacité calorifique est rigoureusement

cubique. Par conséquent, nous pouvons extraire la densité exacte d'énergie thermique pour le rayonnement du corps noir à partir de l'équation (23.20) de la chaleur spécifique à basse température $c_v = \partial u / \partial T$ due aux vibrations du réseau, en interprétant c comme étant la vitesse de la lumière et en multipliant par $\frac{2}{3}$ (pour éliminer la contribution de la branche acoustique longitudinale). Le résultat est la loi de Stefan-Boltzmann :

$$u = \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{15 (\hbar c)^3} \quad (23.38)$$

De façon similaire, la densité d'énergie thermique dans le domaine de fréquence entre ω et $\omega + d\omega$ est

$$\frac{\hbar \omega g(\omega) d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (23.39)$$

La densité de niveaux appropriée vaut simplement les deux tiers de l'expression de Debye (23.36), sans la borne supérieure en ω_D . Ceci donne

$$\frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (23.40)$$

qui est la loi de rayonnement de Planck.

23.9 Problèmes

1. Chaleur spécifique à haute température d'un cristal harmonique

(a) Montrer que l'équation (23.14), pour les corrections quantiques prépondérantes à haute température de la loi de Dulong et Petit, peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\frac{\Delta c_v}{c_v^0} = -\frac{1}{12} \int d\omega g(\omega) \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \Big/ \int d\omega g(\omega) \quad (23.41)$$

où $g(\omega)$ est la densité de modes normaux.

(b) Montrer que le terme suivant du développement de haute température de c_v/c_v^0 est

$$\frac{1}{240} \int d\omega g(\omega) \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^4 \Big/ \int d\omega g(\omega) \quad (23.42)$$

(c) Montrer que, si le cristal est un réseau de Bravais monoatomique d'ions agissant uniquement par l'intermédiaire des potentiels de paires $\phi(\mathbf{r})$, alors

(dans le cadre de l'approximation harmonique), le deuxième moment de la distribution de fréquence intervenant dans (23.41) est donné par

$$\int d\omega \omega^2 g(\omega) = \frac{n}{M} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \nabla^2 \phi(\mathbf{R}) \quad (23.43)$$

2. Chaleur spécifique à basse température à d dimensions et lois de dispersion non linéaires

(a) Montrer que l'équation (23.36), pour la densité de modes normaux dans l'approximation de Debye, donne (dans le cadre de l'approximation harmonique) le comportement de *basse fréquence* dominant exact de $g(\omega)$, à condition de prendre la vitesse c égale à celle donnée par l'équation (23.18).

(b) Montrer que, dans un cristal harmonique à d dimensions, la densité de modes normaux de basse fréquence varie comme ω^{d-1} .

(c) En déduire que la chaleur spécifique à basse température d'un cristal harmonique s'annule comme T^d à d dimensions.

(d) Montrer que, dans le cas où les fréquences des modes normaux ne s'annulent pas linéairement avec k , mais comme k^ν , alors la chaleur spécifique à basse température s'annule comme $T^{d/\nu}$, à d dimensions.

3. Singularités de van Hove

(a) Dans une chaîne linéaire harmonique avec des interactions uniquement entre plus proches voisins, la loi de dispersion des modes normaux est de la forme (voir (22.29)) $\omega(k) = \omega_0 |\sin(ka/2)|$, où la constante ω_0 est la fréquence maximale (acquise lorsque k est sur le bord de la zone). Montrer que la densité de modes normaux dans ce cas est donnée par

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi a \sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}} \quad (23.44)$$

La singularité en $\omega = \omega_0$ est une singularité de van Hove.

(b) À trois dimensions, les singularités de van Hove se trouvent à l'infini non pas dans la densité de modes normaux elle-même, mais dans sa dérivée. Montrer que les modes normaux, dans le voisinage d'un maximum de $\omega(\mathbf{k})$, par exemple, conduisent à un terme dans la densité de modes normaux qui varie comme $(\omega_0 - \omega)^{1/2}$.

Chapitre 24

Mesure des lois de dispersion des phonons

Diffusion des neutrons par un cristal

Moment cristallin

Diffusions à zéro, un et deux phonons

Diffusion d'un rayonnement électromagnétique par un cristal

Mesures des spectres de phonons par les rayons X

Diffusions Brillouin et Raman

Représentation ondulatoire des lois de conservation

IL EST POSSIBLE d'extraire l'expression détaillée des lois de dispersion $\omega_s(\mathbf{k})$ des modes normaux à partir d'expériences dans lesquelles le cristal échange de l'énergie avec une sonde extérieure. La plus instructive de ces sondes est un faisceau de neutrons. On peut considérer l'énergie perdue (ou gagnée) par un neutron lors de son interaction avec un cristal comme étant due à l'émission (ou l'absorption) des phonons, et en mesurant les angles de diffusion et les énergies des neutrons diffusés, on peut extraire des informations directes sur le spectre des phonons. On peut obtenir des informations similaires lorsque la sonde est un rayonnement électromagnétique, les exemples les plus importants étant les rayons X et la lumière visible.

Les grands principes généraux qui sous-tendent ces expériences sont à peu près les mêmes, que les particules incidentes soient des neutrons ou des photons, mais les informations obtenues à partir des sondes électromagnétiques sont, en général, plus limitées ou plus difficiles à interpréter. D'autre part, les sondes électromagnétiques — en particulier les analyses par rayons X — sont d'une importance cruciale pour les solides qui ne sont pas prédisposés à

l'analyse par diffusion des neutrons. Un exemple¹ est donné par l'hélium-3 solide, dans lequel la spectroscopie de neutrons est rendue impossible par l'énorme section efficace de capture d'un neutron par un noyau de l'hélium-3.

Les neutrons et les photons explorent le spectre des phonons de différentes façons, principalement grâce à leurs relations énergie-quantité de mouvement très différentes :

$$\begin{aligned} \text{Neutrons :} \quad E_n &= \frac{p^2}{2M_n} \\ M_n &= 1838,65 m_e = 1,67 \times 10^{-24} \text{ g} \end{aligned} \quad (24.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Photons :} \quad E_\gamma &= pc \\ c &= 2,99792 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1} \end{aligned} \quad (24.2)$$

Dans tous les domaines d'énergie intéressants pour la mesure des lois de dispersion des phonons, ces deux relations énergie-quantité de mouvement sont, de manière spectaculaire, très différentes (voir figure 24.1). Cependant, la partie de l'analyse générale qui n'exploite pas la forme particulière de la relation entre E et p de la sonde est la même dans les deux cas. Par conséquent, même si nous commençons par l'étude de la diffusion des neutrons, nous pourrions appliquer aux photons les aspects de l'étude qui ne dépendent pas de la forme particulière (24.1) de la relation énergie-quantité de mouvement des neutrons.

24.1 Diffusion des neutrons par un cristal

Considérons un neutron de quantité de mouvement \mathbf{p} et d'énergie $E = p^2/2M_n$, arrivant sur un cristal. Puisque le neutron n'interagit fortement qu'avec les noyaux atomiques², il traversera sans difficulté le cristal³ et réapparaîtra ensuite avec une impulsion \mathbf{p}' et une énergie $E' = p'^2/2M_n$.

Nous supposons que les ions dans le cristal sont bien décrits par l'approximation harmonique. Par la suite, nous indiquerons comment nos conclusions doivent être modifiées par les termes anharmoniques inévitables dans l'interaction ion-ion. Supposons qu'au début de l'expérience, le cristal soit

1. Un exemple plus subtil est celui du vanadium, dans lequel l'abondance relative naturelle des isotopes de vanadium concourt numériquement avec la variation isotopique à l'amplitude de diffusion des neutrons, de manière à faire disparaître presque complètement la partie instructive (dite *cohérente*) de la diffusion. La combinaison des amplitudes de diffusion peut être changée par enrichissement isotopique.

2. Le neutron n'a aucune charge électrique et n'interagit donc avec les électrons que par l'intermédiaire du couplage, relativement faible, de son moment magnétique avec les moments magnétiques des électrons. Ceci a une importance considérable pour l'étude des solides ayant un ordre magnétique (chapitre 33), mais est presque sans conséquence pour la détermination des spectres des phonons.

3. Les rayons nucléaires typiques sont de l'ordre de 10^{-13} cm, et les distances internucléaires dans le solide sont de l'ordre de 10^{-8} cm. Ainsi, les noyaux occupent seulement 10^{-15} du volume total du solide.

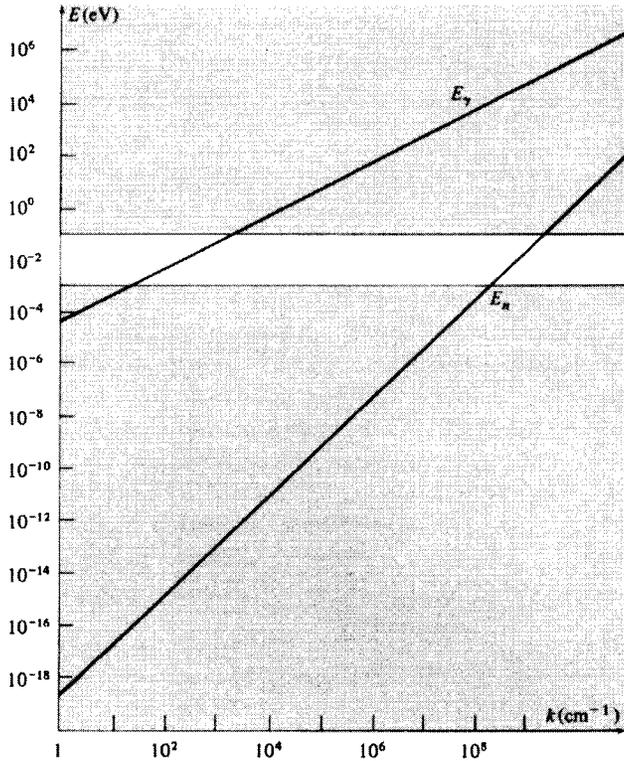


FIG. 24.1 – Relations énergie-quantité de mouvement des neutrons (n) et des photons (γ). Lorsque $k = 10^n \text{ cm}^{-1}$, $E_n = 2,07 \times 10^{2n-19} \text{ eV}$ et $E_\gamma = 1,97 \times 10^{n-5} \text{ eV}$. Les énergies thermiques typiques se trouvent dans ou près de la bande blanche.

dans un état avec des nombres d'occupation de phonons⁴ $n_{\mathbf{k}s}$, et après l'expérience, en conséquence de son interaction avec le neutron, il soit dans un état avec des nombres de phonons $n'_{\mathbf{k}s}$. La conservation de l'énergie requiert que

$$E' - E = - \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_{\mathbf{k}s} \Delta n_{\mathbf{k}s}, \quad \Delta n_{\mathbf{k}s} = n'_{\mathbf{k}s} - n_{\mathbf{k}s} \quad (24.3)$$

autrement dit, la variation de l'énergie du neutron est égale à l'énergie des phonons qu'il a absorbé lors de son passage à travers le cristal, moins l'énergie des phonons qu'il a émis⁵.

Par conséquent, la variation de l'énergie des neutrons, après leur passage à travers le cristal, contient des informations sur les fréquences des phonons.

4. Un état avec des nombres d'occupation de phonons $n_{\mathbf{k}s}$ désigne un état qui contient $n_{\mathbf{k}s}$ phonons de type $\mathbf{k}s$, c'est-à-dire, un état dans lequel le $(\mathbf{k}s)^e$ mode normal est dans son $(n_{\mathbf{k}s})^e$ état excité.

5. Un neutron peut perdre de l'énergie ou en gagner, selon l'équilibre entre les énergies des phonons émis et des phonons absorbés.

Une deuxième loi de conservation est requise pour démêler les informations extraites des données de diffusion. Cette deuxième loi est appelée *conservation du moment cristallin*. C'est une conséquence très générale d'une symétrie de l'interaction neutron-ion,

$$H_{n-i} = \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R})) \quad (24.4)$$

Ici, w est le potentiel d'interaction (de très courte portée) entre un neutron et un noyau atomique du cristal, et \mathbf{r} est la coordonnée du neutron. L'interaction (24.4) reste inchangée par la transformation qui déplace la coordonnée \mathbf{r} du neutron de n'importe quel vecteur \mathbf{R}_0 du réseau de Bravais et qui permute aussi les variables $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ de déplacement de l'ion par $\mathbf{u}(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)$, car si l'on effectue les deux remplacements, alors (24.4) devient :

$$\begin{aligned} H_{n-i} &\rightarrow \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{r} + \mathbf{R}_0 - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)) & (24.5) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) - \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)) \end{aligned}$$

Puisque nous sommes sur tous les vecteurs du réseau de Bravais, (24.5) est identique à (24.4)⁶.

L'un des résultats fondamentaux de la théorie quantique est le fait que les symétries de l'hamiltonien conduisent à des lois de conservation. Dans l'appendice M, nous montrons que cette symétrie particulière conduit à la loi de conservation :

$$\mathbf{p}' - \mathbf{p} = - \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \mathbf{k} \Delta n_{\mathbf{k}s} + (\text{vecteur du réseau réciproque} \times \hbar) \quad (24.6)$$

Si nous définissons le moment cristallin d'un phonon comme étant \hbar multiplié par son vecteur d'onde, alors (24.6) se traduit par une affirmation qui ressemble de manière frappante à la conservation de la quantité de mouvement : *la variation de la quantité de mouvement du neutron est tout simplement égale à l'opposé de la variation du moment cristallin total du phonon, à un vecteur du réseau réciproque additif près.*

Cependant, nous soulignons que le moment cristallin du phonon n'est, en général, accompagné par aucune quantité de mouvement réelle du système ionique. « Le moment cristallin » est simplement le nom de \hbar multiplié par le vecteur d'onde du phonon⁷. Le nom suggère que $\hbar \mathbf{k}$ joue fréquemment un

6. Ceci est strictement le cas uniquement pour un neutron interagissant avec un cristal infini. Dans la mesure où la diffusion de surface est importante (et elle ne l'est pas pour la diffusion de neutrons), le moment cristallin ne sera pas conservé.

7. La nomenclature est analogue à celle que nous avons utilisée au chapitre 8, où nous avons défini le moment cristallin d'un électron de Bloch de vecteur d'onde \mathbf{k} , comme étant

rôle très similaire à celui d'une quantité de mouvement, comme c'est évidemment le cas dans l'équation (24.6). Puisqu'un cristal possède la symétrie de translation, il n'est pas surprenant d'avoir une loi de conservation ressemblant beaucoup à la conservation de la quantité de mouvement⁸ ; mais puisque cette symétrie est uniquement une symétrie du réseau de Bravais (par opposition à la symétrie totale par translation dans le vide), il n'est pas non plus surprenant que la loi de conservation soit plus faible que la conservation de la quantité de mouvement (autrement dit, le moment cristallin est conservé seulement à un vecteur du réseau réciproque additif près).

Puisqu'il y a deux lois de conservation, il s'avère possible d'extraire les formes explicites de $\omega_s(\mathbf{k})$ à partir des données de diffusion des neutrons de manière simple. Pour le montrer, examinons la distribution des neutrons diffusés émergeant du cristal, en classant les types de diffusion qui peuvent se produire selon le nombre total de phonons avec lesquels un neutron a échangé de l'énergie lors de son passage à travers le cristal.

Diffusion sans phonon

Dans ce cas, l'état final du cristal est identique à son état initial. La conservation de l'énergie (Éq. (24.3)) implique que l'énergie du neutron reste inchangée (autrement dit, la diffusion est élastique) et la conservation du moment cristallin (Éq. (24.6)) implique que la quantité de mouvement du neutron ne peut varier que de $\hbar\mathbf{K}$, où \mathbf{K} est un vecteur du réseau réciproque. Si nous écrivons les quantités de mouvement du neutron incident et du neutron diffusé comme :

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}, \quad \mathbf{p}' = \hbar\mathbf{q}' \quad (24.7)$$

alors ces restrictions deviennent :

$$q' = q, \quad \mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{K} \quad (24.8)$$

Les équations (24.8) sont précisément les conditions de Laue auxquelles doivent satisfaire les vecteurs d'onde des rayons X incidents et diffusés pour que les rayons X diffusés de façon élastique produisent un pic de Bragg (voir page 115). Puisque l'on peut voir un neutron de quantité de mouvement $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$ comme une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{q} , on doit s'attendre à cette émergence de la condition de Laue. Nous concluons que les neutrons diffusés élastiquement, qui ne créent ni détruisent de phonons, se trouvent uniquement dans des directions satisfaisant à la condition de Bragg, et fournissent précisément les mêmes informations structurales sur le cristal, que celles que

$\hbar\mathbf{k}$. La terminologie identique est délibérée, car, dans les processus où les transitions électroniques et les transitions de phonons se produisent ensemble, le moment cristallin total du système électrons-phonons est conservée (à un vecteur du réseau réciproque $\times\hbar$ près). (Voir l'appendice M et le chapitre 26).

8. La loi de conservation de la quantité de mouvement est une conséquence de l'invariance complète par translation dans le vide.

nous avons décrites dans l'étude de la diffusion élastique des rayons X au chapitre 6.

Diffusion à un phonon

Ce sont les neutrons qui absorbent ou émettent exactement un phonon qui transportent l'information la plus importante. Dans le cas de l'absorption (qui est généralement plus importante), la conservation de l'énergie et du moment cristallin implique

$$\begin{aligned} E' &= E + \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \\ \mathbf{p}' &= \mathbf{p} + \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{K} \end{aligned} \quad (24.9)$$

où \mathbf{k} et s sont le vecteur d'onde et l'indice de branche du phonon absorbé. Dans le cas de l'émission, on a :

$$\begin{aligned} E' &= E - \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \\ \mathbf{p}' &= \mathbf{p} - \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{K} \end{aligned} \quad (24.10)$$

où le phonon a été émis dans la branche s , avec le vecteur d'onde \mathbf{k} .

Dans l'un ou l'autre cas, nous pouvons utiliser la loi du moment cristallin pour représenter \mathbf{k} en termes du transfert de quantité de mouvement du neutron, $\mathbf{p}' - \mathbf{p}$. De plus, on peut ignorer le vecteur additif du réseau réciproque intervenant dans cette relation, lorsque l'expression obtenue pour \mathbf{k} est utilisée dans la loi de conservation de l'énergie, car chaque $\omega_s(\mathbf{k})$ est une fonction périodique dans le réseau réciproque :

$$\omega_s(\mathbf{k} \pm \mathbf{K}) = \omega_s(\mathbf{k}) \quad (24.11)$$

Par conséquent, les deux lois de conservation conduisent à une seule équation :

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} + \hbar\omega_s \left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar} \right), \quad \text{phonon absorbé} \quad (24.12)$$

ou

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} - \hbar\omega_s \left(\frac{\mathbf{p} - \mathbf{p}'}{\hbar} \right), \quad \text{phonon émis} \quad (24.13)$$

Dans une expérience donnée, la quantité de mouvement et l'énergie du neutron incident sont généralement spécifiées. Par conséquent, pour une loi de dispersion $\omega_s(\mathbf{k})$ donnée du phonon, les seules inconnues dans (24.13) et (24.12) sont les trois composantes de la quantité de mouvement finale \mathbf{p}' du neutron. De façon tout à fait générale, une seule équation reliant les trois composantes d'un vecteur \mathbf{p}' , si toutefois elle possède des solutions, spécifie une surface (ou des surfaces) dans l'espace à trois dimensions des \mathbf{p}' . Si nous examinons uniquement les neutrons émergeant dans une direction donnée,

nous spécifions la direction de \mathbf{p}' , et pouvons alors espérer trouver des solutions seulement en un seul point de la surface (ou en un nombre fini de points des surfaces)⁹.

Si nous choisissons une direction générale, nous verrons des neutrons diffusés à l'aide de processus à un phonon uniquement pour quelques valeurs discrètes de p' et, en conséquence, uniquement pour quelques énergies discrètes $E' = p'^2/2M_n$. Connaissant l'énergie et la direction dans laquelle le neutron diffusé émerge, nous pouvons construire $\mathbf{p}' - \mathbf{p}$ et $E' - E$, et alors conclure que le cristal a un mode normal dont la fréquence est $(E' - E)/\hbar$ et dont le vecteur d'onde est $\pm(\mathbf{p}' - \mathbf{p})/\hbar$. Nous avons donc mesuré un point dans le spectre des phonons du cristal. En faisant varier tous les paramètres (énergie incidente, orientation du cristal et direction de détection), nous pouvons recueillir un grand nombre de ces points et établir de manière très efficace le spectre de phonons (figure 24.2). Cependant, ceci peut être réalisé uniquement s'il est possible de distinguer les neutrons diffusés dans les processus à un phonon des autres. Nous considérons explicitement les processus à deux phonons.

Diffusion à deux phonons

Dans un processus à deux phonons, un neutron peut absorber ou émettre deux phonons, ou en émettre un et en absorber un autre (ce qui peut aussi être décrit comme la diffusion d'un seul phonon). Comme exemple concret, nous discutons le cas de l'absorption de deux phonons. Les lois de conservation sont alors de la forme :

$$\begin{aligned} E' &= E + \hbar\omega_s(\mathbf{k}) + \hbar\omega_{s'}(\mathbf{k}') \\ \mathbf{p}' &= \mathbf{p} + \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{k}' + \hbar\mathbf{K} \end{aligned} \quad (24.14)$$

Si nous éliminons \mathbf{k}' à l'aide de la loi de conservation du moment cristallin, nous aboutissons à une seule restriction :

$$E' = E + \hbar\omega_s(\mathbf{k}) + \hbar\omega_{s'}\left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar} - \mathbf{k}\right) \quad (24.15)$$

Pour chaque valeur fixée de \mathbf{k} , nous pouvons répéter la discussion que nous avons présentée en analysant le cas d'un phonon : pour une direction de détection donnée, les neutrons diffusés sont produits seulement avec un petit ensemble d'énergies discrètes. Cependant, on peut maintenant faire varier \mathbf{k} de manière continue à travers toute la première zone de Brillouin, puisque le vecteur d'onde des phonons absorbés n'est pas à notre disposition. À mesure que \mathbf{k} varie, les énergies discrètes du neutron émergent varient aussi.

9. Alternativement, en spécifiant la direction de \mathbf{p}' , il reste une seule variable inconnue (la norme p') dans (24.13) ou (24.12) et par conséquent on s'attend au plus à un nombre fini de solutions.

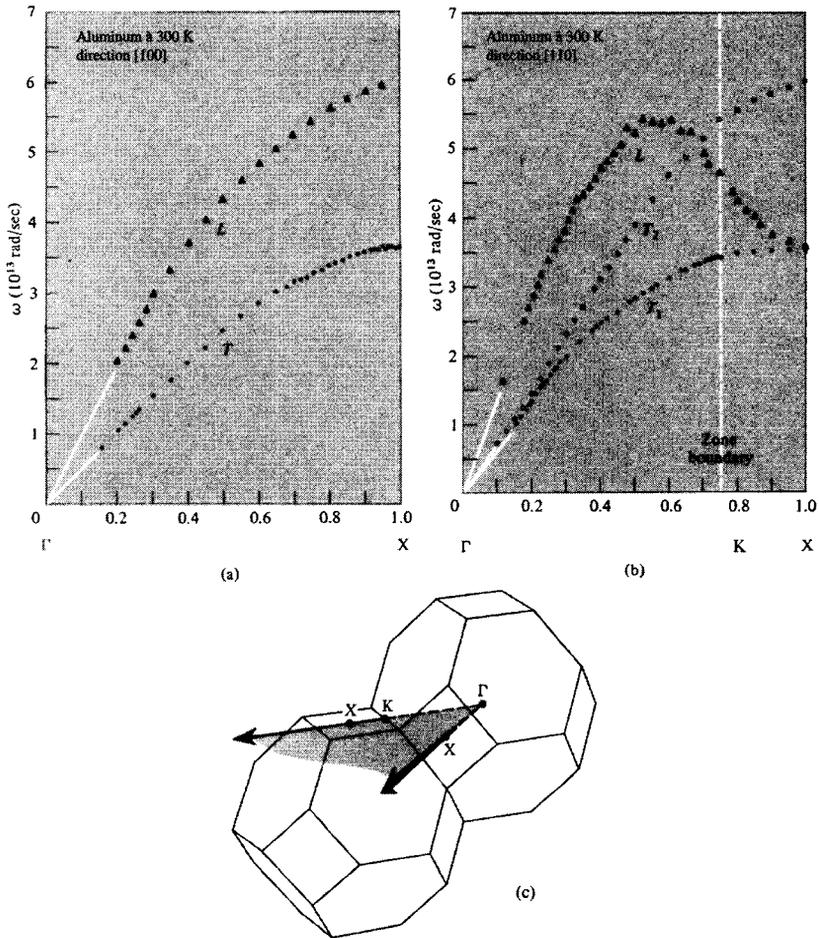


FIG. 24.2 – Lois de dispersion des phonons dans l'aluminium, mesurées le long des lignes ΓX et ΓK de l'espace des k par diffusion de neutrons. L'erreur en fréquence est estimée à 1 ou 2 pour cent. Chaque point représente un groupe de neutrons observés. (D'après J. Yarnell *et al.*, *Lattice Dynamics*, R. F. Wallis, éd., Pergamon, New York, 1965). Remarquons que les deux branches transversales sont dégénérées le long de ΓX (axe d'ordre quatre), mais pas le long de ΓK (axe d'ordre deux). Voir le chapitre 22.

Par conséquent, la totalité des neutrons, émergeant du processus dans une direction précise, a une distribution *continue* d'énergie.

Évidemment, cette conclusion n'est pas limitée au type particulier de processus à deux phonons que nous venons de considérer, ni même aux processus

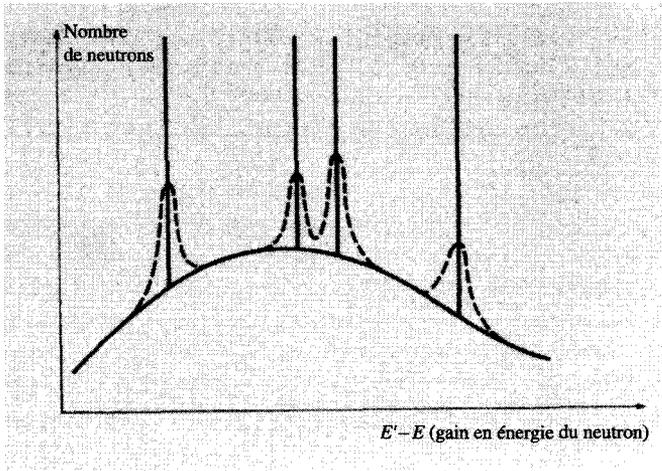


FIG. 24.3 – Nombres relatifs de neutrons diffusés dans une direction donnée en fonction de l'énergie des neutrons. La courbe lisse est le fond dû aux processus multiphonons. Dans un cristal harmonique idéal, les processus à un phonon conduiraient à des pics pointus. Dans un cristal réel, ces pics sont élargis (courbes en tirets) en raison de l'effet de durée de vie du phonon.

à deux phonons. C'est uniquement dans les processus à un phonon que les lois de conservation sont assez restrictives pour ne permettre qu'un ensemble discret d'énergies aux neutrons diffusés dans une direction donnée. Si un neutron a échangé de l'énergie avec deux ou plusieurs phonons, le nombre de degrés de liberté dépasse suffisamment le nombre de lois de conservation au point que l'on peut observer dans n'importe quelle direction un continuum d'énergies de neutrons diffusés.

En conséquence, il est possible de distinguer les processus à un phonon du reste (appelé fond de multiphonons) non pas par des caractéristiques d'un seul neutron diffusé, mais par la structure statistique de la distribution des énergies des neutrons diffusés dans une direction donnée. Les processus à un phonon conduisent à des pics pointus à des énergies isolées, alors que les processus multiphonons vont donner un fond continu (figure 24.3). On peut alors identifier les transferts d'énergie et de quantité de mouvement des processus à un phonon comme étant ceux auxquels les pics pointus apparaissent.

Largeur des pics à un phonon

Quelques distributions de neutrons typiques sont représentées sur la figure 24.4. Nous remarquons que, bien que les pics à un phonon soient généralement sans aucune ambiguïté, ils ne sont pas parfaitement pointus, comme notre analyse le laisse croire. Ceci est dû au fait que les cristaux réels ne sont pas

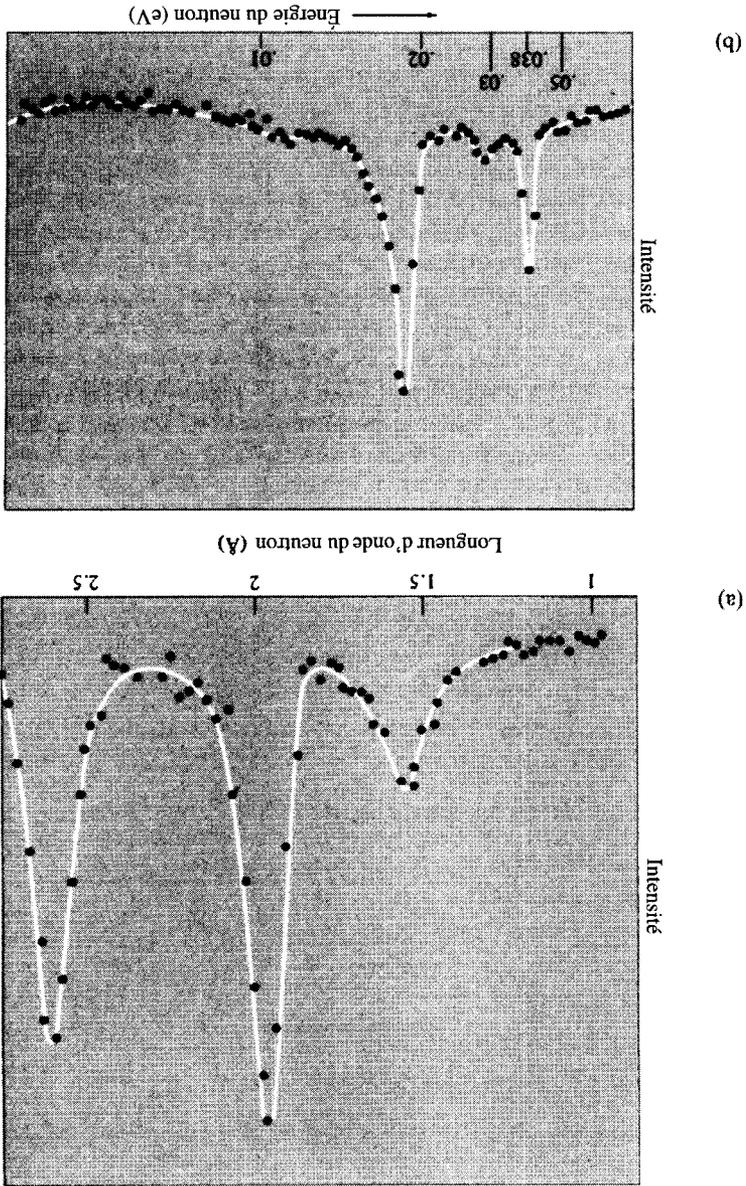


FIG. 24.4 - Quelques groupes de neutrons expérimentaux typiques. Dans tous les cas, le nombre de neutrons émergeant dans une direction fixée pour une énergie incidente fixée est tracé en fonction d'une variable qui distingue les énergies des neutrons diffusés. (a) Cuivre. (G. Gobert et B. Jaccot, *J. Phys. Radium* **19** (1959)). (b) Germanium. (I. Pelah *et al.*, *Phys. Rev.* **108**, 1091 (1957).)

parfaitement harmoniques. Les états stationnaires de l'approximation harmonique ne sont que des états stationnaires approximatifs : même si le cristal réel est dans un tel état (caractérisé par un ensemble particulier de nombres d'occupation de phonons) à un instant donné, il va finalement évoluer vers une superposition d'états stationnaires (caractérisés par des nombres d'occupation de phonons différents). Cependant, si les états stationnaires harmoniques sont des approximations raisonnablement bonnes des états exacts, cette décroissance peut être assez lente pour nous permettre de continuer à décrire les processus se produisant dans le cristal en termes de phonons, à condition d'attribuer aux phonons des durées de vie finies, reflétant la décroissance finale de l'état stationnaire harmonique approximatif. À un phonon de durée de vie τ , on associe une incertitude \hbar/τ sur son énergie. La loi de conservation de l'énergie déterminant les pics à un phonon est alors proportionnellement affaiblie.

Nous reprendrons ces points d'une façon plus détaillée au chapitre 25. Ici, nous remarquons simplement que les pics à un phonon, bien qu'ils soient élargis, sont encore clairement identifiables. Le fait qu'ils soient en effet dus aux processus à un phonon est confirmé de façon frappante par la cohérence des courbes $\omega_s(\mathbf{k})$ déduites de leurs positions, car les données obtenues à partir des pics à un phonon présentent une redondance considérable. On peut extraire des informations concernant un phonon particulier de plusieurs façons, en considérant des événements de diffusion de même échange d'énergie, et de transferts de quantité de mouvement qui diffèrent par un vecteur du réseau réciproque¹⁰.

Il est important de souligner qu'il existe des solutions de la loi de conservation à un phonon (24.13) pour un domaine de transferts d'énergie et de quantité de mouvement suffisamment large pour nous permettre de tracer le spectre des phonons de manière systématique. Pour le voir, supposons d'abord, pour simplifier, que l'énergie E du neutron incident est très faible à l'échelle des énergies des phonons. Puisque l'énergie maximale des phonons est de l'ordre de $k_B\Theta_D$, et que Θ_D se situe typiquement quelque part entre 100 et 1000 K, cela signifie que nous considérons ce qu'on appelle une diffusion de neutrons froids.

Lois de conservation et diffusions à un phonon

Si $E = 0$, alors l'équation (24.12) n'a pas de solution du tout (un neutron d'énergie nulle ne peut pas *émettre* un phonon et conserver l'énergie).

10. Il est aussi possible d'extraire des informations concernant les vecteurs de polarisation. Ceci est dû au fait (démonstré dans l'appendice N) que la section efficace d'un processus à un phonon donné est proportionnelle à

$$|\epsilon_s(\mathbf{k}) \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{p}')|^2$$

où $\epsilon_s(\mathbf{k})$ est le vecteur de polarisation du phonon impliqué, et $\mathbf{p}' - \mathbf{p}$ est le transfert de quantité de mouvement du neutron.

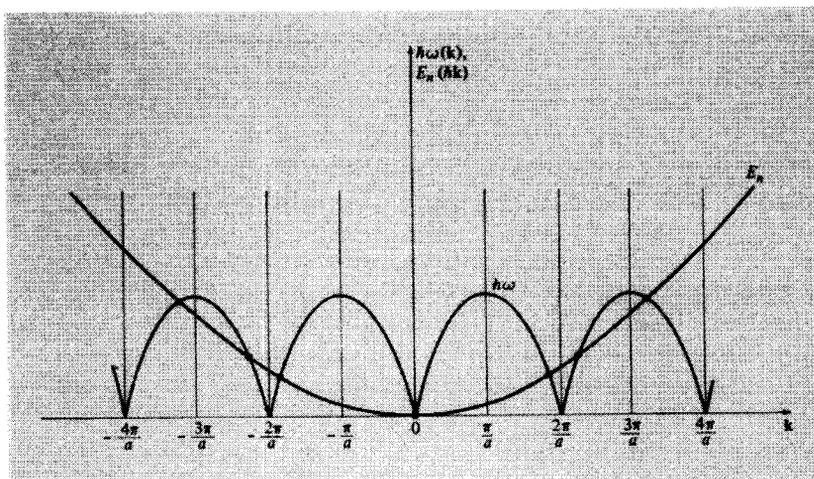


FIG. 24.5 – Démonstration, à une dimension, du fait que les lois de conservation pour l'absorption d'un phonon peuvent toujours être satisfaites pour des neutrons incidents d'énergie nulle. L'équation $\hbar^2 k^2 / 2M_n = \hbar\omega_s(\mathbf{k})$ est vérifiée chaque fois qu'il y a intersection entre les deux courbes.

Cependant, la loi de conservation pour l'absorption de phonons (24.13) se réduit à

$$\frac{p'^2}{2m} = \hbar\omega_s\left(\frac{\mathbf{p}'}{\hbar}\right) \quad (24.16)$$

qui doit avoir des solutions pour toute direction de \mathbf{p}' . La figure 24.5 le montre clairement.

Ceci peut être déduit analytiquement à partir du fait que l'énergie du neutron s'annule quadratiquement pour des p' petits, alors que $\hbar\omega_s(\mathbf{p}'/\hbar)$ soit s'annule linéairement (branche acoustique) ou tend vers une constante (branche optique). Par conséquent, pour des p' assez petits, l'énergie du neutron est toujours inférieure à celle du phonon pour toute direction de \mathbf{p}' . Cependant, à mesure que p' augmente, l'énergie du neutron peut augmenter sans limite, alors que $\hbar\omega_s(\mathbf{p}'/\hbar)$ a une limite supérieure égale à l'énergie maximale du phonon dans la branche. Par continuité, il y a donc au moins une valeur de p' , pour chaque direction de \mathbf{p}' , pour laquelle les membres de gauche et de droite de (24.16) sont égaux. Il doit exister au moins une telle solution pour chaque branche s du spectre de phonons. De manière générale, il existe plus d'une solution (figure 24.5). Ceci est dû au fait que l'énergie finale du neutron est relativement faible (même lorsque \mathbf{p}'/\hbar est sur la surface de la zone de Brillouin), car un neutron de vecteur d'onde \mathbf{q} (mesuré en Å^{-1}) possède

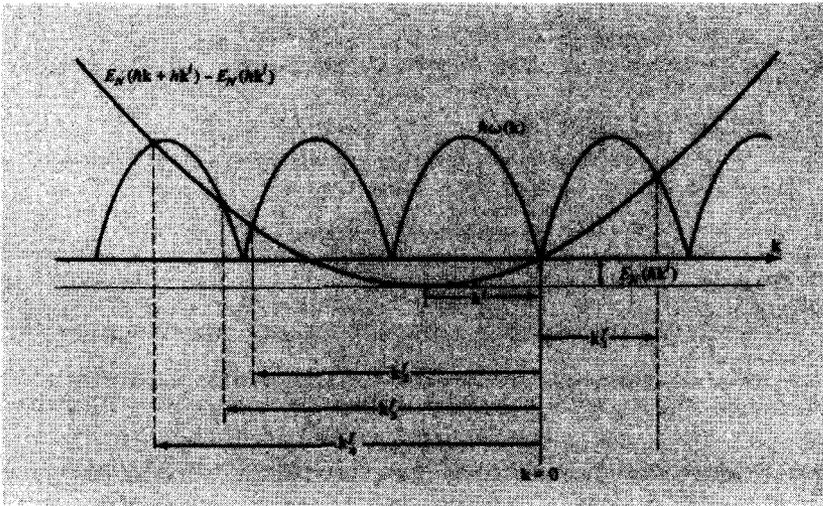


FIG. 24.6 – Solution graphique des lois de conservation à un phonon lorsque le neutron incident a un vecteur d’onde \mathbf{k}^i . La loi de conservation pour l’absorption de phonons peut être écrite

$$E_N(\hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{k}^i) - E_N(\hbar\mathbf{k}^i) = \hbar\omega_s(\mathbf{k})$$

où $\hbar\mathbf{k}$ est la quantité de mouvement du neutron diffusé, et $E_N(\mathbf{p}) = p^2/2M_N$. Pour tracer le membre de gauche de cette équation, on déplace horizontalement la courbe de l’énergie-moment cristallin du neutron de manière à la centrer sur $\mathbf{k} = -\mathbf{k}^i$ plutôt que sur $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, et on la déplace vers le bas d’une quantité $E_N(\hbar\mathbf{k}^i)$. Des solutions apparaissent chaque fois que cette courbe déplacée coupe la courbe de dispersion $\hbar\omega(\mathbf{k})$ du phonon. Dans le cas présent, il existe des solutions pour quatre vecteurs d’onde différents $\mathbf{k}_1^f \dots \mathbf{k}_4^f$ des neutrons diffusés.

une énergie

$$\begin{aligned} E_N &= 2,1 (q [\text{\AA}^{-1}])^2 \times 10^{-3} \text{ eV} \\ \frac{E_N}{k_B} &= 24 (q [\text{\AA}^{-1}])^2 \text{ K} \end{aligned} \tag{24.17}$$

Par conséquent, E_N/k_B est faible devant un Θ_D typique, même lorsque q se trouve sur un bord de la zone.

Lorsque l’énergie du neutron incident n’est pas nulle, on continue à avoir des solutions correspondant à l’absorption d’un phonon dans chaque branche (figure 24.6). Si une certaine énergie seuil est franchie, des solutions supplémentaires deviennent possibles correspondant à l’émission d’un phonon. Par conséquent, les pics à un phonon ne manquent pas, et des techniques originales ont été développées pour tracer le spectre des phonons d’un cristal

suivant différentes directions dans l'espace des k avec une précision considérable (quelques pour cent) et un grand nombre de points.

24.2 Diffusion d'un rayonnement électromagnétique par un cristal

Ce sont exactement les mêmes lois de conservation (énergie et moment cristallin) qui s'appliquent à la diffusion des photons par les ions d'un cristal, mais en raison de la forme quantitative très différente de la relation énergie-quantité de mouvement des photons, il est beaucoup plus difficile d'extraire des informations directes simples concernant tout le spectre des photons qu'à partir des données de diffusion des neutrons. Les deux techniques électromagnétiques les plus couramment utilisées, chacune avec ses limites, sont la diffusion inélastique des rayons X et de la lumière visible.

Mesures aux rayons X des spectres des phonons

Notre étude de la diffusion des rayons X au chapitre 6 était fondée sur le modèle d'un réseau statique (d'où l'équivalence avec la diffusion élastique sans phonon décrite dans notre étude de la diffusion des neutrons). Lorsque nous abandonnons l'hypothèse d'un réseau statique rigide d'ions, il est possible pour les photons des rayons X, comme les neutrons, d'être diffusés inélastiquement avec émission et/ou absorption d'un ou de plusieurs phonons. Cependant, il est extrêmement difficile de mesurer la variation d'énergie d'un photon diffusé inélastiquement. L'énergie typique des rayons X s'élève à plusieurs keV (10^3 eV), alors que celle d'un phonon est de plusieurs meV (10^{-3} eV), et au plus quelques centièmes d'eV, pour un Θ_D de l'ordre de la température ambiante. En général, la résolution de ce déplacement infime de la fréquence du photon est tellement difficile que l'on ne peut mesurer que le rayonnement diffusé *total* de toutes les fréquences, en fonction de l'angle de diffusion, dans le fond diffus de rayonnement trouvé à des angles loin de ceux qui satisfont à la condition de Bragg. À cause de cette difficulté de résolution en énergie, la structure caractéristique des processus à un phonon est perdue et leur contribution au rayonnement total diffusé suivant un angle quelconque ne peut pas être simplement séparée de la contribution des processus multiphonons.

On peut, cependant, extraire quelques informations de différentes façons. Nous montrons dans l'appendice N que la contribution des processus à un phonon à l'intensité totale du rayonnement diffusé sous un angle donné est entièrement déterminée par une simple fonction des fréquences et des polarisations des phonons, peu nombreux, participant aux événements à un phonon. Par conséquent, on peut extraire les lois de dispersion des phonons à partir de la mesure de l'intensité du rayon X diffusé, en fonction de l'angle et de la fréquence du rayon X incident, à condition de pouvoir trouver un moyen de

soustraire de cette intensité la contribution des processus multiphonons. De façon générale, on essaye de le faire en effectuant un calcul théorique de la contribution des processus multiphonons. De plus, il faut tenir compte du fait que les rayons X, contrairement aux neutrons, interagissent fortement avec les électrons. On aura une contribution à l'intensité de la part des électrons diffusés inélastiquement (ce qu'on appelle le fond de Compton), dont on doit aussi tenir compte dans les corrections.

En conséquence de ces considérations, la diffusion des rayons X est une sonde du spectre des phonons beaucoup moins puissante que la diffusion des neutrons. La grande vertu des neutrons réside dans le fait qu'une bonne résolution en énergie est possible, et une fois que les énergies diffusées sont résolues, les processus à un phonon, hautement instructifs, sont clairement identifiables.

Mesures optiques des spectres des phonons

Si les photons de la lumière visible (généralement d'un faisceau de laser de haute intensité) sont diffusés avec émission ou absorption de phonons, les déplacements en énergie (ou en fréquence) sont encore très faibles, mais on peut les mesurer, en général, par des techniques interférométriques. Par conséquent, on peut séparer la contribution à un phonon à la diffusion de la lumière, et extraire les valeurs de $\omega_s(\mathbf{k})$ pour les phonons participant au processus. Puisque, les vecteurs d'onde du photon (de l'ordre de 10^5 cm^{-1}) sont petits en comparaison des dimensions de la zone de Brillouin (de l'ordre de 10^8 cm^{-1}), on peut obtenir des informations uniquement sur les phonons se trouvant dans le voisinage immédiat de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. La diffusion est appelée *diffusion Brillouin*, lorsque le phonon émis ou absorbé est acoustique, et *diffusion Raman*, lorsque le phonon est optique.

En examinant les lois de conservation de ces processus, il faut remarquer que les vecteurs d'onde du photon à l'intérieur du cristal diffèrent de leurs valeurs dans le vide d'un multiple de l'indice de réfraction n du cristal (puisque les fréquences dans le cristal restent inchangées, et la vitesse est c/n). Par conséquent, si les vecteurs d'onde dans le vide des photons incident et diffusé sont \mathbf{q} et \mathbf{q}' , et les pulsations correspondantes ω et ω' , la conservation de l'énergie et du moment cristallin dans un processus à un phonon implique

$$\hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \quad (24.18)$$

et

$$\hbar n\mathbf{q}' = \hbar n\mathbf{q} \pm \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{K} \quad (24.19)$$

Ici, le signe supérieur fait référence aux processus dans lesquels un phonon est absorbé (appelé composante anti-Stokes du rayonnement diffusé) et le signe inférieur fait référence aux processus dans lesquels un phonon est émis (composante Stokes). Puisque les vecteurs d'onde du photon \mathbf{q} et \mathbf{q}' ont

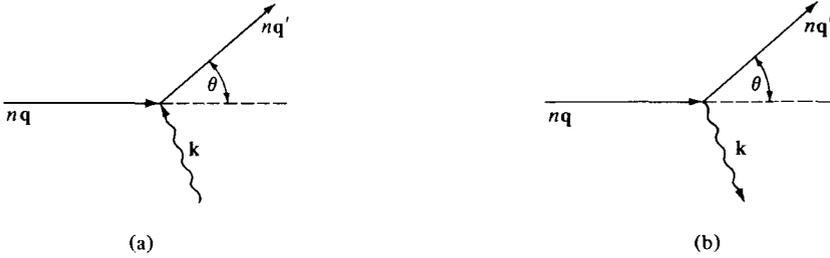


FIG. 24.7 – Diffusion d'un photon sous un angle θ d'un vecteur d'onde \mathbf{q} dans le vide à un vecteur d'onde \mathbf{q}' dans le vide avec (a) absorption d'un phonon de vecteur d'onde \mathbf{k} (anti-Stokes) et (b) émission d'un phonon de vecteur d'onde \mathbf{k} (Stokes). Les vecteurs d'onde du photon dans le cristal sont $n\mathbf{q}$ et $n\mathbf{q}'$, où n est l'indice de réfraction.

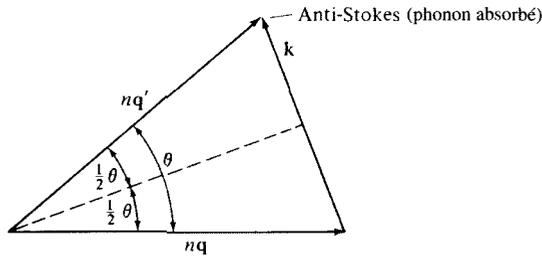


FIG. 24.8 – Déduction géométrique de (24.20). Puisque l'énergie du photon est virtuellement inchangée, le triangle est isocèle. Comme le processus se produit à l'intérieur du cristal, les vecteurs d'onde du photon sont $n\mathbf{q}$ et $n\mathbf{q}'$, où n est l'indice de réfraction du cristal. La figure est tracée dans le cas de l'absorption de phonon (anti-Stokes). Elle décrit aussi le cas d'une émission de phonon (Stokes) si le sens de \mathbf{k} est inversé.

des normes faibles comparées aux dimensions de la zone de Brillouin, la loi de conservation du moment cristallin (24.19) ne peut être vérifiée pour les vecteurs d'onde \mathbf{k} du phonon dans la première zone que si le vecteur \mathbf{K} du réseau réciproque est nul.

Nous représentons les deux types de processus sur la figure 24.7, et la contrainte imposée par la conservation du moment cristallin sur la figure 24.8. Puisque l'énergie d'un phonon quelconque est au plus de l'ordre de $\hbar\omega_D \approx 10^{-2}$ eV, l'énergie du photon (typiquement quelques eV) et, par là, la norme du vecteur d'onde du photon, est très peu modifiée — autrement dit, le triangle

sur la figure 24.8 est presque isocèle. Il s'ensuit immédiatement que la norme k du vecteur d'onde du phonon est reliée à la pulsation de la lumière et à l'angle de diffusion θ par

$$k = 2nq \sin \frac{\theta}{2} = (2\omega n/c) \sin \frac{\theta}{2} \quad (24.20)$$

La direction de \mathbf{k} est déterminée par la construction de la figure 24.8, et la fréquence $\omega_s(\mathbf{k})$ par la (faible) variation mesurée de la fréquence du photon.

Dans le cas de la diffusion Brillouin, le phonon est un phonon acoustique près de l'origine de l'espace des k , et $\omega_s(\mathbf{k})$ est de la forme $\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})k$ (Éq. (22.65)). L'équation (24.20) relie alors la vitesse du son $c_s(\hat{\mathbf{k}})$ à l'angle de diffusion et au déplacement de l'énergie du photon $\Delta\omega$ comme suit :

$$c_s(\hat{\mathbf{k}}) = \frac{\Delta\omega}{2\omega} \frac{c}{n} \left(\csc \frac{\theta}{2} \right) \quad (24.21)$$

Quelques données typiques sont présentées sur la figure 24.9.

24.3 Représentation ondulatoire de l'interaction du rayonnement avec les vibrations du réseau

Dans la discussion ci-dessus, nous avons considéré aussi bien les neutrons (ou les photons) que les phonons comme des particules, pour lesquelles les équations cruciales (24.3) et (24.6) expriment la conservation de l'énergie et du moment cristallin. Cependant, les mêmes contraintes peuvent être obtenues en considérant les phonons et le rayonnement incident non pas comme des particules, mais comme des ondes. Pour la diffusion du rayonnement électromagnétique, ceci constitue l'approche classique naturelle et est le point de vue à partir duquel le sujet fut développé à l'origine par Brillouin. Pour la diffusion des neutrons, l'aspect ondulatoire relève toujours de la mécanique quantique, puisque, même si le phonon n'est plus considéré comme particule, le neutron est considéré comme une onde. Ce point de vue alternatif ne peut contenir de nouveaux faits physiques, mais il vaut mieux, néanmoins, le garder à l'esprit pour les aperçus supplémentaires qu'il peut parfois nous fournir.

Considérons alors l'interaction d'une onde de pulsation E/\hbar et de vecteur d'onde $\mathbf{q} = \mathbf{p}/\hbar$, avec un mode normal particulier du cristal de pulsation ω et de vecteur d'onde \mathbf{k} . Nous supposons que seul ce mode normal particulier est excité ; autrement dit, nous considérons l'interaction de l'onde avec un seul phonon à chaque fois. Nous ignorons aussi, pour le moment, la structure microscopique du cristal, en considérant le mode normal qui nous intéresse comme une perturbation de type ondulatoire dans un milieu continu. Si la perturbation ne se déplaçait pas, elle présenterait, pour le rayonnement incident, une variation périodique de la densité, qui agirait comme un réseau de

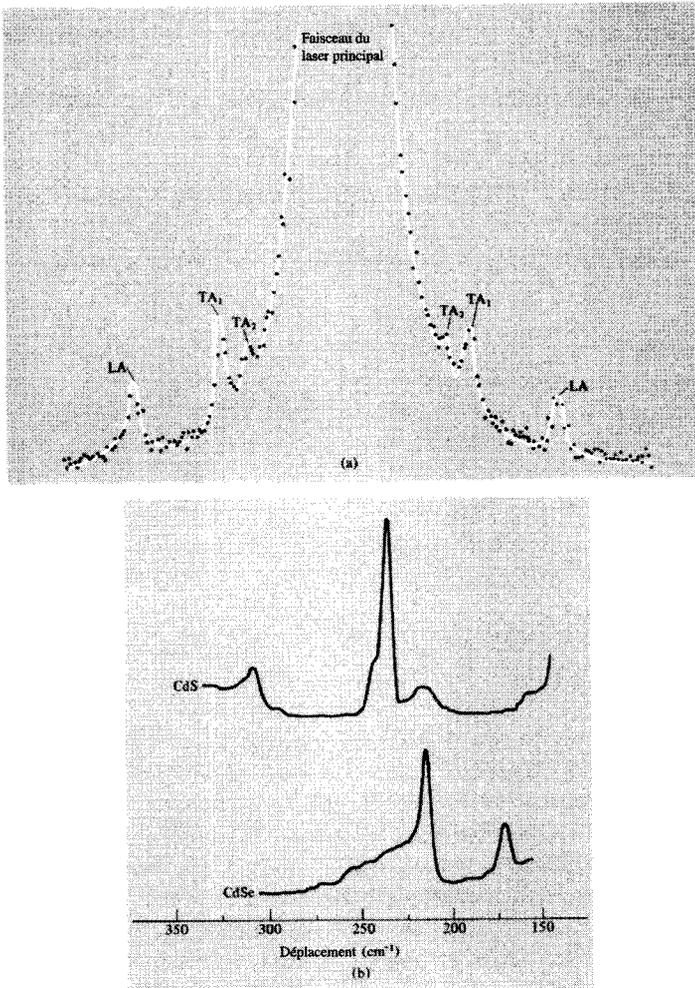


FIG. 24.9 – (a) Structure caractéristique d'un spectre Brillouin. L'intensité est tracée en fonction de la fréquence. On voit des pics clairement identifiables à des fréquences au-dessus et au-dessous de la fréquence du faisceau laser principal, correspondant à une branche acoustique longitudinale et deux branches acoustiques transversales. (S. Fray *et al.*, *Light Scattering Spectra of Solids*, G. B. Wright, éd. Springer, New York, 1969). (b) Les spectres Raman de CdS et de CdSe, révélant des pics déterminés par les phonons optiques longitudinaux et transverses. (R. K. Chang *et al.*, *ibid.*).

diffraction (figure 24.10), l'onde diffusée étant déterminée par la loi de Bragg. Cependant, la perturbation n'est pas stationnaire, mais elle se déplace avec

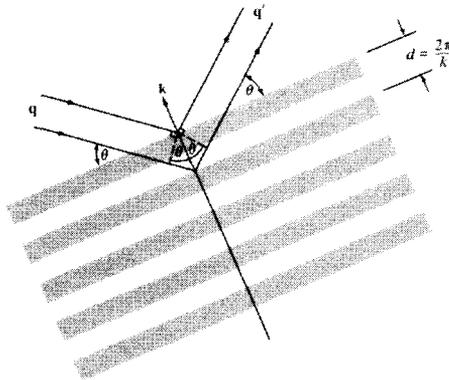


FIG. 24.10 – Diffusion d'un neutron par un phonon dans un système de référence dans lequel la vitesse de phase du phonon est nulle. Le phonon apparaît comme un réseau de diffraction statique ; autrement dit, il se manifeste par des régions de densité ionique alternativement haute et basse. La condition de Bragg (p. 112), $m\lambda = 2d \sin \theta$ (m entier), peut être écrite :

$$\frac{2\pi m}{q} = \frac{4\pi}{k} \sin \theta$$

ou

$$mk = 2q \sin \theta$$

ou encore

$$mk = (\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \cdot \hat{\mathbf{k}}$$

Puisque la réflexion de Bragg est spéculaire (angle d'incidence égal à l'angle de réflexion) et puisque la norme q' est égale à la norme q , il s'ensuit que $\mathbf{q}' - \mathbf{q}$ doit être parallèle à \mathbf{k} , et par conséquent $\mathbf{q}' - \mathbf{q} = m\mathbf{k}$.

la vitesse de phase du phonon, dirigée suivant \mathbf{k} et de norme ω/k :

$$\mathbf{v} = \frac{\omega}{k} \hat{\mathbf{k}} \tag{24.22}$$

On peut traiter cette complication en décrivant la diffraction dans le référentiel qui se déplace avec la vitesse de phase \mathbf{v} . Dans ce référentiel, la perturbation est stationnaire, et la condition de Bragg peut être appliquée. Les vecteurs d'onde (de l'onde du réseau ainsi que des ondes incidente et diffusée) ne sont pas modifiés par changement de référentiel, puisque celui-ci n'affecte ni la distance entre des plans de phase constante ni leur orientation¹¹.

11. Plus précisément, la variation du vecteur d'onde est un effet relativiste que nous ignorons parce que la vitesse de phase \mathbf{v} est petite devant c . Les expressions du déplacement Doppler (24.23) sont aussi utilisées sous leurs formes non relativistes.

Cependant, les fréquences subissent un déplacement Doppler :

$$\begin{aligned}\bar{\omega} &= \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \\ \frac{\bar{E}}{\hbar} &= \frac{E}{\hbar} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{v} \\ \frac{\bar{E}'}{\hbar} &= \frac{E'}{\hbar} - \mathbf{q}' \cdot \mathbf{v}\end{aligned}\quad (24.23)$$

Puisque la réflexion de Bragg par un réseau de diffraction stationnaire ne change pas la fréquence de l'onde incidente, \bar{E}' doit être égal à \bar{E} . La loi de transformation (24.23) implique alors que, dans le référentiel d'origine, la fréquence de l'onde diffusée doit être déplacée de :

$$\frac{E'}{\hbar} = \frac{E}{\hbar} + (\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{v} \quad (24.24)$$

La variation du vecteur d'onde par réflexion de Bragg est de la forme :

$$\mathbf{q}' = \mathbf{q} + m\mathbf{k} \quad (24.25)$$

où l'entier m est l'ordre de la réflexion de Bragg (comme démontré sur la figure 24.10)¹². Cette relation est vérifiée dans l'un ou l'autre référentiel, puisque les vecteurs d'onde sont invariants par changement de référentiel.

En remplaçant (24.25) dans (24.24), on trouve que le déplacement en fréquence dans le référentiel de départ est donné par

$$\frac{E'}{\hbar} = \frac{E}{\hbar} + m\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (24.26)$$

Si nous remplaçons la vitesse de phase \mathbf{v} dans (24.26) par sa forme explicite (24.22), nous trouvons que

$$E' = E + m\hbar\omega \quad (24.27)$$

Les équations (24.25) et (24.27) montrent qu'une réflexion de Bragg du m^{e} ordre dans le référentiel mobile correspond à un processus que nous décrivons dans le référentiel du laboratoire comme l'absorption ou l'émission de m phonons d'un type donné. Les processus multiphonons impliquant plusieurs modes normaux vont évidemment correspondre à des réflexions de Bragg successives sur les réseaux de diffraction mobiles correspondants.

Il peut manquer à la condition (24.25) sur le vecteur d'onde un vecteur du réseau réciproque additif arbitraire, qui est présent dans la loi de conservation du moment cristallin (24.6). En fait, il est implicite dans (24.25) aussi, aussitôt que nous reconnaissons que le cristal n'est pas un continuum, mais un système discret. C'est uniquement dans un continuum qu'il est possible d'attribuer un

12. Nous remarquons que m peut avoir l'un ou l'autre signe, selon le côté du réseau de diffraction sur lequel l'onde est incidente.

seul vecteur d'onde \mathbf{k} à chaque mode normal. Dans un réseau discret, le vecteur d'onde du mode normal est défini seulement à un vecteur du réseau réciproque près (voir page 523).

Par conséquent, du point de vue ondulatoire, la loi de conservation de l'énergie est simplement une formulation du déplacement Doppler pour une onde réfléchie par un réseau de diffraction en mouvement ; la loi de conservation du moment cristallin est la condition de Bragg pour ce réseau de diffraction, le vecteur additif du réseau réciproque exprimant la multitude d'orientations que le réseau de diffraction peut avoir, à cause de la nature périodique discrète du cristal sous-jacent.

24.4 Problèmes

1. (a) Tracer des diagrammes représentant quelques processus à deux phonons possibles dans lesquels un neutron entre avec une quantité de mouvement \mathbf{p} et ressort avec une quantité de mouvement \mathbf{p}' . En indexant les diagrammes il faut bien prendre en compte les lois de conservation.

(b) Répéter (a) pour les processus à trois phonons.

2. (a) Répéter la méthode de résolution graphique donnée sur la figure 24.6 dans le cas d'une émission de phonons.

(b) Vérifier que, lorsque l'énergie du neutron incident est nulle, aucune solution n'est possible.

(c) En termes qualitatifs, comment dépend le nombre de solutions du vecteur d'onde incident \mathbf{k}_i ?

3. Cet exercice est basé sur les appendices L et N.

(a) En utilisant la définition de W donnée dans l'équation (N.17) et le développement (L.14) de $\mathbf{u}(\mathbf{R})$, montrer que le facteur de Debye-Waller est de la forme :

$$e^{-2W} = \exp \left\{ -v \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} \sum_s \frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})} (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}))^2 \coth \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \right\} \quad (24.28)$$

où v est le volume de la maille appropriée.

(b) Montrer que $e^{-2W} = 0$ à une et deux dimensions. (Considérer le comportement de l'intégrande pour des k petits.) Quelles en sont les conséquences quant à la possibilité d'existence d'un ordre cristallin à une ou deux dimensions ?

(c) Estimer la valeur du facteur de Debye-Waller pour un cristal tridimensionnel.

Chapitre 25

Effets anharmoniques dans les cristaux

Insuffisance fondamentale des modèles harmoniques

Aspects généraux des théories anharmoniques

Équation d'état et dilatation thermique d'un cristal

Paramètre de Grüneisen

Dilatation thermique des métaux

Collisions de phonons

Conductivité thermique du réseau

Processus umklapp

Second son

AU CHAPITRE 21, nous avons récapitulé les effets qui nous obligent à abandonner le modèle du réseau statique d'ions¹, et dans les chapitres ultérieurs, nous avons prudemment abandonné cette simplification extrême. Nous nous sommes fondés, cependant, sur deux hypothèses moins restrictives.

1. **Hypothèse des petites oscillations** Nous avons supposé que, même si les ions ne sont pas rigidement liés à leurs sites d'équilibre, leurs déplacements par rapport à ces sites sont faibles.
2. **Approximation harmonique** Nous avons supposé que nous pouvons calculer de manière précise les propriétés des solides en ne retenant que le terme prépondérant non nul dans le développement de l'énergie d'interaction ionique autour de sa valeur d'équilibre.

1. Nous continuons à utiliser le mot « ion » dans le sens le plus large, incluant dans ce terme, par exemple, les atomes neutres ou les molécules constituant un solide moléculaire.

L'hypothèse des petites oscillations semble raisonnable dans la plupart des solides (avec l'importante exception de l'hélium solide) à des températures bien au-dessous du point de fusion. De toute manière, elle nous est imposée par une nécessité de calcul. Lorsqu'elle s'effondre, il faut recourir à des méthodes d'approximation très complexes dont la validité est loin d'être évidente.

Lorsque l'hypothèse des petites oscillations est valable, on est tenté de conclure que les corrections de l'approximation harmonique n'ont d'intérêt que pour des calculs de haute précision. Ce n'est pas correct. Il existe plusieurs phénomènes physiques majeurs qui ne peuvent être expliqués dans une théorie purement harmonique, car ils sont *entièrement* dus aux termes d'ordres supérieurs négligés dans le développement de l'énergie d'interaction ionique autour de sa valeur à l'équilibre.

Dans ce chapitre, nous allons étudier quelques-uns de ces phénomènes dont l'explication nécessite la présence de ces *termes anharmoniques*. Nous avons déjà rencontré deux exemples.

1. La théorie quantique du cristal harmonique prédit que la chaleur spécifique devrait vérifier la loi de Dulong et Petit classique aux hautes températures ($T \gg \Theta_D$). Le fait que la chaleur spécifique à haute température n'arrive pas à atteindre cette valeur est un effet anharmonique (voir page 509 et aussi page 541).
2. Dans notre étude de la diffusion des neutrons (chapitre 24), nous avons donné les raisons pour lesquelles la section efficace de diffusion des neutrons devrait présenter des pics pointus aux énergies permises par les lois de conservation des processus à un phonon. Cependant, les pics observés, bien qu'ils soient bien nets, ont une largeur mesurable (voir figure 24.4). Nous avons interprété cet élargissement comme étant une conséquence du fait que les états propres de l'hamiltonien harmonique n'étaient pas de vrais états stationnaires du cristal — autrement dit les corrections anharmoniques de l'approximation harmonique étaient significatives. La largeur des pics à un phonon est une mesure directe de l'intensité de la partie anharmonique de l'énergie d'interaction ionique.

D'autres phénomènes dominés par les termes anharmoniques peuvent être regroupés en propriétés d'équilibre et de transport.

1. **Propriétés d'équilibre** Il existe une large classe de propriétés d'équilibre dans les cristaux, observables à toute température, dont l'explication cohérente requiert la présence des termes anharmoniques dans l'énergie d'interaction ionique. Le plus important de ces termes correspond à la dilatation thermique. Dans un cristal rigoureusement harmonique, le volume à l'équilibre ne dépendrait pas de la température. L'existence des termes anharmoniques provient aussi du fait que les constantes élastiques dépendent du volume et de la température, et

que les constantes élastiques adiabatiques et isothermes ne sont pas les mêmes.

2. **Propriétés de transport** La conductivité thermique d'un solide isolant est limitée dans un cristal parfait uniquement par les termes anharmoniques dans l'énergie d'interaction ionique. Un cristal rigoureusement harmonique aurait une conductivité thermique infinie. C'est probablement la propriété de transport principale déterminée par les termes anharmoniques, mais ceux-ci jouent aussi des rôles essentiels dans presque tous les processus dans lesquels les vibrations du réseau transmettent de l'énergie.

25.1 Aspects généraux des théories anharmoniques

La description standard des termes anharmoniques est simple, en principe, bien qu'elle souffre, en pratique, de la complexité de notation. Nous retenons l'hypothèse des petites oscillations, ce qui nous permet de garder uniquement les corrections prépondérantes des termes harmoniques dans le développement de l'énergie d'interaction ionique, U , en puissance des déplacements ioniques \mathbf{u} . Par conséquent, on remplace (22.8) et (22.10) par :

$$U = U^{\text{éq}} + U^{\text{harm}} + U^{\text{anh}} \quad (25.1)$$

où (voir (22.10)) les corrections dues aux termes anharmoniques sont de la forme :

$$U^{\text{anh}} = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\mathbf{R}_1 \cdots \mathbf{R}_n} D_{\mu_1 \cdots \mu_n}^{(n)}(\mathbf{R}_1 \cdots \mathbf{R}_n) u_{\mu_1}(\mathbf{R}_1) \cdots u_{\mu_n}(\mathbf{R}_n) \quad (25.2)$$

où

$$D_{\mu_1 \cdots \mu_n}^{(n)}(\mathbf{R}_1 \cdots \mathbf{R}_n) = \left. \frac{\partial^n U}{\partial u_{\mu_1}(\mathbf{R}_1) \cdots \partial u_{\mu_n}(\mathbf{R}_n)} \right|_{\mathbf{u} \equiv \mathbf{0}} \quad (25.3)$$

Dans l'esprit de l'hypothèse des petites oscillations, on pourrait être tenté de ne retenir que les termes prépondérants (cubiques en \mathbf{u}) dans U^{anh} , et c'est ce que l'on fait fréquemment. Cependant, il y a deux raisons pour retenir aussi les termes quartiques.

1. L'hamiltonien qui ne retient que les termes anharmoniques cubiques est instable : on peut rendre l'énergie potentielle aussi petite et négative qu'on le souhaite, en attribuant des valeurs adéquates aux \mathbf{u} (voir problème 1). Ceci implique que l'hamiltonien cubique n'a pas d'état fondamental², et donc, en remplaçant l'hamiltonien total par un autre tronqué

2. Voir, par exemple, G. Baym, *Phys. Rev.* **117**, 886 (1960).

aux termes anharmoniques cubiques, nous avons remplacé un problème physique bien défini par un autre, ayant des pathologies mathématiques spectaculaires, mais artificielles. Néanmoins, les termes cubiques supplémentaires sont fréquemment traités comme une faible perturbation, et l'on trouve des résultats physiquement raisonnables malgré l'absurdité formelle de la procédure. Si, cependant, on insiste pour travailler avec un problème bien défini, il faut aussi retenir les termes quartiques.

2. Les contributions des termes cubiques se comportent souvent de façon anormale, non pas pour la raison donnée ci-dessus, mais à cause des conditions strictes imposées par les lois de conservation sur les processus induits par ces termes. Lorsque cela se produit, les termes quartiques peuvent avoir une importance comparable même si l'hypothèse des petites oscillations est une bonne hypothèse.

C'est presque une pratique générale de ne pas retenir les termes au-delà des termes anharmoniques quartiques dans les calculs détaillés, à moins de s'engager à prouver des résultats très généraux, ou à traiter des cristaux (notamment l'hélium solide) pour lesquels la validité de l'hypothèse des petites oscillations tout entière est douteuse. De plus, il existe une tendance, dans la pratique, consistant à ne retenir que les termes anharmoniques cubiques, bien qu'il faille toujours garder à l'esprit les pièges décrits ci-dessus.

25.2 Équation d'état et dilatation thermique d'un cristal

Pour établir l'équation d'état, nous écrivons la pression comme $P = -(\partial F/\partial V)_T$, où F , l'énergie libre de Helmholtz, donnée par $F = U - TS$. Puisque l'entropie S et l'énergie interne U sont reliées par

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (25.4)$$

nous pouvons exprimer la pression entièrement en fonction de l'énergie interne, sous la forme³ :

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[U - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V) \right] \quad (25.5)$$

Si l'hypothèse des petites oscillations est valable, alors l'énergie interne d'un cristal isolant devrait être donnée, avec une bonne précision, par le

3. Nous utilisons le fait que la densité d'entropie s'annule en $T = 0$ (troisième principe de la thermodynamique) pour s'affranchir de la constante d'intégration.

résultat (23.11) de l'approximation harmonique :

$$U = U^{\text{éq}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k},s} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} \quad (25.6)$$

En remplaçant ceci dans la forme générale, (25.5), on trouve⁴

$$P = - \frac{\partial}{\partial V} \left[U^{\text{éq}} + \sum_{\mathbf{k},s} \frac{1}{2} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \right] + \sum_{\mathbf{k},s} \left(- \frac{\partial}{\partial V} (\hbar\omega_s(\mathbf{k})) \right) \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} \quad (25.7)$$

Ce résultat a une structure très simple : le premier terme (le seul qui reste à $T = 0$) est l'opposé de la dérivée par rapport au volume de l'énergie de l'état fondamental. À des températures non nulles, on doit lui ajouter l'opposé de la dérivée par rapport au volume des énergies des phonons, la contribution de chaque niveau de phonon étant pondérée par son nombre d'occupation moyen.

D'après (25.7), la pression d'équilibre ne dépend de la température que parce que les fréquences des modes normaux dépendent du volume du cristal à l'équilibre. Cependant, si l'énergie potentielle du cristal était rigoureusement de la forme harmonique (Éqs. (22.46) et (22.8))

$$U^{\text{éq}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}') \quad (25.8)$$

avec des constantes de force \mathbf{D} indépendantes de $\mathbf{u}(\mathbf{R})$, alors les fréquences des modes normaux ne pourraient présenter aucune dépendance en volume⁵.

Pour découvrir, nous remarquons que, pour déterminer la dépendance avec le volume des fréquences des modes normaux, nous devons étudier le problème des petites oscillations non seulement pour le réseau de Bravais original défini par les vecteurs \mathbf{R} , mais aussi pour les réseaux dilatés (ou contractés) caractérisés par les vecteurs⁶ $\bar{\mathbf{R}} = (1+\epsilon)\mathbf{R}$, dont le volume diffère d'un facteur $(1+\epsilon)^3$ du volume du réseau original. Si l'énergie potentielle est rigoureusement de la forme (25.8) même lorsque les $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ ne sont pas petits, alors on peut facilement ramener le nouveau problème des petites oscillations à l'ancien problème, car on peut aussi écrire les positions ioniques $\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \bar{\mathbf{R}} + \bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{R}})$

4. Voir problème 2.

5. Ceci est une généralisation de l'observation familière selon laquelle la fréquence d'un oscillateur harmonique ne dépend pas de l'amplitude de vibration.

6. Pour simplifier, nous considérons uniquement les réseaux de Bravais monoatomiques dont la symétrie est telle qu'une dilatation (ou une contraction) uniforme et isotrope conduit à une nouvelle configuration d'équilibre (par opposition, par exemple, à un cristal à symétrie orthorhombique, où le facteur d'échelle $(1 + \epsilon)$ différerait selon les axes cristallins). Le résultat final, cependant, est tout à fait général.

comme $\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$, à condition que les déplacements \mathbf{u} par rapport au réseau original soient reliés aux déplacements $\bar{\mathbf{u}}$ par rapport au réseau dilaté (ou contracté) par

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \epsilon \mathbf{R} + \bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{R}}) \quad (25.9)$$

Si l'énergie potentielle est rigoureusement donnée par (25.8), alors, pour évaluer l'énergie de la configuration donnée par $\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \bar{\mathbf{R}} + \bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{R}})$ on ne doit pas nécessairement effectuer un nouveau développement de U autour des nouvelles positions d'équilibre $\bar{\mathbf{R}}$, mais on peut simplement remplacer les déplacements équivalents \mathbf{u} exprimés par (25.9) dans (25.8). L'expression ainsi obtenue de l'énergie potentielle de la configuration, dans laquelle les ions sont déplacés de $\bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{R}})$ par rapport aux positions d'équilibre à $\bar{\mathbf{R}}$, est⁷

$$U^{\text{éq}} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \mathbf{R} \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{R}' + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}') \quad (25.10)$$

Les deux premiers termes dans (25.10) sont indépendants des nouveaux déplacements $\bar{\mathbf{u}}$ et donnent l'énergie potentielle de la nouvelle configuration d'équilibre. La dynamique est déterminée par le terme quadratique en $\bar{\mathbf{u}}$. Puisque les coefficients dans ce terme sont identiques aux coefficients dans le terme correspondant dans (25.8), la dynamique des oscillations autour de la nouvelle position d'équilibre est la même que celle des anciennes oscillations. Les fréquences des modes normaux ne sont donc pas modifiées par la variation du volume à l'équilibre.

Comme les fréquences des modes normaux dans un cristal rigoureusement harmonique ne sont pas modifiées par la variation du volume, la pression donnée par (25.7) dépend uniquement du volume, mais pas de la température. Par conséquent, dans un cristal rigoureusement harmonique, la pression nécessaire pour maintenir un certain volume ne varie pas avec la température. Puisque

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{(\partial P / \partial T)_V}{(\partial P / \partial V)_T} \quad (25.11)$$

il s'ensuit aussi que le volume à l'équilibre ne peut varier avec la température à pression constante. Par conséquent, le coefficient de dilatation thermique⁸,

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (25.12)$$

doit s'annuler.

7. Les termes linéaires en $\bar{\mathbf{u}}$ doivent s'annuler si les nouveaux sites $\bar{\mathbf{R}}$ donnent effectivement la configuration d'équilibre du cristal.

8. Nous continuons à considérer un cristal suffisamment symétrique pour que toutes les dimensions linéaires se dilatent de la même façon avec la température. Les cristaux de symétrie non cubique ont des coefficients de dilatation qui dépendent de la direction. Nous avons introduit le module de compression B , défini (Éq. (2.35)) par $B = -V(\partial P / \partial V)_T$.

L'absence de dilatation thermique dans un cristal rigoureusement harmonique implique, du point de vue thermodynamique, plusieurs autres anomalies. La chaleur spécifique à volume constant et la chaleur spécifique à pression constante sont reliées par :

$$c_p = c_v - \frac{T(\partial P/\partial T)_V^2}{V(\partial P/\partial V)_T} \quad (25.13)$$

et doivent donc être identiques dans ce solide. Il en est de même pour les compressibilités adiabatique et isotherme, puisque

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{(\partial P/\partial V)_S}{(\partial P/\partial V)_T} \quad (25.14)$$

De tels résultats présentent des anomalies parce que, dans les cristaux réels, les constantes de force \mathbf{D} , dans l'approximation harmonique de l'énergie potentielle, dépendent en réalité du réseau à l'équilibre autour duquel on effectue le développement harmonique. Il est implicite dans cette dépendance que, dans les cristaux réels, l'approximation harmonique n'est pas exacte. En effet, il est possible d'exprimer la quantité dont les fréquences des modes normaux varient lorsque les vecteurs du réseau à l'équilibre varient de \mathbf{R} à $(1+\epsilon)\mathbf{R}$, en fonction des coefficients des termes anharmoniques qui interviennent dans le développement de l'énergie potentielle⁹ autour des positions d'équilibre \mathbf{R} . De cette manière, on peut effectuer des mesures du coefficient de dilatation thermique pour obtenir des informations sur la taille des corrections anharmoniques de l'énergie.

25.3 Dilatation thermique ; paramètre de Grüneisen

Ayant établi que les fréquences des phonons d'un cristal réel dépendent du volume à l'équilibre, nous pouvons poursuivre l'analyse de l'équation d'état (25.7). En substituant cette forme de la pression dans (25.12), nous trouvons que le coefficient de dilatation thermique peut être écrit comme

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{\mathbf{k},s} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \hbar\omega_{\mathbf{k}s} \right) \frac{\partial}{\partial T} n_s(\mathbf{k}) \quad (25.15)$$

où $n_s(\mathbf{k}) = [e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1]^{-1}$. Si nous comparons ceci avec l'expression (23.12) de la chaleur spécifique, que l'on peut écrire sous la forme

$$c_v = \sum_{\mathbf{k},s} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_s(\mathbf{k}) \quad (25.16)$$

9. Voir le problème 4.

nous pouvons suggérer la représentation suivante du coefficient de dilatation thermique α .

D'abord, nous définissons la quantité

$$c_{vs}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_s(\mathbf{k}) \quad (25.17)$$

qui est la contribution du mode normal \mathbf{k},s à la chaleur spécifique. Ensuite, nous définissons une quantité $\gamma_{\mathbf{k}s}$, appelée *paramètre de Grüneisen* pour le mode $\mathbf{k}s$, comme étant l'opposé de la dérivée logarithmique de la fréquence du mode par rapport au volume ; c'est-à-dire,

$$\gamma_{\mathbf{k}s} = -\frac{V}{\omega_s(\mathbf{k})} \frac{\partial\omega_s(\mathbf{k})}{\partial V} = -\frac{\partial(\ln\omega_s(\mathbf{k}))}{\partial(\ln V)} \quad (25.18)$$

Enfin, nous définissons un *paramètre de Grüneisen* global

$$\gamma = \frac{\sum_{\mathbf{k},s} \gamma_{\mathbf{k}s} c_{vs}(\mathbf{k})}{\sum_{\mathbf{k},s} c_{vs}(\mathbf{k})} \quad (25.19)$$

comme la moyenne pondérée des $\gamma_{\mathbf{k}s}$, dans laquelle la contribution de chaque mode normal est pondérée par sa contribution à la chaleur spécifique. En utilisant ces définitions, nous pouvons écrire (25.12) sous la forme simple :

$$\alpha = \frac{\gamma c_v}{3B} \quad (25.20)$$

Nous représentons le coefficient de dilatation thermique de cette façon très particulière, car, dans les modèles les plus simples, la dépendance vis-à-vis du volume des fréquences des modes normaux est contenue dans un facteur multiplicatif universel et, par conséquent, les $\gamma_{\mathbf{k}s}$ sont les mêmes pour tous les modes normaux. Dans ces circonstances, (25.15) se réduit directement à (25.20) sans avoir besoin des définitions intermédiaires. Dans un modèle de Debye, par exemple, toutes les fréquences des modes normaux varient linéairement avec la fréquence limite ω_D et, par conséquent,

$$\gamma_{\mathbf{k}s} \equiv -\frac{\partial(\ln\omega_D)}{\partial(\ln V)} \quad (25.21)$$

Puisque le module de compression intervenant dans le dénominateur de (25.20) dépend faiblement de la température¹⁰, les théories avec $\gamma_{\mathbf{k}s}$ constant prédisent que le coefficient de dilatation thermique devrait avoir la même dépendance en température que la chaleur spécifique. En particulier, il devrait tendre vers une constante à des températures élevées en comparaison avec Θ_D , et devrait s'annuler comme T^3 lorsque $T \rightarrow 0$.

10. De toute manière, B est mesurable directement ; on peut donc tenir compte de sa légère variation avec la température.

TAB. 25.1 – Coefficients de dilatation linéaire et paramètres de Grüneisen pour quelques halogénures alcalins.

T (K)		LiF	NaCl	NaI	KCl	KBr	KI	RbI	CsBr
0	α	0	0	0	0	0	0	0	0
	γ	1,70	0,90	1,04	0,32	0,29	0,28	-0,18	2,0
20	α	0,063	0,62	5,1	0,74	2,23	4,5	6,0	10,0
	γ	1,60	0,96	1,22	0,53	0,74	0,79	0,85	—
65	α	3,6	15,8	27,3	17,5	22,5	26,0	28,0	35,2
	γ	1,59	1,39	1,64	1,30	1,42	1,35	1,35	—
283	α	32,9	39,5	45,1	36,9	38,5	40,0	39,2	47,1
	γ	1,58	1,57	1,71	1,45	1,49	1,47	—	2,0

^a Les unités des coefficients de dilatation linéaire α sont en 10^{-6} K^{-1} .

D'après G. K. White, *Proc. Roy. Soc. London* **A286**, 204 (1965).

La représentation (25.20) préserve ces deux formes limites. Dans un solide réel quelconque, les γ_{ks} ne sont pas les mêmes pour tous les modes normaux, et γ dépend alors de la température. Néanmoins, l'équation (25.19) implique que γ tend vers une valeur constante lorsque $T \rightarrow 0$, et vers une valeur constante (différente) à des températures élevées par rapport à Θ_D . Par conséquent, la dépendance asymptotique en température du coefficient de dilatation thermique, même dans le cas général, sera

$$\begin{aligned} \alpha &\sim T^3, & T \rightarrow 0 \\ \alpha &\sim \text{constante}, & T \gg \Theta_D \end{aligned} \quad (25.22)$$

Nous donnons quelques paramètres de Grüneisen et leurs variations avec la température dans la table 25.1 et sur la figure 25.1.

25.4 Dilatation thermique des métaux

Dans l'étude ci-dessus, nous supposons que les seuls degrés de liberté sont de type ionique, autrement dit, que le solide est un isolant. Dans le cas d'un métal, nous pouvons estimer les effets des degrés de liberté électroniques supplémentaires à l'aide de l'équation (25.12). De nouveau, le module de compression dépend très faiblement de la température et peut être remplacé par sa valeur à $T = 0$. Pour une estimation grossière de la contribution électronique à $(\partial P/\partial T)_V$, nous ajoutons simplement à la contribution des vibrations du réseau celle d'un gaz d'électrons libres. Puisque l'équation d'état du gaz d'électrons libres est (voir Éq. (2.101))

$$P = \frac{2U}{3V} \quad (25.23)$$

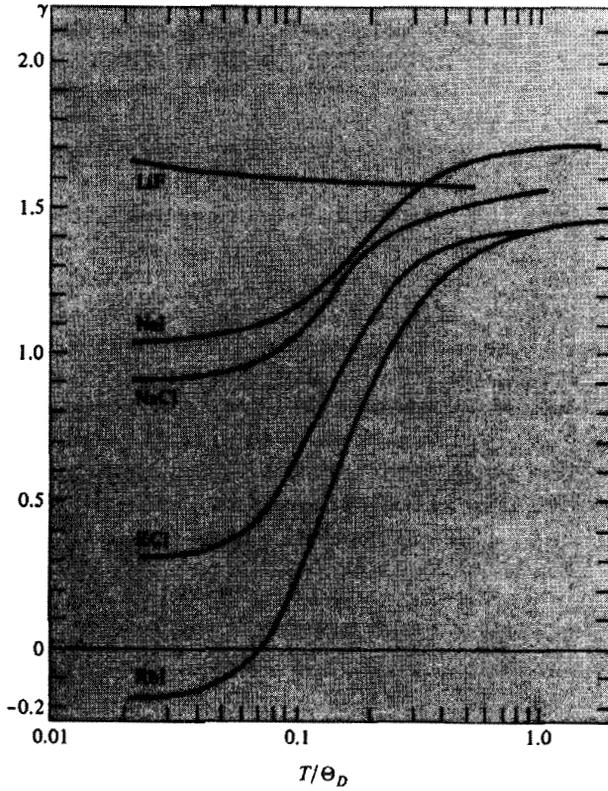


FIG. 25.1 – Paramètre de Grüneisen en fonction de T/Θ_D pour quelques cristaux d'halogénures alcalins. (D'après G. K. White, *Proc. Roy. Soc. London* **A286**, 204 (1965).)

il s'ensuit que

$$\left(\frac{\partial P^{el}}{\partial T}\right)_V = \frac{2}{3}c_v^{el} \quad (25.24)$$

et, par conséquent, le coefficient de dilatation thermique devient

$$\alpha = \frac{1}{3B} \left(\gamma c_v^{ion} + \frac{2}{3}c_v^{el} \right) \quad (25.25)$$

Puisque le paramètre de Grüneisen est typiquement de l'ordre de l'unité, la contribution électronique à la dépendance en température du coefficient de dilatation ne sera appréciable qu'à des températures auxquelles la contribution électronique à la chaleur spécifique est comparable à celle des ions —

TAB. 25.2 – Coefficients de dilatation linéaire de quelques métaux sélectionnés à température ambiante.

Métal	Coefficient ^a	Métal	Coefficient ^a
Li	45	Ca	22,5
Na	71	Ba	18
K	83	Nb	7,1
Rb	66	Fe	11,7
Cs	97	Zn	61 ()
Cu	17,0		14 (⊥)
Ag	18,9	Al	23,6
Au	13,9	In	-7,5 ()
Be	9,4 ()		50 (⊥)
	11,7 (⊥)	Pb	28,8
Mg	25,7 ()	Ir	6,5
	24,3 (⊥)		

^a Les unités sont en 10^{-6} K^{-1} . Dans les cas non cubiques, d'autres paramètres sont donnés séparément pour la dilatation parallèle et perpendiculaire à l'axe de symétrie la plus élevée. Source : W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, New York, (1958).

c'est-à-dire, à des températures de l'ordre de 10 K ou moins (voir Éq. (23.30))¹¹. Par conséquent, la différence la plus frappante prédite entre le coefficient de dilatation des métaux et des isolants est le fait qu'à des températures très basses, α devrait s'annuler linéairement avec T dans les métaux mais comme T^3 dans les isolants. Ce comportement est confirmé par l'expérience¹².

Quelques coefficients de dilatation thermiques caractéristiques des métaux sont donnés dans la table 25.2.

25.5 Conductivité thermique du réseau : approche générale

Comme nous l'avons remarqué aux chapitres 22 et 23, l'énergie thermique peut être emmagasinée dans les modes normaux de vibration du cristal. Puisque ces modes sont des ondes élastiques, l'énergie thermique peut aussi être transportée à travers le réseau d'ions en construisant des paquets d'ondes adéquats de modes normaux, exactement de la manière dont on peut envoyer

11. Les électrons donneront, bien sûr, une contribution substantielle au module de compression qui est approximativement indépendant de la température (voir pp. 44, 45).

12. Voir G. K. White, *Proc. Roy. Soc. London* **A286**, 204 (1965), et K. Andres, *Phys. Kondens. Mater* **2**, 294 (1964).

des impulsions le long d'une corde tendue en donnant un coup à l'un des deux bouts. À basse température, le fait que les énergies permises d'un mode normal sont quantifiées a une importance critique, et il est beaucoup plus pratique de décrire ce transport d'énergie dans le langage des phonons.

En utilisant l'image des phonons pour décrire le transport d'énergie, on considère des phonons dont les positions sont localisées à l'intérieur d'une région précise, qui est petite à l'échelle des dimensions macroscopiques du cristal, mais qui doit être grande à l'échelle des distances interioniques. Puisqu'un seul mode normal de vecteur d'onde \mathbf{k} bien défini fait intervenir le mouvement des ions à travers tout le cristal, un état constitué d'un seul phonon de vecteur d'onde \mathbf{k} ne peut décrire une perturbation localisée du cristal. Cependant, en superposant les états du cristal dans chacun desquels un mode normal de vecteur d'onde situé dans un petit voisinage $\Delta\mathbf{k}$ de \mathbf{k} est excité, on peut construire des perturbations localisées de type phonon. La justification du passage du langage des ondes au langage des particules réside dans les propriétés des paquets d'ondes. Plutôt que d'explorer les mathématiques détaillées et relativement embrouillantes des paquets d'ondes, nous soulignons simplement l'analogie avec le cas électronique¹³, et nous nous donnons la même liberté qu'avec les phonons : en sacrifiant un peu de précision dans la détermination du vecteur d'onde du phonon, nous pouvons construire des fonctions d'onde de phonons¹⁴ localisées sur une échelle $\Delta x \approx 1/\Delta k$.

Dans un cristal parfaitement harmonique, les états des phonons sont des états stationnaires. Par conséquent, si l'on établit une distribution de phonons qui transporte un courant thermique (par exemple, par excès de phonons de vitesses de groupe dirigées de manière similaire), cette distribution restera inchangée dans le temps, et le courant thermique restera à jamais intact. *Un cristal parfaitement harmonique aurait une conductivité thermique infinie*¹⁵.

La conductivité thermique des isolants réels¹⁶ n'est pas infinie pour plusieurs raisons.

13. Voir pages 58 et 256. La question ici est complètement parallèle à celle que nous avons discutée lors du remplacement de la description des électrons par la mécanique ondulatoire, par l'image classique de particules localisées. Le transport d'énergie par des courants thermiques peut être vu de la même manière que le transport de charge par des courants électriques. Les porteurs sont maintenant des phonons et la quantité transportée par chaque phonon est son énergie $\hbar\omega_s(\mathbf{k})$.

14. Nous remarquons que l'incertitude sur le vecteur d'onde doit être petite comparée aux dimensions de la zone de Brillouin, si nous devons attribuer au phonon un vecteur d'onde avec les propriétés conventionnelles. Puisque les dimensions de la zone sont de l'ordre de l'inverse de la constante de réseau, Δx doit être grand vis-à-vis de la distance interionique, et, comme on aurait pu le deviner, les phonons ne sont pas localisés à l'échelle microscopique.

15. Ceci est analogue au fait (voir page 167) que les électrons dans un cristal parfaitement harmonique (sans défauts ni vibrations du réseau) seraient des conducteurs électriques parfaits.

16. Nous parlons d'isolants bien que nos remarques s'appliquent aussi à la contribution ionique, à la conductivité thermique des métaux. Cependant, cette dernière est généralement masquée par une contribution électronique qui est plus grande d'un ou deux ordres de grandeur.

1. Les imperfections inévitables du réseau, les inhomogénéités isotopiques et d'autres de la sorte (chapitre 30) qui affligent les cristaux réels, agissent comme des centres de diffusion pour les phonons, et contribuent à dégrader tout courant thermique.
2. Même dans un cristal parfait et pur, les phonons seraient finalement diffusés par la surface du matériau, et ceci limiterait le courant thermique.
3. Même dans un cristal parfait, pur et infini, les états stationnaires de l'hamiltonien harmonique ne sont que des états stationnaires approximatifs de l'hamiltonien anharmonique total et, par conséquent, un état avec un ensemble précis de nombres d'occupation de phonons ne restera pas inchangé dans le temps.

Dans cette étude, nous sommes principalement intéressés par le dernier point qui est la seule source intrinsèque de résistance thermique qui ne puisse être, en principe, réduite systématiquement en fabriquant des cristaux plus gros et meilleurs.

Le point de vue généralement adopté dans l'étude de cet effet d'anharmonicité consiste à considérer les corrections anharmoniques à l'hamiltonien harmonique H_0 , comme des perturbations induisant des transitions d'un état propre harmonique à l'autre — c'est-à-dire, des transitions qui conduisent à la création, l'annihilation ou à la diffusion de phonons. Par conséquent, la partie anharmonique de l'interaction ionique joue le même rôle dans la théorie du transport de la chaleur dans un isolant, que celui joué par les impuretés ou l'interaction électron-phonon dans la théorie du transport de la charge dans un métal.

Si les termes anharmoniques sont faibles¹⁷ en comparaison avec la partie harmonique de l'hamiltonien, il suffirait alors de calculer leurs effets en théorie des perturbations, et c'est ce que l'on fait en général. On peut montrer (appendice O) qu'aux ordres les plus bas de la théorie de perturbations, un terme anharmonique de degré n dans le déplacement ionique \mathbf{u} peut induire des transitions entre deux états propres de l'hamiltonien harmonique, dont exactement n nombres d'occupation de phonons sont différents. Par conséquent, le terme anharmonique cubique peut provoquer les transitions suivantes.

1. Tous les nombres d'occupation de phonons dans les états initial et final restent les mêmes, sauf que $n_{\mathbf{k}s} \rightarrow n_{\mathbf{k}s} - 1$, $n_{\mathbf{k}'s'} \rightarrow n_{\mathbf{k}'s'} + 1$ et $n_{\mathbf{k}''s''} \rightarrow n_{\mathbf{k}''s''} + 1$. Évidemment, on peut voir une telle transition comme un événement au cours duquel un phonon de la branche s et de vecteur d'onde \mathbf{k} se désintègre en deux phonons, de vecteurs d'onde et d'indices de branches $\mathbf{k}'s'$ et $\mathbf{k}''s''$.

17. Le fait que les pics à un phonon sont clairement identifiables dans la diffusion des neutrons par les cristaux en est une certaine indication (voir chapitre 24).

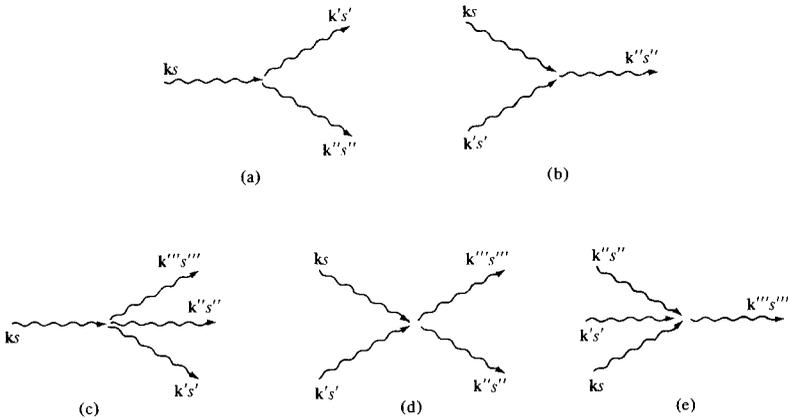


FIG. 25.2 – Les processus produits aux ordres les plus bas de la théorie de perturbations par des termes anharmoniques cubiques et quartiques. (a) Cubiques : un phonon se désintègre en deux. (b) Cubiques : deux phonons fusionnent en un seul. (c) Quartiques : un phonon se désintègre en trois. (d) Quartiques : deux phonons se transforment en deux autres (diffusion phonon-phonon). (e) Quartiques : trois phonons fusionnent en un seul.

2. Tous les nombres d'occupation de phonons dans les états initial et final restent les mêmes, sauf que $n_{\mathbf{k}s} \rightarrow n_{\mathbf{k}s} - 1$, $n_{\mathbf{k}'s'} \rightarrow n_{\mathbf{k}'s'} - 1$ et $n_{\mathbf{k}''s''} \rightarrow n_{\mathbf{k}''s''} + 1$. On peut voir une telle transition comme un événement au cours duquel deux phonons de vecteurs d'onde et d'indices de branches $\mathbf{k}s$ et $\mathbf{k}'s'$ fusionnent en un seul phonon dans la branche s'' et de vecteur d'onde \mathbf{k} .

Ces processus sont souvent présentés schématiquement comme sur la figure 25.2.

Les deux autres processus cubiques qui viennent à l'esprit (trois phonons disparaissant ou trois nouveaux phonons créés) sont interdits par la conservation de l'énergie. Puisque l'énergie totale des trois phonons doit être positive, il y aura perte d'énergie dans une annihilation de trois phonons, et l'on obtiendra de l'énergie de nulle part dans une création de trois phonons.

Dans la même veine, les termes quartiques peuvent conduire à des transitions que l'on peut caractériser simplement comme étant des termes dans lesquels un phonon se désintègre en trois, trois fusionnent en un, ou deux d'un certain type sont remplacés par deux autres (voir figure 25.2).

Les termes anharmoniques d'ordres supérieurs conduisent aussi à des transitions, mais, dans l'esprit de l'hypothèse des petites oscillations, on s'attend à ce que les termes cubiques et quartiques soient les plus importants. Fréquemment, seules les transitions engendrées par les termes cubiques sont considérées. Cependant, comme nous l'avons mentionné, les lois de conservation

imposent souvent des restrictions très strictes sur les processus engendrés par les termes cubiques. Par conséquent, même si les termes quartiques sont plus petits que les termes cubiques, il y a tellement peu de processus cubiques pouvant être permis que les deux types de processus peuvent donner des taux de transition comparables.

Dans la discussion qui suit, nous ne ferons appel à aucune caractéristique détaillée des termes anharmoniques, autre que celles incorporées dans les lois de conservation de l'énergie et du moment cristallin¹⁸. Si les nombres d'occupation de phonons sont $n_{\mathbf{k}s}$ avant la transition et $n'_{\mathbf{k}s}$ après la transition, alors la conservation de l'énergie implique

$$\sum \hbar\omega_s(\mathbf{k})n_{\mathbf{k}s} = \sum \hbar\omega_s(\mathbf{k})n'_{\mathbf{k}s} \quad (25.26)$$

et la conservation du moment cristallin

$$\sum \mathbf{k}n_{\mathbf{k}s} = \sum \mathbf{k}n'_{\mathbf{k}s} + \mathbf{K} \quad (25.27)$$

où \mathbf{K} est un certain vecteur du réseau réciproque.

Ces transitions sont habituellement désignées sous le terme de « collisions » pour souligner l'analogie avec le transport électronique. Ici, cependant, ce terme inclut les processus dans lesquels un phonon se désintègre en plusieurs, plusieurs phonons fusionnent en un seul, ainsi que des « collisions » généralisées similaires permises par une théorie sans conservation du nombre de particules. Dans la mesure où l'hypothèse des petites oscillations est valable et où les termes anharmoniques d'ordres élevés ne sont pas importants, il y a seulement un nombre faible de phonons qui participe à toute « collision » donnée. On peut alors traiter le transport d'énergie par les phonons à l'aide de l'équation de Boltzmann (chapitre 16) contenant des termes de collision qui décrivent les processus dans lesquels les phonons sont diffusés avec une probabilité appréciable. Pour une théorie qualitative plus élémentaire, on peut même introduire le temps de relaxation τ d'un seul phonon, précisant la probabilité par unité de temps qu'un phonon subisse n'importe quel type de différentes collisions¹⁹.

25.6 Conductivité thermique du réseau : théorie cinétique élémentaire

Nous n'allons pas explorer ici les détails de l'approche de la conductivité thermique du réseau incorporée dans l'équation de Boltzmann pour les phonons,

18. Équation (M.18). Une discussion complète de la conservation du moment cristallin est donnée dans l'appendice M. Voir aussi la page 562.

19. Dans une analogie précise avec le temps de relaxation électronique introduit dans l'analyse du modèle de Drude. Le raisonnement qui suit est aussi analogue au cas électronique, sauf que les phonons ne sont pas chargés (pas de champ thermoélectrique), la densité du nombre de phonons dépend de la température, et les phonons ne sont pas nécessairement conservés, en particulier aux bords des échantillons.

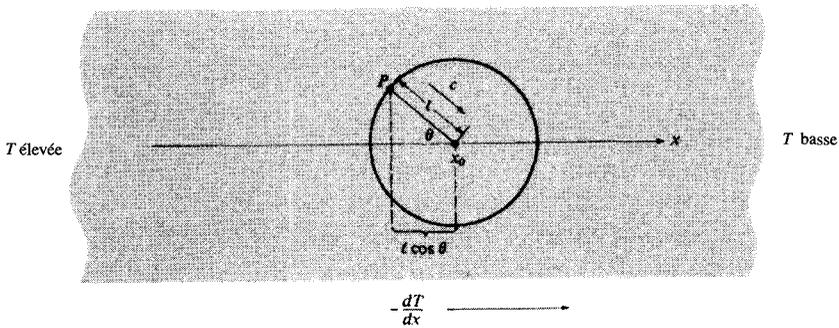


FIG. 25.3 – Propagation de la chaleur par des phonons en présence d'un gradient de température uniforme le long de l'axe x . Le courant thermique en x_0 est véhiculé par des phonons dont la dernière collision s'est produite, en moyenne, à une distance $\ell = c\tau$ de x_0 . Les phonons dont les vitesses font un angle θ avec l'axe x en x_0 ont subi leur dernière collision au point P à une distance $\ell \cos \theta$ suivant la direction du gradient de température et, par conséquent, ils transportent une densité d'énergie $u(x_0 - \ell \cos \theta)$ avec la vitesse suivant x , $c \cos \theta$. Le courant thermique final est proportionnel au produit de ces quantités moyennées sur tous les angles solides.

mais nous allons plutôt illustrer quelques-unes des caractéristiques physiques importantes du problème en utilisant une approximation élémentaire du temps de relaxation, analogue à celle rencontrée dans notre étude du transport électronique dans les métaux, dans les chapitres 1 et 2.

Pour simplifier, nous continuons à traiter uniquement les réseaux de Bravais monoatomiques, où le spectre des phonons a uniquement des branches acoustiques. Comme nous sommes intéressés principalement par les caractéristiques qualitatives de la conduction thermique plutôt que par des résultats précis, nous allons aussi employer l'approximation de Debye, lorsqu'elle est pratique, en prenant comme loi de dispersion des phonons $\omega = ck$ pour les trois branches acoustiques.

Supposons qu'un faible gradient de température est appliqué le long de la direction x dans un cristal isolant (figure 25.3). Comme dans le modèle de Drude (page 7), nous supposons que les collisions préservent l'équilibre thermodynamique local d'une façon particulièrement simple. On considère que les phonons émergeant des collisions à la position x donnent une contribution à la densité d'énergie hors équilibre égale à une quantité qui est proportionnelle à la densité d'énergie à l'équilibre à la température $T(x)$: $u(x) = u^{\text{eq}}[T(x)]$. Chaque phonon, en un point donné, contribue à la densité du courant thermique dans la direction x avec une quantité égale au produit de la composante de sa vitesse suivant x par sa contribution à la densité d'énergie²⁰. Cependant,

20. Pour une description plus détaillée de cette procédure, voir la discussion de la contribution électronique à la conductivité thermique d'un métal aux pages 23-27.

la contribution moyenne d'un phonon à la densité d'énergie dépend de la position de sa dernière collision. Il y a, par conséquent, une corrélation entre l'endroit d'où vient le phonon (c'est-à-dire, la direction de sa vitesse) et sa contribution à la densité moyenne, ce qui conduit à un courant thermique global.

Pour estimer ce courant thermique, nous prenons la moyenne du produit de la densité d'énergie et de la vitesse suivant la direction x sur tous les endroits où le phonon aurait pu subir une collision. En supposant, dans l'esprit du modèle de Drude, que la collision s'est produite à une distance $\ell = c\tau$ du point x_0 (auquel on doit calculer le courant), dans une direction faisant un angle θ avec l'axe x (figure 25.3), nous avons

$$\begin{aligned} j &= \langle c_x u(x_0 - \ell \cos \theta) \rangle_\theta = \int_0^\pi c \cos \theta u(x_0 - \ell \cos \theta) \frac{2\pi d\theta}{4\pi} \sin \theta \\ &= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \mu d\mu c u(x_0 - \ell \mu) \end{aligned} \quad (25.28)$$

À l'ordre linéaire dans le gradient de température, nous avons alors

$$j = -c\ell \frac{\partial u}{\partial x} \cdot \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \mu^2 d\mu = \frac{1}{3} c\ell \frac{\partial u}{\partial T} \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (25.29)$$

ou

$$j = \kappa \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (25.30)$$

où la conductivité thermique κ est donnée par

$$\kappa = \frac{1}{3} c_v c \ell = \frac{1}{3} c_v c^2 \tau \quad (25.31)$$

Ici, c_v est la chaleur spécifique des phonons et l'une des quantités qui détermine la dépendance en température de κ . L'autre quantité²¹ est le taux de collision des phonons, τ^{-1} . Nous avons étudié $c_v(T)$ au chapitre 23, mais la question de dépendance en température de τ^{-1} est une question d'une grande subtilité et d'une grande complexité qui a nécessité plusieurs années pour être comprise complètement. Les problèmes qui surgissent dépendent du régime de température considérée : régime de haute température ($T \gg \Theta_D$) ou de basse température ($T \ll \Theta_D$).

Cas 1 ($T \gg \Theta_D$) À haute température, le nombre total de phonons présents dans le cristal est proportionnel à T car les nombres d'occupation de phonons

21. Dans le modèle de Debye, la vitesse des phonons c est une constante indépendante de la température. Même dans un modèle plus précis, dans lequel c^2 devrait être remplacé par une certaine moyenne appropriée, c ne donnera pas une forte contribution à la dépendance en température de κ , contrairement au gaz classique, où $c^2 \sim k_B T$.

à l'équilibre thermique se réduisent à :

$$n_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{k})/k_B T} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_s(\mathbf{k})} \quad (25.32)$$

Puisqu'un phonon donné contribuant au courant thermique a plus de probabilité d'être diffusé s'il y a plus d'autres phonons présents pour provoquer la diffusion, nous devrions nous attendre à ce que le temps de relaxation baisse lorsque la température augmente. De plus, puisqu'à haute température, la chaleur spécifique des phonons suit la loi de Dulong et Petit et est indépendante de la température, nous devrions nous attendre à ce que la conductivité thermique elle-même baisse lorsque la température augmente, dans le régime de haute température.

Ceci est confirmé par l'expérience. Le taux de diminution est généralement donné par

$$\kappa \sim \frac{1}{T^x} \quad (25.33)$$

où x est situé entre 1 et 2. La théorie précise de la loi de puissance est assez complexe, puisqu'on a affaire à une compétition entre les processus de diffusion engendrés par les termes anharmoniques cubiques et quartiques²². Ceci est un cas où les processus gouvernés par les termes cubiques sont si rigoureusement limités par les lois de conservation que les termes quartiques, même lorsqu'ils sont beaucoup plus faibles, peuvent produire assez de processus pour compenser les premiers.

Cas 2 ($T \ll \Theta_D$) À une température T quelconque, seuls les phonons d'énergies comparables ou inférieures à $k_B T$ sont présents en nombre appréciable. En particulier, lorsque $T \ll \Theta_D$, les phonons présents ont $\omega_s(\mathbf{k}) \ll \omega_D$, et $k \ll k_D$. Avec ceci à l'esprit, considérons une collision de phonons régie par les termes anharmoniques cubiques ou quartiques. Puisqu'il n'y a qu'un faible nombre de phonons impliqués, l'énergie totale et le moment cristallin total des phonons qui sont prêts à participer à la collision doivent être faibles en comparaison avec $\hbar\omega_D$ et k_D . Puisque l'énergie est conservée dans la collision, l'énergie totale des phonons qui en émergent doit rester faible comparée à $\hbar\omega_D$. Ceci n'est possible que si le vecteur d'onde de chacun des phonons et, par là, leur vecteur d'onde total, est faible devant k_D . Cependant, les vecteurs d'onde totaux initial et final peuvent être faibles par rapport à k_D (dont la norme est comparable à celle d'un vecteur du réseau réciproque) uniquement si le vecteur du réseau réciproque additif \mathbf{K} intervenant dans la loi de conservation du moment cristallin est nul. Par conséquent, aux très basses températures, les seules collisions qui se produisent avec une probabilité appréciable sont celles qui conservent le moment cristallin total exactement, et non pas seulement à un vecteur du réseau réciproque additif près.

22. Voir, par exemple, C. Herring, *Rev. Phys.* **95**, 954 (1954), et les références citées.

Cette conclusion importante est parfois formulée en termes d'une distinction entre ce qu'on appelle des processus *normaux* et des processus *umklapp* : un processus normal est une collision de phonons dans laquelle les moments cristallins totaux initial et final sont strictement égaux ; dans un processus umklapp, ils diffèrent par un vecteur du réseau réciproque non nul. Évidemment, cette distinction dépend de la maille primitive dans laquelle on choisit de spécifier le vecteur d'onde des phonons (figure 25.4). On prend presque toujours cette maille comme étant la première zone de Brillouin²³. On peut résumer l'effet des basses températures sur la conservation du moment cristallin par l'assertion suivante : *à des températures suffisamment basses, les seules diffusions qui peuvent se produire à un taux appréciable sont des processus normaux : les processus umklapp sont « gelés ».*

Le gel des processus umklapp a une signification cruciale pour la conductivité thermique à basse température. Si seuls des processus normaux se produisent, alors le vecteur d'onde total des phonons

$$\sum_s \sum_{1^e zB} \mathbf{k} n_s(\mathbf{k}) \quad (25.34)$$

est conservé. Cependant, à l'équilibre thermique, avec des nombres d'occupation de phonons :

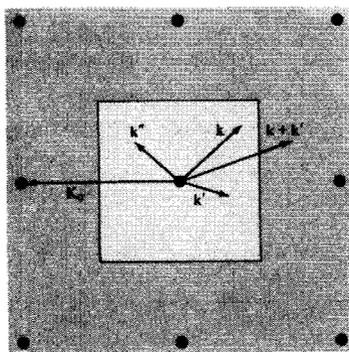
$$n_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\mathbf{k})} - 1} \quad (25.35)$$

le vecteur d'onde total des phonons (25.34) s'annule, puisque $\omega_s(-\mathbf{k}) = \omega_s(\mathbf{k})$. Par conséquent, si l'on devait commencer avec une distribution de phonons de moment cristallin total non nul, alors les collisions normales, à elles seules, ne pourraient pas amener l'équilibre thermodynamique complet, *même en l'absence de tout gradient de température*. En fait, on peut montrer²⁴ qu'en l'absence de gradient de température, si toutes les collisions conservent le moment cristallin, alors la fonction de distribution des phonons tend vers la forme de régime permanent :

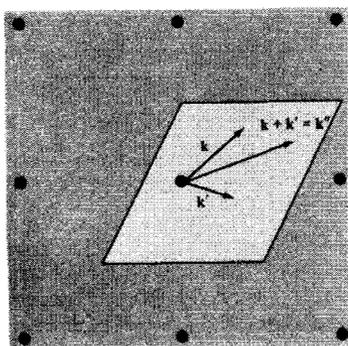
$$n_s^w(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\beta(\hbar \omega_s(\mathbf{k}) - \mathbf{w} \cdot \mathbf{k})} - 1} \quad (25.36)$$

23. La rareté des collisions qui ajoutent un vecteur du réseau réciproque au moment cristallin total, aux basses températures, peut être, sans ambiguïté, décrite en termes de l'élimination des processus umklapp, à condition que la maille primitive contienne un voisinage du point $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ qui soit assez grand pour inclure tous les vecteurs d'onde \mathbf{k} des phonons pour lesquels $\omega_s(\mathbf{k})$ est grand devant $k_B T$. La première zone de Brillouin constitue bien évidemment un tel choix.

24. L'équation (25.36) peut être obtenue à l'aide de l'équation de Boltzmann pour les phonons ; voir, par exemple, J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Oxford, 1960, chapitre VIII. Nous n'allons pas la démontrer ici, puisque la seule conclusion que nous voulons en tirer est intuitivement assez plausible : si la fonction de distribution de régime permanent mène à un moment cristallin total non nul, alors elle doit briser la symétrie conduisant à un courant thermique nul. Le courant thermique aussi sera alors non nul, excluant les compensations accidentelles. Un point similaire survient dans la théorie de la résistivité électrique d'un métal à basse température. Voir pages 630, 631.



(a)



(b)

FIG. 25.4 – Processus umklapp (illustré dans un réseau carré bidimensionnel). Les points sont les nœuds du réseau réciproque, la région carrée en (a) est la première zone de Brillouin, et le parallélogramme en (b) est une autre maille primitive possible. Deux phonons de vecteurs d'onde \mathbf{k} et \mathbf{k}' sont autorisés, par la conservation du moment cristallin, à fusionner en un seul phonon de vecteur d'onde \mathbf{k}'' . Si tous les vecteurs d'onde des phonons sont pris dans la première zone de Brillouin, alors \mathbf{k}'' diffère de $\mathbf{k} + \mathbf{k}'$ par le vecteur non nul \mathbf{K}_0 du réseau réciproque, et le processus est un processus umklapp. Si, en outre, tous les vecteurs d'onde des phonons sont pris dans la maille primitive présentée en (b), alors $\mathbf{k}'' = \mathbf{k} + \mathbf{k}'$, et le processus est un processus normal. Étant donnée la maille primitive dans laquelle les vecteurs d'onde des phonons sont choisis, la distinction entre les processus umklapp et les processus normaux est sans ambiguïté, car chaque niveau de phonon a un vecteur d'onde unique dans cette maille, et les sommes des vecteurs d'onde initiaux et finaux sont déterminées de façon unique. Le processus est normal si les deux sommes sont égales, et umklapp si les deux sommes diffèrent d'un vecteur non nul du réseau réciproque. Cependant, en effectuant un changement de maille primitive, on peut transformer quelques processus umklapp en processus normaux, et *vice versa*. (Nous remarquons que les vecteurs \mathbf{k} et \mathbf{k}' sont les mêmes en (a) et (b).)

où \mathbf{w} est une constante déterminée par la condition selon laquelle

$$\sum \mathbf{k} n_s^{\mathbf{w}}(\mathbf{k}) \quad (25.37)$$

doit être égal au moment cristallin initial total.

Bien sûr, la fonction de distribution (25.36) n'est pas symétrique en \mathbf{k} et assure, en général, l'existence d'une densité de courant thermique non nulle²⁵ :

$$j^{\text{th}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \frac{\partial \omega_s(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} n_s^{\mathbf{w}}(\mathbf{k}) \neq 0 \quad (25.38)$$

Ceci est équivalent à l'affirmation qu'en l'absence de processus umklapp, la conductivité thermique d'un cristal isolant est infinie²⁶.

Un cristal anharmonique parfait et infini a une conductivité thermique finie aux basses températures uniquement car il existe encore une faible probabilité d'avoir des processus umklapp détruisant le moment cristallin et qui dégradent le courant thermique. Puisque la variation du moment cristallin total dans un processus umklapp est égale au vecteur du réseau réciproque non nul (de norme comparable à k_D), ceci signifie qu'au moins un des phonons impliqués dans une collision umklapp cubique ou quartique doit lui-même avoir un moment cristallin qui n'est pas faible devant k_D . Ce même phonon doit aussi avoir une énergie qui n'est pas faible devant $\hbar \omega_D$ et, par conséquent, la conservation de l'énergie requiert la présence d'au moins un phonon, avec une énergie qui n'est pas faible devant $\hbar \omega_D$, avant la collision. Lorsque T est petit devant Θ_D , le nombre moyen de tels phonons est

$$n_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\hbar \omega_s(\mathbf{k})/k_B T} - 1} \approx \frac{1}{e^{\Theta_D/T} - 1} \approx e^{-\Theta_D/T} \quad (25.39)$$

Par conséquent, lorsque la température baisse, le nombre de phonons pouvant participer aux processus umklapp diminue de manière exponentielle. Sans

25. Ce courant est parallèle au moment cristallin total, dans les cristaux à symétrie cubique et, plus généralement, se déplace dans une direction qui n'est pas trop différente de la direction du moment cristallin total.

26. Il est implicite dans cette discussion que les phonons peuvent apparaître et disparaître aux bords de l'échantillon. Ceci devient clair lorsqu'on essaie d'appliquer le même raisonnement au gaz dilué classique, dans lequel les collisions conservent la quantité de mouvement *réelle*. La conductivité thermique d'un tel gaz, contenu dans un long récipient cylindrique, n'est pas infinie. Notre raisonnement n'est pas valable dans ce cas, car le gaz ne peut pas traverser les parois du récipient, et l'accumulation de molécules aux parois qui en résulte conduit à des courants de diffusion qui réduisent à nouveau la quantité de mouvement totale à zéro. Cependant, les phonons, bien qu'ils ne puissent pas être réfléchis, peuvent aussi être absorbés au niveau des parois de l'échantillon cristallin cylindrique, en transférant leur énergie aux bains thermiques à l'une des deux parois. Il n'y a donc aucune incohérence à considérer une distribution de régime permanent avec un moment cristallin final non nul dans tout le spécimen. Le courant thermique dans un cristal, en l'absence de processus umklapp, présente plus d'analogie avec le transport de chaleur par convection dans un gaz passant par un cylindre à parois ouvertes.

processus umklapp, la conductivité thermique serait infinie, et nous nous attendons alors à ce que le temps de relaxation effectif, intervenant dans la conductivité thermique, varie comme

$$\tau \sim e^{T_0/T} \quad (25.40)$$

aux températures au-dessous de Θ_D , où T_0 est de l'ordre de Θ_D . La détermination précise de T_0 nécessite une analyse très complexe qui conduit aussi à des puissances de T multipliant l'exponentielle. Mais celles-ci sont des corrections faibles du comportement exponentiel dominant, dont la forme qualitative est une simple conséquence de l'élimination des processus umklapp.

Lorsque la température atteint un point où l'augmentation de l'exponentielle dans la conductivité thermique s'amorce, la conductivité augmente tellement vite lorsque la température diminue que le libre parcours moyen des phonons devient aussitôt comparable au libre parcours moyen dû à la diffusion des phonons par les imperfections du réseau ou les impuretés, ou même au libre parcours moyen décrivant la diffusion des phonons par les parois de spécimen fini. Lorsque cela se produit, le libre parcours moyen dans (25.31) cesse d'être intrinsèque à cause des termes anharmoniques, et l'on doit le remplacer par une longueur, indépendante de la température, déterminée par la distribution spatiale des imperfections ou par la taille²⁷ du spécimen. La dépendance en température de κ devient alors celle de la chaleur spécifique, qui diminue comme T^3 aux températures bien au-dessous de Θ_D ²⁸.

En examinant tout l'intervalle de température, on s'attend à ce que la conductivité thermique à très basse température soit limitée par les processus de diffusion, indépendants de la température, déterminés par la géométrie et la pureté de l'échantillon. Elle augmente donc comme T^3 avec la chaleur spécifique des phonons. Cette augmentation se poursuit jusqu'à ce que l'on atteigne une température à laquelle les processus umklapp deviennent assez fréquents pour donner un libre parcours moyen plus court que le libre parcours moyen indépendant de la température. À ce point, la conductivité thermique atteint un maximum, au-delà duquel elle diminue rapidement à cause du facteur $e^{T_0/T}$, reflétant l'augmentation exponentielle de la fréquence des processus umklapp lorsque la température augmente. La diminution de κ se poursuit jusqu'à une température bien au-dessus de Θ_D , mais la très rapide diminution exponentielle est vite remplacée par une loi de puissance lente, reflétant simplement l'augmentation du nombre de phonons prêts à participer à la diffusion aux hautes températures.

Nous représentons sur la figure 25.5 quelques conductivités thermiques mesurées typiques, illustrant ces tendances générales.

27. Ce régime est appelé limite de Casimir. Voir H. B. G. Casimir, *Physica* **5**, 595 (1938).

28. Le degré de dépendance de ce résultat vis-à-vis de l'aspect cristallin est donné par les expériences sur les verres et les matériaux amorphes, où pour $T \leq 1$ K, la conductivité thermique augmente à peu près comme T^2 . Voir R. C. Zeller et R. O. Pohl, *Phys. Rev.* **B4**, 2029 (1971).

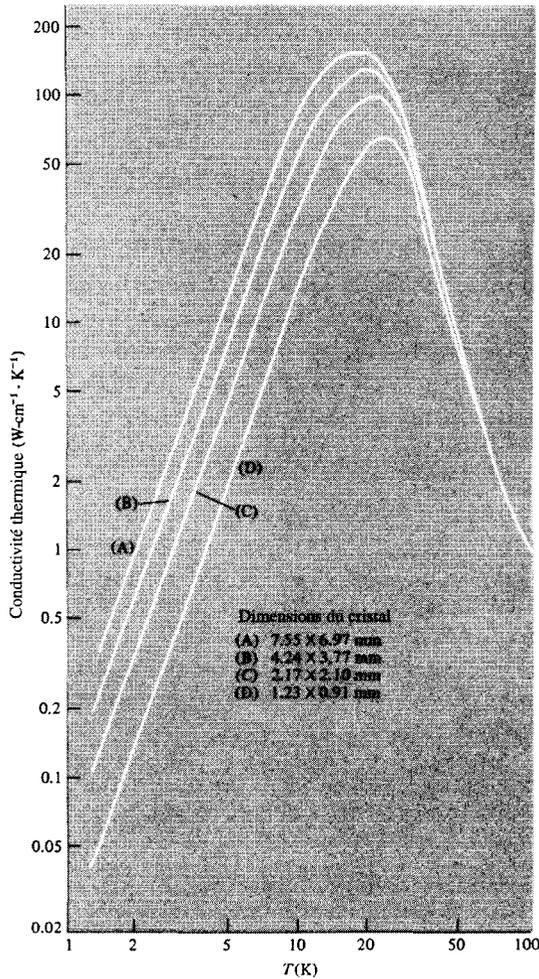


FIG. 25.5 – Conductivité thermique des cristaux de LiF isotopiquement purs. Au-dessous d'environ 10 K, la conductivité est limitée par la diffusion de surface. Par conséquent, la dépendance en température vient de la dépendance en T^3 de la chaleur spécifique, et plus l'aire de la section efficace de l'échantillon est grande, plus la conductivité est importante. À mesure que la température augmente, les processus umklapp deviennent moins rares, et la conductivité atteint un maximum lorsque le libre parcours moyen dû à la diffusion phonon-phonon est comparable à celui dû à la diffusion de surface. À des températures encore plus élevées, la conductivité décroît car le taux de diffusion phonon-phonon augmente rapidement, alors que la chaleur spécifique des phonons commence à se stabiliser. (D'après P. D. Thatcher, *Phys. Rev.* **156**, 975 (1967).)

25.7 Second son

Comme nous l'avons déjà mentionné, il existe une analogie entre les phonons dans un isolant et les molécules d'un gaz classique ordinaire. À l'instar des molécules d'un gaz, les phonons peuvent échanger de l'énergie et du moment cristallin lors des collisions, et peuvent transporter de l'énergie d'une région à l'autre. Cependant, contrairement aux molécules dans un gaz, le nombre de phonons n'est pas nécessairement conservé dans une collision ou aux surfaces du récipient qui les contient (le récipient, dans le cas des phonons étant le cristal lui-même). Enfin, bien que la quantité de mouvement soit toujours conservée dans les collisions intermoléculaires dans un gaz, le moment cristallin des phonons n'est conservé que dans les collisions normales, et donc, la conservation du moment cristallin est une bonne loi de conservation uniquement dans la mesure où la température est assez basse pour écarter les processus umklapp. Nous résumons ces similarités et ces différences dans la table 25.3.

L'un des phénomènes les plus frappants observé dans un gaz ordinaire est le son, une perturbation oscillante du type ondulatoire dans la densité locale des molécules. D'après la théorie cinétique élémentaire, le son peut se propager dans un gaz à condition que :

- (a) les collisions entre les molécules conservent le nombre de particules, l'énergie et la quantité de mouvement ;
- (b) le taux de collision, $1/\tau$, soit grand par rapport à la fréquence de l'onde sonore, $\nu = \omega/2\pi$:

$$\omega \ll \frac{1}{\tau} \quad (25.41)$$

La condition (b) garantit qu'à chaque instant, dans le cycle oscillatoire, des collisions se produisent assez rapidement pour amener un état local d'équilibre thermodynamique, dans lequel la densité locale instantanée, la pression et la température sont reliées par l'équation d'état d'équilibre du gaz uniforme. Les lois de conservation (condition (a)) sont essentielles pour établir cet équilibre. La loi de conservation de la quantité de mouvement est d'une importance critique pour imposer que la configuration d'équilibre locale et instantanée ait une quantité de mouvement globale non nulle (parfois appelé « équilibre local dans un référentiel mobile »), qui est la base cinématique de l'oscillation.

En essayant de savoir si le son a un analogue dans le gaz de phonons, il faut se rendre compte que le gaz de phonons diffère du gaz ordinaire de deux manières significatives.

TAB. 25.3 – Gaz classique et gaz de phonons.

	Gaz classique de molécules	Gaz de phonons
Réceptier	Réceptier avec des parois impénétrables	Un cristal, qui est le milieu supportant les phonons
Collisions	Les molécules entrent en collision les unes avec les autres et avec les parois du réceptier	Les phonons entrent en collision les uns avec les autres, avec la surface du cristal et les impuretés
L'énergie est conservée dans les collisions	Oui	Oui
Le moment cristallin est conservé dans les collisions	Oui (sauf au niveau des parois)	Oui (sauf sur les surfaces et dans les collisions avec les impuretés), à condition que $T \ll \Theta_D$, de telle sorte que les processus umklapp soient éliminés
Le nombre de particules est conservé dans les collisions	Oui	Non

1. Le nombre de particules n'est pas conservé dans les collisions.
2. Le moment cristallin n'est pas conservé exactement, même s'il le devient avec une précision de plus en plus grande à mesure que la température décroît et que les processus umklapp sont éliminés.

Le premier point ne présente aucun problème sérieux : la perte de l'une des lois de conservation reflète le fait que la fonction de distribution d'équilibre des phonons

$$\frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{k})/k_B T} - 1} \quad (25.42)$$

est entièrement déterminée par la température, alors que la fonction de distribution d'équilibre d'un gaz idéal dépend aussi bien de la température que de la densité. Puisque l'équilibre local est spécifié par une variable de moins que dans le gaz de phonons, une loi de conservation de moins est nécessaire pour le maintenir.

Cependant, la conservation de la quantité de mouvement est vraiment essentielle pour la propagation du son, et cela signifie que le taux de collisions umklapp, qui détruisent le moment cristallin, doit être petit vis-à-vis de la fréquence de l'oscillation :

$$\frac{1}{\tau_u} \ll \omega \quad (25.43)$$

Cette condition n'a aucun analogue dans la théorie du son dans un gaz ordinaire. Cependant, l'analogue de l'équation (25.41) doit rester valable, où le temps de relaxation pertinent est celui qui décrit les collisions normales conservant la quantité de mouvement, τ_N ,

$$\omega \ll \frac{1}{\tau_N} \quad (25.44)$$

car il est toujours essentiel de maintenir l'équilibre thermodynamique local sur une échelle de temps courte en comparaison avec la période d'une oscillation. En combinant les conditions (25.43) et (25.44), nous déduisons que la fréquence doit se trouver dans la « fenêtre »

$$\frac{1}{\tau_u} \ll \omega \ll \frac{1}{\tau_N} \quad (25.45)$$

Par conséquent, l'analogue du son dans le gaz de phonons existe à des températures assez basses pour que le taux de collisions normales soit beaucoup plus grand que le taux des umklapp, et à des fréquences intermédiaires entre les taux de collisions. On peut voir le phénomène, appelé *second son*, comme une oscillation de la densité locale du nombre de phonons (exactement comme le son ordinaire est une oscillation de la densité locale de molécules) ou,

peut-être, de manière plus pertinente pour les phonons (puisque leur attribut principal est le fait qu'ils transportent de l'énergie), comme une oscillation de la densité locale d'énergie. Puisque le nombre à l'équilibre local et les densités d'énergie du gaz de phonons dans un cristal sont déterminés de manière univoque par la température locale, le second son se manifeste comme une oscillation de type ondulatoire dans la température. Son observation est favorable surtout dans les solides de très haute pureté isotopique (car toute déviation du réseau de Bravais parfait, y compris la présence d'ions occasionnels de masse isotopique différente, conduit à des collisions où le moment cristallin n'est pas conservé) et de termes anharmoniques assez grands (puisque un taux élevé de collisions normales de phonons est requis pour maintenir l'équilibre thermodynamique local). Ces considérations font de l'hélium solide et du cristal ionique du fluorure de sodium des milieux prometteurs pour l'observation du second son. Dans ces deux cristaux, on a en effet observé des impulsions de chaleur qui se propagent à la vitesse prédite par l'équation d'onde du second son, plutôt que par le processus de diffusion associé à la conduction thermique ordinaire²⁹. La prédiction et la détection du second son constituent l'un des plus grands triomphes de la théorie des vibrations du réseau.

25.8 Problèmes

1. Instabilité d'une théorie avec seulement l'anharmonicité cubique

Montrer que, si l'on ne retient que les corrections cubiques de l'énergie potentielle harmonique, alors on peut rendre cette énergie potentielle négative et arbitrairement grande en valeur absolue par un choix adéquat des déplacements ioniques $\mathbf{u}(\mathbf{R})$.

(*Indication* : prendre un ensemble arbitraire de déplacements et considérer l'effet sur l'énergie potentielle totale s'ils sont tous multipliés par un facteur d'échelle et si tous leurs signes sont changés.)

2. Équation d'état d'un cristal harmonique

Obtenir l'expression (25.7) de la pression dans l'approximation harmonique, en substituant l'expression (25.6) de l'énergie interne dans la relation thermodynamique générale (25.5).

(*Indication* : faire le changement de variable d'intégration $T' \rightarrow x = \hbar\omega_s(\mathbf{k})/T'$, et intégrer par parties par rapport à x , en faisant bien attention aux termes intégrés.)

29. L'observation du second son dans ⁴He solide est rapportée par Ackerman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 789 (1966), et dans ³He solide par C. C. Ackerman et W. C. Overton, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **22**, 764 (1969). L'apparition du second son dans NaF est rapporté par T. F. McNelly *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 100 (1970). Le sujet est récapitulé par C. C. Ackerman et R. A. Guyer, *Annals of Physics* **50**, 128 (1968).

3. Paramètres de Grüneisen à une dimension

Considérons un réseau unidimensionnel de N atomes interagissant par l'intermédiaire de potentiels de paires $\phi(r)$ et contraint d'avoir une longueur $L = Na$ (autrement dit, on impose que la constante de réseau à l'équilibre soit égale à a).

(a) Montrer que si seules les interactions entre proches voisins sont appréciables, alors les paramètres de Grüneisen qui dépendent de k sont en fait indépendants de k et donnés par

$$\gamma = -\frac{a \phi'''(a)}{2 \phi''(a)} \quad (25.46)$$

(b) Montrer que, si l'on retient les interactions entre seconds plus proches voisins, les paramètres de Grüneisen pour les modes normaux individuels vont, en général, dépendre du vecteur d'onde.

4. Forme générale des paramètres de Grüneisen

Si l'on n'utilise pas l'approximation harmonique, l'énergie potentielle ionique totale d'un réseau de Bravais monoatomique est de la forme

$$\begin{aligned} U^{\text{éq}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu\nu \\ \mathbf{R}\mathbf{R}'}} u_{\mu}(\mathbf{R})u_{\nu}(\mathbf{R}')D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ + \frac{1}{6} \sum_{\substack{\mu\nu\lambda \\ \mathbf{R}\mathbf{R}'\mathbf{R}''}} u_{\mu}(\mathbf{R})u_{\nu}(\mathbf{R}')u_{\lambda}(\mathbf{R}'')D_{\mu\nu\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'') + \dots \end{aligned} \quad (25.47)$$

où $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ est le déplacement à partir de la position d'équilibre \mathbf{R} .

(a) Montrer que, si le développement est effectué non pas autour des positions d'équilibre \mathbf{R} , mais autour des sites $\bar{\mathbf{R}} = (1 + \eta)\mathbf{R}$, alors les coefficients du terme quadratique dans le nouveau développement sont donnés, à l'ordre linéaire en η , par

$$\bar{D}_{\mu\nu}(\bar{\mathbf{R}} - \bar{\mathbf{R}}') = D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \eta \delta D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \quad (25.48)$$

où

$$\delta D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \sum_{\lambda\mathbf{R}''} D_{\mu\nu\lambda}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'')R''_{\lambda} \quad (25.49)$$

Nous remarquons que seul le terme cubique dans (25.47) contribue à cet ordre en η .

(b) Montrer que le paramètre de Grüneisen pour le mode normal $\mathbf{k}s$ est donné par

$$\gamma_{\mathbf{k}s} = \frac{\epsilon(\mathbf{k}s)\delta\mathbf{D}(\mathbf{k})\epsilon(\mathbf{k}s)}{6M\omega_s(\mathbf{k})^2} \quad (25.50)$$

5. Processus à trois phonons à une dimension

Considérons un processus dans lequel deux phonons fusionnent en un troisième (ou un phonon se désintègre en deux autres). Supposons que tous les phonons sont acoustiques, que les deux branches transverses se trouvent en dessous de la branche longitudinale, et que $d^2\omega/dk^2 \leq 0$ pour les trois branches.

(a) En interprétant les lois de conservation graphiquement (comme, par exemple, sur la figure 24.5), montrer qu'il n'existe aucun processus dans lequel les trois phonons appartiennent à la même branche.

(b) Montrer que les seuls processus possibles sont les processus dans lesquels l'unique phonon se trouve dans une branche plus élevée que celle d'au moins l'un des membres de la paire ; c'est-à-dire,

$$\text{Transverse} + \text{Transverse} \longleftrightarrow \text{Longitudinale}$$

ou

$$\text{Transverse} + \text{Longitudinale} \longleftrightarrow \text{Longitudinale}.$$

Chapitre 26

Phonons dans les métaux

Théorie élémentaire de la loi de dispersion des phonons

Vitesse du son

Anomalies de Kohn

Constante diélectrique d'un métal

Interaction électron-électron effective

Contribution des phonons à l'énergie à un électron

Interaction électron-phonon

Résistivité électrique dépendante de la température des métaux

Effet des processus umklapp

LA THÉORIE GÉNÉRALE des vibrations du réseau, développée aux chapitres 22 et 23, est applicable aussi bien aux métaux qu'aux isolants. Cependant, son application détaillée aux métaux est compliquée par deux aspects de l'état métallique.

1. **Les ions sont chargés** Ceci engendre des difficultés associées à la très grande portée de l'interaction électrostatique directe entre les ions¹.
2. **Les électrons de conduction sont présents** Même la théorie la plus simple des vibrations du réseau dans un métal doit admettre la présence d'un ensemble d'électrons que l'on ne peut pas considérer comme étant rigidement liés aux cœurs ioniques. Les électrons de conduction interagissent avec les ions par l'intermédiaire des forces électrostatiques qui sont aussi fortes que les forces de Coulomb directes entre les ions.

1. Ce problème surgit aussi dans les cristaux ioniques, comme nous l'avons vu au chapitre 20. Nous étudierons la théorie de leurs vibrations au chapitre 27.

Il est par conséquent essentiel de connaître leur section, elles aussi, au cours d'une vibration du réseau.

Il se trouve que ces électrons de conduction mobiles fournissent exactement le mécanisme requis pour éliminer les problèmes concernant la grande portée de l'interaction électrostatique directe entre les ions.

26.1 Théorie élémentaire de la loi de dispersion des phonons

Supposons que nous devons ignorer les forces que les électrons de conduction exercent sur les ions. Alors, la théorie des vibrations du réseau métallique serait tout simplement la théorie des modes normaux d'un ensemble de N particules de charge Ze et de masse M dans un volume V . À la limite des grandes longueurs d'onde, mise à part la différence de masse et de charge², c'est exactement le problème que nous avons analysé au chapitre 1 (pages 21, 23) où nous avons trouvé qu'un gaz d'électrons pouvait subir des oscillations de densité à la fréquence de plasma ω_p , donnée par

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n_e e^2}{m} \quad (26.1)$$

En effectuant les remplacements $e \rightarrow Ze, m \rightarrow M, n_e \rightarrow n_i = n_e/Z$, nous pouvons conclure de la même manière qu'un ensemble d'ions ponctuels chargés doivent être le siège de vibrations de grandes longueurs d'onde à une fréquence de plasma ionique Ω_p , donnée par

$$\begin{aligned} \Omega_p^2 &= \frac{4\pi n_i (Ze)^2}{M} \\ &= \left(\frac{Zm}{M} \right) \omega_p^2. \end{aligned} \quad (26.2)$$

Ceci est en contradiction avec la conclusion du chapitre 22 selon laquelle les fréquences des modes normaux de grandes longueurs d'onde d'un réseau de Bravais monoatomique doivent s'annuler linéairement avec k . Ce résultat est inapplicable parce que l'approximation (22.64) conduisant à la forme linéaire de $\omega(\mathbf{k})$ pour les k petits, n'est valable que si les forces entre les ions, séparés par une distance R , sont très faibles pour des R de l'ordre de $1/k$. Mais la force en inverse du carré décroît si lentement avec la distance que, pour un k si petit qu'il soit, les interactions entre les ions séparés par $R \gtrsim 1/k$ peuvent donner une contribution substantielle à la matrice dynamique (22.59)³. Néanmoins,

2. Nous ignorons aussi le fait que, contrairement à un gaz d'électrons, les ions sont distribués sur les sites du réseau à l'équilibre et ont des interactions répulsives de courte portée. Nous présentons une analyse plus soignée dans le problème 1.

3. C'est le cas, par exemple, d'une couche plane de particules chargées qui donne naissance à un champ électrique indépendant de la distance à partir de la couche. Voir aussi le chapitre 22, note 28.

le spectre des phonons des métaux possède clairement des branches dans lesquelles ω s'annule linéairement avec k . On peut le voir directement par diffusion des neutrons, et aussi à partir du terme T^3 dans la chaleur spécifique⁴, caractéristique d'une telle dépendance linéaire⁵.

Pour comprendre pourquoi la dispersion des phonons est linéaire pour des k petits, il est essentiel, lorsqu'on considère le mouvement ionique, de prendre en compte les électrons de conduction.

La réponse des électrons est traitée dans l'approximation adiabatique (voir chapitre 22, p. 505) qui suppose qu'à tout moment, les électrons adoptent les configurations qu'ils auraient si les ions étaient gelés dans leurs positions instantanées. De plus, nous avons vu au chapitre 17 qu'en présence d'une distribution de charges extérieure (dans le cas présent, la distribution instantanée des ions), le gaz d'électron se distribue de manière à écranter les champs produits par cette distribution. Par conséquent, pendant que les ions exécutent leurs vibrations relativement lentes, les électrons de conduction agiles se redistribuent continuellement de manière à compenser la partie de longue portée du champ ionique, conduisant à un champ ionique effectif de courte portée, et capable d'induire une loi de dispersion de phonons linéaire en k pour les grandes longueurs d'onde.

On désigne souvent l'interaction de Coulomb originale directe entre les ions comme étant l'interaction ion-ion « nue », et l'interaction effective de courte portée produite par écrantage par les électrons de conduction comme l'interaction « habillée » ou « renormalisée ».

Pour estimer les fréquences réelles des phonons à partir de cette image, nous considérons que la configuration ionique dans un phonon de vecteur d'onde \mathbf{k} constitue, dans la mesure où les électrons de conduction sont concernés, une densité de charges extérieure⁶ de vecteur d'onde \mathbf{k} . D'après (17.36), le champ associé à cette distribution est réduit (à cause de l'action d'écrantage des électrons) de $1/\epsilon(\mathbf{k})$, où $\epsilon(\mathbf{k})$ est la constante diélectrique du gaz d'électrons. Puisque le carré de la fréquence des phonons, $\omega(\mathbf{k})^2$, est proportionnel à la force de rappel, et par là au champ, il faut réduire l'équation (26.2) de $1/\epsilon(\mathbf{k})$, puisqu'elle a été obtenue sans tenir compte de l'écrantage. Ceci conduit à une fréquence de phonon « habillée », donnée par

$$\omega(\mathbf{k})^2 = \frac{\Omega_p^2}{\epsilon(\mathbf{k})} \quad (26.3)$$

Lorsque $k \rightarrow 0$, la constante diélectrique est donnée par l'expression de Thomas-Fermi (17.51) :

$$\epsilon(\mathbf{k}) = 1 + \frac{k_0^2}{k^2} \quad (26.4)$$

4. Voir le problème 2.

5. Voir le problème 2, chapitre 23.

6. Ceci ignore les complications émanant de l'aspect discret du réseau (et, par là, l'indétermination de \mathbf{k} à un vecteur du réseau réciproque près).

et, par conséquent, lorsque $k \rightarrow 0$,

$$\omega(\mathbf{k}) \approx ck, \quad c^2 = \frac{\Omega_p^2}{k_0^2} = \frac{Zm}{M} \frac{\omega_p^2}{k_0^2} \quad (26.5)$$

Pour s'assurer que cela donne une valeur raisonnable de la vitesse du phonon, nous estimons k_0 par sa valeur d'électron libre⁷ (17.55) donnée par

$$\frac{4\pi e^2}{k_0^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mk_F} \quad (26.6)$$

et évaluons la fréquence de plasma de l'électron en utilisant (2.21),

$$n_e = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (26.7)$$

Ainsi, la vitesse du son est donnée par

$$c^2 = \frac{1}{3} Z \frac{m}{M} v_F^2 \quad (26.8)$$

appelée relation de Bohm-Staver⁸.

Puisque le rapport de masse électron-ion est typiquement de l'ordre de 10^{-4} ou 10^{-5} , ceci prédit une vitesse du son autour du centième de la vitesse de Fermi, ou de l'ordre de 10^6 cm/s, en accord avec les ordres de grandeur observés. Par ailleurs, puisque

$$\frac{\Theta_D}{T} = \frac{\hbar ck_D/k_B}{\frac{1}{2} \hbar k_F v_F/k_B} = \frac{2k_D}{k_F} \frac{c}{v_F} \approx \frac{c}{v_F} \quad (26.9)$$

7. De manière alternative, on peut utiliser la relation exacte pour les grandes longueurs d'onde (17.50)

$$\frac{4\pi e^2}{k_0^2} = \frac{1}{\partial n_e / \partial \mu}$$

avec l'identité thermodynamique

$$\frac{n}{\partial n / \partial \mu} = \frac{\partial P}{\partial n}$$

pour écrire (26.5) sous la forme

$$c^2 = \frac{\partial P_{\text{él}}}{\partial \rho_{\text{ion}}}, \quad \rho_{\text{ion}} = \frac{Mn_e}{Z}$$

Puisque la mécanique des milieux continus prédit (ignorant l'anisotropie) que la vitesse du son d'un milieu quelconque est donnée par la racine carrée de la dérivée de la pression par rapport à la masse volumique, (26.5) est aussi bonne que l'approximation consistant à dire que la compressibilité d'un métal est dominée par la contribution électronique (la masse volumique *est* bien entendu dominée par la contribution ionique), et (26.8) est aussi bonne que l'approximation consistant à dire que la compressibilité est dominée par la contribution des électrons *libres*. Par coïncidence, ceci est presque le cas dans les métaux alcalins (voir page 44). Cependant, il est évident que (26.8) néglige, du moins, et les interactions électron-électron et la répulsion ionique cœur-cœur.

8. D. Bohm et T. Staver, *Phys. Rev.* **84**, 836 (1950).

l'équation (26.8) tient compte du fait que la température de Debye dans un métal est typiquement de l'ordre de la température ambiante, alors que la température de Fermi est égale à plusieurs dizaines de milliers de Kelvin.

26.2 Anomalies de Kohn

L'hypothèse selon laquelle la partie coulombienne de l'interaction effective ion-ion est réduite par la constante diélectrique électronique a aussi des conséquences sur les modes normaux de courtes longueurs d'onde. Pour des vecteurs d'onde qui ne sont pas faibles devant k_F , on doit remplacer la constante diélectrique de Thomas-Fermi (26.4) par le résultat plus précis de Lindhard⁹, qui présente une singularité¹⁰ lorsque le vecteur d'onde \mathbf{q} de la perturbation a une norme égale à $2k_F$. W. Kohn a fait remarquer¹¹ que cette singularité peut être transférée, par l'intermédiaire de l'interaction ion-ion écrantée, dans le spectre des phonons lui-même, conduisant à des « points anguleux » (des valeurs infinies dans $\partial\omega/\partial\mathbf{q}$) faibles, mais discernables pour des valeurs de \mathbf{q} correspondant à des diamètres extrêmes de la surface de Fermi.

Il faut des mesures de neutrons hautement précises de $\omega(\mathbf{q})$ pour découvrir ces singularités. De telles mesures ont été effectuées¹² et indiquent une structure des singularités compatible avec la géométrie de la surface de Fermi déduite d'autres données tout à fait indépendantes.

26.3 Constante diélectrique d'un métal

Notre étude de l'écrantage au chapitre 17 était fondée sur le modèle du gaz d'électrons qui traite les ions comme un fond uniforme inerte de charges positives. Ceci néglige le fait qu'une source extérieure de charges peut induire des champs dans un métal en déformant aussi bien la distribution de charge des ions que celle des électrons. Il existe des situations dans lesquelles on est légitimement intéressé par l'action d'écrantage des électrons seuls¹³. Cependant, on a aussi souvent envie de considérer l'écrantage d'une source extérieure par toutes les particules chargées dans le métal — ions et électrons. Nous sommes maintenant en mesure de considérer un traitement élémentaire de cette source ionique supplémentaire d'écrantage.

Nous définissons, comme d'habitude (voir chapitre 17), la constante diélectrique totale du métal comme étant la constante de proportionnalité reliant

9. Voir chapitre 17, page 407.

10. Sa dérivée présente une divergence logarithmique.

11. W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 393 (1959).

12. R. Stedman *et al.*, *Phys. Rev.* **162**, 545 (1967).

13. Par exemple, dans notre obtention de la relation de Bohm-Staver (26.8). Dans ce raisonnement, les ions étaient traités comme une source de charge extérieure au gaz d'électrons, et non pas comme des constituants supplémentaires du milieu responsable de l'écrantage.

la transformée de Fourier du potentiel total dans le cristal à la transformée de Fourier du potentiel de la charge extérieure :

$$\epsilon \phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}} \quad (26.10)$$

Il est instructif de relier la constante diélectrique totale ϵ à la constante diélectrique $\epsilon^{\text{él}}$ du gaz d'électrons seul, à la constante diélectrique $\epsilon_{\text{nue}}^{\text{ion}}$ des ions nus seuls et à la constante diélectrique $\epsilon_{\text{habillée}}^{\text{ion}}$ adaptée aux ions habillés — c'est-à-dire, décrivant un ensemble de « particules » (les ions avec leurs nuages d'électrons assurant l'écrantage) interagissant par une interaction écrantée V^{eff} .

Si l'on devait considérer le milieu comme étant constitué seulement d'électrons, incluant les ions avec les sources extérieures explicites par l'intermédiaire d'un potentiel « externe » total $\phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ion}}$, on pourrait alors écrire

$$\epsilon^{\text{él}} \phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ion}} \quad (26.11)$$

D'autre part, on pourrait considérer que le milieu est constitué seulement d'ions nus, en regardant les électrons comme une source supplémentaire de potentiel extérieur. On devrait alors avoir

$$\epsilon_{\text{nue}}^{\text{ion}} \phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{él}} \quad (26.12)$$

En additionnant membre à membre ces deux dernières équations et en soustrayant la définition (26.10) de ϵ , on trouve

$$(\epsilon^{\text{él}} + \epsilon_{\text{nue}}^{\text{ion}} - \epsilon) \phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{él}} + \phi^{\text{ion}} \quad (26.13)$$

mais puisque $\phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{él}} + \phi^{\text{ion}}$, nous avons montré que¹⁴

$$\boxed{\epsilon = \epsilon^{\text{él}} + \epsilon_{\text{nue}}^{\text{ion}} - 1} \quad (26.14)$$

L'équation (26.14) donne la constante diélectrique du métal en fonction de celle des électrons et des ions nus. Cependant, il est souvent plus pratique de traiter non pas les ions nus, mais les ions habillés. Par ions habillés, on entend les ions avec leur nuage d'électrons assurant l'écrantage ; c'est-à-dire, les particules qui donnent naissance à un potentiel effectif, qui est le potentiel ionique nu écranté par les électrons. La constante diélectrique $\epsilon_{\text{habillée}}^{\text{ion}}$ décrit le potentiel total qui serait établi par un tel ensemble de particules en présence d'un potentiel extérieur donné. Pour décrire la réponse d'un métal (à l'opposé d'un ensemble d'ions habillés) à un potentiel extérieur, on doit remarquer qu'en plus de l'« habillage » des ions, les électrons écrantent aussi le potentiel extérieur ; autrement dit, « le potentiel extérieur » qui doit être écranté par

14. En termes de la polarisabilité $\alpha = (\epsilon - 1)/4\pi$, ceci est simplement un cas particulier de l'affirmation selon laquelle la polarisabilité d'un milieu composé de plusieurs types de porteurs est la somme des polarisabilités des porteurs individuels.

les ions habillés n'est pas le potentiel externe nu, mais le potentiel écrané par les électrons.

Par conséquent, on peut voir la réponse d'un métal à un potentiel ϕ^{ext} comme étant la réponse d'un ensemble d'ions habillés à un potentiel $(1/\epsilon^{\text{él}})\phi^{\text{ext}}$, et l'on a

$$\phi^{\text{total}} = \frac{1}{\epsilon_{\text{habillée}}^{\text{ion}}} \frac{1}{\epsilon^{\text{él}}} \phi^{\text{ext}} \quad (26.15)$$

En comparant ceci avec la définition (26.10) de ϵ , on obtient :

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_{\text{habillée}}^{\text{ion}}} \frac{1}{\epsilon^{\text{él}}} \quad (26.16)$$

que l'on devrait utiliser à la place de (26.14) si l'on voulait une description en termes d'ions habillés plutôt que nus. Les deux formulations doivent, bien sûr, être équivalentes. En écrivant (26.14) sous la forme :

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon^{\text{él}}} \frac{1}{1 + (\epsilon_{\text{nue}}^{\text{ion}} - 1)/\epsilon^{\text{él}}} \quad (26.17)$$

on voit que, pour être cohérent avec (26.16), il faut¹⁵ que

$$\epsilon_{\text{habillée}}^{\text{ion}} = 1 + \frac{1}{\epsilon^{\text{él}}} (\epsilon_{\text{nue}}^{\text{ion}} - 1) \quad (26.18)$$

Pour étudier l'importance quantitative grossière de la contribution ionique à la constante diélectrique, nous utilisons les expressions les plus simples disponibles pour $\epsilon^{\text{él}}$ et $\epsilon_{\text{nue}}^{\text{ion}}$. Pour la première, nous utilisons le résultat de Thomas-Fermi (26.4)¹⁶. Pour la deuxième, nous pouvons tout simplement transcrire le résultat (1.37) de la constante diélectrique d'un gaz de particules chargées, à condition de remplacer la fréquence de plasma électronique (26.1) par celle des ions (26.2)¹⁷. Donc, avec

$$\epsilon_{\text{nuc}}^{\text{ion}} = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} \quad (26.19)$$

15. En termes de polarisabilités, ceci est une affirmation raisonnable que

$$\alpha_{\text{habillé}}^{\text{ion}} = \frac{\alpha_{\text{nu}}^{\text{ion}}}{\epsilon^{\text{él}}}$$

16. En utilisant la constante diélectrique électronique statique, nous limitons notre attention aux perturbations de vecteurs d'onde \mathbf{q} dont les fréquences sont assez basses pour vérifier $\omega \ll qv_F$.

17. L'équation (26.19) (comme (1.37), à partir de laquelle elle est obtenue) ignore la dépendance avec le vecteur d'onde \mathbf{q} . Ceci est valable si la vitesse caractéristique des particules nous emmène à une distance faible devant une longueur d'onde de la perturbation, sur une période de la perturbation : $v/\omega \ll 1/q$, ou $\omega \gg qv$. Puisqu'une vitesse ionique typique est beaucoup plus petite que v_F , il existe un large domaine de fréquences et de vecteurs d'onde pour lequel on peut utiliser de manière cohérente $\epsilon(\mathbf{q},\omega) \approx \epsilon(\mathbf{q},\omega = 0)$ pour les électrons (note 16) et $\epsilon(\mathbf{q},\omega) \approx \epsilon(\mathbf{q} = \mathbf{0},\omega)$ pour les ions nus.

la constante diélectrique totale (26.14) devient

$$\epsilon = 1 + \frac{k_0^2}{q^2} - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} \quad (26.20)$$

et la constante diélectrique (26.18) des ions habillés devient

$$\epsilon_{\text{habillée}}^{\text{ion}} = 1 - \frac{\Omega_p^2/\epsilon^{\text{él}}}{\omega^2} = 1 - \frac{\omega(\mathbf{q})^2}{\omega^2} \quad (26.21)$$

où nous avons utilisé la relation d'écrantage (26.3) pour introduire la fréquence des phonons $\omega(\mathbf{q})$. Nous remarquons que $\epsilon_{\text{habillée}}^{\text{ion}}$ est de la même forme que $\epsilon_{\text{nue}}^{\text{ion}}$, avec la fréquence Ω_p des phonons nus remplacée par la fréquence habillée.

On peut remplacer (26.21) dans l'expression (26.16) de la constante diélectrique totale, et l'on obtient :

$$\frac{1}{\epsilon} = \left(\frac{1}{1 + k_0^2/q^2} \right) \left(\frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega(\mathbf{q})^2} \right) \quad (26.22)$$

ce qui est, bien sûr, équivalent à (26.20).

Les conséquences les plus importantes de l'expression (26.22) de la constante diélectrique totale apparaissent lors du traitement de l'interaction électron-électron dans un métal. Nous continuons donc notre analyse à partir de ce point de vue.

26.4 Interaction électron-électron effective

Au chapitre 17, nous avons donné les raisons pour lesquelles la transformée de Fourier de l'interaction coulombienne électron-électron devrait être, dans de nombreuses situations, écrantée par la constante diélectrique électronique,

$$\frac{4\pi e^2}{k^2} \rightarrow \frac{4\pi e^2}{k^2 \epsilon^{\text{él}}} = \frac{4\pi e^2}{k^2 + k_0^2} \quad (26.23)$$

pour représenter l'effet des autres électrons qui écrantent l'interaction d'une paire donnée. Cependant, les ions écrantent aussi les interactions, et l'on aurait dû utiliser non pas $\epsilon^{\text{él}}$ mais la constante diélectrique complète. En utilisant l'expression (26.22), on trouve que (26.23) devrait être remplacée par

$$\frac{4\pi e^2}{k^2} \rightarrow \frac{4\pi e^2}{k^2 \epsilon} = \frac{4\pi e^2}{k^2 + k_0^2} \left(1 + \frac{\omega(\mathbf{k})^2}{\omega^2 - \omega(\mathbf{k})^2} \right) \quad (26.24)$$

Ainsi, l'effet des ions est de multiplier (26.23) par un facteur correctif qui dépend aussi bien de la fréquence que du vecteur d'onde. La dépendance en

fréquence reflète le fait que l'action d'écrantage des ions n'est pas instantanée, mais limitée par la vitesse (faible à l'échelle de v_F) de propagation d'ondes élastiques dans le réseau. En conséquence, la partie de l'interaction électron-électron effective transmise par les ions est retardée.

En utilisant (26.24) comme une interaction effective dans une paire d'électrons, on a besoin de savoir comment ω et \mathbf{k} dépendent des nombres quantiques de la paire. À partir de l'analyse du chapitre 17, on sait que, lorsqu'on prend l'interaction effective sous la forme indépendante de la fréquence (26.23), alors on doit prendre \mathbf{k} comme étant la différence entre les vecteurs d'onde des deux niveaux électroniques. Par analogie, lorsque l'interaction effective dépend de la fréquence, on prendra ω comme étant la différence entre les fréquences angulaires (c'est-à-dire, les énergies divisées par \hbar) des niveaux. Ainsi, étant donné deux électrons de vecteurs d'onde \mathbf{k} et \mathbf{k}' et d'énergies $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ et $\mathcal{E}_{\mathbf{k}'}$, on prend leur interaction effective égale à¹⁸

$$v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{eff}} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_0^2} \left(1 + \frac{\omega(\mathbf{q})^2}{\omega^2 - \omega(\mathbf{q})^2} \right); \quad \mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}', \quad \omega = \frac{\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'}}{\hbar} \quad (26.25)$$

v^{eff} possède deux caractéristiques¹⁹ qualitatives importantes.

1. La fréquence des phonons habillés $\omega(\mathbf{q})$ est de l'ordre de ω_D ou moins. Par conséquent, lorsque les énergies des deux électrons diffèrent de beaucoup plus que $\hbar\omega_D$, la correction de leur interaction effective due aux phonons est très faible. Puisque le domaine de variation des énergies électroniques \mathcal{E}_F est de l'ordre de 10^2 à 10^3 multiplié par $\hbar\omega_D$, seuls les électrons avec des énergies très proches les unes des autres, ont une interaction sensiblement affectée par les phonons.
2. Lorsque, cependant, la différence d'énergie électronique est inférieure à $\hbar\omega_D$, la contribution des phonons a le signe opposé à celui de l'interaction écrantée par les électrons, et a une valeur plus grande ; autrement dit, le signe de l'interaction électron-électron effective est inversé. Ce phénomène, appelé « surécrantage », est un ingrédient crucial dans la théorie moderne de la supraconductivité. Nous y reviendrons au chapitre 34.

18. Cette expression a pu être obtenue à l'aide des travaux de Frölich et de Bardeen et Pines (H. Frölich, *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950) ; J. Bardeen et D. Pines, *Phys. Rev.* **99**, 1140 (1955)). Le raisonnement que nous avons présenté devrait être vu plus comme une indication de la plausibilité de (26.25) que comme une démonstration. Une démonstration systématique de (26.25), ainsi qu'une spécification des situations dans lesquelles on peut l'utiliser comme interaction effective, requiert les méthodes de la théorie des champs (« fonction de Green »).

19. On ne devrait pas prendre au sérieux le fait que (26.25) s'annule en $\omega = 0$. Cela signifierait que, pour des perturbations variant très lentement, les ions ont le temps d'ajuster leurs positions de manière à éliminer parfaitement le champ des électrons. Il ne peut en être ainsi, ne serait-ce que parce que les électrons sont des particules ponctuelles, alors que les ions ont des cœurs impénétrables. Ceci a été ignoré dans la démonstration de la constante diélectrique des ions nus qui a pris en compte les interactions de Coulomb entre les ions. Des calculs plus précis prenant en compte les effets des cœurs écartent la compensation totale.

26.5 Contribution des phonons à la relation énergie-vecteur d'onde électronique

En plus de son rôle crucial dans la théorie de la supraconductivité, l'interaction effective (26.25) a des conséquences importantes sur les propriétés moins spectaculaires des électrons de conduction. Nous avons remarqué au chapitre 17 que la correction la plus simple de l'énergie électronique $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ due aux interactions électron-électron était le terme d'échange de la théorie de Hartree-Fock

$$\Delta\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = - \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} f(\mathbf{k}') \quad (26.26)$$

Nous avons constaté que cette correction conduisait à une fausse singularité dans $\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{k}$ en $k = k_F$ que nous avons éliminée en écrantant l'interaction dans (26.26) avec la constante diélectrique électronique. Dans un traitement plus précis, l'écrantage devrait être décrit non pas par la constante diélectrique électronique seule, mais par la constante diélectrique totale du métal. Ceci suggère, conjointement avec (26.25), de prendre la modification écrantée du terme d'échange de Hartree-Fock comme étant

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = & - \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 + k_0^2} \\ & \times \left\{ 1 + \frac{\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2}{[(\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'})/\hbar]^2 - \omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2} \right\} f(\mathbf{k}') \end{aligned} \quad (26.27)$$

Puisque la contribution ionique à l'écrantage dépend de l'énergie électronique, ceci est une équation intégrale pour $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ très compliquée. Cependant, en exploitant le fait que l'énergie des phonons $\hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ est très faible par rapport à \mathcal{E}_F , il est possible d'extraire les informations les plus importantes de (26.27) sans résoudre l'équation intégrale complète (voir le problème 3). Voici les conclusions les plus importantes.

1. La valeur de \mathcal{E}_F et la forme de la surface de Fermi ne sont pas affectées par la correction ionique de l'écrantage ; autrement dit, elles sont correctement obtenues en ignorant le deuxième terme à l'intérieur des accolades dans (26.27).

2. Lorsque $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ est proche de \mathcal{E}_F à l'échelle de $\hbar\omega_D$, on trouve que

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_F = \frac{\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^{TF} - \mathcal{E}_F}{1 + \lambda} \quad (26.28)$$

où $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^{TF}$ est l'énergie calculée en l'absence de la correction ionique de l'écrantage, et λ est donné par une intégrale sur la surface de Fermi :

$$\lambda = \int \frac{dS'}{8\pi^3 \hbar v(\mathbf{k}')} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 + k_0^2} \quad (26.29)$$

En particulier, ceci signifie que les corrections de la vitesse électronique et de la densité de niveaux à la surface de Fermi dues aux phonons sont données par²⁰

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{1 + \lambda} \mathbf{v}^0(\mathbf{k}) \\ g(\mathcal{E}_F) &= (1 + \lambda) g^0(\mathcal{E}_F) \end{aligned} \tag{26.30}$$

Ces corrections s'appliquent uniquement aux niveaux d'énergie à un électron se trouvant dans un intervalle de largeur $\hbar\omega_D$ autour de \mathcal{E}_F . Cependant, à des températures bien au-dessous de la température ambiante ($k_B T \ll \hbar\omega_D$), ceux-ci sont précisément les niveaux électroniques qui déterminent la plupart des propriétés métalliques, et, il faut donc tenir compte des corrections dues à l'écrantage ionique. Ceci devient particulièrement clair lorsqu'on estime la valeur de λ .

Puisque k_0 est de l'ordre de k_F (voir (17.55)), on a

$$\lambda \lesssim \frac{4\pi e^2}{k_0^2} \int \frac{dS'}{8\pi^3 \hbar v(\mathbf{k}')} \tag{26.31}$$

Cependant, à partir de (17.50) et (8.63), on trouve :

$$\frac{4\pi e^2}{k_0^2} = \frac{\partial n}{\partial \mu} = \frac{1}{g(\mathcal{E}_F)} = \left[\int \frac{dS'}{4\pi^3 \hbar v(\mathbf{k}')} \right]^{-1} \tag{26.32}$$

Par conséquent, dans ce modèle simple, λ est inférieur à un, mais est de l'ordre de un. En conséquence, dans de nombreux métaux, la correction due à l'écrantage ionique de l'interaction électron-électron (plus couramment appelée correction de phonons) est la raison majeure de la déviation de la densité de niveaux par rapport à sa valeur d'électron libre; cette correction est en effet plus importante que les effets de la structure de bandes ou les corrections dues aux interactions électron-électron directes²¹.

3. Lorsque $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ vaut plusieurs fois $\hbar\omega_D$ à partir de \mathcal{E}_F , alors

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_F = (\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^{TF} - \mathcal{E}_F) \left[1 - O\left(\frac{\hbar\omega_D}{\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_F}\right)^2 \right] \tag{26.33}$$

et la correction des phonons devient rapidement insignifiante.

Nous résumons ces résultats sur la figure 26.1.

20. Nous considérons une surface de Fermi sphérique, et donc λ est constant. L'exposant 0 indique la valeur de Thomas-Fermi.

21. Pour déterminer l'effet de l'interaction électron-électron sur différentes propriétés à un électron, il ne suffit pas de remplacer simplement la densité de niveaux non corrigée par l'équation (26.30). On doit, en général, réexaminer tout le calcul en présence de l'interaction effective (26.27). On trouve, par exemple, que la chaleur spécifique (Éq. (2.80)) devrait être corrigée par le facteur $(1 + \lambda)$, mais que la susceptibilité de Pauli (Éq. (31.69)) ne le devrait pas (voir chapitre 31, page 791, note 29).

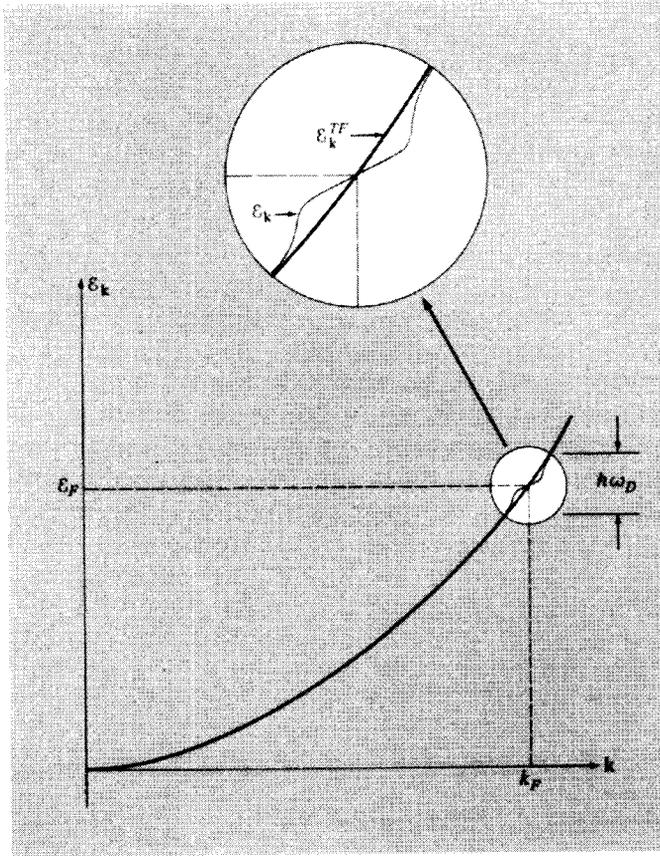


FIG. 26.1 – Correction de la relation entre \mathcal{E} et \mathbf{k} pour l'électron, due à l'écrantage par les ions (correction électron-phonon). La correction (courbe en trait plus fin) est appréciable uniquement dans un intervalle de largeur $\hbar\omega_D$ autour de \mathcal{E}_F , où la pente de la courbe non corrigée peut être considérablement réduite.

26.6 Interaction électron-phonon

D'après (26.27) l'écrantage ionique ajoute à l'énergie d'un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} une quantité

$$v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{eff}} = \frac{1}{V} \left(\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 + k_0^2} \right) \times \left(\frac{[\hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')]^2}{[\hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')]^2 - (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'})^2} \right) \quad (26.34)$$

pour chaque niveau électronique occupé \mathbf{k}' (de même spin). Il existe, cependant, une alternative pour obtenir l'effet des déformations du réseau sur l'énergie électronique. Sans faire référence explicite à l'écrantage, on peut

simplement calculer la variation de l'énergie totale du métal due au fait que les électrons (particules chargées) peuvent interagir avec les phonons (ondes de densité dans le réseau chargé d'ions). Si cette interaction est décrite par un certain hamiltonien d'interaction V^{ep} , alors la variation de l'énergie du métal due à l'interaction est donnée, au second ordre de la théorie de perturbations, par une expression de la forme :

$$\Delta E = \sum_i \frac{|\langle 0 | V^{ep} | i \rangle|^2}{E_0 - E_i} \tag{26.35}$$

On prend comme états excités $|i\rangle$ les plus importants ceux dans lesquels un électron, qui avait le vecteur d'onde \mathbf{k} dans l'état fondamental, a émis un phonon avec un vecteur d'onde \mathbf{q} , se retrouvant lui-même avec un vecteur d'onde \mathbf{k}' dans l'état excité. (Les processus dans lesquels un phonon est absorbé ne peuvent pas se produire à $T = 0$ puisqu'il n'y a pas de phonons. On peut montrer que les transitions multiphonons ont une importance considérablement moindre.)

Puisque le moment cristallin total doit être conservé²², il s'ensuit que $\mathbf{k}' + \mathbf{q} = \mathbf{k}$, à un vecteur du réseau réciproque près. L'énergie de l'état intermédiaire diffère de celle de l'état fondamental par l'énergie du phonon supplémentaire et du nouveau niveau électronique, moins l'énergie de l'ancien niveau électronique :

$$E_i - E_0 = \mathcal{E}_{\mathbf{k}'} + \hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}') - \mathcal{E}_{\mathbf{k}} \tag{26.36}$$

Un tel état intermédiaire est possible pour chaque paire contenant un niveau à un électron occupé et un niveau à un électron inoccupé dans la configuration originale de l'état fondamental. Si l'on prend $g_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ égal à l'élément de matrice de V^{ep} entre l'état fondamental et un tel état excité, alors la somme sur i dans (26.35) est simplement une somme sur toutes les paires de vecteurs d'onde des niveaux occupés et inoccupés, et l'on a :

$$\Delta E = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} n_{\mathbf{k}}(1 - n_{\mathbf{k}'}) \frac{|g_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2}{\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'} - \hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')} \tag{26.37}$$

Il est naturel²³ d'identifier le v^{eff} dans (26.34) avec

$$v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{eff}} = \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial n_{\mathbf{k}} \partial n_{\mathbf{k}'}} \tag{26.38}$$

22. Voir appendice M, page 944.

23. Ce raisonnement (qui n'est pas rigoureux) est dans l'esprit de l'approche de Landau (chapitre 17) qui montre que les énergies appropriées des quasi-particules s'obtiennent à partir de la dérivée première (par rapport au nombre d'occupation) de (26.37) et la modification de ces énergies due à l'occupation de ces niveaux, à partir de la dérivée seconde.

L'équation (26.37) donne alors :

$$\begin{aligned}
 v_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{eff}} &= -|g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|^2 \left(\frac{1}{\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'} - \hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')} + \frac{1}{\mathcal{E}_{\mathbf{k}'} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \hbar\omega(\mathbf{k}' - \mathbf{k})} \right) \\
 &= |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|^2 \left[\frac{2\hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{[\hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 - (\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}'})^2]} \right] \quad (26.39)
 \end{aligned}$$

En exigeant que cette forme de l'interaction effective soit en accord avec le résultat (26.34), nous pouvons déduire la constante de couplage électron-phonon :

$$\boxed{|g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|^2 = \frac{1}{V} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 + k_0^2} \frac{1}{2} \hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}} \quad (26.40)$$

La caractéristique la plus importante de ce résultat est que, à la limite de $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$ petit, g^2 s'annule linéairement avec $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$. Si nous écrivons l'estimation d'électron libre (26.6) pour k_0 sous la forme :

$$\frac{4\pi e^2}{k_0^2} = \frac{2\mathcal{E}_F}{3n_e} \quad (26.41)$$

nous trouvons que

$$\boxed{|g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|^2 \approx \frac{\hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathcal{E}_F}{3n_e V} = \frac{\hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathcal{E}_F}{3NZ}, \quad |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| \ll k_0} \quad (26.42)$$

Le fait que le carré de la constante de couplage électron-phonon s'annule linéairement avec le vecteur d'onde du phonon a des conséquences importantes sur la théorie de la résistivité électrique d'un métal.

26.7 Résistivité électrique dépendante de la température des métaux

Nous avons remarqué²⁴ que les électrons de Bloch dans un potentiel périodique parfait peuvent maintenir un courant électrique même en l'absence de tout champ électrique moteur ; autrement dit, leur conductivité est infinie. La conductivité finie des métaux est entièrement due aux déviations du réseau d'ions par rapport à la périodicité parfaite. La déviation la plus importante est associée aux vibrations thermiques des ions autour de leurs positions d'équilibre, puisque c'est une source intrinsèque de résistivité, présente même dans un échantillon parfait sans imperfections cristallines telles que les impuretés, les défauts et les parois.

24. Voir, par exemple, le chapitre 12, page 255.

La théorie quantitative de la dépendance en température de la résistivité induite par les vibrations du réseau commence à partir de l'observation que le potentiel périodique d'un ensemble d'ions rigides,

$$U^{\text{pér}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \tag{26.43}$$

n'est qu'une approximation du vrai potentiel aperiodique :

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V[\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R})] = U^{\text{pér}}(\mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \cdot \nabla V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \dots \tag{26.44}$$

On peut considérer la différence entre ces deux formes comme une perturbation qui agit sur les niveaux à un électron stationnaires de l'hamiltonien périodique, induisant des transitions entre les niveaux de Bloch qui entraînent une dégradation des courants.

Comme c'est généralement le cas pour les transitions provoquées par les vibrations du réseau, on peut les considérer ici comme des processus dans lesquels un électron absorbe ou émet un phonon (ou des phonons), en changeant son énergie d'une quantité égale à l'énergie du phonon et son vecteur d'onde (à un vecteur du réseau réciproque près) par le vecteur d'onde du phonon. En effet, cette image de la diffusion des électrons par les vibrations du réseau est très similaire à l'image du chapitre 24 de la diffusion des neutrons par les vibrations du réseau.

La théorie la plus simple de la contribution du réseau à la résistivité des métaux suppose que la diffusion est dominée par les processus dans lesquels un électron émet (ou absorbe) un seul phonon. Si la transition électronique s'effectue d'un niveau de vecteur d'onde \mathbf{k} et d'énergie $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ à un autre niveau de vecteur d'onde \mathbf{k}' et d'énergie $\mathcal{E}_{\mathbf{k}'}$, alors la conservation²⁵ de l'énergie et du moment cristallin implique que l'énergie du phonon mise en jeu vérifie

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}'} \pm \hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \tag{26.45}$$

où le signe moins (plus) correspond à l'émission (absorption) d'un phonon (où nous supposons que $\omega(-\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q})$). On peut voir cette équation comme une contrainte sur le vecteur d'onde \mathbf{q} des phonons capables de participer à un processus à un phonon avec un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} , à savoir

$$\omega(\mathbf{q}) = \pm \frac{1}{\hbar} [\mathcal{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}}] \tag{26.46}$$

Comme dans le cas de la diffusion des neutrons, cette contrainte, constituant une seule restriction, détermine une surface bidimensionnelle de vecteurs d'onde permis dans l'espace tridimensionnel des vecteurs d'onde des

25. Voir l'appendice M.

phonons. En effet, puisque $\hbar\omega(\mathbf{q})$ est une énergie infime à l'échelle de l'énergie électronique, la surface des \mathbf{q} permis, pour un \mathbf{k} donné, est très proche de l'ensemble des vecteurs joignant \mathbf{k} à tous les autres points sur la surface à énergie constante $\mathcal{E}_{\mathbf{k}'} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ (figure 26.2).

Aux hautes températures ($T \gg \Theta_D$), le nombre de phonons dans un mode normal quelconque est donné par

$$n(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega(\mathbf{q})} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega(\mathbf{q})} \quad (26.47)$$

Par conséquent, le nombre total de phonons sur la surface des vecteurs d'onde permis pour la diffusion d'un électron donné est directement proportionnel à T . Puisque le nombre de centres de diffusion augmente linéairement avec T , il en sera de même pour la résistivité :

$$\boxed{\rho \sim T, \quad T \gg \Theta_D} \quad (26.48)$$

Aux basses températures ($T \ll \Theta_D$), les choses sont beaucoup plus compliquées. Nous remarquons d'abord que seuls les phonons avec $\hbar\omega(\mathbf{q})$ comparable

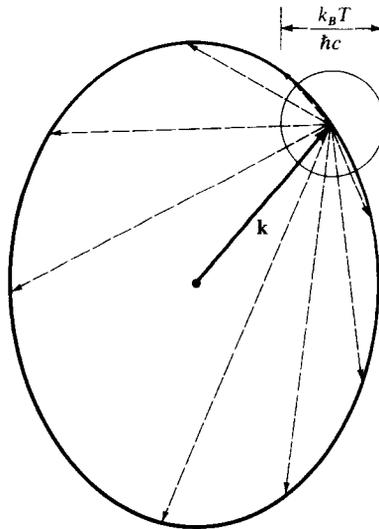


FIG. 26.2 – Construction des vecteurs d'onde des phonons qui sont autorisés, par les lois de conservation, à participer à une diffusion à un phonon avec un électron de vecteur d'onde \mathbf{k} . Comme l'énergie du phonon est au plus égale à $\hbar\omega_D \ll \mathcal{E}_F$, la surface contenant les pointes des vecteurs d'ondes du phonon partant de \mathbf{k} diffère légèrement de la surface de Fermi. À des températures bien au-dessous de Θ_D , les seuls phonons qui peuvent en fait participer aux diffusions ont des vecteurs d'onde dont les pointes se trouvent à l'intérieur de la petite sphère de diamètre $k_B T / \hbar c$ autour de la pointe du vecteur d'onde \mathbf{k} .

ou inférieur à $k_B T$, peuvent être absorbés ou émis par les électrons. Dans le cas de l'absorption, ceci est immédiatement évident, puisque ce sont les seuls phonons qui soient présents en nombre appréciable. C'est aussi vrai dans le cas de l'émission puisque, pour émettre un phonon, un électron doit être assez loin du niveau de Fermi pour que le niveau électronique final (dont l'énergie est plus petite de $\hbar\omega(\mathbf{q})$) soit inoccupé ; puisque les niveaux ne sont occupés que dans un intervalle de l'ordre de $k_B T$ au-dessus de \mathcal{E}_F , et inoccupés que dans un intervalle de l'ordre de $k_B T$ au-dessous, seuls les phonons d'énergie $\hbar\omega(\mathbf{q})$ de l'ordre de $k_B T$ peuvent être émis.

Bien au-dessous de la température de Debye, la condition $\hbar\omega(\mathbf{q}) \lesssim k_B T$ requiert que q soit petit devant k_D . Dans ce régime, ω est de l'ordre de cq de telle manière que les vecteurs d'onde q des phonons sont de l'ordre de $k_B T/\hbar c$ ou moins. Par conséquent, à l'intérieur de la surface des phonons dont les lois de conservation permettent l'absorption ou l'émission, seule une sous-surface de dimensions linéaires proportionnelles à T et, par là, d'aire proportionnelle à T^2 , peut en fait participer.

Nous concluons que le nombre de phonons qui peuvent diffuser un électron décroît comme T^2 bien au-dessous de la température de Debye. Cependant, le taux de diffusion électronique décroît même plus vite, car lorsque q est petit, le carré de la constante de couplage électron-phonon (26.42) s'annule linéairement avec q . Bien au-dessous de Θ_D , les phonons physiquement pertinents ont des vecteurs d'onde q de l'ordre de $k_B T/\hbar c$, et donc, le taux de diffusion (qui est proportionnel au carré de la constante de couplage) pour les processus qui peuvent se produire, décroît linéairement avec T .

En combinant ces deux caractéristiques, nous concluons que, pour T bien au-dessous de Θ_D , le taux final de diffusion électron-phonon décroît comme T^3 :

$$\boxed{\frac{1}{\tau_{\text{él-ph}}} \sim T^3, \quad T \ll \Theta_D} \quad (26.49)$$

Cependant, la diffusion électron-phonon à basse température est l'un des cas où la diminution du courant n'est pas simplement proportionnelle au taux de diffusion. Ceci est dû au fait que, bien au-dessous de Θ_D , un processus à un phonon quelconque donné ne peut changer le vecteur d'onde électronique que d'une quantité très faible (à savoir, le vecteur d'onde du phonon participant au processus, qui est petit devant k_D ou k_F). Pourvu que la vitesse électronique $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ ne subisse pas de grandes variations entre les points de la surface de Fermi séparés par un \mathbf{q} très petit, la vitesse ne change pas beaucoup non plus dans une seule diffusion. Ainsi, à mesure que la température baisse, la diffusion devient plus concentrée vers l'avant et est donc moins efficace pour dégrader le courant.

Les conséquences quantitatives sur la résistivité due aux phonons à basse température sont suggérées par l'analyse du chapitre 16 (pages 385-387). Dans cette analyse, nous avons montré, dans le cas de la diffusion élastique dans un métal isotrope, que le taux de diffusion effectif intervenant dans la résistivité

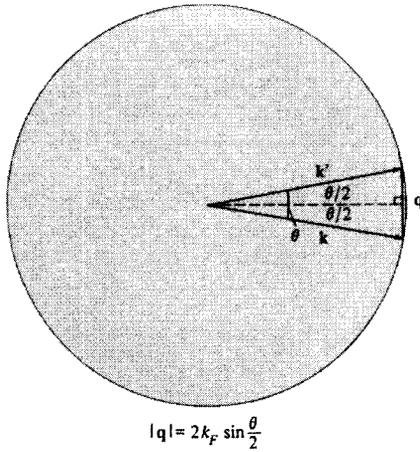


FIG. 26.3 – Diffusion à petits angles sur une surface de Fermi sphérique. Puisque la diffusion est presque élastique, $k \approx k' \approx k_F$. Lorsque les vecteurs d'onde \mathbf{q} des phonons (et par là θ) sont petits, nous avons $\theta/2 \approx q/2k_F$.

est proportionnel à une moyenne angulaire du taux de diffusion réel, pondérée avec le facteur $1 - \cos\theta$, où θ est l'angle de diffusion (figure 26.3). À très basse température, la diffusion des phonons est très proche d'une diffusion élastique (la variation d'énergie étant faible en comparaison de $\hbar\omega_D$), et l'on peut appliquer ce résultat avec une certaine confiance, au moins dans les métaux avec des surfaces de Fermi isotropes. Comme $\sin(\theta/2) = q/2k_F$ (figure 26.3), $1 - \cos\theta = 2\sin^2(\theta/2) = \frac{1}{2}(q/k_F)^2$. Or $q = O(k_B T/\hbar c)$ pour T bien au-dessous de Θ_D , ce qui introduit un dernier facteur en T^2 dans la résistivité à basse température.

Le facteur supplémentaire T^2 , exprimant la prédominance croissante de la diffusion vers l'avant lorsque la température diminue, apparaît même dans les métaux anisotropes (avec quelques exceptions mentionnées dans la section suivante). En la combinant avec la dépendance en T^3 du taux de diffusion, on aboutit à la « loi en T^5 de Bloch » :

$$\boxed{\rho \sim T^5, \quad T \ll \Theta_D} \quad (26.50)$$

26.8 Modification de la loi en T^5 par les processus umklapp

Le facteur de T^2 dans la résistivité à basse température, dû à la domination de la diffusion vers l'avant, dépend de l'hypothèse consistant à dire que les niveaux électroniques de vecteurs d'onde presque égaux ont presque les mêmes vitesses. Ceci n'est pas nécessairement le cas pour des surfaces de Fermi

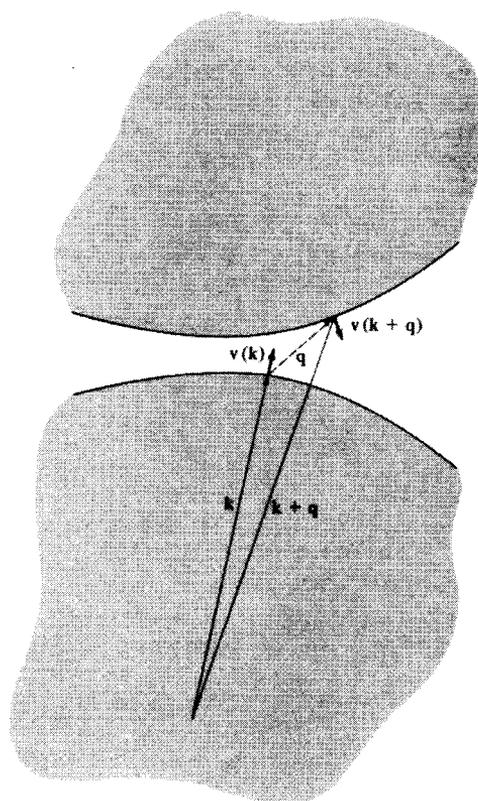


FIG. 26.4 – Un processus umklapp simple. Les vecteurs d'onde \mathbf{k} et $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ diffèrent d'une quantité qui est faible en comparaison avec k_F (ou k_D), mais les vitesses $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ et $\mathbf{v}(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ ne sont pas proches l'une de l'autre.

suffisamment complexes, ou lorsque la diffusion interbande est possible. Dans ces cas, le courant peut encore être dégradé de manière efficace, même si la variation du vecteur d'onde (mais pas la vitesse) est faible dans chaque diffusion, et la résistivité à basse température ne décroît pas nécessairement aussi rapidement que T^5 .

L'un des exemples les plus importants de faibles variations du vecteur d'onde provoquant une grande variation de la vitesse, se produit lorsqu'une surface de Fermi d'électrons presque libres s'approche d'un plan de Bragg (figure 26.4). Un petit vecteur d'onde \mathbf{q} peut alors joindre les niveaux de la surface de Fermi de part et d'autre du plan, avec des vitesses dans des directions presque opposées. Ces événements sont appelés « processus umklapp »²⁶. Du point de vue des électrons presque libres, on peut considérer

26. À comparer avec la discussion du chapitre 25, pages 599–600.

la grande variation de la vitesse comme étant due à une réflexion de Bragg induite par les phonons²⁷.

26.9 Traînage de phonons

Peierls²⁸ a indiqué une façon dont la résistivité à basse température pourrait décroître plus rapidement que T^5 . Ce comportement reste à observer, en raison, sans doute, du fait qu'il est masqué par la diffusion par les défauts, indépendante de la température (qui domine finalement la résistivité à basse température).

L'obtention de la loi en T^5 est basée sur l'hypothèse selon laquelle les phonons sont en équilibre thermique, alors qu'en fait, la nature hors équilibre de la distribution électronique transportant le courant devrait conduire, à l'aide de la diffusion électron-phonon, à une distribution de phonons qui est aussi hors équilibre. Supposons, pour prendre un exemple simple, que la surface de Fermi se trouve à l'intérieur de la première zone de Brillouin. Nous définissons les processus umklapp comme étant ceux dans lesquels le moment cristallin total n'est pas conservé, avec la convention que la maille primitive, dans laquelle les vecteurs d'onde individuels de l'électron et du phonon sont pris, est la première zone. Si le moment cristallin total du système combiné électron-phonon était initialement non nul, alors, en l'absence de processus umklapp, il resterait non nul à un instant ultérieur quelconque, même en l'absence d'un champ électrique²⁹, et le système électron-phonon ne pourrait pas atteindre un équilibre thermique total. Au contraire, les électrons et les phonons vont être emportés ensemble, en maintenant leur moment cristallin non nul et aussi un courant électrique non nul.

Les métaux (sans défauts) ont des conductivités finies uniquement parce que les processus umklapp peuvent se produire. Ceux-ci abaissent bien le moment cristallin total et rendent possible la diminution du courant en l'absence d'un champ électrique moteur. Si cependant, la surface de Fermi est à l'intérieur de la zone, alors il existe un vecteur d'onde minimal du phonon et une énergie minimale (figure 26.5) au-dessous desquels les processus umklapp ne peuvent pas avoir lieu. Lorsque $k_B T$ est bien au-dessous de cette énergie, le

27. Si la surface de Fermi est représentée dans la première zone plutôt que dans un schéma des zones étendues, alors la variation du vecteur d'onde est faible uniquement à un vecteur du réseau réciproque près. On dit parfois que les processus umklapp sont des processus dans lesquels le vecteur additif du réseau réciproque intervenant dans la loi de conservation du moment cristallin électronique est non nul. Comme nous l'avons souligné au chapitre 25, cette distinction n'est pas indépendante du choix de la maille primitive. Le point crucial pour la diffusion électron-phonon est de savoir si les faibles variations du vecteur d'onde de l'électron (à un vecteur du réseau réciproque près) peuvent conduire à de grandes variations de la vitesse électronique. Formulé de cette façon, le critère est indépendant de la maille primitive.

28. R. E. Peierls, *Ann. Phys.* (5) **12**, 154 (1932).

29. À comparer avec la discussion, très similaire, de la conductivité thermique d'un isolant au chapitre 25.

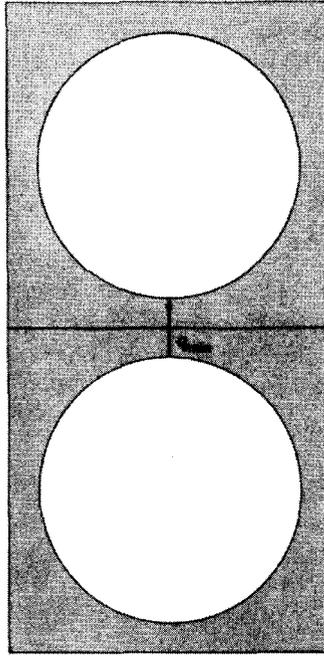


FIG. 26.5 – Schéma des zones étendues d'un métal dont la surface de Fermi est entièrement contenue dans la première zone. Ici, q_{\min} est le vecteur d'onde minimal pour un phonon qui peut participer à un processus umklapp. À des températures au-dessous de celles correspondant à l'énergie de ce phonon, la contribution de la diffusion umklapp devrait décroître exponentiellement.

nombre de phonons disponibles pour ces événements devrait devenir proportionnel à $\exp(-\hbar\omega_{\min}/k_B T)$, et par conséquent la résistivité devrait décroître exponentiellement en $1/T$.

26.10 Problèmes

1. Traitement plus détaillé de la loi de dispersion des phonons dans les métaux

En déduisant la relation de Bohm-Staver (26.8), nous avons considéré les ions comme des particules ponctuelles, interagissant uniquement par l'intermédiaire de la force de Coulomb. Un modèle plus réaliste considérerait les ions comme des distributions étendues de charge, et prendrait en compte l'impénétrabilité de leurs cœurs à l'aide d'une interaction cœur-cœur effective en plus de

l'interaction de Coulomb. Puisque la répulsion ion-ion est de courte portée, elle ne conduit à aucune difficulté dans le traitement habituel des vibrations du réseau, et l'on peut la décrire comme une matrice dynamique \mathbf{D}^c de la même façon qu'au chapitre 22. Nous pouvons alors traiter les vibrations du réseau dans les métaux par les méthodes du chapitre 22, à condition de prendre la matrice dynamique totale \mathbf{D} égale à la somme de \mathbf{D}^c et d'un terme émanant des interactions coulombiennes entre les distributions de charges ioniques, écrantées par les électrons.

Considérons un ion à la position $\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$ ayant une distribution de charge $\rho[\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R})]$, telle que la force électrostatique exercée sur cet ion soit donnée par $\int d\mathbf{r} \mathbf{E}(\mathbf{r})\rho[\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R})]$, où $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ est le champ électrique réduit par l'écrantage électronique³⁰ dû à tous les autres ions (dont la densité de charge est $\sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} \rho[\mathbf{r} - \mathbf{R}' - \mathbf{u}(\mathbf{R}')]])$.

(a) Développer cette interaction électrostatique supplémentaire à l'ordre linéaire dans les déplacements ioniques \mathbf{u} , et, en supposant que l'écrantage électronique est décrit par la constante diélectrique statique³¹ $\epsilon(\mathbf{q})$, montrer que l'on doit prendre maintenant la matrice dynamique intervenant dans l'équation (22.57) égale à

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = D_{\mu\nu}^c(\mathbf{k}) + V_{\mu\nu}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K} \neq 0} [V_{\mu\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{K}) - V_{\mu\nu}(\mathbf{K})]$$

$$V_{\mu\nu}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi n q_\mu q_\nu |\rho(\mathbf{q})|^2}{q^2 \epsilon(q)} \quad (26.51)$$

(b) Montrer que, si l'on ne tient pas compte de l'écrantage électronique ($\epsilon \equiv 1$), l'équation (26.51) prédit, à la limite des grandes longueurs d'onde, l'existence d'un mode normal longitudinal à la fréquence de plasma ionique (26.2).

(c) Montrer que, lorsqu'on tient compte de l'écrantage à l'aide de la fonction diélectrique de Thomas-Fermi (26.4), toutes les fréquences des phonons s'annulent linéairement avec k pour les grandes longueurs d'onde, bien que la loi de dispersion ne soit pas de la forme simple de Bohm-Staver (26.5).

30. La théorie de l'écrantage du chapitre 17 était basée sur l'hypothèse selon laquelle le potentiel extérieur était une faible perturbation du gaz d'électrons. Puisque ceci n'est pas le cas pour le potentiel des ions, une relation de la forme $\phi^{\text{total}}(\mathbf{q}) = (1/\epsilon)\phi^{\text{ion}}(\mathbf{q})$ n'est pas strictement valable. On *peut* trouver une relation linéaire entre les *déviations* des potentiels total et ionique par rapport à leurs valeurs d'équilibre. Pour l'obtenir, cependant, il faut considérer le système perturbé par les ions non pas comme un gaz d'électrons libres, mais comme un gaz d'électrons en présence du potentiel périodique total à l'équilibre. La formule décrivant l'écrantage est alors plus complexe. Ces difficultés supplémentaires sont appelées effets de structure de bandes. Nous les ignorons dans ce problème.

31. Plus précisément, nous devrions utiliser la fonction diélectrique dépendante de la fréquence $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$, où ω est la fréquence du mode normal étudié. Lorsque, cependant, ω est plus petit que ω_D , la dépendance en fréquence de la fonction diélectrique (17.60) est vraiment négligeable. Cette observation est la justification analytique de l'approximation adiabatique.

2. Contributions électronique et ionique à la chaleur spécifique des métaux

(a) En estimant la vitesse du son dans un métal à l'aide de la relation de Bohm-Staver (26.8), montrer que

$$\frac{\hbar\omega_D}{\mathcal{E}_F} = \left(\frac{2^{8/3}}{3} \frac{Z^{1/3}m}{M} \right)^{1/2} \quad (26.52)$$

(b) En utilisant ce résultat et l'équation (23.30), montrer que les contributions électronique et ionique à la chaleur spécifique, à basse température, sont reliées par

$$\frac{c_v^{\text{él}}}{c_v^{\text{ion}}} = \left(\frac{5}{12\pi^2} \right) Z \left(\frac{4Z^{1/3}m}{3M} \right)^{3/2} \left(\frac{\mathcal{E}_F}{k_B T} \right)^2 \quad (26.53)$$

(c) En estimant la masse de l'ion à AM_p , où A est la masse atomique et M_p est la masse du proton ($M_p = 1836 m$), montrer que la chaleur spécifique électronique dépasse la contribution ionique lorsque la température descend au-dessous de

$$T_0 = 5,3Z^{1/2} \left(\frac{Z}{A} \right)^{3/4} \left(\frac{a_0}{r_s} \right)^2 \times 10^2 \text{ K} \quad (26.54)$$

(d) Évaluer T_0 pour le sodium, l'aluminium et le plomb.

(e) Montrer que la valeur du terme (cubique) prépondérant dans la chaleur spécifique du réseau est plus grande que la valeur de la correction cubique de la chaleur spécifique électronique (Éq. (2.102), évaluée dans l'approximation des électrons presque libres) d'un facteur

$$\frac{1}{Z} \left(\frac{3M}{Z^{1/3}m} \right)^{3/2} \quad (26.55)$$

3. Corrections dues aux phonons à l'énergie électronique

À la limite $\omega_D \rightarrow 0$, la correction (26.27) de l'énergie électronique se réduit à celle de l'approximation de Hartree-Fock modifiée par l'écrantage de Thomas-Fermi (chapitre 17, page 409) :

$$\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^{TF} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^0 - \int_{k' < k_F} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 + k_0^2} \quad (26.56)$$

Lorsque les fréquences des phonons ne sont pas considérées comme négligeables, (26.27) diffère de manière appréciable de (26.56) uniquement pour les valeurs de la variable d'intégration \mathbf{k}' pour lesquelles $\mathcal{E}_{\mathbf{k}'}$ est dans un intervalle de largeur $O(\hbar\omega_D)$ autour de $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$. Puisque $\hbar\omega_D$ est faible devant \mathcal{E}_F , la

région de \mathbf{k}' pour laquelle la correction est appréciable est une couche autour de la surface $\mathcal{E}_{\mathbf{k}'} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ qui est fine (à l'échelle des dimensions de la zone). On pourrait exploiter ce fait pour simplifier le terme correctif, en écrivant l'intégrale sur \mathbf{k}' comme une intégrale sur \mathcal{E}' , et une intégrale sur les surfaces d'énergies constantes $\mathcal{E}_{\mathbf{k}'} = \mathcal{E}'$. À mesure que \mathcal{E}' varie, la variation du terme en $(\mathcal{E}_{\mathbf{k}'} - \mathcal{E})^2$ dans le dénominateur de (26.27) est très importante, puisque le dénominateur s'annule à l'intérieur de cet intervalle. Cependant, la dépendance (due au fait que \mathbf{k}' est limité à une surface d'énergie \mathcal{E}') de l'intégrande en \mathcal{E}' qui reste conduit à une déviation très faible à mesure que \mathcal{E}' varie dans un intervalle de largeur $O(\hbar\omega_D)$ à partir de $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$. C'est donc une bonne approximation de remplacer les intégrations sur \mathbf{k}' sur les surfaces $\mathcal{E}_{\mathbf{k}'} = \mathcal{E}'$ par des intégrations sur la seule surface $\mathcal{E}_{\mathbf{k}'} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}$. Après ce remplacement, la seule dépendance en \mathcal{E}' qui reste vient du terme explicite en \mathcal{E}' dans le dénominateur. On peut alors facilement calculer l'intégrale sur \mathcal{E}' .

(a) Montrer que, dans cette approximation,

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^{TF} - \int_{\mathcal{E}_{\mathbf{k}'} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}} \frac{dS'}{8\pi^3 |\partial\mathcal{E}/\partial\mathbf{k}|} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 + k_0^2} \\ \times \frac{1}{2} \hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \ln \left| \frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_{\mathbf{k}} + \hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')} \right| \end{aligned} \quad (26.57)$$

(b) Montrer que (26.57) implique immédiatement que la surface de Fermi corrigée par les phonons, $\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_F$, est identique à la surface de Fermi non corrigée, $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^{TF} = \mathcal{E}_F$.

(c) Montrer que, lorsque $\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ est à plusieurs fois $\hbar\omega_D$ de \mathcal{E}_F , la correction due aux phonons est plus faible que celle de Thomas-Fermi de $O(\hbar\omega_D/\mathcal{E}_F)(\hbar\omega_D/[\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_F])$.

(d) Montrer que lorsque $\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mathcal{E}_F$ est faible en comparaison avec $\hbar\omega_D$, (26.57) se réduit à (26.28) et (26.29).

Chapitre 27

Propriétés diélectriques des isolants

Équations de Maxwell électrostatiques macroscopiques

Théorie du champ local

Relation de Clausius-Mossotti

Théorie de la polarisabilité

Modes optiques de grandes longueurs d'onde dans les cristaux ioniques

Propriétés optiques des cristaux ioniques

Reststrahlen

Isolants covalents

Cristaux pyroélectriques et ferroélectriques

P UISQUE LES CHARGES ne peuvent pas se déplacer librement dans les isolants, les champs électriques appliqués qui ont une amplitude importante peuvent pénétrer à l'intérieur de ceux-ci. Il existe au moins trois importantes situations dans lesquelles il est important de savoir comment la structure interne d'un isolant, aussi bien électronique qu'ionique, se réajuste lorsqu'un champ électrique supplémentaire est superposé au champ électrique associé au potentiel du réseau périodique.

1. On peut placer un échantillon de l'isolant dans un champ électrique statique tel que celui qui existe entre les plaques d'un condensateur. On peut déduire un certain nombre de conséquences importantes de la distorsion interne qui en résulte, si l'on connaît la constante diélectrique statique ϵ_0 du cristal, dont le calcul constitue alors un objectif important de toute théorie microscopique des isolants.

2. On peut s'intéresser aux propriétés optiques de l'isolant, c'est-à-dire à sa réponse à un champ électrique alternatif associé au rayonnement électromagnétique. Dans ce cas, la quantité importante à calculer est la constante diélectrique dépendante de la fréquence $\epsilon(\omega)$ ou, de manière équivalente, l'indice de réfraction, $n = \sqrt{\epsilon}$.
3. Dans un cristal ionique, même en l'absence de champs appliqués de l'extérieur, il peut exister des forces électrostatiques de longue portée entre les ions en plus du potentiel du réseau périodique, lorsque le réseau est déformé par rapport à sa configuration d'équilibre (comme, par exemple, en cours d'exécution d'un mode normal). On traite souvent au mieux ces forces en considérant le champ électrique supplémentaire qui leur donne naissance, dont les sources sont intrinsèques au cristal.

Dans le traitement de n'importe lequel de ces phénomènes, la théorie des équations macroscopiques de Maxwell dans un milieu est un outil très utile. Nous commençons par rappeler les aspects électrostatiques de cette théorie.

27.1 Équations de Maxwell macroscopiques de l'électrostatique

Vue à l'échelle atomique, la densité de charge $\rho^{\text{micro}}(\mathbf{r})$ d'un isolant quelconque est une fonction variant très rapidement avec la position, reflétant la structure atomique microscopique de l'isolant. À la même échelle atomique, le potentiel électrostatique $\phi^{\text{micro}}(\mathbf{r})$ et le champ électrique $\mathbf{E}^{\text{micro}}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi^{\text{micro}}(\mathbf{r})$ présentent aussi des variations importantes et rapides, puisqu'ils sont reliés à $\rho^{\text{micro}}(\mathbf{r})$ par

$$\nabla \cdot \mathbf{E}^{\text{micro}}(\mathbf{r}) = 4\pi\rho^{\text{micro}}(\mathbf{r}) \quad (27.1)$$

D'autre part, dans la théorie électromagnétique *macroscopique* conventionnelle d'un isolant, la densité de charge $\rho(\mathbf{r})$, le potentiel $\phi(\mathbf{r})$ et le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ ne présentent pas une telle variation rapide¹. En particulier, dans le cas d'un isolant ne portant aucun excès de charge par rapport à celle de ces ions (atomes ou molécules) qui le constituent, le champ électrostatique macroscopique est déterminé par l'équation de Maxwell macroscopique² :

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) = 0 \quad (27.2)$$

1. En effet, dans un milieu isolant, en l'absence de champs appliqués de l'extérieur, $\phi(\mathbf{r})$ est nul (ou constant).

2. Plus généralement, on écrit $\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho$, où ρ est appelée densité de charges libres, c'est-à-dire la partie de la densité de charge macroscopique due aux charges supplémentaires qui ne sont pas intrinsèques au milieu. Dans toute la discussion qui suit, nous supposons qu'il n'y a pas de charges libres, de manière à ce que notre densité de charge macroscopique soit toujours égale à ce que l'on appelle la charge liée de l'électrostatique macroscopique. Il est facile d'inclure les charges libres, mais ceci n'est pertinent dans aucune des applications que nous avons l'intention de faire ici.

conjointement avec l'équation exprimant le champ électrique macroscopique \mathbf{E} en fonction du déplacement électrique \mathbf{D} et de la polarisation \mathbf{P} ,

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (27.3)$$

Ces formules impliquent (en l'absence de charges libres) que le champ électrique macroscopique vérifie

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (27.4)$$

où \mathbf{P} (qui sera défini en détail ci-dessous) est, en général, une fonction de la position variant très lentement dans un isolant.

Même s'il est très commode de travailler avec les équations macroscopiques de Maxwell, il est aussi essentiel de traiter le champ microscopique agissant sur les ions individuels³. On doit garder à l'esprit de manière claire la relation entre les quantités macroscopiques et microscopiques. La relation, obtenue pour la première fois par Lorentz, peut être réalisée comme suit⁴.

Supposons que nous ayons un isolant (qui n'est pas nécessairement dans sa configuration d'équilibre) décrit (à un instant) par une densité de charge microscopique $\rho^{\text{micro}}(\mathbf{r})$, qui reflète l'arrangement atomique détaillé des électrons et des noyaux et qui donne naissance au champ microscopique variant rapidement, $\mathbf{E}^{\text{micro}}(\mathbf{r})$. Le champ macroscopique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ est défini comme étant la moyenne de $\mathbf{E}^{\text{micro}}$ sur une région autour de \mathbf{r} qui est petite à l'échelle macroscopique, mais grande comparée aux dimensions atomiques caractéristiques a (figure 27.1). Nous rendons explicite la procédure de calcul de la moyenne en utilisant une fonction de nivellement normalisée positive f , satisfaisant à :

$$f(\mathbf{r}) \geq 0 ; \quad f(\mathbf{r}) = 0, \quad r > r_0 ; \quad \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) = 1 ; \quad f(-\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \quad (27.5)$$

La distance r_0 au-delà de laquelle f s'annule est grande comparée aux dimensions atomiques a , mais petite à l'échelle de la distance sur laquelle les quantités macroscopiquement définies varient⁵. Nous demandons aussi que f varie lentement ; autrement dit, $|\nabla f|/f$ ne devrait pas être sensiblement plus grand que la valeur minimale, de l'ordre de $1/r_0$, requise par les équations (27.5). Au-delà de ces hypothèses, la formulation de la théorie macroscopique est indépendante des propriétés de la fonction de nivellement f .

3. Nous continuons à employer notre convention consistant à utiliser le seul terme « ion » pour nous référer aux ions dans les cristaux ioniques, mais aussi aux atomes ou aux molécules constituant les cristaux moléculaires.

4. La discussion suivante est très similaire à l'obtention de toutes les équations macroscopiques de Maxwell par G. Russakoff, *Am. J. Phys.* **10**, 1188 (1970).

5. Plus précisément, les équations de Maxwell macroscopiques ne sont valables que lorsque la variation des champs macroscopiques est suffisamment lente pour que leur longueur d'onde caractéristique minimale permette un choix de r_0 tel que $\lambda \gg r_0 \gg a$. Cette condition peut être vérifiée par le champ associé à la lumière visible ($\lambda \sim 10^4 a$), mais pas par le champ associé aux rayons X ($\lambda \sim a$).

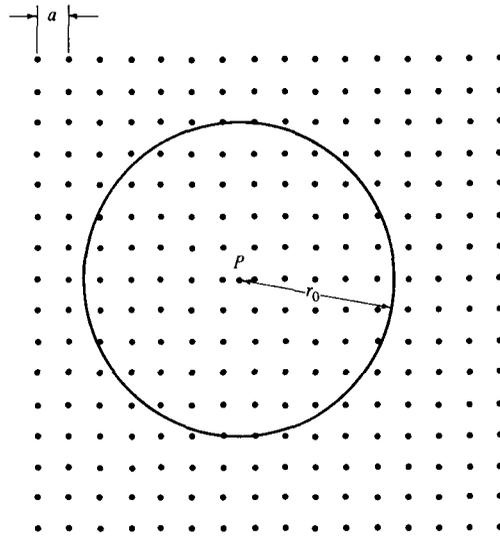


FIG. 27.1 – La valeur d’une quantité macroscopique en un point P est une moyenne de la quantité microscopique sur une région de dimensions r_0 au voisinage de P , où r_0 est grand par rapport à la distance entre particules a .

Nous pouvons maintenant donner une définition précise du champ électrique macroscopique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ au point \mathbf{r} : c’est la moyenne du champ microscopique dans une région de rayon r_0 autour de \mathbf{r} , les points déplacés de \mathbf{r} par $-\mathbf{r}'$ acquérant un poids proportionnel à $f(\mathbf{r}')$; c’est-à-dire,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \mathbf{E}^{\text{micro}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') \quad (27.6)$$

De manière approximative, l’opération spécifiée par (27.6) efface les caractéristiques du champ microscopique qui varient rapidement à l’échelle de r_0 , et préserve les caractéristiques qui varient lentement à l’échelle de r_0 (figure 27.2). Remarquons, par exemple, que si $\mathbf{E}^{\text{micro}}$ devait varier lentement à l’échelle de r_0 (comme ce serait le cas si le point \mathbf{r} était dans le vide, loin de l’isolant), alors $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ serait égal à $\mathbf{E}^{\text{micro}}(\mathbf{r})$.

Les équations (27.6) et (27.1) impliquent immédiatement que

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r}' \nabla \cdot \mathbf{E}^{\text{micro}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') \\ &= 4\pi \int d\mathbf{r}' \rho^{\text{micro}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (27.7)$$

Par conséquent, pour établir (27.4), nous devons montrer que

$$\int d\mathbf{r}' \rho^{\text{micro}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (27.8)$$

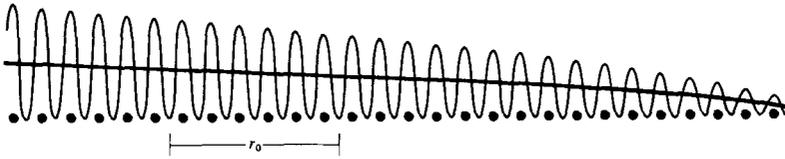


FIG. 27.2 - La courbe oscillant rapidement (en trait plus fin) illustre la variation spatiale caractéristique d'une quantité microscopique. La courbe (en trait plus épais) est la quantité macroscopique correspondante. Seules les variations spatiales qui se produisent à une échelle comparable ou plus grande que r_0 sont préservées dans la quantité macroscopique.

où $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ est une fonction variant lentement, que l'on peut interpréter comme une densité de moment dipolaire.

Nous allons discuter uniquement le cas où la densité de charge microscopique peut être décomposée en une somme de contributions des ions (atomes ou molécules) situés aux positions \mathbf{r}_j , caractérisées par des distributions de charges individuelles $\rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$:

$$\rho^{\text{micro}}(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \tag{27.9}$$

Cette décomposition est assez naturelle dans les solides ioniques ou moléculaires, mais elle est beaucoup plus difficile à réaliser dans les cristaux covalents, où des parties importantes de la distribution de charge électronique ne s'associent pas facilement à un site particulier du cristal. Notre étude est alors principalement applicable aux deux premières catégories d'isolants. Une approche très différente est requise pour calculer les propriétés diélectriques des cristaux covalents. Nous y reviendrons plus loin.

Nous nous intéressons aux configurations hors équilibre de l'isolant dans lesquelles les ions sont déplacés par rapport à leurs positions d'équilibre \mathbf{r}_j^0 et sont déformés par rapport à leurs formes d'équilibre⁶ qui sont décrites par les densités de charge ρ_j^0 . Par conséquent, $\rho^{\text{micro}}(\mathbf{r})$ ne sera pas, en général, égale à la densité de charge microscopique d'équilibre,

$$\rho_0^{\text{micro}}(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^0) \tag{27.10}$$

6. Nous avons à l'esprit des applications (a) aux réseaux de Bravais monoatomiques (dans lesquels les \mathbf{r}_j^0 sont tout simplement les vecteurs \mathbf{R} du réseau de Bravais et toutes les fonctions ρ_j^0 sont identiques), et (b) aux réseaux à motif, dans lesquels les \mathbf{r}_j^0 parcourent tous les vecteurs $\mathbf{R}, \mathbf{R} + \mathbf{d}$, etc., et il y a autant de fonctions différentes pour ρ_j^0 que de types différents d'ions dans le motif.

En utilisant (27.9), nous pouvons écrire (27.7) comme :

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= 4\pi \sum_j \int d\mathbf{r}' \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') \\ &= 4\pi \sum_j \int d\bar{\mathbf{r}} \rho_j(\bar{\mathbf{r}}) f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^0 - (\bar{\mathbf{r}} + \Delta_j))\end{aligned}\quad (27.11)$$

où $\Delta_j = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j^0$. Le déplacement Δ_j du j^{e} ion par rapport à sa position d'équilibre est une distance microscopique de l'ordre de a ou plus petite que a . De plus, la densité de charge $\rho_j(\bar{\mathbf{r}})$ s'annule lorsque $\bar{\mathbf{r}}$ devient plus grand qu'une distance microscopique de l'ordre de a . Puisque la variation de la fonction de nivellement f est très faible sur des distances de l'ordre de a , nous pouvons développer (27.11) en ce qui est, en réalité, une série de puissances de a/r_0 , en utilisant le développement de Taylor :

$$f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^0 - (\bar{\mathbf{r}} + \Delta_j)) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} [-(\bar{\mathbf{r}} + \Delta_j) \cdot \nabla]^n f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^0). \quad (27.12)$$

Si nous remplaçons les deux premiers termes⁷ de (27.12) dans (27.11), nous trouvons que

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 4\pi \left[\sum_j e_j f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^0) - \sum_j (\mathbf{p}_j + e_j \Delta_j) \cdot \nabla f(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j^0) \right] \quad (27.13)$$

où

$$e_j = \int d\bar{\mathbf{r}} \rho_j(\bar{\mathbf{r}}), \quad \mathbf{p}_j = \int d\bar{\mathbf{r}} \rho_j(\bar{\mathbf{r}}) \bar{\mathbf{r}}. \quad (27.14)$$

Les quantités e_j et \mathbf{p}_j sont simplement la charge totale et le moment dipolaire du j^{e} ion.

Dans le cas du réseau de Bravais monoatomique, la charge de chaque « ion » doit être nulle (puisque le cristal est neutre et tous les « ions » sont identiques). Si, de plus, les positions d'équilibre \mathbf{r}_j^0 sont les sites \mathbf{R} du réseau de Bravais, alors (27.13) se réduit à

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -4\pi \nabla \cdot \sum_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \mathbf{p}(\mathbf{R}) \quad (27.15)$$

où $\mathbf{p}(\mathbf{R})$ est le moment dipolaire de l'atome au site \mathbf{R} .

Avec une simple généralisation de la définition de $\mathbf{p}(\mathbf{R})$, ce résultat reste valable (à l'ordre dominant en a/r_0), même lorsque nous tenons compte d'une

7. Nous allons voir que le premier terme ($n = 0$) ne donne aucune contribution à (27.11), et nous devons donc retenir le terme suivant ($n = 1$) pour obtenir la contribution prépondérante.

charge ionique et d'un motif polyatomique. Pour le voir, supposons que les \mathbf{r}_j^0 parcourent maintenant les sites $\mathbf{R} + \mathbf{d}$ d'un réseau à motif. Nous pouvons ensuite indexer p_j et e_j par le vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais et le vecteur du motif \mathbf{d} déterminant la position d'équilibre du j^{e} ion⁸ :

$$\mathbf{p}_j \rightarrow \mathbf{p}(\mathbf{R}, \mathbf{d}), \quad e_j \rightarrow e(\mathbf{d}), \quad \mathbf{r}_j^0 \rightarrow \mathbf{R} + \mathbf{d}, \quad \Delta_j \rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R}, \mathbf{d}) \quad (27.16)$$

Puisque d est une longueur microscopique de l'ordre de a , nous pouvons encore effectuer le développement :

$$f(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}) \approx f(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - \mathbf{d} \cdot \nabla f(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (27.17)$$

En remplaçant ceci dans (27.13) et négligeant les termes d'ordre supérieur à l'ordre linéaire en a/r_0 , nous retrouvons de nouveau (27.15), où $\mathbf{p}(\mathbf{R})$ est maintenant le moment dipolaire de toute la maille primitive⁹ associée à \mathbf{R} :

$$\mathbf{p}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{d}} [e(\mathbf{d})\mathbf{u}(\mathbf{R}, \mathbf{d}) + \mathbf{p}(\mathbf{R}, \mathbf{d})] \quad (27.18)$$

En comparant (27.15) avec l'équation macroscopique de Maxwell (27.4), nous trouvons que les deux sont cohérentes si la polarisation est définie par

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r} - \mathbf{R})\mathbf{p}(\mathbf{R}) \quad (27.19)$$

Si nous avons affaire aux distorsions par rapport à l'équilibre dont la forme ne varie pas beaucoup d'une maille à l'autre à l'échelle macroscopique, alors $\mathbf{p}(\mathbf{R})$ ne variera que lentement d'une maille à l'autre, et nous pouvons écrire (27.19) comme une intégrale :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{R}} v f(\mathbf{r} - \mathbf{R})\mathbf{p}(\mathbf{R}) \approx \frac{1}{v} \int d\bar{\mathbf{r}} f(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}})\mathbf{p}(\bar{\mathbf{r}}) \quad (27.20)$$

où $\mathbf{p}(\bar{\mathbf{r}})$ est une fonction continue variant lentement, lisse et égale à la polarisation des mailles au voisinage immédiat de $\bar{\mathbf{r}}$, et v est le volume de la maille primitive à l'équilibre.

Nous limiterons l'utilisation des équations de Maxwell macroscopiques à des situations où la variation de la polarisation de maille n'est appréciable

8. Les ions séparés par des vecteurs du réseau de Bravais ont la même charge totale, et donc e_j dépend uniquement de \mathbf{d} , et pas de \mathbf{R} .

9. Pour obtenir (27.18), nous avons utilisé le fait que la charge totale de la maille primitive, $\sum e(\mathbf{d})$, s'annule. Nous avons aussi négligé un terme supplémentaire, $\sum \mathbf{d}e(\mathbf{d})$, qui est le moment dipolaire de la maille primitive dans le cristal non déformé à l'équilibre. Dans la plupart des cristaux, ce terme s'annule pour les choix les plus naturels de maille primitive. S'il ne s'annulait pas, le cristal aurait une polarisation à l'équilibre, en l'absence de forces déformatrices ou de champs électriques externes. De tels cristaux existent, et sont appelés pyroélectriques. Nous les étudierons plus loin dans ce chapitre, où nous éclaircirons aussi davantage ce que nous entendons par « les choix les plus naturels de la maille primitive » (voir page 659).

que sur des distances grandes comparées aux dimensions r_0 de la région sur laquelle on calcule la moyenne ; ceci est certainement le cas des champs dont les longueurs d'onde se trouvent dans la partie visible du spectre ou plus longues. Puisque l'intégrande dans (27.20) s'annule lorsque $\bar{\mathbf{r}}$ se trouve à plus de r_0 de \mathbf{r} , alors, si la variation de $\mathbf{p}(\bar{\mathbf{r}})$ est négligeable sur une distance r_0 à partir de $\bar{\mathbf{r}}$, nous pouvons remplacer $\mathbf{p}(\bar{\mathbf{r}})$ par $\mathbf{p}(\mathbf{r})$, et le sortir de l'intégrale, pour obtenir :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r})}{v} \int d\bar{\mathbf{r}} f(\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}) \quad (27.21)$$

Comme $\int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') = 1$, nous avons enfin

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{v} \mathbf{p}(\mathbf{r}) \quad (27.22)$$

autrement dit, pourvu que le moment dipolaire de chaque maille ne varie de manière appréciable qu'à l'échelle macroscopique, alors l'équation de Maxwell macroscopique (27.4) est vérifiée avec la polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ définie comme étant le moment dipolaire d'une maille primitive au voisinage de \mathbf{r} , divisée par son volume à l'équilibre¹⁰.

27.2 Théorie du champ local

Pour exploiter l'électrostatique macroscopique, nous avons besoin d'une théorie reliant la polarisation \mathbf{P} au champ électrique macroscopique \mathbf{E} . Puisque chaque ion a des dimensions microscopiques, son déplacement et sa distorsion seront déterminés par la force due au champ *microscopique* à la position de l'ion, diminuée de la contribution, au champ macroscopique, due à l'ion lui-même. Ce champ est fréquemment appelé champ local (ou effectif), $\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r})$.

Nous pouvons exploiter l'électrostatique macroscopique pour simplifier l'évaluation de $\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r})$ en divisant l'espace en régions proches et éloignées de \mathbf{r} . La région éloignée doit contenir toutes les sources externes du champ, tous les points en dehors du cristal et uniquement les points à l'intérieur du cristal qui sont loin de \mathbf{r} en comparaison des dimensions r_0 de la région sur laquelle on effectue la moyenne utilisée dans l'équation (27.6). Tous les autres points sont dits dans la région proche (figure 27.3). La raison de cette division est que la contribution à $\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r})$ de toute la charge dans la région lointaine a une variation négligeable sur une distance r_0 autour de \mathbf{r} , et ne serait pas affectée si l'on devait appliquer la procédure de calcul de la moyenne précisée dans (27.6). Par conséquent, la contribution à $\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r})$ de toute la charge dans la région lointaine est simplement le champ macroscopique, $\mathbf{E}_{\text{loin}}^{\text{macro}}(\mathbf{r})$, qui existerait en \mathbf{r} s'il n'y avait que la charge dans la région lointaine :

$$\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{\text{proche}}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{loin}}^{\text{micro}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{\text{proche}}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{loin}}^{\text{macro}}(\mathbf{r}) \quad (27.23)$$

10. L'obtention de ce résultat intuitif nous permet d'estimer les corrections lorsqu'elles sont nécessaires.

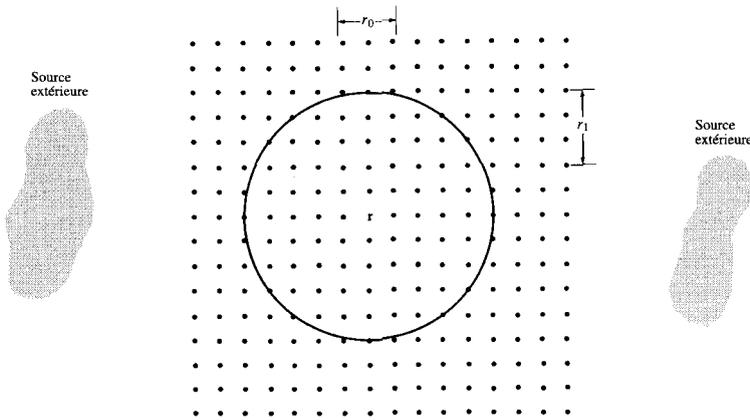


FIG. 27.3 – Pour le calcul du champ local au point r , il est commode de considérer séparément les contributions de la région éloignée (c'est-à-dire, le cristal en dehors de la sphère de rayon r_1 autour de r et toutes les sources extérieures du champ) et celle de la région proche (c'est-à-dire, tous les points à l'intérieur de la sphère autour de r). La région éloignée est considérée comme étant plus loin que r à l'échelle de la longueur r_0 servant à calculer la moyenne, pour être sûr que le champ microscopique dû aux charges dans la région lointaine est égal à sa moyenne macroscopique.

Maintenant, on construit $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, le champ macroscopique total en \mathbf{r} , en prenant la moyenne du champ microscopique à une distance de \mathbf{r} inférieure ou égale à r_0 , dû à toutes les charges, aussi bien dans la région proche que dans la région éloignée ; c'est-à-dire,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{\text{loin}}^{\text{macro}}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{proche}}^{\text{macro}}(\mathbf{r}) \quad (27.24)$$

où $\mathbf{E}_{\text{proche}}^{\text{macro}}(\mathbf{r})$ est le champ macroscopique qui existerait en \mathbf{r} si seules les charges dans la région proche¹¹ étaient présentes. Nous pouvons alors réécrire l'équation (27.23) comme :

$$\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{proche}}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_{\text{proche}}^{\text{macro}}(\mathbf{r}) \quad (27.25)$$

Ainsi, nous avons relié le champ local inconnu en \mathbf{r} au champ électrique macroscopique¹² en \mathbf{r} et à des termes supplémentaires qui ne dépendent que de la configuration des charges dans la région proche.

11. Incluant, bien sûr, l'ion sur lequel agit la force que nous calculons.

12. Secondaire dans le raisonnement, vient ici une complication supplémentaire de nature purement macroscopique, dans laquelle on suppose que $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ est donné. Si le champ interne et la polarisation sont produits en plaçant l'échantillon dans un champ \mathbf{E}^{ext} précis, alors on doit résoudre un problème supplémentaire d'électrostatique macroscopique, pour déterminer le champ macroscopique \mathbf{E} à l'intérieur de l'échantillon, puisque la discontinuité de la polarisation \mathbf{P} , à la surface de l'échantillon agit comme une charge de surface liée, et contribue avec un terme supplémentaire au champ macroscopique à l'intérieur. Pour

Nous allons appliquer (27.25) uniquement aux configurations hors équilibre du cristal avec une variation spatiale négligeable d'une maille à l'autre sur des distances de l'ordre de r_1 , la dimension de la région proche¹³. Dans de tels cas, $\mathbf{E}_{\text{proche}}^{\text{macro}}(\mathbf{r})$ sera le champ macroscopique dû au milieu *uniformément* polarisé, dont la forme est celle de la région proche. Si nous choisissons comme région proche une sphère, alors ce champ est donné par le résultat élémentaire suivant de l'électrostatique (voir le problème 1) : le champ macroscopique, n'importe où à l'intérieur d'une sphère uniformément polarisée est simplement $\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}/3$, où \mathbf{P} est la polarisation. Par conséquent, si la région proche est une sphère, sur laquelle \mathbf{P} a une variation spatiale négligeable, alors l'équation (27.25) devient

$$\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{proche}}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) + \frac{4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r})}{3} \quad (27.26)$$

Il nous reste alors le problème du calcul du champ local microscopique $\mathbf{E}_{\text{proche}}^{\text{loc}}(\mathbf{r})$ approprié à une région sphérique dont le centre est pris comme étant l'ion sur lequel agit le champ. À l'intérieur de cette région, la densité de charge est la même dans chaque maille (mise à part l'exclusion de l'ion au centre sur lequel agit la force que nous calculons). Dans la plupart des applications, ce calcul est effectué dans les hypothèses simplificatrices suivantes.

1. On considère que les dimensions spatiales et le déplacement par rapport à l'équilibre de chaque ion sont tellement faibles que l'on peut considérer le champ polarisateur, agissant sur cet ion, comme étant uniforme sur tout l'ion et égal à la valeur de \mathbf{E}^{loc} à la position d'équilibre de l'ion.
2. On considère que les dimensions spatiales et le déplacement par rapport à l'équilibre de chaque ion sont tellement faibles que la contribution au champ local, à la position d'équilibre d'un ion donné, due à l'ion dont la position d'équilibre est $\mathbf{R} + \mathbf{d}$, est en fait donnée par le champ de moment dipolaire $e(\mathbf{d})\mathbf{u}(\mathbf{R} + \mathbf{d}) + \mathbf{p}(\mathbf{R} + \mathbf{d})$.

Puisque les moments dipolaires des ions en des sites équivalents (déplacés l'un par rapport à l'autre par des vecteurs \mathbf{R} du réseau de Bravais) sont égaux à l'intérieur de la région proche, sur laquelle \mathbf{P} a une variation négligeable, le calcul de $\mathbf{E}_{\text{proche}}^{\text{loc}}$ en un site d'équilibre se réduit au type de somme de réseau que nous avons décrit au chapitre 20. De plus, dans le cas particulier où chaque site d'équilibre dans le cristal à l'équilibre est un centre de symétrie

certaines échantillons de forme simple dans des champs externes uniformes, la polarisation induite \mathbf{P} et le champ macroscopique \mathbf{E} à l'intérieur seront tous les deux constants et parallèles à \mathbf{E}^{ext} , et l'on peut écrire : $\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\text{ext}} - N\mathbf{P}$, où N , le « facteur de dépolariation », dépend de la géométrie de l'échantillon. Le cas le plus élémentaire est celui de la sphère, pour lequel $N = 4\pi/3$. Pour un ellipsoïde général (dans lequel \mathbf{P} n'est pas nécessairement parallèle à \mathbf{E}), voir E. C. Stoner, *Phil. Mag.* **36**, 803 (1945).

13. Remarquez que nous sommes maintenant vraiment très macroscopiques en exigeant que $\lambda \gg r_1 \gg r_0 \gg a$.

cubique, on peut facilement montrer (problème 2) que cette somme de réseau doit s'annuler ; autrement dit, $\mathbf{E}_{\text{proche}}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$ en tout site d'équilibre. Puisque ce cas inclut aussi bien les gaz nobles solides que les halogénures alcalins, c'est le seul que nous considérerons. Pour ces cristaux, nous pouvons supposer que le champ polarisant chaque ion au voisinage de \mathbf{r} est¹⁴

$$\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r})}{3} \quad (27.27)$$

Ce résultat, parfois appelé relation de Lorentz, est largement utilisé dans les théories des diélectriques. Il est très important de se rappeler les hypothèses sous-jacentes, en particulier celle de la symétrie cubique autour de tout site d'équilibre.

On écrit parfois (27.27) en fonction de la constante diélectrique ϵ du milieu, en utilisant la relation constitutive¹⁵

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon\mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (27.28)$$

conjointement avec la relation (27.3) entre \mathbf{D} , \mathbf{E} et \mathbf{P} , pour exprimer $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ en fonction de $\mathbf{E}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi}\mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (27.29)$$

En utilisant ceci pour éliminer $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ de (27.27), on trouve que

$$\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon + 2}{3}\mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (27.30)$$

Il existe encore une autre façon d'exprimer le même résultat ; celle-ci consiste à l'exprimer en fonction de la *polarisabilité* α du milieu. On définit la polarisabilité $\alpha(\mathbf{d})$ du type d'ion à la position \mathbf{d} dans le motif comme étant le rapport de son moment dipolaire induit au champ agissant réellement sur lui. Ainsi

$$\mathbf{p}(\mathbf{R} + \mathbf{d}) + e\mathbf{u}(\mathbf{R} + \mathbf{d}) = \alpha(\mathbf{d}) \mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r} \approx \mathbf{R}} \quad (27.31)$$

La polarisabilité α du milieu est définie comme étant la somme des polarisabilités des ions dans une maille primitive :

$$\alpha = \sum_{\mathbf{d}} \alpha(\mathbf{d}) \quad (27.32)$$

14. Nous remarquons qu'implicitement, dans cette relation, le champ local agissant sur un ion ne dépend que de la position générale de l'ion, mais pas (dans un réseau à motif) du type d'ion (autrement dit, il dépend de \mathbf{R} mais pas de \mathbf{d}). Cette simplification commode est une conséquence de notre hypothèse selon laquelle tout ion occupe une position de symétrie cubique.

15. Dans les cristaux non cubiques, \mathbf{P} , et par conséquent \mathbf{D} , ne sont pas nécessairement parallèles à \mathbf{E} , et ϵ est alors un tenseur.

Puisque (voir (27.18) et (27.22)),

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{d}} [\mathbf{p}(\mathbf{R}, \mathbf{d}) + e(\mathbf{d})\mathbf{u}(\mathbf{R}, \mathbf{d})]_{\mathbf{r} \approx \mathbf{R}} \quad (27.33)$$

il s'ensuit que

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\alpha}{v} \mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) \quad (27.34)$$

En utilisant (27.29) et (27.30) pour exprimer \mathbf{P} et \mathbf{E}^{loc} en fonction de \mathbf{E} , on trouve que (27.34) implique

$$\boxed{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi\alpha}{3v}} \quad (27.35)$$

Cette équation, appelée relation de Clausius-Mossotti¹⁶, nous fournit un lien utile entre les théories macroscopique et microscopique. Une théorie microscopique est nécessaire pour calculer α qui donne la réponse des ions au champ réel \mathbf{E}^{loc} agissant sur eux. On peut ensuite utiliser le ϵ qui en résulte, conjointement avec les équations de Maxwell macroscopiques, pour prédire les propriétés optiques de l'isolant.

27.3 Théorie de la polarisabilité

Deux termes contribuent à la polarisabilité α . La contribution de \mathbf{p} (voir (27.31)), la « polarisabilité atomique », est produite par la distorsion de la distribution de charge ionique. La contribution de $e\mathbf{u}$, la « polarisabilité de déplacement », est due aux déplacements ioniques. Il n'y a pas de polarisabilité de déplacement dans les cristaux moléculaires où les « ions » ne sont pas chargés, mais dans les cristaux ioniques, elle est comparable à la polarisabilité atomique.

Polarisabilité atomique

Nous permettons au champ local agissant sur l'ion en question de dépendre de la fréquence en écrivant

$$\mathbf{E}^{\text{loc}} = \text{Re} (\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}) \quad (27.36)$$

où \mathbf{E}_0 est indépendant de la position (hypothèse 1, page 644). La théorie classique la plus simple de la polarisabilité atomique traite l'ion comme une

16. Lorsqu'elle est écrite en fonction de l'indice de réfraction, $n = \sqrt{\epsilon}$, la relation de Clausius-Mossotti est connue sous le nom de relation de Lorentz-Lorenz. (Dans la littérature récente de chimie et de physique en Angleterre et aux Etats-Unis s'est instaurée une pratique très courante qui consiste à mal écrire le nom de famille de O. F. Mossotti avec un seul « s, » et/ou à interchanger ses initiales.)

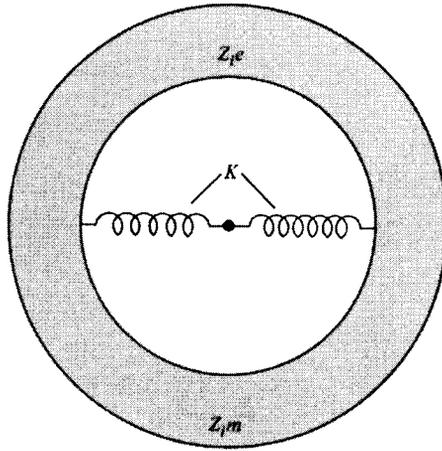


FIG. 27.4 – Modèle classique rudimentaire de la polarisabilité atomique. L'ion est représenté comme une couche chargée de charge $Z_i e$ et de masse $Z_i m$, attachée à un noyau immobile par un ressort de raideur $K = Z_i m \omega_0^2$.

couche électronique de charge $Z_i e$ et de masse $Z_i m$, attachée à un cœur ionique indéformable, immobile et lourd, par un ressort harmonique de raideur $K = Z_i m \omega_0^2$ (figure 27.4).

Si le déplacement de la couche par rapport à sa position d'équilibre est donné par

$$\mathbf{r} = \text{Re} (\mathbf{r}_0 e^{-i\omega t}) \quad (27.37)$$

alors l'équation de mouvement de la couche,

$$Z_i m \ddot{\mathbf{r}} = -K \mathbf{r} - Z_i e \mathbf{E}^{\text{loc}} \quad (27.38)$$

implique que

$$\mathbf{r}_0 = -\frac{e \mathbf{E}_0}{m (\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (27.39)$$

Puisque le moment dipolaire induit est $\mathbf{p} = -Z_i e \mathbf{r}$, nous avons

$$\mathbf{p} = \text{Re} (\mathbf{p}_0 e^{-i\omega t}) \quad (27.40)$$

avec

$$\mathbf{p}_0 = \frac{Z_i e^2}{m (\omega_0^2 - \omega^2)} \mathbf{E}_0 \quad (27.41)$$

En définissant la polarisabilité atomique dépendante de la fréquence par

$$\mathbf{p}_0 = \alpha^{\text{at}}(\omega) \mathbf{E}_0 \quad (27.42)$$

nous avons

$$\alpha^{\text{at}}(\omega) = \frac{Z_i e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (27.43)$$

Le modèle conduisant à (27.43) est, bien sûr, très rudimentaire. Cependant, en ce qui concerne notre objectif, la caractéristique la plus importante du résultat est que, si ω est faible devant ω_0 , la polarisabilité sera indépendante de la fréquence et égale à sa valeur statique :

$$\alpha^{\text{at}} = \frac{Z_i e^2}{m\omega_0^2} \quad (27.44)$$

On s'attendrait à ce que ω_0 , la fréquence de vibration de la couche électronique, soit de l'ordre de l'énergie d'une excitation divisée par \hbar . Ceci suggère qu'il est possible de prendre la polarisabilité atomique indépendante de la fréquence, sauf si $\hbar\omega$ est de l'ordre de plusieurs électron-volts. Ceci est confirmé par des calculs quantiques plus précis de α .

Nous remarquons que nous pouvons aussi utiliser (27.44) pour estimer la fréquence au-dessous de laquelle α^{at} est indépendant de la fréquence, en fonction des polarisabilités statiques observées :

$$\begin{aligned} \hbar\omega_0 &= \sqrt{\frac{\hbar^2 Z_i e^2}{m\alpha^{\text{at}}}} \\ &= \sqrt{\frac{4a_0^3 Z_i}{\alpha^{\text{at}}} \frac{e^2}{2a_0}}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \\ &= \sqrt{Z_i \left(\frac{10^{-24} \text{ cm}^3}{\alpha^{\text{at}}} \right)} \times 10,5 \text{ eV} \end{aligned} \quad (27.45)$$

Puisque les polarisabilités mesurées (voir table 27.1) sont de l'ordre de 10^{-24} cm^3 , nous concluons que la dépendance en fréquence de la polarisabilité atomique n'interviendra pas (dans tous les ions sauf les plus hautement polarisés) jusqu'aux fréquences correspondant au rayonnement ultraviolet.

Polarisabilité de déplacement

Dans les cristaux ioniques, nous devons considérer le moment dipolaire dû au déplacement des ions chargés par le champ électrique, en plus de la polarisation atomique résultant de la déformation de leurs couches électroniques due au champ. Nous commençons par ignorer la polarisation atomique (*approximation de l'ion rigide*). Aussi, pour simplifier la discussion, nous ne considérons que les cristaux avec deux ions par maille primitive, de charges e et $-e$. Si les ions sont indéformables, alors le moment dipolaire de la maille primitive est simplement

$$\mathbf{p} = e\mathbf{w}, \quad \mathbf{w} = \mathbf{u}^+ - \mathbf{u}^- \quad (27.46)$$

TAB. 27.1 – Polarisabilités atomiques des ions halogènes, des atomes de gaz nobles et des ions de métaux alcalins^a.

Halogènes		Gaz nobles		Métaux alcalins	
		He	0,2	Li ⁺	0,03
F ⁻	1,2	Ne	0,4	Na ⁺	0,2
Cl ⁻	3	Ar	1,6	K ⁺	0,9
Br ⁻	4,5	Kr	2,5	Rb ⁺	1,7
I ⁻	7	Xe	4,0	Cs ⁺	2,5

^a En unités de 10^{-24} cm³. Remarquons que les données d'une même ligne ont la même structure de couches électroniques, mais sont de charge nucléaire croissante. D'après A. Dalgarno, *Advances Phys.* **11**, 281 (1962).

où \mathbf{u}^{\pm} est le déplacement de l'ion positif ou négatif par rapport à sa position d'équilibre.

Pour déterminer $\mathbf{w}(\mathbf{r})$, nous remarquons que les forces électrostatiques de longue portée entre les ions sont déjà incluses dans le champ \mathbf{E}^{loc} . Les forces inter-ioniques de courte portée qui restent (par exemple, les moments multipolaires électrostatiques d'ordres supérieurs et la répulsion cœur-cœur) vont décroître rapidement avec la distance, et nous pouvons supposer qu'elles produisent une force de rappel pour un ion en \mathbf{r} qui ne dépend que du déplacement des ions dans son voisinage. Puisque nous considérons des perturbations qui varient lentement à l'échelle atomique, au voisinage de \mathbf{r} tous les ions de même charge se déplacent ensemble avec le même déplacement, $\mathbf{u}^+(\mathbf{r})$ ou $\mathbf{u}^-(\mathbf{r})$. Par conséquent, la partie de courte portée de la force de rappel agissant sur un ion en \mathbf{r} sera simplement proportionnelle¹⁷ au déplacement relatif $\mathbf{w}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}^+(\mathbf{r}) - \mathbf{u}^-(\mathbf{r})$ des deux sous-réseaux de charges opposées au voisinage de \mathbf{r} .

Ainsi, dans une distorsion du cristal avec une variation spatiale lente à l'échelle microscopique, les déplacements des ions positif et négatif satisfont à des équations de la forme :

$$\begin{aligned} M_+ \ddot{\mathbf{u}}^+ &= -k(\mathbf{u}^+ - \mathbf{u}^-) + e\mathbf{E}^{\text{loc}} \\ M_- \ddot{\mathbf{u}}^- &= -k(\mathbf{u}^- - \mathbf{u}^+) - e\mathbf{E}^{\text{loc}} \end{aligned} \quad (27.47)$$

que l'on peut écrire

$$\ddot{\mathbf{w}} = \frac{e}{M} \mathbf{E}^{\text{loc}} - \frac{k}{M} \mathbf{w} \quad (27.48)$$

où M est la masse ionique réduite, $M^{-1} = (M_+)^{-1} + (M_-)^{-1}$. En prenant

17. La constante de proportionnalité est, en général, un tenseur, mais elle se réduit à une constante dans un cristal à symétrie cubique, le seul cas que nous considérons ici.

\mathbf{E}^{loc} comme étant un champ alternatif de la forme (27.36), on trouve que

$$\mathbf{w} = \text{Re}(\mathbf{w}_0 e^{-i\omega t}), \quad \mathbf{w}_0 = \frac{e\mathbf{E}_0/M}{\bar{\omega}^2 - \omega^2} \quad (27.49)$$

où

$$\bar{\omega}^2 = \frac{k}{M} \quad (27.50)$$

Donc,

$$\alpha^{\text{dépl}} = \frac{p_0}{E_0} = \frac{ew_0}{E_0} = \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} \quad (27.51)$$

Remarquons que la polarisabilité de déplacement (27.51) est de la même forme que la polarisabilité atomique (27.43). Cependant, la fréquence de résonance $\bar{\omega}$ est caractéristique des fréquences de vibration du réseau, et par conséquent, $\hbar\bar{\omega} \approx \hbar\omega_D \approx 10^{-1}$ à 10^{-2} eV. Celle-ci peut être 10^2 à 10^3 fois plus petite que la fréquence atomique ω_0 , et ainsi, contrairement à la polarisabilité atomique, la polarisabilité de déplacement présente une dépendance en fréquence significative dans l'infrarouge et dans le domaine optique.

Remarquons aussi que, puisque la masse ionique M est d'environ 10^4 fois la masse électronique m , les polarisabilités statiques ($\omega = 0$) ionique et de déplacement peuvent être de la même grandeur. Cela signifie que le modèle de l'ion rigide que nous avons utilisé n'est pas justifiable, et (27.51) doit être corrigé pour tenir compte aussi de la polarisabilité atomique des ions. La façon la plus naïve de le faire consiste simplement à ajouter les deux types de contribution à la polarisabilité :

$$\alpha = (\alpha^+ + \alpha^-) + \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} \quad (27.52)$$

où α^+ et α^- sont les polarisabilités atomiques des ions positif et négatif. Il n'existe aucune justification réelle de ce procédé, puisque le premier terme de (27.52) a été calculé en faisant l'hypothèse que les ions étaient immobiles mais polarisables, alors que le second a été calculé pour les ions que l'on pouvait déplacer, mais non déformer. Évidemment, une approche plus raisonnable combinerait les modèles qui conduisent, d'une part, à (27.43) et, d'autre part, à (27.51), en calculant en une seule étape la réponse au champ local des ions pouvant être à la fois déplacés et déformés. Ces théories sont appelées *théories du modèle en couches*. Elles conduisent généralement à des résultats très différents quant aux détails numériques de ceux prédits par le résultat plus naïf (27.52), mais elles possèdent plusieurs des mêmes caractéristiques structurelles. Nous explorons donc davantage les conséquences de (27.52), indiquant, plus loin, comment il faudrait modifier cette équation dans un modèle plus raisonnable.

Conjointement avec la relation de Clausius-Mossotti (27.35), l'approximation exprimée par (27.52) conduit à une constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ d'un cristal ionique, donnée par

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = \frac{4\pi}{3v} \left(\alpha^+ + \alpha^- + \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} \right) \quad (27.53)$$

En particulier, la constante diélectrique statique est donnée par

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{3v} \left(\alpha^+ + \alpha^- + \frac{e^2}{M\bar{\omega}^2} \right), \quad (\omega \ll \bar{\omega}) \quad (27.54)$$

alors que la constante diélectrique aux hautes fréquences¹⁸ vérifie

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3v} (\alpha^+ + \alpha^-), \quad (\bar{\omega} \ll \omega \ll \omega_0) \quad (27.55)$$

Il est pratique d'écrire $\epsilon(\omega)$ en fonction de ϵ_0 et ϵ_∞ , puisque les deux formes limites se mesurent facilement : ϵ_0 est la constante diélectrique statique du cristal, alors que ϵ_∞ est la constante diélectrique aux fréquences optiques, et est par conséquent reliée à l'indice de réfraction, n , par $n^2 = \epsilon_\infty$. Nous avons

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} + \frac{1}{1 - (\omega^2/\bar{\omega}^2)} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right) \quad (27.56)$$

que l'on peut résoudre pour $\epsilon(\omega)$:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{(\omega^2/\omega_T^2) - 1} \quad (27.57)$$

où

$$\omega_T^2 = \bar{\omega}^2 \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{\epsilon_0 + 2} \right) = \bar{\omega}^2 \left(1 - \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 + 2} \right) \quad (27.58)$$

Application aux modes optiques de grandes longueurs d'onde des cristaux ioniques

Pour calculer les lois de dispersion des modes normaux dans un cristal ionique, on pourrait procéder en utilisant les techniques générales décrites au chapitre 22. Cependant, on rencontrerait de sévères difficultés de calcul à cause de la très longue portée des interactions électrostatiques inter-ioniques. Pour traiter ce problème, des techniques similaires à celles que nous avons

18. Dans ce contexte, par « hautes fréquences » nous entendons toujours des fréquences moyennes hautes en comparaison avec les fréquences de vibration du réseau, mais basses en comparaison avec les fréquences d'excitation atomique. La fréquence de la lumière visible vérifie généralement cette condition.

exploitées dans le calcul de l'énergie de cohésion d'un cristal ionique (chapitre 20) ont été développées. Toutefois, pour les modes optiques de grandes longueurs d'onde, on peut éviter ce genre de calculs en formulant le problème comme un problème d'électrostatique macroscopique.

Dans un mode optique de grande longueur d'onde ($\mathbf{k} \approx \mathbf{0}$), les ions de charges opposées dans chaque maille primitive subissent des déplacements dans des directions opposées, donnant naissance à une polarisation \mathbf{P} non nulle. À cette polarisation, sont associés, en général, un champ électrique macroscopique \mathbf{E} et un déplacement électrique \mathbf{D} , reliés par

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad (27.59)$$

En l'absence de charges libres, nous avons

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \mathbf{0} \quad (27.60)$$

De plus, $\mathbf{E}^{\text{micro}}$ est le gradient d'un potentiel¹⁹. Il découle de (27.6) que c'est aussi le cas pour \mathbf{E} , tel que

$$\nabla \wedge \mathbf{E} = \nabla \wedge (-\nabla \phi) = \mathbf{0} \quad (27.61)$$

Dans un cristal cubique, \mathbf{D} est parallèle à \mathbf{E} (autrement dit, ϵ n'est pas un tenseur) et ainsi, d'après (27.59), les deux sont parallèles à \mathbf{P} . Si les trois ont la dépendance spatiale,

$$\begin{Bmatrix} \mathbf{D} \\ \mathbf{E} \\ \mathbf{P} \end{Bmatrix} = \text{Re} \begin{Bmatrix} \mathbf{D}_0 \\ \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{P}_0 \end{Bmatrix} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (27.62)$$

alors (27.60) se réduit à $\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}_0 = 0$, ce qui requiert

$$\mathbf{D} = \mathbf{0} \quad \text{ou} \quad \mathbf{D}, \mathbf{E} \text{ et } \mathbf{P} \perp \mathbf{k} \quad (27.63)$$

alors que (27.61) se réduit à $\mathbf{k} \wedge \mathbf{E}_0 = \mathbf{0}$, ce qui requiert

$$\mathbf{E} = \mathbf{0} \quad \text{ou} \quad \mathbf{E}, \mathbf{D} \text{ et } \mathbf{P} \parallel \mathbf{k} \quad (27.64)$$

Dans un mode optique longitudinal, la polarisation (non nulle) \mathbf{P} est parallèle à \mathbf{k} , et l'équation (27.63) implique alors que \mathbf{D} doit s'annuler. Ceci est compatible avec (27.59) uniquement si

$$\mathbf{E} = -4\pi \mathbf{P}, \quad \epsilon = 0 \quad (\text{mode longitudinal}) \quad (27.65)$$

19. Aux fréquences optiques, on devrait s'inquiéter du fait de ne garder que les champs électrostatiques, puisque le membre de droite de l'équation de Maxwell complète, $\nabla \wedge \mathbf{E} = -(1/c)\partial \mathbf{B}/\partial t$ n'est pas nécessairement négligeable. Nous allons voir, toute de suite, qu'un traitement électrodynamique complet conduit en réalité aux mêmes conclusions.

D'autre part, dans un mode optique transverse, la polarisation (non nulle) \mathbf{P} est perpendiculaire à \mathbf{k} , ce qui est compatible avec (27.64) uniquement si \mathbf{E} s'annule. Ceci, cependant, est compatible avec (27.59) uniquement si

$$\mathbf{E} = \mathbf{0}, \quad \epsilon = \infty \quad (\text{mode transverse}) \quad (27.66)$$

D'après (27.57), $\epsilon = \infty$ lorsque $\omega^2 = \omega_T^2$, et, par conséquent, le résultat (27.66) identifie ω_T à la fréquence du mode optique transverse de grande longueur d'onde ($\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$). La fréquence ω_L du mode optique longitudinal est déterminée par la condition $\epsilon = 0$ (Éq. (27.65)), et (27.57) conduit alors à

$$\omega_L^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \omega_T^2 \quad (27.67)$$

Cette équation, reliant les fréquences des modes optiques longitudinaux et transverses à la constante diélectrique statique et à l'indice de réfraction, est appelée *relation de Lyddane-Sachs-Teller*. Remarquons qu'elle découle entièrement de l'interprétation que (27.65) et (27.66) donnent aux zéros et aux pôles de $\epsilon(\omega)$, et de la forme fonctionnelle de (27.57) — c'est-à-dire, du fait que dans l'intervalle de fréquences qui nous intéresse, ϵ en tant que fonction de ω^2 est une constante plus un pôle simple. En conséquence, la relation a une validité qui va bien au-delà de l'approximation rudimentaire (27.52) des polarisabilités additives, et s'applique aussi aux théories, largement plus sophistiquées, du modèle en couches des cristaux ioniques diatomiques.

Puisque le cristal est plus polarisable aux basses fréquences²⁰ qu'aux hautes fréquences, ω_L dépasse ω_T . Il peut paraître surprenant que ω_L doive différer de ω_T à la limite des grandes longueurs d'onde, puisque dans cette limite, les déplacements ioniques dans n'importe quelle région d'étendue finie sont indifférentiables. Cependant, à cause de la longue portée des forces électrostatiques, l'influence de celles-ci peut toujours persister sur des distances comparables à la longueur d'onde, aussi grande que soit cette longueur d'onde ; par conséquent, les modes optiques longitudinaux et transverses subiront des forces de rappel électrostatiques différentes²¹. En effet, si nous utilisons la relation de Lorentz (27.27), nous trouvons à partir de (27.65) que la force de rappel électrostatique, dans un mode optique longitudinal de grande longueur d'onde, est donnée par le champ local

$$(\mathbf{E}^{\text{loc}})_L = \mathbf{E} + \frac{4\pi\mathbf{P}}{3} = -\frac{8\pi\mathbf{P}}{3} \quad (\text{longitudinal}) \quad (27.68)$$

alors qu'à partir de (27.66), elle est donnée, dans un mode optique transverse

20. À des fréquences bien au-dessus des fréquences de vibration naturelle des ions, ces derniers ne répondent plus à une force oscillante, et l'on a uniquement la polarisabilité atomique. Aux basses fréquences les deux mécanismes peuvent contribuer.

21. Ce raisonnement, basé sur l'action instantanée à distance, doit être réexaminé lorsqu'on abandonne l'approximation électrostatique (27.61), voir notes 19 et 25.

de grande longueur d'onde, par

$$(\mathbf{E}^{\text{loc}})_T = \frac{4\pi\mathbf{P}}{3} \quad (\text{transverse}) \quad (27.69)$$

Par conséquent, dans un mode longitudinal, le champ local agit de manière à réduire la polarisation (autrement dit, il s'ajoute à la force de rappel de courte portée, proportionnelle à $k = M\omega^2$), alors que dans le mode transverse, il agit de manière à soutenir la polarisation (il réduit la force de rappel de courte portée). Ceci est compatible avec (27.58), qui prédit que ω_T est plus petit que $\bar{\omega}$ (puisque $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ est positif). C'est aussi cohérent avec (27.67), que l'on peut écrire, à l'aide de (27.58) :

$$\omega_L^2 = \bar{\omega}^2 \left(1 + 2 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 + 2} \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \quad (27.70)$$

ce qui indique que ω_L devient supérieur à $\bar{\omega}$.

La relation de Lyddane-Sachs-Teller (27.67) a été confirmée en comparant les mesures de ω_L et de ω_T à partir de la diffusion des neutrons, avec les valeurs mesurées de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction. On a trouvé que, dans deux halogénures alcalins (NaI et BrK), ω_L/ω_T et $(\epsilon_0/\epsilon_\infty)^{1/2}$ sont en accord compte tenu des erreurs expérimentales (quelques pour cent)²².

Cependant, puisque ce n'est qu'une conséquence de la forme analytique de $\epsilon(\omega)$, la validité de la relation de Lyddane-Sachs-Teller ne fournit pas un test rigoureux d'une théorie. On peut déduire une prédiction plus précise à partir des équations (27.54), (27.55) et (27.58) que l'on peut combiner pour obtenir

$$\frac{9}{4\pi} \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{(\epsilon_\infty + 2)^2} \omega_T^2 = \frac{e^2}{Mv} \quad (27.71)$$

Puisque e^2/Mv est complètement déterminé par la charge ionique, la masse ionique réduite et la constante de réseau, le membre de droite de (27.71) est connu. Cependant, des valeurs mesurées de $\epsilon_0, \epsilon_\infty$ et de ω_T dans les halogénures alcalins conduisent à une valeur du membre de gauche de (27.71) que l'on peut exprimer sous la forme $(e^*)^2/Mv$, où e^* (appelé la *charge de Szigeti*) varie entre environ 0,7e et 0,9e. On ne devrait pas considérer ceci comme une preuve que les ions ne sont pas complètement chargés, mais plutôt comme une indication de l'échec de l'hypothèse rudimentaire (27.52) selon laquelle la polarisabilité atomique et la polarisabilité de déplacement s'ajoutent simplement pour donner la polarisabilité totale.

Pour remédier à ce défaut, on doit se tourner vers une théorie des modèles en couches dans laquelle la polarisabilité atomique et la polarisabilité de déplacement sont calculées ensemble, en permettant à la couche électronique de se déplacer par rapport au cœur de l'ion (comme nous l'avons fait ci-dessus pour calculer la polarisabilité atomique) en même temps que les cœurs des

²² A. D. B. Woods *et al.*, *Phys. Rev.* **131**, 1025 (1963).

ions sont eux-mêmes déplacés²³. Une telle théorie préserve l'expression structurelle générale (27.57) de $\epsilon(\omega)$, mais les expressions spécifiques des constantes ϵ_0 , ϵ_∞ et de ω_T peuvent être très différentes.

Application aux propriétés optiques des cristaux ioniques

L'étude ci-dessus du mode optique transverse n'est pas complètement correcte, étant basée sur l'approximation électrostatique (27.61) de l'équation de Maxwell²⁴ :

$$\nabla \wedge \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (27.72)$$

Lorsqu'on remplace (27.61) par l'équation plus générale (27.72), la conclusion (27.66) selon laquelle la fréquence du mode optique transverse est déterminée par la condition $\epsilon(\omega) = \infty$ doit être remplacée par le résultat plus général (Éq. (1.34)) selon lequel les champs transverses de pulsation ω et de vecteur d'onde \mathbf{k} ne peuvent se propager que si

$$\epsilon(\omega) = \frac{k^2 c^2}{\omega^2} \quad (27.73)$$

Par conséquent, pour les modes optiques de vecteurs d'onde satisfaisant $kc \gg \omega$, l'approximation $\epsilon = \infty$ est raisonnable. Les fréquences des phonons optiques sont de l'ordre de $\omega_D = k_D s$, où s est la vitesse du son dans le cristal, et ceci requiert donc

$$\frac{k}{k_D} \gg \frac{s}{c} \quad (27.74)$$

Puisque k_D est comparable aux dimensions de la zone de Brillouin, alors que s/c est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} , l'approximation électrostatique est parfaitement justifiée, sauf pour les modes optiques dont les vecteurs d'onde ne représentent qu'une petite fraction de pourcent des dimensions de la zone comptées à partir de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$.

Nous pouvons décrire la structure des modes transverses pour des \mathbf{k} allant jusqu'à $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, en traçant ϵ en fonction de ω (Éq. (27.57)) (figure 27.5). Nous remarquons que ϵ est négatif entre ω_T et ω_L , et ainsi l'équation (27.73) requiert que kc soit imaginaire. Ainsi, aucun rayonnement ne peut se propager dans le cristal entre les fréquences optiques transversales et longitudinales. En dehors de ce domaine interdit, on trace ω en fonction de k sur la figure 27.6. La loi de dispersion possède deux branches se trouvant entièrement en dessous de

23. Un premier modèle particulièrement simple est donné par S. Roberts, *Phys. Rev.* **77**, 258 (1950).

24. Notre étude du mode optique longitudinal est totalement fondée sur l'équation de Maxwell $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ et reste valable dans une analyse entièrement électrodynamique.

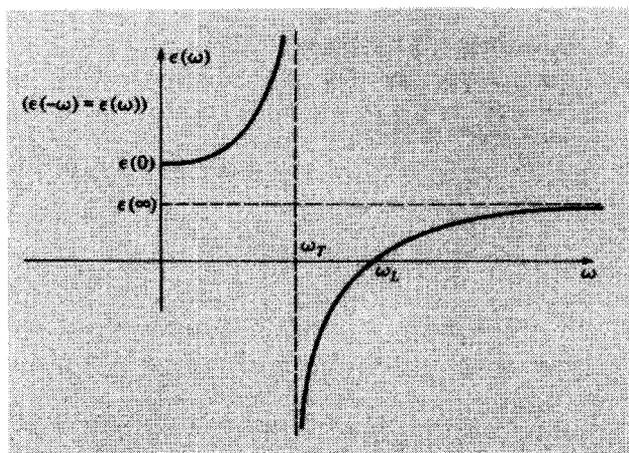


FIG. 27.5 – Constante diélectrique dépendant de la fréquence pour un cristal ionique diatomique.

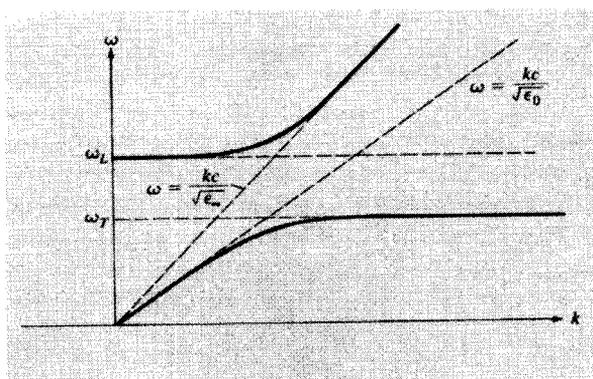


FIG. 27.6 – Solutions de la loi de dispersion $\omega = kc/\sqrt{\epsilon(\omega)}$ des modes électromagnétiques *transverses* se propageant dans un cristal ionique diatomique. (On peut voir la relation avec la figure 27.5 très simplement en faisant tourner la figure de 90° et en la considérant comme étant le tracé de $k = \omega\sqrt{\epsilon(\omega)}/c$ en fonction de ω). Dans les régions linéaires, un mode est clairement du type photon et l'autre est clairement du type phonon optique. Dans les régions courbes, les deux modes sont de nature mixte, et sont parfois appelés « polaritons ».

ω_T et entièrement au-dessus de ω_L . La branche inférieure est de la forme $\omega \equiv \omega_T$ sauf lorsque k est assez petit pour être comparable à ω_T/c . Elle décrit le champ électrique qui accompagne un mode optique transverse dans la région de fréquence constante. Cependant, lorsque k est de l'ordre de ω_T/c , la fréquence descend au-dessous de ω_T , s'annulant comme $kc/\sqrt{\epsilon_0}$, une

relation caractéristique du rayonnement électromagnétique ordinaire dans un milieu de constante diélectrique ϵ_0 .

La branche supérieure, d'autre part, prend la forme linéaire $\omega = kc/\sqrt{\epsilon_\infty}$, caractéristique du rayonnement électromagnétique dans un milieu de constante diélectrique ϵ_∞ , lorsque k est grand en comparaison avec ω_T/c , mais à mesure que k s'approche de zéro, la fréquence ne s'annule pas linéairement, mais se stabilise à ω_L ²⁵.

Enfin, nous remarquons que, si la constante diélectrique est un nombre réel, alors la réflectivité du cristal est donnée par (voir l'équation (K.6) de l'appendice K)

$$r = \left(\frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right)^2 \quad (27.75)$$

Lorsque $\epsilon \rightarrow \infty$, la réflectivité tend vers un. Par conséquent, tout le rayonnement incident devrait être parfaitement réfléchi à la fréquence du mode optique transverse. Cet effet peut être amplifié par des réflexions répétées d'un rayon sur les faces du cristal. Puisque n réflexions vont abaisser l'intensité de r^n , après plusieurs réflexions, seule la composante du rayonnement dont les fréquences sont très proches de ω_T persistera. Le rayonnement qui persiste est appelé *reststrahl* (rayon résiduel). Ces réflexions répétées fournissent un moyen très précis pour mesurer ω_T , ainsi qu'une méthode pour produire un rayonnement très monochromatique dans l'infrarouge.

Dans la mesure où les vibrations du réseau sont anharmoniques (et donc amorties), ϵ aura aussi une partie imaginaire. Ceci élargit la résonance *reststrahl*. Le comportement typique des constantes diélectriques dépendant de la fréquence qui ont été observées dans les cristaux ioniques, déduites de leurs propriétés optiques, est représenté sur la figure 27.7. Nous avons résumé les propriétés des diélectriques des halogénures alcalins dans la table 27.2.

27.4 Isolants covalents

L'analyse ci-dessus des cristaux ioniques et moléculaires a été basée sur la possibilité de décomposition de la distribution de charge du cristal sous forme de contributions dues à des ions identifiables (atomes, molécules), comme

25. Par conséquent, lorsque $k \rightarrow 0$, un mode transverse apparaît à la même fréquence que le mode longitudinal (voir page 653). La raison pour laquelle ce comportement survient dans une analyse électrodynamique, mais non électrostatique, réside fondamentalement dans le fait que la vitesse de propagation du signal est finie dans une théorie électrodynamique. Les signaux électromagnétiques ne peuvent se propager qu'avec la vitesse de la lumière, et, quelle que soit la longueur de leur domaine spatial, ils peuvent efficacement distinguer les modes longitudinaux des modes transverses uniquement s'ils peuvent traverser une distance comparable à une longueur d'onde dans un temps court devant une période (c'est-à-dire, $kc \gg \omega$). Dans le raisonnement de la page 653 qui explique pourquoi ω_L et ω_T sont différents, on suppose implicitement que les forces de Coulomb agissent à distance de manière instantanée. Ce raisonnement cesse d'être valable lorsque cette hypothèse n'est plus valable.

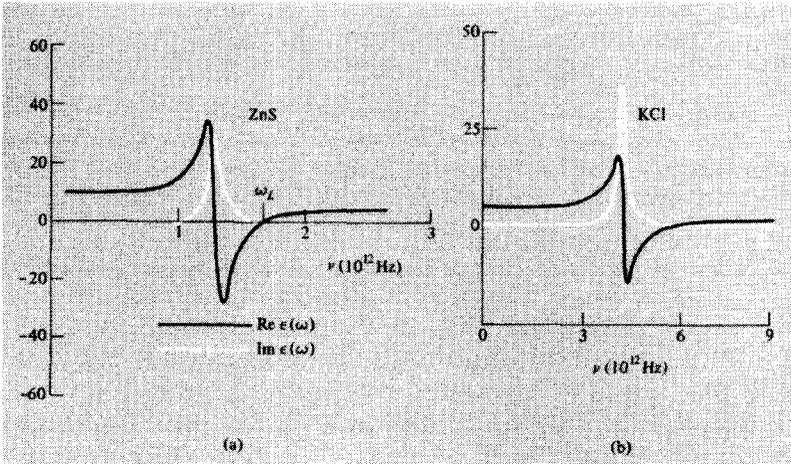


FIG. 27.7 – (a) Parties réelle (trait plein) et imaginaire (trait en tirets) de la constante diélectrique du sulfure de zinc. (D'après F. Abele et J. P. Mathieu, *Annales de Physique* **3**, 5 (1958) ; cité par E. Burnstein, *Phonons and Phonon Interactions*, T. A. Bak, éd., W. A. Benjamin, Menlo Park, California, 1964.) (b) Parties réelle (trait plein) et imaginaire (trait en tirets) de la constante diélectrique du chlorure de potassium. (D'après G. R. Wilkinson et C. Smart ; cité par D. H. Martin, *Advances Phys.* **14**, 39 (1965).)

dans (27.9). Dans les cristaux covalents, cependant, une densité de charge électronique appréciable se trouve entre les ions (formant ce qu'on appelle des liaisons covalentes). Cette partie de la distribution de charge totale est uniquement une propriété de l'état condensé de la matière, ne portant aucune ressemblance avec la distribution de charge d'ions isolés (atomes, molécules). De plus, puisqu'elle est due aux électrons atomiques les moins liés, elle donne une contribution très importante à la polarisabilité du cristal. Par conséquent, pour déterminer les propriétés diélectriques des cristaux covalents, on doit traiter la polarisabilité de tout le cristal, soit en faisant appel à la théorie de bandes dès le début, ou en développant une phénoménologie des « polarisabilités de liaison ».

Nous n'allons pas poursuivre ce sujet ici, sauf pour faire remarquer que les cristaux covalents peuvent avoir des constantes diélectriques très grandes, reflétant la structure relativement délocalisée de leurs distributions de charge électronique. La table 27.3 dresse une liste de constantes diélectriques statiques pour des cristaux covalents sélectionnés.

Comme nous le verrons au chapitre 28, le fait que les constantes diélectriques puissent être très importantes est un point essentiel pour la théorie des niveaux dus aux impuretés dans les semi-conducteurs.

TAB. 27.2 – Constante diélectrique statique, constante diélectrique optique et fréquence du phonon optique transverse des cristaux d'halogénures alcalins.

Composé	ϵ_0	ϵ_∞	$\hbar\omega_T/k_B$ ^a
LiF	9,01	1,96	442
NaF	5,05	1,74	354
KF	5,46	1,85	274
RbF	6,48	1,96	224
CsF	—	2,16	125
LiCl	11,95	2,78	276
NaCl	5,90	2,34	245
KCl	4,84	2,19	215
RbCl	4,92	2,19	183
CsCl	7,20	2,62	151
LiBr	13,25	3,17	229
NaBr	6,28	2,59	195
KBr	4,90	2,34	166
RbBr	4,86	2,34	139
CsBr	6,67	2,42	114
LiI	16,85	3,80	—
NaI	7,28	2,93	167
KI	5,10	2,62	156
RbI	4,91	2,59	117,5
CsI	6,59	2,62	94,6

^a À partir du pic reststrahl ; en Kelvin.

D'après R. S. Knox et K. J. Teegarden, *Physics of color centers*, W. B. Fowler, éd., Academic Press, New York, 1968, page 625.

27.5 Pyroélectricité

Pour obtenir l'équation macroscopique

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{P} \quad (27.76)$$

pour les cristaux ioniques, nous avons supposé (voir note 9) que le moment dipolaire à l'équilibre de la maille primitive,

$$\mathbf{p}_0 = \sum_{\mathbf{d}} \mathbf{de}(\mathbf{d}) \quad (27.77)$$

s'annulait et, par conséquent, nous avons ignoré le terme

$$\Delta \mathbf{P} = \frac{\mathbf{P}_0}{v} \quad (27.78)$$

TAB. 27.3 – Constantes diélectriques statiques des cristaux covalents et covalent-ioniques sélectionnés ayant les structures du diamant, de la blende et wurtzite^a.

Cristal	Structure	ϵ_0	Cristal	Structure	ϵ_0
C	<i>d</i>	5,7	ZnO	<i>w</i>	4,6
Si	<i>d</i>	12,0	ZnS	<i>w</i>	5,1
Ge	<i>d</i>	16,0	ZnSe	<i>z</i>	5,8
Sn	<i>d</i>	23,8	ZnTe	<i>z</i>	8,3
Sic	<i>z</i>	6,7	CdS	<i>w</i>	5,2
GaP	<i>z</i>	8,4	CdSe	<i>w</i>	7,0
GaAs	<i>z</i>	10,9	CdTe	<i>z</i>	7,1
GaSb	<i>z</i>	14,4	BeO	<i>w</i>	3,0
InP	<i>z</i>	9,6	MgO	<i>z</i>	3,0
InAs	<i>z</i>	12,2			
InSb	<i>z</i>	15,7			

^a Cité par J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 550 (1968).

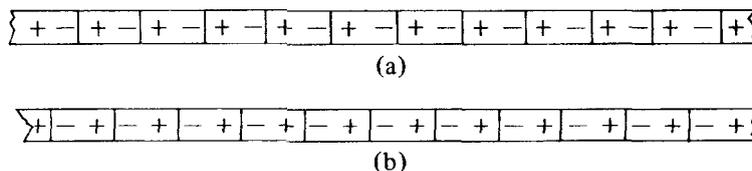


FIG. 27.8 – Le moment dipolaire de la maille primitive dépend du choix de la maille primitive. Ceci est illustré pour un cristal ionique unidimensionnel.

dans la polarisation \mathbf{P} . Comme le démontre la figure 27.8, la valeur du moment dipolaire \mathbf{p}_0 n'est pas indépendante du choix de la maille primitive. Cependant, puisque seule la divergence de \mathbf{P} a une signification physique, ajouter un vecteur constant $\Delta\mathbf{P}$ n'affecte pas la physique contenue dans les équations de Maxwell macroscopiques.

Il n'y aurait rien de plus à dire si tous les cristaux avaient une extension infinie. Cependant, les cristaux ont des surfaces sur lesquelles la polarisation macroscopique \mathbf{P} chute de manière discontinue à zéro, contribuant ainsi avec un terme singulier au membre de droite de (27.76). Ce terme est conventionnellement interprété comme une charge surfacique liée par unité de surface, dont la valeur absolue est égale à la composante normale de \mathbf{P} à la surface, P_n . Donc, une constante additive dans \mathbf{P} est loin d'être sans conséquence dans un cristal fini.

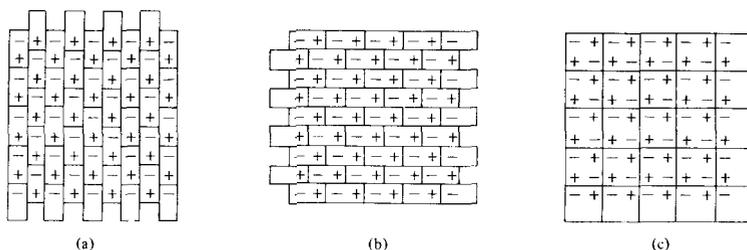


FIG. 27.9 – Le choix « naturel » de la maille primitive est celui qui conduit à des mailles non chargées à la surface. Les mailles choisies en (a) et (b) ne vérifient pas ce critère, et leurs contributions à la densité de polarisation est compensée par la contribution due aux mailles de surface chargées. La maille du (c) (qui n'est pas primitive) conduit à des mailles de surface non chargées et n'a aucun moment dipolaire.

Dans un cristal fini, cependant, nous devons réexaminer notre hypothèse selon laquelle chaque maille primitive a une charge totale nulle :

$$\sum_{\mathbf{d}} e(\mathbf{d}) = 0 \tag{27.79}$$

Dans un cristal infini de mailles identiques, ceci revient simplement à dire que le cristal tout entier est neutre, mais dans un cristal avec des surfaces, seules les mailles intérieures sont identiquement occupées, et la neutralité de la charge est parfaitement compatible avec l'existence de mailles de surface partiellement remplies et par conséquent chargées (figure 27.9). Si notre choix de maille devait conduire à des mailles de surface contenant une charge finale, il faudrait ajouter un terme supplémentaire à (27.76) pour représenter cette charge surfacique liée, ρ_s . Lorsqu'on change de choix de la maille, P_n et ρ_s changent tous les deux, de telle manière que la densité de charge surfacique macroscopique finale totale, $P_n + \rho_s$ reste inchangée.

Ainsi, le choix « naturel » de la maille pour laquelle (27.76) est valable sans terme supplémentaire représentant la charge non compensée dans les mailles de surface, est une maille dont la neutralité est maintenue même aux surfaces des spécimens physiques réels²⁶.

Les cristaux dont les mailles primitives naturelles ont un moment dipolaire non nul \mathbf{p}_0 sont dits *pyroélectriques*²⁷. À l'équilibre, un spécimen parfait d'un

26. Ceci nécessite souvent une maille qui n'est pas primitive (voir figure 27.9), mais on vérifie facilement que l'analyse précédente (dans ce chapitre) n'est, en aucun cas, affectée par l'utilisation d'une maille microscopique plus grande.

27. Le nom (pyro = feu) reflète le fait que, dans des conditions ordinaires, le moment d'un cristal pyroélectrique sera masqué par des couches d'ions neutralisantes dues à l'atmosphère qui s'accumulent sur les faces du cristal. Si, cependant, le cristal est chauffé, le masquage n'est alors plus complet, puisque la polarisation change à cause de la dilatation thermique du cristal, et les ions neutralisants s'évaporent, etc. Par conséquent, on a cru au début que

cristal pyroélectrique possède un moment dipolaire total égal à \mathbf{p}_0 multiplié par le nombre de mailles de ce cristal²⁸, et a ainsi une polarisation $\mathbf{P} = \mathbf{p}_0/v$ dans tout celui-ci, même en l'absence de champ extérieur. Ceci implique immédiatement quelques restrictions sévères sur les symétries des groupes ponctuels d'un cristal pyroélectrique, puisqu'une opération de symétrie doit préserver toutes les propriétés cristallines et, en particulier, la direction de \mathbf{P} . Par conséquent, le seul axe de rotation possible est celui qui est parallèle à \mathbf{P} , et de plus, il ne peut y avoir de plans miroirs perpendiculaires à cet axe. Ceci exclut tous les groupes ponctuels, exceptés (table 7.3) C_n et C_{nv} ($n = 2, 3, 4, 6$) et C_1 et C_{1h} . Un regard sur la table 7.3 nous révèle que ceux-ci sont les seuls groupes ponctuels compatibles avec le positionnement d'un objet orienté (un vecteur, par exemple) en chaque site²⁹.

27.6 Ferroélectricité

La structure la plus stable de certains cristaux est non pyroélectrique au-dessus d'une certaine température T_c (appelée *température de Curie*) et pyroélectrique au-dessous de cette température³⁰. Ces cristaux (les exemples sont donnés dans la table 27.4) sont dits ferroélectriques³¹. La transition de l'état non polarisé à l'état pyroélectrique est dite du premier ordre si elle est discontinue (c'est-à-dire, si \mathbf{P} acquiert une valeur non nulle immédiatement au-dessous de T_c) et du second ordre ou d'ordre supérieur, si elle est continue (c'est-à-dire, si \mathbf{P} croît de manière continue à partir de zéro lorsque T descend au-dessous de T_c)³².

Immédiatement au-dessous de la température de Curie (pour une transition ferroélectrique continue), la distorsion de la maille primitive par rapport

l'effet était une production de moment électrique par la chaleur. (On utilise parfois le terme « cristal polaire » au lieu de « cristal pyroélectrique ». Toutefois, le « cristal polaire » est aussi couramment utilisé comme synonyme de « cristal ionique » (qu'il soit pyroélectrique ou non), et le mieux est d'éviter le terme). La polarisation finale peut aussi être masquée par une structure de domaines, comme dans les corps ferromagnétiques (voir chapitre 33).

28. Le moment dipolaire des mailles de surface n'est pas nécessairement égal à \mathbf{p}_0 , mais, à la limite d'un grand cristal, ceci a un effet négligeable sur le moment dipolaire total, puisque la grande majorité des mailles est à l'intérieur.

29. Certains cristaux, bien qu'ils ne soient pas pyroélectriques en l'absence de contraintes extérieures, peuvent présenter un moment dipolaire spontané lorsqu'on leur applique une contrainte mécanique ; autrement dit, par une compression adéquate, leurs structures cristallines peuvent être déformées en des structures pouvant soutenir un moment dipolaire. Ces cristaux sont dits *piézoélectriques*. Le groupe ponctuel d'un cristal piézoélectrique (lorsqu'il n'est pas contraint) ne peut pas contenir d'inversion.

30. Il existe aussi des transitions vers l'avant et vers l'arrière : par exemple, il peut y avoir un domaine de températures pour la phase pyroélectrique, au-dessus et au-dessous de laquelle le cristal n'est pas polarisé.

31. Le nom souligne l'analogie avec les matériaux ferromagnétiques qui ont un moment *magnétique* global. Il n'est pas censé suggérer que le fer possède une relation particulière quelconque avec ce phénomène.

32. Le terme « ferroélectrique » est parfois réservé aux cristaux dans lesquels la transition est du second ordre.

TAB. 27.4 – Cristaux ferroélectriques sélectionnés.

Nom	Formule	T_c (K)	P ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	à T (K)
Dihydrogéo-phosphate de potassium	KH_2PO_4	123	4,75	96
Dideutéro-phosphate de potassium	KD_2PO_4	213	4,83	180
Dihydrogéo-phosphate de rubidium	RbH_2PO_4	147	5,6	90
Dideutéro-phosphate de rubidium	RbD_2PO_4	218	---	—
Titanate de barium	BaTiO_3	393	25,0	300
Titanate de plomb	PbTiO_3	763	>50	300
Titanate de cadmium	CdTiO_3	55	—	—
Niobate de potassium	KNbO_3	708	30,0	523
Sel de Rochelle	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	$\left. \begin{array}{l} 297 \\ 255 \end{array} \right\}^a$	0,25	278
Sel de Rochelle deutéré	$\text{NaKC}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	$\left. \begin{array}{l} 308 \\ 251 \end{array} \right\}^a$	0,35	279

^a À un T_c supérieur et un T_c inférieur.

D'après F. Jona et G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon, New York, 1962, p. 389.

à la configuration non polarisée est très faible, et il est alors possible, par application d'un champ électrique opposé à cette faible polarisation, de la diminuer ou même de l'inverser. À mesure que T baisse encore plus au-dessous de T_c , la distorsion de la maille augmente, et il faut des champs beaucoup plus forts pour inverser la direction de \mathbf{P} . Ceci est parfois considéré comme l'attribut essentiel des ferroélectriques, qui sont alors définis comme des cristaux pyroélectriques dont on peut retourner la polarisation en appliquant un champ électrique fort. On le fait pour inclure les cristaux dont on pense qu'ils satisfont à la première définition (existence d'une température de Curie), mais qui fondent avant que la température de Curie conjecturée ne soit atteinte. Bien au-dessous de la température de Curie, cependant, le retournement de la polarisation peut nécessiter une restructuration du cristal tellement drastique qu'elle est impossible même dans les champs les plus forts que l'on peut atteindre.

Immédiatement au-dessous de la température de Curie d'une transition ferroélectrique continue, le cristal se déforme de manière spontanée et continue en un état polarisé. On s'attendrait alors à ce que la constante diélectrique soit anormalement élevée au voisinage de T_c , reflétant le fait qu'il faut un champ appliqué très faible pour modifier considérablement la polarisation de déplacement du cristal. On a observé des constantes diélectriques aussi grandes que 10^5 près des points de transition ferroélectrique. Dans une expérience idéale, la constante diélectrique devrait en fait devenir infinie exactement à T_c . Pour une transition continue, ceci exprime simplement le fait qu'à mesure que l'on

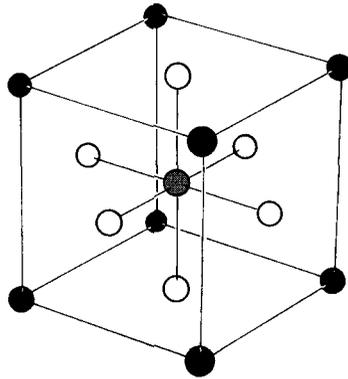


FIG. 27.10 – Structure pérovskite, caractéristique de la classe du titanate de baryum (BaTiO_3) des ferroélectriques dans la phase non polarisée. Le cristal est cubique, avec des ions Ba^{2+} aux sommets du cube, des ions O^{2-} aux centres des faces du cube et des ions Ti^{4+} au centre du cube. La première transition a lieu vers une structure tétragonale, les ions positifs étant déplacés par rapport aux ions négatifs, le long de la direction $[100]$. La structure pérovskite est un exemple du cristal cubique dans lequel tous les ions ne se trouvent pas en des points de symétrie cubique parfaite. (Les ions Ba^{2+} et Ti^{4+} le sont, mais les ions O^{2-} ne le sont pas). Par conséquent, le champ local agissant sur les ions oxygène est plus compliqué que celui que donne la formule simple de Lorentz. Ceci est important pour la compréhension du mécanisme responsable de la ferroélectricité.

s'approche de T_c en partant des températures plus élevées, la force de rappel finale, s'opposant à une déformation du réseau qui le fait passer d'une phase non polarisée à une phase polarisée, s'annule.

Si la force de rappel s'opposant à une déformation particulière du réseau s'annule, il devrait exister un mode normal de fréquence nulle dont les vecteurs de polarisation décrivent précisément cette déformation. Puisque la distorsion conduit à un moment dipolaire global et fait ainsi intervenir un déplacement relatif entre les ions de charges opposées, ce mode est un mode optique. Au voisinage de la transition, les déplacements relatifs sont importants, les termes anharmoniques sont considérables et ce mode « mou » devrait être très fortement amorti.

Ces deux observations (une constante diélectrique statique infinie et un mode optique de fréquence nulle) ne sont pas indépendantes. L'une implique l'autre à l'aide de la relation de Lyddane-Sachs-Teller (27.67) qui requiert que la fréquence du mode optique transverse s'annule chaque fois que la constante diélectrique statique est infinie.

Le type de cristal ferroélectrique sans doute le plus simple (et celui qui est largement étudié) est la structure pérovskite représentée sur la figure 27.10.

Les autres ferroélectriques ont tendance à être considérablement plus complexes. Nous présentons dans la table 27.4 quelques exemples caractéristiques.

27.7 Problèmes

1. Champ électrique d'une sphère de rayon a neutre uniformément polarisée

Très loin de la sphère, le potentiel ϕ sera celui d'un moment dipolaire ponctuel $p = 4\pi Pa^3/3$:

$$\phi = \frac{P \cos \theta}{r^2} \quad (27.80)$$

(où l'axe polaire est suivant \mathbf{P}). En utilisant le fait que la solution générale de $\nabla^2 \phi = 0$ proportionnelle à $\cos \theta$ est

$$\frac{A \cos \theta}{r^2} + Br \cos \theta \quad (27.81)$$

employer les conditions aux limites à la surface de la sphère pour montrer que le potentiel à l'intérieur de la sphère conduit à un champ uniforme $\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}/3$.

2. Champ électrique d'un réseau de dipôles identiques d'orientations identiques, en un point par rapport auquel la rangée a a une symétrie cubique

Le potentiel en \mathbf{r} dû au dipôle en \mathbf{r}' est

$$\phi = -\mathbf{p} \cdot \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (27.82)$$

En appliquant les restrictions relatives à la symétrie cubique au tenseur

$$\sum_{\mathbf{r}'} \nabla_{\mu} \nabla_{\nu} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (27.83)$$

et en remarquant que $\nabla^2(1/r) = 0$, $\mathbf{r} \neq \mathbf{0}$, montrer que $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ doit s'annuler, lorsque les positions \mathbf{r}' des dipôles sont à symétrie cubique autour de \mathbf{r} .

3. Polarisabilité d'un seul atome d'hydrogène

Supposons qu'un champ électrique \mathbf{E} est appliqué (le long de l'axe x) à un atome d'hydrogène dans son état fondamental de fonction d'onde

$$\psi_0 \propto e^{-r/a_0} \quad (27.84)$$

(a) Prendre pour l'atome dans le champ une fonction d'essai de la forme

$$\psi \propto \psi_0(1 + \gamma x) = \psi_0 + \delta\psi \quad (27.85)$$

et déterminer γ en minimisant l'énergie totale.

(b) Calculer la polarisation

$$p = \int d\mathbf{r} (-e)x(\psi_0\delta\psi^* + \psi_0^*\delta\psi) \quad (27.86)$$

en utilisant la meilleure fonction d'essai, et montrer que ceci conduit à une polarisabilité $\alpha = 4a_0^3$. (La réponse exacte est $4,5a_0^3$.)

4. Polarisation d'orientation

La situation suivante survient parfois dans les solides purs et les liquides dont les molécules ont des moments dipolaires permanents (tels que l'eau ou l'ammoniaque) et aussi dans les solides tels que les cristaux ioniques dont certains ions sont remplacés par d'autres ayant des moments permanents (tels OH^- dans KCl).

(a) Un champ électrique tend à aligner ces molécules ; l'agitation thermique favorise le non-alignement. En utilisant la mécanique statistique d'équilibre, écrire la probabilité pour que le dipôle fasse un angle dans l'intervalle θ à $\theta + d\theta$ avec le champ appliqué. S'il existe N dipôles de ce type de moment p , montrer que leur moment dipolaire total, à l'équilibre thermique, est

$$Np \langle \cos \theta \rangle = NpL \left(\frac{pE}{k_B T} \right) \quad (27.87)$$

où $L(x)$, la fonction de Langevin, est donnée par

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (27.88)$$

(b) Des moments dipolaires typiques sont de l'ordre du Debye (10^{-18} esu). Montrer que, pour un champ électrique de l'ordre de 10^4 V/cm, on peut écrire la polarisabilité à température ambiante sous la forme

$$\alpha = \frac{p^2}{3k_B T} \quad (27.89)$$

5. Relation de Lyddane-Sachs-Teller généralisée

Supposons que la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ n'ait pas un pôle unique en tant que fonction de ω^2 (comme dans (27.57)), mais ait la caractéristique plus générale suivante :

$$\epsilon(\omega) = A + \sum_{i=1}^n \frac{B_i}{\omega^2 - \omega_i^2} \quad (27.90)$$

Montrer directement à partir de (27.90) que la relation de Lyddane-Sachs-Teller (27.67) se généralise à

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \prod \left(\frac{\omega_i^0}{\omega_i} \right)^2 \quad (27.91)$$

où les ω_i^0 sont les fréquences auxquelles ϵ s'annule.

(*Indication* : écrire la condition $\epsilon = 0$ comme un polynôme de degré n en ω^2 , et remarquer que le produit des racines est simplement relié à la valeur du polynôme en $\omega = 0$). Quelle est la signification des fréquences ω_i et ω_i^0 ?

Chapitre 28

Semi-conducteurs homogènes

Propriétés générales des semi-conducteurs

Exemples de structures de bandes des semi-conducteurs

Résonance cyclotron

Statistique des porteurs de charge à l'équilibre thermique

Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques

Statistique des niveaux d'impuretés à l'équilibre thermique

Densité de porteurs de charge à l'équilibre thermique
des semi-conducteurs impurs

Bande de conduction due aux impuretés

Transport dans les semi-conducteurs non dégénérés

AU CHAPITRE 12, nous avons souligné le fait que les électrons dans une bande complètement remplie ne peuvent transporter aucun courant. Dans le cadre du modèle des électrons indépendants, ce résultat est à la base de la distinction entre les isolants et les métaux : dans l'état fondamental d'un isolant, toutes les bandes sont soit complètement remplies soit complètement vides ; dans l'état fondamental d'un métal, au moins une bande est partiellement remplie.

Nous pouvons caractériser les isolants par la *largeur de la bande d'énergie interdite*, E_g , entre le maximum de la bande (ou des bandes) remplie la plus élevée et le minimum de la bande (ou des bandes) vide la plus basse (figure 28.1). Un solide avec bande interdite ne sera pas conducteur à $T = 0$ (à moins que le champ électrique dû au courant continu soit tellement fort et la bande d'énergie interdite tellement étroite qu'une rupture électrique puisse se produire (Éq. (12.8)), ou à moins que le champ alternatif ait une fréquence tellement haute que $\hbar\omega$ dépasse la largeur de la bande interdite).

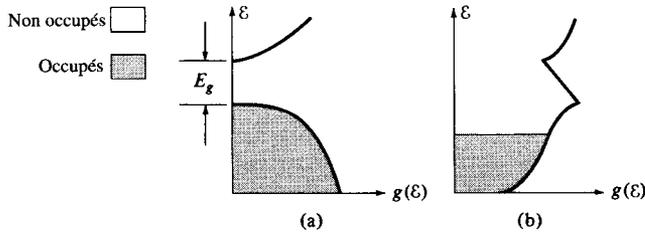


FIG. 28.1 – (a) Dans un isolant, il existe une région d'énergies interdites séparant les niveaux occupés les plus élevés des niveaux non occupés les plus bas. (b) Dans un métal, le bord se trouve dans une région de niveaux permis. Ceci est schématiquement indiqué en traçant la densité de niveaux (horizontalement) en fonction de l'énergie (verticalement).

Cependant, lorsque la température est non nulle, il existe une probabilité non nulle pour que quelques électrons soient thermiquement excités à travers la bande interdite et arrivent dans les bandes non occupées les plus basses, appelées, dans ce contexte, *bandes de conduction*, en laissant derrière eux des niveaux non occupés dans les bandes occupées les plus hautes, appelés *bandes de valence*. Les électrons thermiquement excités sont capables de conduire le courant électrique, et une conduction par des trous apparaît dans la bande à partir de laquelle ils ont été excités.

La question consistant à savoir si cette excitation thermique conduit à une conductivité appréciable dépend, de manière critique, de la largeur de la bande interdite, puisque la fraction d'électrons excités à travers la bande interdite à une température T est, comme nous allons le voir, à peu près de l'ordre de $e^{-E_g/k_B T}$. Avec une bande interdite de largeur 4 eV à température ambiante ($k_B T \approx 0,025$ eV), ce facteur est $e^{-80} \approx 10^{-35}$, et essentiellement, aucun électron n'est excité à travers la bande interdite. Si, cependant, E_g est égal à 0,25 eV, alors, à température ambiante, le facteur vaut $e^{-5} \approx 10^{-2}$, et la conduction sera observable.

Les solides qui sont isolants à $T = 0$, mais dont la largeur de la bande interdite est telle que l'excitation thermique puisse conduire à une conductivité observable à des températures au-dessous du point de fusion, sont appelés *semi-conducteurs*. Evidemment, la distinction entre semi-conducteurs et isolants n'est pas nette, mais la largeur de la bande interdite dans les semi-conducteurs les plus importants est inférieure à 2 eV environ et elle est fréquemment aussi faible que quelques dixièmes d'électron-volt. Des résistivités typiques à température ambiante des semi-conducteurs se situent entre 10^{-3} et $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ (contrairement aux métaux, où $\rho \approx 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, et aux bons isolants où ρ peut être aussi élevé que $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$).

Puisque le nombre d'électrons thermiquement excités vers la bande de conduction (et, par conséquent, le nombre de trous qu'ils laissent dans la

bande de valence) varie exponentiellement avec $1/T$, la conductivité électrique d'un semi-conducteur devrait être une fonction qui *croît* rapidement avec la température. Ceci est en contradiction frappante avec le cas des métaux. La conductivité d'un métal (Éq. (1.6)),

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (28.1)$$

décroit lorsque la température augmente, puisque la densité de porteurs de charge n est indépendante de la température, et toute la dépendance en température vient du temps de relaxation τ , qui, généralement, décroît lorsque la température augmente en raison de l'augmentation du nombre de diffusions électron-phonon. Le temps de relaxation dans un semi-conducteur décroît aussi lorsque la température augmente, mais cet effet (typiquement décrit par une loi de puissance) est complètement écrasé par l'augmentation, beaucoup plus rapide, de la densité de porteurs de charge lorsque la température augmente¹.

La caractéristique la plus frappante des semi-conducteurs est le fait que, contrairement aux métaux, leur résistance électrique décroît lorsque la température augmente ; autrement dit, qu'ils ont un « coefficient de résistance négatif ». C'est cette propriété qui a attiré l'attention des physiciens sur les semi-conducteurs au début du XIX^e siècle². Vers la fin du XIX^e siècle, une connaissance considérable des semi-conducteurs avait été accumulée ; on a constaté que les pouvoirs thermoélectriques des semi-conducteurs étaient anormalement grands, comparés à ceux des métaux (d'un facteur 100 environ), que les semi-conducteurs présentaient le phénomène de photoconductivité et qu'on pouvait obtenir des effets de redressement à la jonction de deux semi-conducteurs différents. Au début du XX^e siècle, on a effectué

1. Par conséquent, la conductivité d'un semi-conducteur n'est pas une bonne mesure du taux de collisions, comme c'est le cas dans un métal. Il est souvent avantageux de séparer dans la conductivité un terme dont la dépendance en température reflète uniquement celle du taux de collisions. Ceci peut être réalisé en définissant la *mobilité*, μ , d'un porteur de charge, comme étant le rapport de la vitesse de dérive qu'il atteint dans un champ E , à l'intensité du champ : $v_d = \mu E$. Si les porteurs de charge ont une densité n et une charge q , la densité de courant est égale à $j = nqv_d$, et, donc, la conductivité est reliée à la mobilité par $\sigma = nq\mu$. Le concept de mobilité est utilisé de manière peu indépendante dans l'étude des métaux, puisqu'il est relié à la conductivité par une constante indépendante de la température. Cependant, il joue un rôle important dans les descriptions des semi-conducteurs (et de tous les autres conducteurs où la densité de porteurs de charge peut varier, tels que les solutions ioniques), nous permettant de démêler deux origines distinctes de la dépendance en température dans la conductivité. L'utilité de la mobilité sera illustrée dans notre étude des semi-conducteurs hétérogènes au chapitre 29.

2. M. Faraday, *Experimental Researches on Electricity*, 1839, réédition du fac-similé établi par Taylor et Francis, London. R. A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press, 1964, fournit l'une des introductions disponibles au sujet les plus plaisantes. La plupart des informations de notre bref rappel historique sont extraites de cette introduction.

des mesures de l'effet Hall³ confirmant le fait que la dépendance en température de la conductivité était dominée par celle du nombre de porteurs de charge, et indiquant que, dans nombre de substances, le signe des porteurs de charge dominants était positif plutôt que négatif.

Des phénomènes tels que ceux-ci constituaient une source de mystère considérable jusqu'au développement complet de la théorie des bandes, plusieurs années plus tard. Dans le cadre de la théorie des bandes, ils trouvent des explications simples. Par exemple, la photoconductivité (augmentation de la conductivité par éclairage du matériau) est une conséquence du fait que, si la largeur de la bande interdite est petite, alors la lumière visible peut exciter les électrons à travers la bande interdite vers la bande de conduction, induisant une conduction par ces électrons et par les trous qu'ils ont créés. Le pouvoir thermoélectrique, pour considérer un autre exemple, est environ une centaine de fois plus grand dans un semi-conducteur que dans un métal. Ceci est dû au fait que la densité de porteurs de charge est tellement faible dans un semi-conducteur qu'ils sont convenablement décrits par la statistique de Maxwell-Boltzmann (comme nous allons le voir ci-dessous). Par conséquent, le facteur 100 est le même facteur que celui par lequel les premières théories des métaux (antérieures à l'introduction de Sommerfeld de la statistique de Fermi-Dirac) ont surestimé le pouvoir thermoélectrique (page 29). Les explications de la théorie des bandes de ces propriétés caractéristiques des semi-conducteurs, et d'autres, seront le sujet de ce chapitre et du suivant.

La compilation d'informations sûres concernant les semi-conducteurs fut considérablement gênée par le fait que les données sont extrêmement sensibles à la pureté de l'échantillon. Un exemple en est donné sur la figure 28.2, où la résistivité du germanium est tracée en fonction de $1/T$ pour différentes concentrations d'impuretés. Remarquons que des concentrations aussi faibles que quelques millièmes peuvent conduire à des effets observables, et que la résistivité peut varier, à une certaine température, par un facteur 10^{12} , lorsque la concentration d'impuretés change seulement d'un facteur 10^3 . Remarquons aussi que, pour une concentration d'impuretés donnée, la résistivité diminue pour atteindre une courbe commune lorsque la température augmente. Cette dernière résistivité, qui est évidemment celle d'un échantillon parfaitement pur et idéal, est appelée *résistivité intrinsèque*, alors que les données des divers échantillons, sauf celles correspondant à des températures si élevées qu'elles sont en accord avec la courbe intrinsèque, sont appelées *propriétés extrinsèques*. De manière très générale, un semi-conducteur est intrinsèque si ses propriétés électroniques sont dominées par les électrons excités à partir de la bande de valence vers la bande de conduction, et extrinsèque si ses propriétés électroniques sont dominées par les électrons fournis à la bande de conduction

3. On peut s'attendre à ce que le nombre d'électrons excités soit égal au nombre de trous créés, de telle manière que l'effet Hall donnerait peu d'informations directes sur le nombre de porteurs de charge. Cependant, comme nous allons le voir, le nombre d'électrons n'est pas nécessairement égal à celui des trous dans un semi-conducteur impur, et ces mesures étaient les seules disponibles à l'époque des premières expériences.

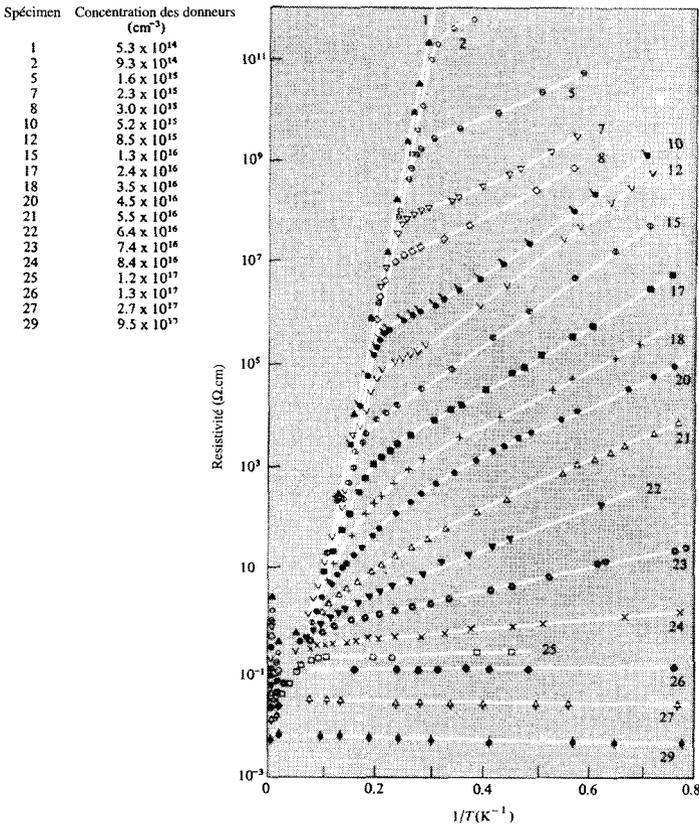


FIG. 28.2 – La résistivité du germanium dopé avec de l'antimoine en fonction de $1/T$, pour différentes concentrations d'impuretés. (D'après H. J. Fritzsche, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 69 (1958)).

par les impuretés (ou capturés à partir de la bande de valence par les impuretés), d'une façon que nous allons décrire ci-dessous. Nous reviendrons d'ici peu sur la sensibilité des propriétés des semi-conducteurs à la pureté du spécimen.

28.1 Exemples de semi-conducteurs

Les cristaux semi-conducteurs appartiennent principalement à la classe des isolants covalents⁴. Les éléments semi-conducteurs simples sont ceux qui appartiennent à la colonne IV du tableau périodique, le silicium et le germanium

4. Parmi les diverses catégories de cristaux isolants, les cristaux covalents ont une distribution spatiale de charge électronique particulière, très similaire à celle des métaux. (Voir chapitre 19).

étant les deux semi-conducteurs fondamentaux les plus importants. Le carbone, sous forme de diamant, est plus convenablement classé comme isolant, puisque la largeur de sa bande interdite est de l'ordre de 5,5 eV. L'étain, sous la forme allotropique de l'étain gris, est semi-conducteur, avec une bande interdite très étroite. (Le plomb est bien sûr métallique.) Les autres éléments semi-conducteurs, le phosphore rouge, le bore, le sélénium et le tellure, ont tendance à avoir des structures cristallines excessivement complexes, caractérisées, cependant, par une liaison covalente.

En plus des éléments semi-conducteurs, il existe une variété de composés semi-conducteurs. Une large classe, les semi-conducteurs III-V, est constituée des cristaux ayant la structure de la blende (page 96) composés d'éléments des colonnes III et V du tableau périodique.

Comme nous l'avons décrit au chapitre 19, la liaison dans ces composés est aussi essentiellement covalente. Les cristaux semi-conducteurs constitués à partir des éléments des colonnes II et VI commencent à avoir un caractère fortement ionique ainsi que covalent. Ceux-ci sont appelés *semi-conducteurs polaires*, et peuvent avoir soit la structure de la blende soit, comme dans le cas du séléniure, du tellure ou du sulfure de plomb, celle du chlorure de sodium, plutôt caractéristique de la liaison ionique. Il existe aussi de nombreux composés semi-conducteurs beaucoup plus compliqués.

Quelques exemples des semi-conducteurs les plus importants sont donnés dans la table 28.1. Les largeurs des bandes interdites données pour chacun d'eux sont fiables à environ 5 % près. Nous remarquons que toutes les largeurs de bandes interdites dépendent de la température, variant d'environ 10 % entre 0 K et la température ambiante. Il existe deux origines principales à cette dépendance en température. À cause de la dilatation thermique, le potentiel périodique exercé sur les électrons (et, par conséquent, la structure de bandes et la bande interdite) peut varier avec la température. De plus, l'effet des vibrations du réseau sur la structure de bandes et sur la bande interdite⁵ varie aussi avec la température, reflétant la dépendance en température de la distribution des phonons. En général, ces deux effets ont une importance comparable et conduisent à une largeur de bande interdite linéaire en T , à température ambiante, et quadratique aux très basses températures (figure 28.3).

La largeur de la bande interdite se mesure de plusieurs façons. Les propriétés optiques du cristal constituent l'une des sources d'informations les plus importantes. Lorsque la fréquence d'un photon incident devient assez grande pour que $\hbar\omega$ excède la largeur de la bande interdite, alors, exactement comme dans les métaux (voir pages 344, (15.1)), il y aura une augmentation brutale de l'absorption du rayonnement incident.

Si le minimum de la bande de conduction se trouve au même point de l'espace des k que le maximum de la bande de valence, on peut alors déterminer la bande interdite directement à partir du seuil optique. Si, comme c'est souvent

5. Par l'intermédiaire, par exemple, des effets du type décrits au chapitre 26.

TAB. 28.1 – Bandes interdites de quelques semi-conducteurs.

Matériau	E_g ($T = 300$ K)	E_g ($T = 0$ K)	E_0 (extrapolation linéaire à $T = 0$)	Linéaire jusqu'à
Si	1,12 eV	1,17	1,2	200 K
Ge	0,67	0,75	0,78	150
PbS	0,37	0,29	0,25	
PbSe	0,26	0,17	0,14	20
PbTe	0,29	0,19	0,17	
InSb	0,16	0,23	0,25	100
GaSb	0,69	0,79	0,80	75
AlSb	1,5	1,6	1,7	80
InAs	0,35	0,43	0,44	80
InP	1,3		1,4	80
GaAs	1,4		1,5	
GaP	2,2		2,4	
Sn gris	0,1			
Se gris	1,8			
Te	0,35			
B	1,5			
C (diamant)	5,5			

Sources : C. A. Hogarth, éd., *Materials Used in Semiconductor Devices*, Interscience, New York, 1965 ; O. Madelung, *Physics of III-V Compounds*, Wiley, New York, 1964 ; R. A. Smitj, *Semiconductors*, Cambridge University Press, 1964.

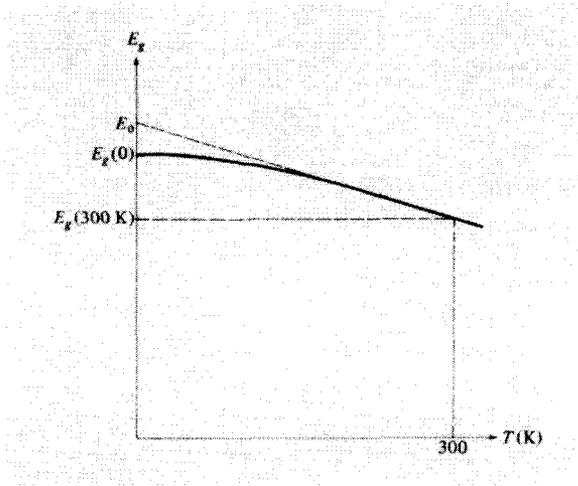


FIG. 28.3 – Dépendance en température typique de la largeur de la bande interdite d'un semi-conducteur. Des valeurs de E_0 , $E_g(0)$ et $E_g(300\text{ K})$ pour plusieurs matériaux sont données dans la table 28.1.

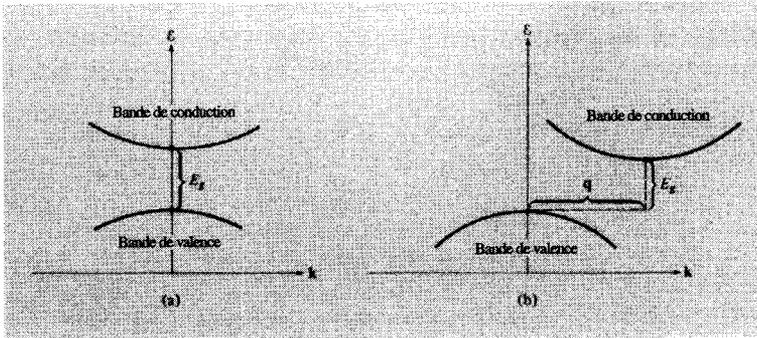


FIG. 28.4 – Absorption de photons par transitions (a) directes et (b) indirectes. En (a), le seuil optique se trouve en $\omega = E_g/\hbar$; en (b), il apparaît en $E_g/\hbar - \omega(\mathbf{q})$, puisque le phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} , qui doit être absorbé pour fournir le moment cristallin manquant, fournit aussi une énergie $\hbar\omega(\mathbf{q})$.

le cas, les minima et les maxima apparaissent en des points différents de l'espace des k , alors, pour que le moment cristallin soit conservé, un phonon aussi doit participer au processus⁶, appelé alors « transition indirecte » (figure 28.4).

Puisque le phonon fournira non seulement le moment cristallin manquant $\hbar\mathbf{k}$ mais aussi une énergie $\hbar\omega(\mathbf{k})$, l'énergie du photon au seuil optique sera plus petite que E_g d'une quantité de l'ordre de $\hbar\omega_D$. Celle-ci est typiquement de quelques centièmes d'un électron-volt, et est donc presque sans conséquence, sauf dans les semi-conducteurs ayant une bande interdite très étroite⁷.

On peut aussi déduire la largeur de la bande interdite à partir de la dépendance en température de la conductivité intrinsèque qui reflète essentiellement la très forte dépendance en température des densités des porteurs de charge. Celles-ci varient (comme nous allons le voir ci-dessous) essentiellement comme $e^{-E_g/2k_B T}$, de telle sorte que, si l'on trace $-\ln(\sigma)$ en fonction de $1/2k_B T$, la pente⁸ devrait être très proche de la largeur de la bande interdite, E_g .

6. Aux fréquences optiques, le moment cristallin dû au photon lui-même est négligeable.

7. Pour extraire une largeur de bande interdite vraiment précise à partir des données de l'absorption optique, il est nécessaire de déterminer le spectre des phonons et d'utiliser ce dernier pour analyser les transitions indirectes.

8. En déduisant la largeur de la bande interdite de cette façon, on doit se rappeler qu'à température ambiante, les largeurs de bande interdite de la plupart des semi-conducteurs varient linéairement avec la température. Si $E_g = E_0 - AT$, alors la pente de la courbe sera non pas E_g mais E_0 , qui est l'extrapolation linéaire de la largeur de la bande interdite à température ambiante à $T = 0$ (figure 28.3). Des valeurs de E_0 extraites par cette procédure d'extrapolation linéaire sont aussi données dans la table 28.1.

28.2 Structures de bandes typiques des semi-conducteurs

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont déterminées entièrement par les nombres, relativement faibles, d'électrons excités vers la bande de conduction et des trous créés dans la bande de valence. Les électrons se trouvent presque exclusivement dans les niveaux proches des minima de la bande de conduction, alors que les trous sont confinés dans le voisinage des maxima de la bande de valence. Par conséquent, on peut écrire les relations énergie-vecteur d'onde des porteurs de charge approximativement comme les formes quadratiques qu'ils adoptent au voisinage de ces extrema⁹ :

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(\mathbf{k}) &= \mathcal{E}_c + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu\nu} k_\mu (\mathbf{M}^{-1})_{\mu\nu} k_\nu \quad (\text{électrons}) \\ \mathcal{E}(\mathbf{k}) &= \mathcal{E}_v - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu\nu} k_\mu (\mathbf{M}^{-1})_{\mu\nu} k_\nu \quad (\text{trous})\end{aligned}\quad (28.2)$$

Ici \mathcal{E}_c représente l'énergie correspondant au minimum de la bande de conduction et \mathcal{E}_v l'énergie du maximum de la bande de valence. Nous avons pris l'origine de l'espace des k au maximum ou au minimum de la bande. S'il existe plus d'un maximum ou d'un minimum, on aura un terme de ce type pour chaque point. Puisque le tenseur \mathbf{M}^{-1} est réel et symétrique, on peut trouver un ensemble d'axes principaux orthogonaux pour chacun de ces points, en fonction desquels les énergies ont les formes diagonales

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(\mathbf{k}) &= \mathcal{E}_c + \hbar^2 \left(\frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2} + \frac{k_3^2}{2m_3} \right) \quad (\text{électrons}) \\ \mathcal{E}(\mathbf{k}) &= \mathcal{E}_v - \hbar^2 \left(\frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2} + \frac{k_3^2}{2m_3} \right) \quad (\text{trous})\end{aligned}\quad (28.3)$$

Ainsi, les surfaces d'énergie constante autour des extrema ont une forme ellipsoïdale, et l'on peut, en général, les spécifier en donnant les axes principaux des ellipsoïdes, les trois « masses effectives » et la position, dans l'espace des k , des ellipsoïdes. Voici quelques exemples importants.

Silicium : Le cristal a la structure du diamant, alors la première zone de Brillouin est l'octaèdre tronqué adapté au réseau de Bravais cubique à faces centrées. La bande de conduction a six minima reliés entre eux par des symétries, en des points dans les directions $\langle 100 \rangle$, à 80 %, environ, de la distance au bord de la zone (figure 28.5). Par symétrie, chacun des six ellipsoïdes doit être un ellipsoïde de révolution autour d'un axe cubique.

9. L'inverse de la matrice constituée des coefficients dans (28.2) est notée \mathbf{M} parce qu'il s'agit d'un cas particulier du tenseur général de masse effective dans la page 272. Le tenseur de masse des électrons ne sera pas, bien sûr, le même que le tenseur de masse des trous, mais pour éviter une multiplication d'indices (inférieurs), nous utilisons le symbole générique \mathbf{M} pour les deux.

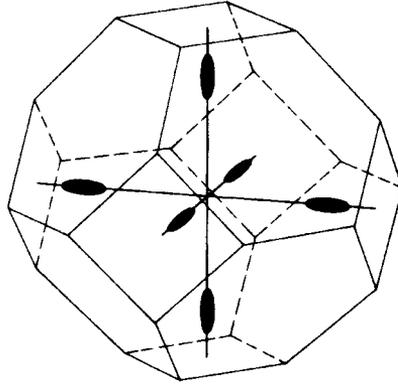


FIG. 28.5 – Surfaces d'énergie constante proches des minima de la bande de conduction dans le silicium. Il existe six poches ellipsoïdales reliées entre elles par des symétries. Les grands axes sont dirigés suivant les directions $\langle 100 \rangle$.

Elles ont une forme très proche de celle d'un cigare, allongées suivant l'axe cubique. En termes de la masse d'électron libre m , la masse effective le long de l'axe (la masse effective longitudinale) est $m_L \approx 1,0m$, alors que les masses effectives perpendiculaires à l'axe (la masse effective transversale) sont $m_T \approx 0,2m$. Il y a deux minima dégénérés de la bande de valence, situés tous les deux en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, qui ont une symétrie sphérique dans la mesure où le développement ellipsoïdal est valable, avec des masses de $0,49m$ et $0,16m$ (figure 28.6).

Germanium : La structure cristalline et la zone de Brillouin sont comme dans le silicium. Cependant, les minima de la bande de conduction apparaissent maintenant aux bords de la zone dans les directions $\langle 111 \rangle$. Les minima sur des faces hexagonales parallèles de la zone représentent les mêmes niveaux physiques, alors il existe quatre minima dans la bande de conduction, reliés entre eux par des symétries. Les surfaces d'énergie constante ellipsoïdales sont des ellipsoïdes de révolution allongés le long des directions $\langle 111 \rangle$, avec des masses effectives $m_L \approx 1,6m$, et $m_T \approx 0,08m$ (figure 28.7).

Il existe à nouveau deux bandes de valence dégénérées, ayant toutes les deux des maxima en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, qui ont une symétrie sphérique dans l'approximation quadratique avec des masses effectives de $0,28m$ et $0,044m$ (figure 28.8).

Antimoine d'indium : Ce composé, qui a la structure de la blende, est intéressant parce que tous les maxima de la bande de valence et les minima de la bande de conduction sont en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Les surfaces d'énergies sont donc sphériques. La masse effective de la bande de conduction est très faible, $m^* \approx 0,015m$. Les informations concernant les masses de la bande de valence

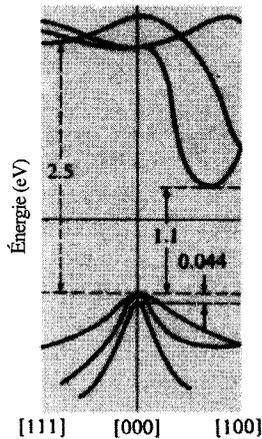


FIG. 28.6 – Bandes d'énergie dans le silicium. Remarquons le minimum de la bande de conduction suivant [100] qui conduit aux ellipsoïdes de la figure 28.5. Le maximum de la bande de valence apparaît en $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, où se rencontrent deux bandes dégénérées de courbures différentes, donnant naissance aux « trous légers » et aux « trous lourds ». Remarquons aussi, la troisième bande, seulement à 0,044 eV au-dessous du maximum de la bande de valence. Cette bande est séparée des deux autres uniquement par le couplage spin-orbite. À des températures de l'ordre de la température ambiante ($k_B T = 0,025$ eV), elle peut être aussi une source significative de porteurs de charge. (D'après C. A. Hogarth, éd., *Materials Used in Semiconductor Devices*, Interscience, New York, 1965.)

sont plus ambiguës, mais il apparaît deux poches sphériques autour de $k = 0$, l'une avec une masse effective d'environ $0,2m$ (trous lourds) et l'autre de masse effective d'environ $0,015m$ (trous légers).

28.3 Résonance cyclotron

Les masses effectives étudiées ci-dessus sont mesurées en utilisant la technique de résonance cyclotron. Considérons un électron assez proche du minimum de la bande de conduction (ou du maximum de la bande de valence) pour que le développement quadratique (28.2) soit valable. En présence d'un champ magnétique \mathbf{H} , les équations du mouvement semi-classiques (12.32) et (12.33) impliquent que la vitesse $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ vérifie l'unique ensemble d'équations

$$\mathbf{M} \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mp \frac{e}{c} \mathbf{v} \wedge \mathbf{H} \quad (28.4)$$

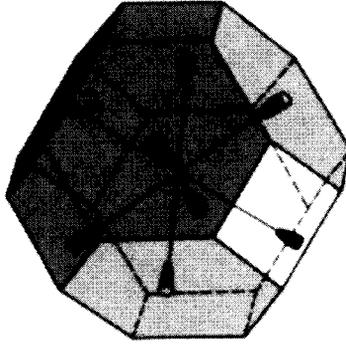


FIG. 28.7 – Surfaces d'énergie constante près des minima de la bande de conduction dans le germanium. Il y a huit demi-ellipsoïdes, reliés par des symétries, avec des grands axes le long des directions $\langle 111 \rangle$ centrés sur les milieux des faces hexagonales de la zone. Avec un choix judicieux de maille primitive dans l'espace des k , celles-ci peuvent être représentées comme quatre ellipsoïdes, les demi-ellipsoïdes sur des faces opposées étant reliés entre eux par des translations de vecteurs convenables du réseau réciproque.

Dans un champ constant et uniforme (pris suivant l'axe z), il n'est pas difficile de montrer (problème 1) que (28.4) a une solution oscillante

$$\mathbf{v} = \text{Re} (\mathbf{v}_0 e^{-i\omega t}) \quad (28.5)$$

à condition que

$$\omega = \frac{eH}{m^*c} \quad (28.6)$$

où m^* , la « masse effective cyclotron », est donnée par

$$m^* = \left(\frac{\det \mathbf{M}}{M_{zz}} \right)^{1/2} \quad (28.7)$$

On peut aussi écrire ce résultat en fonction des valeurs propres et des axes principaux du tenseur de masse comme (problème 1) :

$$m^* = \sqrt{\frac{m_1 m_2 m_3}{\hat{H}_1^2 m_1 + \hat{H}_2^2 m_2 + \hat{H}_3^2 m_3}} \quad (28.8)$$

où les \hat{H}_i sont les composantes suivant les trois axes principaux d'un vecteur unitaire parallèle au champ.

Remarquons que la fréquence cyclotron dépend, pour un ellipsoïde donné, de l'orientation du champ magnétique par rapport à cet ellipsoïde, mais ne dépend pas du vecteur d'onde initial ou de l'énergie de l'électron. Par conséquent, pour une orientation donnée du cristal par rapport au champ, tous les

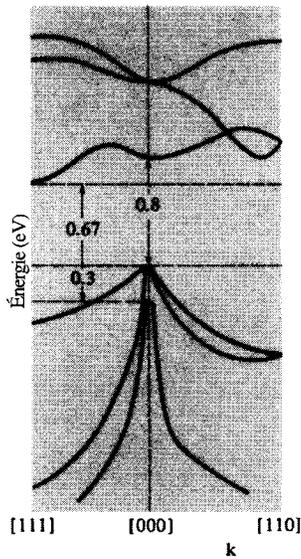


FIG. 28.8 – Bandes d'énergie du germanium. Remarquons le minimum de la bande de conduction le long de $[111]$ aux bords de la zone, donnant naissance aux quatre poches ellipsoïdales de la figure 28.7. Le maximum de la bande de valence, comme dans le silicium, est en $k = 0$, où se rencontrent deux bandes dégénérées avec différentes courbures, conduisant à deux poches de trous avec différentes masses effectives. (D'après C. A. Horgarth, ed., *Materials Used in Semi-conductor Devices*, Interscience, New York, 1965.)

électrons d'une poche ellipsoïdale donnée d'électrons de la bande de conduction (et, de plus, tous les trous d'une poche ellipsoïdale donnée de trous de la bande de valence) précèdent à une fréquence déterminée entièrement par le tenseur de masse effective décrivant cette poche. Il y aura donc un nombre faible de fréquences cyclotron différentes. En notant comment ces fréquences de résonance se déplacent lorsqu'on modifie l'orientation du champ magnétique, on peut extraire à partir de (28.8) le type d'informations dont nous avons parlé ci-dessus.

Pour observer la résonance cyclotron, il est essentiel que la fréquence cyclotron (28.6) soit plus grande que la fréquence de collision, ou lui soit comparable. Comme dans le cas des métaux, ceci nécessite en général des échantillons très purs à très basse température, pour réduire au minimum aussi bien les diffusions avec les impuretés que les diffusions de phonons. Dans ces conditions, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est tellement faible que (contrairement au cas d'un métal (page 329)), le champ électromagnétique de dérive peut pénétrer assez profondément dans l'échantillon pour exciter la résonance, sans aucune difficulté associée à la profondeur de peau. D'autre

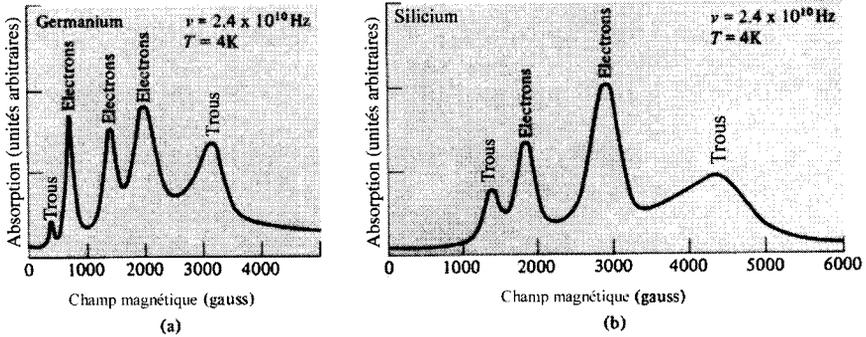


FIG. 28.9 – Signaux de résonance cyclotron typiques dans (a) le germanium et (b) le silicium. Le champ se trouve dans un plan (110) et fait avec l'axe [001] un angle de 60° (Ge) et 30° (Si). (D'après G. Dresselhaus *et al.*, *Phys. Rev.* **98**, 368 (1955).)

part, dans ces conditions de basse température et de pureté, le nombre de porteurs de charge disponibles, à l'équilibre thermique, pour participer à la résonance, peut être tellement faible que des porteurs de charge devront être créés par d'autres moyens — tels que la photoexcitation. Quelques résonances cyclotron typiques sont représentées sur la figure 28.9.

28.4 Nombre de porteurs de charge à l'équilibre thermique

La propriété la plus importante de tout semi-conducteur à une température T est le nombre d'électrons par unité de volume dans la bande conduction, n_c , et le nombre de trous¹⁰ par unité de volume dans la bande de valence, p_v . La détermination de ceux-ci en tant que fonctions de la température est un exercice d'application direct, bien que parfois compliqué du point de vue algébrique, de la statistique de Fermi-Dirac à l'ensemble approprié de niveaux à un électron.

Les valeurs de $n_c(T)$ et $p_v(T)$ dépendent, de manière critique, comme nous allons le voir, de la présence d'impuretés. Cependant, il existe certaines relations générales valables indépendamment de la pureté de l'échantillon, si bien que nous considérons ce cas en premier. Supposons que la densité de niveaux (page 169) est $g_c(\mathcal{E})$ dans la bande de conduction et $g_v(\mathcal{E})$ dans la bande de valence. L'effet des impuretés, comme nous allons le voir ci-dessous, consiste à introduire des niveaux supplémentaires à des énergies se situant entre le maximum de la bande de valence, \mathcal{E}_v , et le minimum de la bande de conduction, \mathcal{E}_c , sans modifier, cependant, sensiblement la forme de $g_c(\mathcal{E})$ et

10. Les densités de trous sont conventionnellement notées par la lettre p (pour positif). Cette notation, couramment utilisée, exploite la coïncidence avec le fait que le n qui représente la densité du nombre d'électrons, peut aussi être mis pour « négatif ».

de $g_v(\mathcal{E})$. Comme la conduction est entièrement due aux électrons dans les niveaux de la bande de conduction, ou aux trous dans les niveaux de la bande de valence, indépendamment de la concentration d'impuretés, les nombres de porteurs de charge présents à une température T , sont donnés par

$$\begin{aligned} n_c(T) &= \int_{\mathcal{E}_c}^{\infty} d\mathcal{E} g_c(\mathcal{E}) \frac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mu)/k_B T} + 1} \\ p_v(T) &= \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_v} d\mathcal{E} g_v(\mathcal{E}) \left(1 - \frac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mu)/k_B T} + 1} \right) \\ &= \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_v} d\mathcal{E} g_v(\mathcal{E}) \frac{1}{e^{(\mu-\mathcal{E})/k_B T} + 1}. \end{aligned} \quad (28.9)$$

Les impuretés influent sur la détermination de n_c et de p_v uniquement par l'intermédiaire de la valeur du potentiel chimique¹¹ μ qu'il faut utiliser dans (28.9). Pour déterminer μ , il faut avoir quelques informations sur les niveaux des impuretés. Cependant, on peut extraire quelques informations utiles de (28.9), qui sont indépendantes de la valeur précise du potentiel chimique, à condition uniquement que ce dernier vérifie les conditions :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_c - \mu &\gg k_B T \\ \mu - \mathcal{E}_v &\gg k_B T \end{aligned} \quad (28.10)$$

On aura un domaine de valeurs de μ dans lequel (28.10) est valable même pour des largeurs de bande interdite $E_g = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v$ aussi petites que quelques dixièmes d'électron-volt, et pour des températures aussi élevées que la température ambiante. Notre procédure consistera à supposer que (28.10) est valable, à l'utiliser pour simplifier (28.9), et ensuite, à partir des valeurs de n_c et p_v ainsi obtenues et des informations appropriés concernant les niveaux possibles des impuretés, à calculer la vraie valeur du potentiel chimique et à vérifier si elle se trouve bien dans le domaine donné par (28.10). Si c'est le cas, le semi-conducteur est dit « non dégénéré », et la procédure est valable. Dans le cas contraire, on a affaire à un « semi-conducteur dégénéré », et l'on doit employer directement (28.9) sans faire de simplifications induites par (28.10).

Selon l'équation (28.10), puisque chaque niveau dans la bande de conduction est supérieur à \mathcal{E}_c et chaque niveau dans la bande de valence est inférieur

11. C'est une pratique très courante de désigner le potentiel chimique d'un semi-conducteur comme le « niveau de Fermi », une terminologie quelque peu malencontreuse. Puisque le potentiel chimique se trouve presque toujours dans la bande interdite, il n'y a aucun niveau à un électron dont l'énergie est en fait au « niveau de Fermi » (contrairement au cas d'un métal). Par conséquent, la définition habituelle du niveau de Fermi (l'énergie au-dessous de laquelle les niveaux à un électron sont occupés et au-dessus de laquelle ils sont inoccupés dans l'état fondamental d'un métal) ne détermine pas une énergie unique dans le cas d'un semi-conducteur : toute énergie dans la bande interdite sépare les niveaux occupés des niveaux non occupés à $T = 0$. On devrait considérer le terme « niveau de Fermi » comme n'étant rien d'autre qu'un synonyme de « potentiel chimique », dans le contexte des semi-conducteurs.

à \mathcal{E}_v , on peut donc simplifier les facteurs statistiques dans (28.9) :

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mu)/k_B T} + 1} &\approx e^{-(\mathcal{E}-\mu)/k_B T}, & \mathcal{E} > \mathcal{E}_c \\ \frac{1}{e^{(\mu-\mathcal{E})/k_B T} + 1} &\approx e^{-(\mu-\mathcal{E})/k_B T}, & \mathcal{E} < \mathcal{E}_v \end{aligned} \quad (28.11)$$

Les équations (28.9) se réduisent par conséquent à

$$\boxed{\begin{aligned} n_c(T) &= N_c(T)e^{-(\mathcal{E}_c-\mu)/k_B T} \\ p_v(T) &= P_v(T)e^{-(\mu-\mathcal{E}_c)/k_B T} \end{aligned}} \quad (28.12)$$

où

$$\begin{aligned} N_c(T) &= \int_{\mathcal{E}_c}^{\infty} d\mathcal{E} g_c(\mathcal{E}) e^{-(\mathcal{E}-\mathcal{E}_c)/k_B T} \\ P_v(T) &= \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_v} d\mathcal{E} g_v(\mathcal{E}) e^{-(\mathcal{E}_v-\mathcal{E})/k_B T} \end{aligned} \quad (28.13)$$

Puisque les bornes d'intégration dans (28.13) incluent les points où les arguments des exponentielles s'annulent, $N_c(T)$ et $P_v(T)$ sont des fonctions de la température qui varient relativement lentement, en comparaison des facteurs exponentiels dans (28.12). Ceci constitue leur caractéristique la plus importante. Habituellement, cependant, on peut les évaluer explicitement. À cause des facteurs exponentiels dans les intégrants de (28.13), seules les énergies qui se trouvent dans un intervalle de largeur $k_B T$ au niveau des extrémités de la bande contribuent de manière sensible, et, dans ce domaine, l'approximation quadratique, (28.2) ou (28.3), est généralement excellente. On peut alors prendre les densités de niveaux sous la forme (problème 3) :

$$g_{c,v}(\mathcal{E}) = \sqrt{2|\mathcal{E} - \mathcal{E}_{c,v}|} \frac{m_{c,v}^{3/2}}{\hbar^3 \pi^2} \quad (28.14)$$

et les intégrales (28.13) donnent alors

$$\begin{aligned} N_c(T) &= \frac{1}{4} \left(\frac{2m_c k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \\ P_v(T) &= \frac{1}{4} \left(\frac{2m_v k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (28.15)$$

Ici, m_c^3 est le produit des valeurs principales du tenseur de masse effective de la bande de conduction (c'est-à-dire, son déterminant)¹², et m_v^3 est définie de manière similaire.

12. S'il y a plus d'un minimum dans la bande de conduction, il faut sommer des termes de la forme (28.14) et (28.15) pour chaque minimum. Ces sommes continueront à avoir les mêmes formes que (28.14) et (28.15), à condition que la définition de m_c soit changée en $m_c^{3/2} \rightarrow \sum m_c^{3/2}$.

On peut récrire l'équation (28.15) sous la forme, commode du point de vue numérique :

$$\boxed{\begin{aligned} N_c(T) &= 2,5 \left(\frac{m_c}{m}\right)^{3/2} \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{3/2} \times 10^{19} / \text{cm}^3 \\ P_v(T) &= 2,5 \left(\frac{m_v}{m}\right)^{3/2} \left(\frac{T}{300 \text{ K}}\right)^{3/2} \times 10^{19} / \text{cm}^3 \end{aligned}} \quad (28.16)$$

où T doit être mesuré en Kelvin. Puisque les facteurs exponentiels dans (28.12) sont d'au moins un ordre de grandeur inférieurs à un, et puisque m_c/m et m_v/m sont typiquement de l'ordre de un, l'équation (28.16) indique que 10^{18} ou 10^{19} porteurs de charge / cm^3 est une limite supérieure absolue de la concentration de porteurs de charge dans un semi-conducteur non dégénéré.

Nous ne pouvons toujours pas obtenir $n_c(T)$ et $p_v(T)$ à partir de (28.12) tant que nous ne connaissons pas la valeur du potentiel chimique μ . Cependant, la dépendance en μ disparaît du produit des deux densités :

$$\boxed{\begin{aligned} n_c p_v &= N_c P_v e^{-(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v)/k_B T} \\ &= N_c P_v e^{-E_g/k_B T} \end{aligned}} \quad (28.17)$$

Ce résultat (parfois appelé « loi d'action de masse »¹³) signifie qu'à une température donnée, il suffit de connaître la densité d'un seul type de porteur de charge pour déterminer celle de l'autre. La façon dont cette détermination est faite dépend de l'importance des impuretés comme sources de porteurs de charge.

Cas intrinsèque

Si le cristal est si pur que les impuretés donnent une contribution négligeable aux densités de porteurs de charge, on parle de « semi-conducteur intrinsèque ». Dans le cas intrinsèque, les électrons de la bande de conduction ne peuvent provenir que des niveaux de la bande de valence autrefois occupés, laissant des trous derrière eux. Le nombre d'électrons de la bande de conduction est donc égal au nombre de trous dans la bande de valence :

$$n_c(T) = p_v(T) \equiv n_i(T) \quad (28.18)$$

Puisque $n_c = p_v$, nous pouvons écrire leur valeur commune n_i comme $(n_c p_v)^{1/2}$. L'équation (28.17) donne alors

$$n_i(T) = [N_c(T) P_v(T)]^{1/2} e^{-E_g/2k_B T} \quad (28.19)$$

13. L'analogie avec les réactions chimiques est très précise : un porteur de charge est créé grâce à la dissociation d'un électron et d'un trou combinés.

ou, à partir de (28.15) et (28.16) :

$$\begin{aligned}
 n_i(T) &= \frac{1}{4} \left(\frac{2k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_c m_v)^{3/4} e^{-E_g/2k_B T} \\
 &= 2,5 \left(\frac{m_c}{m} \right)^{3/4} \left(\frac{m_v}{m} \right)^{3/4} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{3/2} e^{-E_g/2k_B T} \times 10^{19} / \text{cm}^3
 \end{aligned}
 \tag{28.20}$$

Nous pouvons maintenant établir, dans le cas intrinsèque, la condition de validité de l'hypothèse (28.10) sur laquelle notre analyse a été fondée. En définissant μ_i comme étant la valeur du potentiel chimique dans le cas intrinsèque, nous trouvons que les équations (28.12) donnent des valeurs de n_c et p_v égales à n_i (Éq. (28.19)), à condition que

$$\mu = \mu_i = \mathcal{E}_v + \frac{1}{2} E_g + \frac{1}{2} k_B T \ln \left(\frac{P_v}{N_c} \right)
 \tag{28.21}$$

ou, à partir de (28.15),

$$\mu_i = \mathcal{E}_v + \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_v}{m_c} \right)
 \tag{28.22}$$

Ceci affirme que lorsque $T \rightarrow 0$, le potentiel chimique μ_i se trouve précisément au milieu de la bande interdite. De plus, puisque $\ln(m_v/m_c)$ est un nombre de l'ordre de un, μ_i ne s'écartera pas de plus d'une quantité de l'ordre de $k_B T$ par rapport au centre de la bande interdite. Par conséquent, à des températures $k_B T$ faibles comparées à E_g , le potentiel chimique se trouvera loin des extrémités de la région interdite, \mathcal{E}_c et \mathcal{E}_v , par rapport à $k_B T$ (figure 28.10), et la condition de non-dégénérescence (28.10) sera vérifiée. Ainsi, (28.20) est une évaluation correcte de la valeur commune de n_c et p_v dans le cas intrinsèque, à condition que E_g soit grand devant $k_B T$, une condition qui est satisfaite dans presque tous les semi-conducteurs à température ambiante et au-dessous.

Cas extrinsèque : quelques caractéristiques générales

Si les impuretés contribuent avec une fraction significative des électrons de la bande de conduction et/ou des trous de la bande de valence, on parle de « semi-conducteur extrinsèque ».

À cause de ces sources supplémentaires de porteurs de charge, la densité d'électrons de la bande de conduction n'est plus nécessairement égale à la densité de trous de la bande de valence :

$$n_c - p_v = \Delta n \neq 0
 \tag{28.23}$$

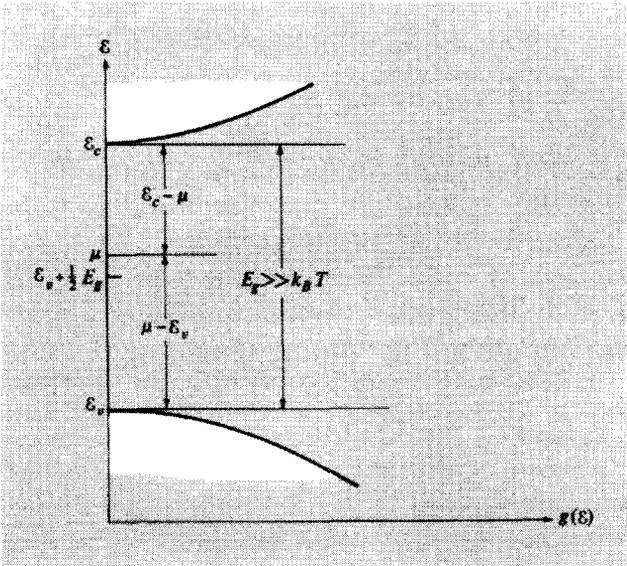


FIG. 28.10 – Dans un semi-conducteur intrinsèque avec une largeur de bande interdite E_g grande comparée à $k_B T$, le potentiel chimique μ se trouve à moins de $k_B T$ du centre de la bande interdite, et est donc loin, par rapport à $k_B T$, des deux extrémités de la bande interdite à ϵ_c et ϵ_v .

Puisque la loi d'action de masse (28.17) est valable indépendamment de l'importance des impuretés, nous pouvons utiliser la définition (28.19) de $n_i(T)$ pour écrire de manière très générale,

$$n_c p_v = n_i^2 \tag{28.24}$$

Les équations (28.23) et (28.24) nous permettent d'exprimer les densités de porteurs de charge dans le cas extrinsèque en fonction de leurs valeurs intrinsèques n_i et de la déviation Δn par rapport au comportement intrinsèque :

$$\left\{ \begin{matrix} n_c \\ p_v \end{matrix} \right\} = \frac{1}{2} [(\Delta n)^2 + 4n_i^2]^{1/2} \pm \frac{1}{2} \Delta n \tag{28.25}$$

On peut donner à la quantité $\Delta n/n_i$, mesurant l'importance des impuretés comme source de porteurs de charge, une expression particulièrement simple comme fonction du potentiel chimique μ , si l'on remarque que (28.12) est de la forme¹⁴

$$n_c = e^{\beta(\mu - \mu_i)} n_i ; \quad p_v = e^{-\beta(\mu - \mu_i)} n_i \tag{28.26}$$

14. Pour vérifier ces relations, il n'est pas nécessaire de remplacer n_i et μ_i par leurs définitions explicites ; il suffit de remarquer que n_c et p_v sont proportionnels à $\exp(\beta\mu)$ et $\exp(-\beta\mu)$, respectivement, et que les deux se réduisent à n_i lorsque $\mu = \mu_i$.

Alors

$$\boxed{\frac{\Delta n}{n_i} = 2 \operatorname{sh} \beta(\mu - \mu_i)} \quad (28.27)$$

Nous avons souligné le fait que si la largeur de la bande interdite E_g est grande devant $k_B T$, alors le potentiel chimique intrinsèque μ_i satisfait à l'hypothèse (28.10) de non-dégénérescence. Mais l'équation (28.27) implique que si μ_i est loin de \mathcal{E}_c ou \mathcal{E}_v , à l'échelle de $k_B T$, alors μ doit l'être aussi, à moins que Δn ne soit supérieur à la densité de porteurs intrinsèque n_i de plusieurs ordres de grandeur. Par conséquent, l'hypothèse de non-dégénérescence qui sous-tend la déduction de (28.27) est valable lorsque $E_g \gg k_B T$, à moins que l'on ne se trouve dans une région de comportement extrinsèque extrême.

Remarquons aussi que, lorsque Δn est grand par rapport à n_i , l'équation (28.25) affirme que la densité d'un type de porteurs de charge est essentiellement égale à Δn , alors que celle de l'autre type est plus petite d'un facteur de l'ordre de $(n_i/\Delta n)^2$. Par conséquent, dans le cas où les impuretés constituent bien la source majeure de porteurs de charge, l'un des deux types de porteurs sera dominant. Un semi-conducteur extrinsèque est dit de « type n » ou de « type p » suivant que les porteurs de charge dominants sont des électrons ou des trous.

Pour compléter la spécification des densités de porteurs dans les semi-conducteurs extrinsèques, il faut déterminer Δn ou μ . Pour ce faire, il faut examiner la nature des niveaux électroniques introduits par les impuretés et la statistique de l'occupation de ces niveaux à l'équilibre thermique.

28.5 Niveaux d'impuretés

Les impuretés qui contribuent à la densité de porteurs de charge d'un semi-conducteur sont appelées des *donneurs* si elle apportent des électrons supplémentaires à la bande de conduction, et des *accepteurs* si elles apportent des trous supplémentaires à (c'est-à-dire, si elles arrachent des électrons de) la bande de valence. Les impuretés donneurs sont des atomes qui ont une valence chimique plus élevée que les atomes constituant le matériau (hôte) pur, alors que les accepteurs ont une valence chimique plus faible.

Considérons, par exemple, le cas d'impuretés de substitutions dans un semi-conducteur du groupe IV. Supposons que nous prenions un cristal de germanium pur, et que nous remplacions au hasard un atome de germanium par son voisin de droite dans la table périodique, l'arsenic (figure 28.11). L'ion de germanium a une charge $4e$ et fournit quatre électrons de valence, alors que l'ion d'arsenic a une charge $5e$ et fournit cinq électrons de valence. Si, en première approximation, nous ignorons la différence de structure entre les cœurs des ions d'arsenic et de germanium, nous pouvons représenter la substitution d'un atome de germanium par un atome d'arsenic par une modification légèrement moins drastique, dans laquelle l'atome de germanium

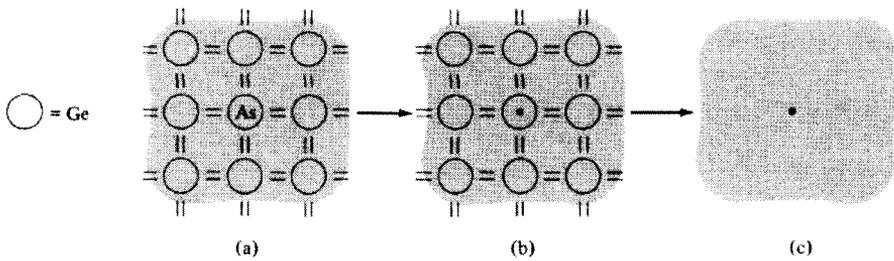


FIG. 28.11 – (a) Représentation schématique d’une impureté de substitution donneur d’arsenic (valence 5) dans le cristal de germanium (valence 4). (b) On peut représenter l’arsenic (As) comme un atome de germanium *plus* une unité supplémentaire de charge positive fixée au site de l’atome (point encerclé). (c) Dans l’approximation semi-classique, où l’on traite le semi-conducteur pur comme un milieu homogène, l’impureté d’arsenic est représentée comme une charge ponctuelle fixe $+e$ (point).

n’est pas enlevé, mais une charge positive supplémentaire fixée e est placée sur son site, en même temps qu’un électron supplémentaire.

C’est le modèle général d’un semi-conducteur dopé avec des impuretés donneurs. N_D centres attractifs de charge $+e$, par unité de volume, ainsi qu’un même nombre d’électrons supplémentaires, sont distribués de manière irrégulière¹⁵ dans tout le cristal parfaitement pur. Comme on s’y attendait, chacun de ces centres de charge $+e$ peut capturer¹⁶ l’un des électrons supplémentaires de charge $-e$. Si l’impureté n’était pas incorporée dans le semi-conducteur, mais dans le vide, l’énergie de liaison de l’électron serait simplement égale au potentiel de première ionisation de l’atome d’impureté, 9,81 eV pour l’arsenic. Cependant (*et ceci est d’une importance cruciale dans la théorie des semi-conducteurs*), puisque l’impureté est incorporée dans le milieu du semi-conducteur pur, cette énergie de liaison est énormément réduite (à 0,013 eV dans le cas de l’arsenic dans du germanium). Cela se produit pour deux raisons.

1. Le champ de la charge représentant l’impureté doit être réduit par la constante diélectrique statique ϵ du semi-conducteur¹⁷. Ces constantes diélectriques sont assez élevées ($\epsilon \approx 16$ dans le germanium), se situant typiquement entre environ 10 et 20, mais allant, dans certains cas, à

15. Dans des circonstances très particulières, il se peut que les impuretés elles-mêmes soient rangées, de manière régulière, dans l’espace. Nous ne considérerons pas ici cette possibilité.

16. Comme nous allons le voir, la liaison est très faible, et les électrons liés au centre sont facilement libérés par l’excitation thermique.

17. L’utilisation de l’électrostatique macroscopique dans la description de la liaison d’un seul électron est justifiée par le fait (établi ci-dessous) que la fonction d’onde de l’électron lié s’étend sur plusieurs centaines d’angströms.

des valeurs aussi élevées que 100 ou plus. Les grandes constantes diélectriques sont une conséquence des faibles largeurs de bande interdite. S'il n'y avait pas de bande interdite globale, le cristal serait un métal plutôt qu'un semi-conducteur, et la constante diélectrique statique serait infinie, reflétant le fait qu'un champ électrique statique peut induire un courant dans lequel des électrons s'écartent de manière arbitraire de leurs positions originales. Si la largeur de la bande interdite n'est pas nulle, mais faible, alors la constante diélectrique n'est pas infinie, mais peut être très élevée, reflétant la facilité relative avec laquelle la distribution spatiale des électrons peut être déformée¹⁸.

2. Un électron qui se déplace dans le milieu d'un semi-conducteur devrait être décrit non pas par la relation énergie-quantité de mouvement dans l'espace libre, mais par la relation semi-classique (chapitre 12) $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_c(\mathbf{k})$, où $\hbar\mathbf{k}$ est le moment cristallin électronique, et $\mathcal{E}_c(\mathbf{k})$ est la relation énergie-quantité de mouvement de la bande de conduction ; autrement dit, il faut considérer l'électron supplémentaire introduit par l'impureté comme étant dans une superposition de niveaux de la bande de conduction du matériau hôte pur, qui est convenablement modifiée par la charge localisée supplémentaire $+e$, représentant l'impureté. L'électron peut minimiser son énergie en n'utilisant que les niveaux proches du minimum de la bande de conduction, pour lesquels l'approximation quadratique (28.2) est valable. Si le minimum de la bande de conduction devait se trouver en un point de symétrie cubique, l'électron se comporterait alors vraiment comme un électron libre, mais avec une masse effective qui serait différente de la masse de celui-ci. Plus généralement, la relation énergie-vecteur d'onde sera une certaine fonction quadratique anisotrope de k . Dans l'un ou l'autre cas, cependant, en première approximation, nous pouvons représenter l'électron comme se déplaçant dans l'espace libre mais avec une masse égale à une certaine masse effective m^* définie de manière appropriée, plutôt qu'à la masse de l'électron libre. En général, cette masse sera plus petite que la masse de l'électron libre, souvent d'un facteur de 0,1 ou même plus faible.

Ces deux observations suggèrent que nous pouvons représenter un électron en présence d'une impureté donneur de charge e à l'intérieur du milieu du semi-conducteur, comme une particule de charge $-e$ et de masse m^* , se déplaçant dans l'espace libre en présence d'un centre attractif de charge e/ϵ . C'est précisément le problème d'un atome d'hydrogène, excepté qu'il faut

18. On peut aussi comprendre la relation entre les faibles largeurs de bande interdite et les grandes constantes diélectriques du point de vue de la théorie de perturbations : la valeur de la constante diélectrique est une mesure de la limite dans laquelle un champ électrique faible déforme la fonction d'onde électronique. Mais une faible largeur de la bande interdite signifie qu'il y aura de faibles dénominateurs d'énergie et, par là, de grandes variations dans les fonctions d'onde du premier ordre.

remplacer le produit $-e^2$ des charges nucléaire et électronique par $-e^2/\epsilon$, et la masse de l'électron libre m par m^* . Par conséquent, le rayon de la première orbite de Bohr, $a_0 = \hbar^2/m\epsilon^2$, devient

$$r_0 = \frac{m}{m^*} \epsilon a_0 \quad (28.28)$$

et l'énergie de liaison de l'état fondamental, $me^4/2\hbar^2 = 13,6$ eV devient

$$\mathcal{E} = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} \times 13,6 \text{ eV} \quad (28.29)$$

Pour des valeurs raisonnables de m^*/m et de ϵ , le rayon r_0 peut être égal à 100 Å ou plus. Ceci est très important pour la cohérence de tout le raisonnement, puisque l'utilisation du modèle semi-classique ainsi que l'utilisation de la constante diélectrique macroscopique sont fondées sur l'hypothèse selon laquelle les champs décrits varient lentement à l'échelle de la constante du réseau.

De plus, des valeurs typiques de m^*/m et de ϵ peuvent conduire à une énergie de liaison \mathcal{E} plus petite que 13,6 eV d'un facteur de mille ou plus. En effet, puisque les petites largeurs de la bande interdite sont, en général, associées aux grandes constantes diélectriques, il se trouve, presque toujours, que *l'énergie de liaison d'un électron à une impureté donneur est faible en comparaison avec la largeur de la bande interdite du semi-conducteur*. Puisque l'on mesure cette énergie de liaison par rapport à l'énergie des niveaux de la bande de conduction à partir desquels le niveau lié de l'impureté est formé, nous concluons que les impuretés donneurs introduisent des niveaux électroniques supplémentaires à des énergies \mathcal{E}_d , qui sont plus petites que l'énergie \mathcal{E}_c correspondant au minimum de la bande de conduction, d'une quantité faible comparée à la largeur de la bande interdite E_g (figure 28.12).

On peut appliquer un raisonnement similaire aux impuretés accepteurs, dont la valence est plus petite que celle des atomes hôtes (par exemple, le gallium dans du germanium) d'une unité. On peut représenter une telle impureté en superposant une charge $-e$ fixée à un atome hôte, avec le manque d'un électron dans le cristal. L'électron manquant peut être représenté comme un trou lié, attiré par la charge négative supplémentaire représentant l'impureté, avec une énergie de liaison qui est à nouveau faible¹⁹ à l'échelle de la largeur de bande interdite, E_g . En termes d'électron, ce trou lié se manifestera comme un niveau électronique supplémentaire à une énergie \mathcal{E}_a juste au-dessus du sommet de la bande de valence (figure 28.12). Le trou est lié lorsque le niveau est vide. L'énergie de liaison du trou est tout simplement l'énergie $\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_v$ nécessaire pour exciter un électron du sommet de la bande de valence vers le niveau accepteur, et combler ainsi le trou au voisinage de l'accepteur et créer un trou libre dans la bande de valence.

19. Pour les mêmes raisons que dans le cas des impuretés donneurs, l'énergie de liaison du trou est très faible ; autrement dit, les électrons de la bande de valence sont facilement élevés au niveau accepteur par excitation thermique.

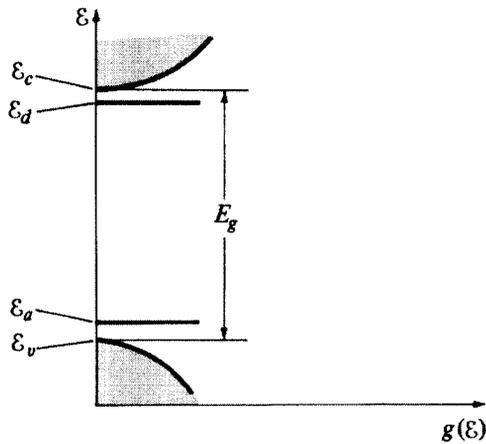


FIG. 28.12 – Densité de niveaux pour un semi-conducteur contenant des impuretés aussi bien donneurs qu'accepteurs. Les niveaux donneurs \mathcal{E}_d sont généralement proches du minimum de la bande de conduction, \mathcal{E}_c en comparaison de E_g , et les niveaux accepteurs \mathcal{E}_a , sont généralement proches du maximum de la bande de valence, \mathcal{E}_v .

Le fait unique le plus important concernant ces niveaux donneurs et accepteurs est qu'ils se trouvent très proches des extrémités de la région d'énergies interdites²⁰. Il est bien plus facile d'exciter thermiquement un électron vers la bande de conduction à partir d'un niveau donneur, ou un trou vers la bande de valence à partir d'un niveau accepteur, que d'exciter un électron à travers toute la bande interdite à partir de la bande de valence vers la bande de conduction. À moins que la concentration des impuretés donneurs et accepteurs soit très faible, ces impuretés sont alors des sources de porteurs largement plus importantes que le mécanisme intrinsèque d'excitation des porteurs de charge à travers toute la bande interdite.

28.6 Population des niveaux d'impuretés à l'équilibre thermique

Pour évaluer la limite dans laquelle les porteurs de charge peuvent être excités thermiquement à partir des niveaux d'impuretés, il faut calculer le nombre moyen d'électrons dans les niveaux à une température et un potentiel chimique donnés. Nous supposons que la densité d'impuretés est assez faible

20. Quelques niveaux donneurs et accepteurs mesurés sont donnés dans la table 28.2.

TAB. 28.2 – Niveaux d'impuretés du groupe V (donneurs) et du groupe III (accepteurs) dans le silicium et le germanium.

Accepteurs du groupe III (Les données représentent $\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_v$)					
	B	Al	Ga	In	Tl
Si	0,046 eV	0,057	0,065	0,16	0,26
Ge	0,0104	0,0102	0,0108	0,0112	0,01

Donneurs du groupe V (Les données représentent $\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_d$)				
	P	As	Sb	Bi
Si	0,044 eV	0,049	0,039	0,069
Ge	0,0120	0,0127	0,0096	—

Largeur de la bande interdite à température ambiante ($E_g = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v$)	
Si	1,12 eV
Ge	0,67 eV

Source : P. Aigrain et M. Balkansi, *Selected Constants Relative to Semiconductors*, Pergamon, New York, 1961.

pour pouvoir négliger les interactions entre les électrons (ou les trous) liés à différents sites d'impuretés. Nous pouvons donc calculer la densité du nombre d'électrons n_d (ou de trous p_a) liés aux sites donneurs (accepteurs) en multipliant simplement par la densité de donneurs N_d (ou d'accepteurs N_a) le nombre moyen d'électrons (ou de trous) que l'on aurait s'il n'y avait qu'une seule impureté. Pour simplifier, nous supposons que l'impureté introduit un seul niveau orbital à un électron²¹. Nous calculons son occupation moyenne comme suit.

Niveau donneur Si nous ignorons les interactions électron-électron, le niveau pourrait être vide, ou bien il contiendrait un électron de l'un ou l'autre spin, ou deux électrons de spins opposés. Cependant, la répulsion de Coulomb entre deux électrons localisés élève l'énergie du niveau doublement occupé si haut que la double occupation devient essentiellement interdite. De manière très générale, le nombre moyen d'électrons dans un système à l'équilibre thermique est donné par :

$$\langle n \rangle = \frac{\sum N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}} \quad (28.30)$$

où la somme porte sur tous les états du système, E_j et N_j sont l'énergie et le nombre d'électrons dans l'état j , et μ est le potentiel chimique. Dans le cas

21. Il n'y a aucune raison pour qu'un site donneur n'ait pas plus d'un niveau lié, et nous n'en prenons qu'un seul pour simplifier notre étude. Nos conclusions qualitatives, cependant, sont assez générales (voir problème 4c).

présent, le système est constitué d'une seule impureté avec seulement trois états : un sans aucun électron qui ne donne aucune contribution à l'énergie, et deux contenant un seul électron d'énergie \mathcal{E}_d . Par conséquent (28.30) donne

$$\langle n \rangle = \frac{2e^{-\beta(\mathcal{E}_d - \mu)}}{1 + 2e^{-\beta(\mathcal{E}_d - \mu)}} = \frac{1}{\frac{1}{2}e^{\beta(\mathcal{E}_d - \mu)} + 1} \quad (28.31)$$

tel que²²

$$n_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2}e^{\beta(\mathcal{E}_d - \mu)} + 1} \quad (28.32)$$

Niveau accepteur Contrairement au niveau donneur, un niveau accepteur, lorsqu'on le considère comme un niveau électronique, peut être simplement ou doublement occupé, mais pas vide. On peut facilement le voir en adoptant le point de vue des trous. On considère une impureté accepteur comme un centre attractif fixe chargé négativement, superposé à un atome hôte inchangé. Cette charge supplémentaire $-e$ peut capturer un trou (correspondant à un électron dans le niveau accepteur) grâce à une faible liaison. L'énergie de liaison du trou est $\mathcal{E}_a - \mathcal{E}_v$, et lorsque le trou est « ionisé », un électron supplémentaire se déplace dans le niveau accepteur. Cependant, la configuration dans laquelle il n'y a aucun électron dans le niveau accepteur correspond à deux trous localisés en présence de l'impureté accepteur qui a une énergie très élevée à cause de la répulsion de Coulomb mutuelle entre les trous²³.

En gardant ceci à l'esprit, nous pouvons calculer le nombre moyen d'électrons dans un niveau accepteur à partir de (28.30), en remarquant que l'état sans électron est maintenant interdit, alors que l'état à deux électrons a une énergie plus grande, de \mathcal{E}_a , que celle des deux états à un électron. Par conséquent,

$$\langle n \rangle = \frac{2e^{\beta\mu} + 2e^{-\beta(\mathcal{E}_a - 2\mu)}}{2e^{\beta\mu} + e^{-\beta(\mathcal{E}_a - 2\mu)}} = \frac{e^{\beta(\mu - \mathcal{E}_a)} + 1}{\frac{1}{2}e^{\beta(\mu - \mathcal{E}_a)} + 1} \quad (28.33)$$

Le nombre moyen de trous dans le niveau accepteur est égal à la différence entre le nombre maximal d'électrons que le niveau peut avoir (deux) et le nombre moyen réel d'électrons dans le niveau ($\langle n \rangle$) : $\langle p \rangle = 2 - \langle n \rangle$, et donc $p_a = N_a \langle p \rangle$ est donné par

$$p_a = \frac{N_a}{\frac{1}{2}e^{\beta(\mu - \mathcal{E}_a)} + 1} \quad (28.34)$$

22. On peut comprendre la curieuse apparition du facteur $\frac{1}{2}$ dans (28.32) qui est en contradiction avec la fonction de distribution, plus familière, de la statistique de Fermi-Dirac, en étudiant ce qui se produit lorsque l'énergie du niveau doublement occupé décroît de $+\infty$ à $2\mathcal{E}_d$. Voir le problème 4.

23. Lorsqu'on décrit les niveaux accepteurs comme des niveaux électroniques, on ignore souvent l'électron qui doit être dans le niveau, en ne considérant que la présence ou l'absence du deuxième électron. On décrit le niveau comme étant vide ou rempli suivant que le deuxième électron est absent ou présent.

28.7 Densités de porteurs de charge à l'équilibre thermique des semi-conducteurs impurs

Considérons un semi-conducteur dopé avec N_d impuretés donneurs et N_a impuretés accepteurs par unité de volume. Pour déterminer les densités de porteurs de charge, nous devons généraliser la contrainte $n_c = p_v$ (Éq. (28.18)) qui nous a permis de trouver ces densités dans le cas intrinsèque (pur). Nous pouvons le réaliser en considérant d'abord la configuration électronique à $T = 0$. Supposons que $N_d \gg N_a$. (Le cas où $N_d < N_a$ est également simple et conduit au même résultat (28.35).) Alors, dans une unité de volume du semi-conducteur, N_a des N_d électrons fournis par les impuretés donneurs peuvent descendre des niveaux donneurs aux niveaux accepteurs²⁴. Ceci conduit à une configuration électronique de l'état fondamental dans laquelle la bande de valence et les niveaux accepteurs sont remplis, $N_d - N_a$ des niveaux donneurs sont remplis et les niveaux de la bande de conduction sont vides. À l'équilibre thermique à une température T , les électrons seront redistribués sur ces niveaux, mais puisque leur nombre total reste le même, le nombre d'électrons dans la bande de conduction ou dans les niveaux donneurs, $n_c + n_d$, doit dépasser sa valeur à $T = 0$, $N_d - N_a$, d'un nombre égal précisément au nombre de niveaux vides (c'est-à-dire, les trous), $p_v + p_a$, dans la bande de valence et dans les niveaux accepteurs :

$$\boxed{n_c + n_d = N_d - N_a + p_v + p_a} \quad (28.35)$$

Cette équation, ainsi que les formes explicites que nous avons obtenues pour n_c, p_v, n_d et n_a en tant que fonctions de μ et T , nous permet de trouver μ en fonction de T et, par là, les densités de porteurs à l'équilibre thermique à toute température. Une analyse générale est très compliquée, si bien que nous ne considérons ici qu'un cas particulièrement simple et important.

Supposons que

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_d - \mu &\gg k_B T \\ \mu - \mathcal{E}_a &\gg k_B T \end{aligned} \quad (28.36)$$

Puisque \mathcal{E}_d et \mathcal{E}_a sont proches des extrémités de la bande interdite, ces inégalités sont à peine plus restrictives que l'hypothèse de non-dégénérescence (28.10). La condition (28.36) et les expressions (28.32) et (28.34) de n_d et p_a garantissent que l'excitation thermique « ionise » complètement les impuretés, ne laissant qu'une fraction négligeable d'électrons ou de trous liés : $n_d \ll N_d, p_a \ll N_a$. L'équation (28.35) devient donc

$$\Delta n = n_c - p_v = N_d - N_a \quad (28.37)$$

24. Puisque \mathcal{E}_d est juste au-dessous du minimum \mathcal{E}_c de la bande de conduction, et \mathcal{E}_a est juste au-dessus du maximum \mathcal{E}_v de la bande de valence, nous avons $\mathcal{E}_d > \mathcal{E}_a$ (voir la figure 28.12).

et les équations (28.25) et (28.27) donnent maintenant les densités de porteurs de charge et le potentiel chimique en tant que fonctions explicites de la température seule :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_c \\ p_v \end{array} \right\} = \frac{1}{2} \left[(N_d - N_a)^2 + 4n_i^2 \right]^{1/2} \pm \frac{1}{2} [N_d - N_a] \quad (28.38)$$

$$\frac{N_d - N_a}{n_i} = 2 \operatorname{sh} \beta(\mu - \mu_i) \quad (28.39)$$

Si la largeur de la bande interdite est grande devant $k_B T$, l'hypothèse (28.36) avec laquelle nous avons commencé, devrait rester valable, à moins que μ soit très loin de μ_i à l'échelle de $k_B T$. D'après (28.39), ceci se produit uniquement lorsque $|N_d - N_a|$ est de plusieurs ordres de grandeurs plus grand que la densité de porteurs de charge intrinsèque n_i . Par conséquent, l'équation (28.38) décrit correctement la transition à partir du comportement principalement intrinsèque ($n_i \gg |N_d - N_a|$) vers la région du comportement essentiellement extrinsèque ($n_i \ll |N_d - N_a|$). En développant (28.38), nous trouvons que, pour de faibles concentrations d'impuretés, les corrections des densités de porteurs de charge purement intrinsèques sont

$$\left\{ \begin{array}{l} n_c \\ p_v \end{array} \right\} \approx n_i \pm \frac{1}{2} (N_d - N_a), \quad (28.40)$$

alors que pour un domaine considérable de concentrations dans le régime extrinsèque,

$$\left. \begin{array}{l} n_c \approx N_d - N_a \\ p_v \approx \frac{n_i^2}{N_d - N_a} \end{array} \right\} N_d > N_a$$

$$\left. \begin{array}{l} n_c \approx \frac{n_i^2}{N_a - N_d} \\ p_v \approx N_a - N_d \end{array} \right\} N_a > N_d \quad (28.41)$$

L'équation (28.41) est très importante dans la théorie des appareils à semi-conducteurs (chapitre 29). Elle affirme que l'excès final d'électrons (ou de trous) $N_d - N_a$ introduit par les impuretés est presque donné entièrement à la bande de conduction (ou de valence) ; l'autre bande possède la densité de porteurs de charge beaucoup plus faible, $n_i^2/(N_d - N_a)$, comme l'exige la loi d'action de masse (28.24).

Si la température est trop basse (ou la concentration d'impureté trop élevée), la condition (28.36) n'est finalement plus valable, et soit n_d/N_d soit p_a/N_a (mais pas les deux) cesse d'être négligeable, autrement dit, l'un des types d'impureté n'est plus complètement ionisé par l'excitation thermique. En conséquence, la densité des porteurs de charge dominants décroît lorsque la température baisse (figure 28.13)²⁵.

25. Ce comportement est décrit de façon plus quantitative dans le problème 6.

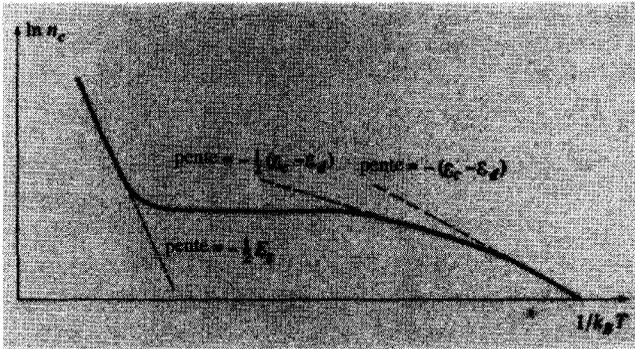


FIG. 28.13 – Dépendance en température de la densité de porteurs de charge de la majorité (dans le cas où $N_d > N_a$). Les deux régimes de haute température sont discutés dans le texte ; le comportement à très basse température est décrit dans le problème 6.

28.8 Bande de conduction due aux impuretés

Au fur et à mesure que la température approche zéro, la fraction d'impuretés ionisées approche aussi zéro, et par conséquent, il en va de même pour la densité de porteurs de charge dans la bande de conduction ou la bande de valence. Néanmoins, on observe une certaine conductivité résiduelle faible même à la température la plus basse. Ceci est dû au fait que la fonction d'onde d'un électron (ou d'un trou) lié à un site d'impureté a une extension spatiale considérable, et par conséquent, le recouvrement des fonctions d'onde, en différents sites d'impuretés, est possible même pour des concentrations assez basses. Lorsque ce recouvrement n'est pas négligeable, il est possible qu'un électron passe, par effet tunnel, d'un site à un autre. Le transport de charge qui en résulte est appelé « bande de conduction due aux impuretés ».

L'emploi du terme « bande » dans ce contexte est basé sur une analogie avec la méthode des liaisons fortes (chapitre 10) qui montre qu'un ensemble de niveaux atomiques avec une seule énergie peut s'élargir en une bande d'énergie, lorsque le recouvrement des fonctions d'onde est pris en compte. Les impuretés, cependant, ne sont pas d'habitude situées aux sites d'un réseau de Bravais, et il faut alors être prudent en attribuant, aux « bandes » des impuretés, les caractéristiques associées aux bandes électroniques dans des potentiels *périodiques*²⁶.

26. Le problème du comportement électronique dans des potentiels aperiodiques (qui survient non seulement en relation avec les bandes des impuretés, mais aussi, par exemple, dans le cas des alliages désordonnés) est encore à ses débuts, et constitue l'un des domaines les plus animés de la recherche contemporaine de la physique du solide.

28.9 Théorie du transport dans les semi-conducteurs non dégénérés

Une conséquence directe (problème 7) de la statistique de Fermi-Dirac et de l'hypothèse de non-dégénérescence (28.10) est le fait que la distribution des vitesses, à l'équilibre thermique, des électrons près d'un minimum particulier de la bande de conduction (ou des trous près d'un maximum particulier de la bande de valence) est de la forme :

$$f(\mathbf{v}) = n \frac{|\det \mathbf{M}|^{1/2}}{(2\pi k_B T)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \sum_{\mu\nu} v_\mu \mathbf{M}_{\mu\nu} v_\nu \right\} \quad (28.42)$$

où n est leur contribution à la densité totale des porteurs.

Ceci est tout simplement la forme adoptée par la distribution des vitesses moléculaires, à l'équilibre thermique, dans un gaz classique, avec deux exceptions.

1. Dans un gaz classique, la densité de molécules n est précisée ; dans un semi-conducteur, n est une fonction extrêmement sensible de la température.
2. Dans un gaz classique, le tenseur de masse \mathbf{M} est diagonal.

En conséquence, la théorie du transport dans un semi-conducteur non dégénéré est similaire à la théorie du transport dans un gaz classique de plusieurs constituants chargés²⁷, et nombre des résultats de la théorie classique peuvent être appliqués directement aux semi-conducteurs, lorsqu'on tient compte de la dépendance en température des densités de porteurs de charge et du caractère tensoriel de la masse. Par exemple, le pouvoir thermoélectrique, anormalement élevé, d'un semi-conducteur (page 671) n'est anormal que lorsqu'on le compare au pouvoir thermoélectrique des métaux ; il est en bon accord avec les propriétés d'un gaz de particules chargées classique. En effet, le pouvoir thermoélectrique des métaux était considéré, aux débuts de la théorie de l'électron, comme étant anormalement faible avant qu'on ne réalise que les électrons métalliques devaient être décrits par la statistique de Fermi-Dirac plutôt que par la statistique classique.

27. Cette théorie a été très développée par Lorentz, comme un essai de redéfinition du modèle de Drude des métaux. Bien que la théorie de Lorentz nécessite une modification considérable pour l'appliquer aux métaux (c'est-à-dire, l'introduction de la statistique de Fermi-Dirac dégénérée et la structure de bandes), nombre de ses résultats peuvent être appliqués à la description des semi-conducteurs non dégénérés avec très peu de modifications.

28.10 Problèmes

1. Résonance cyclotron dans les semi-conducteurs

(a) Montrer que les formules (28.6) et (28.7) de la fréquence de résonance cyclotron peuvent être déduites par substitution de la vitesse oscillante (28.5) dans l'équation de mouvement semi-classique (28.4), et en imposant à l'équation homogène ainsi obtenue d'avoir une solution non nulle.

(b) Montrer que (28.7) et (28.8) sont des représentations équivalentes de la masse effective cyclotron en évaluant (28.7) dans le système de coordonnées dans lequel le tenseur de masse \mathbf{M} est diagonal.

2. Interprétation des données de résonance cyclotron

(a) Comparer le signal de la résonance cyclotron du silicium sur la figure 28.9b avec la géométrie des ellipsoïdes de la bande de conduction représentés sur la figure 28.5, et expliquer pourquoi il n'y a que deux pics d'électrons alors qu'il y a six poches d'électrons.

(b) Vérifier que les positions des résonances électroniques sur la figure 28.9b sont cohérentes avec les masses effectives électroniques données pour le silicium à la page 678 et avec les expressions (28.6) et (28.8) de la fréquence de résonance.

(c) Répéter (a) pour la résonance dans le germanium (figure 28.9a), en remarquant que la figure 28.7 montre quatre poches d'électrons.

(d) Vérifier que les positions des résonances électroniques sur la figure 28.9a sont cohérentes avec les masses effectives électroniques données pour le germanium à la page 678.

3. Densité de niveaux des poches ellipsoïdales

(a) Montrer que la contribution d'une poche ellipsoïdale d'électrons à la densité de niveaux dans la bande de conduction $g_c(\mathcal{E})$, est donnée par $(d/d\mathcal{E})h(\mathcal{E})$, où $h(\mathcal{E})$ est le nombre de niveaux par unité de volume dans la poche avec des énergies inférieures à \mathcal{E} .

(b) Montrer, de manière similaire, que la contribution d'une poche ellipsoïdale de trous à la densité de niveaux dans la bande de valence $g_v(\mathcal{E})$, est donnée par $(d/d\mathcal{E})h(\mathcal{E})$, où $h(\mathcal{E})$ est le nombre de niveaux électroniques par unité de volume dans la poche avec des énergies supérieures à \mathcal{E} .

(c) En utilisant le fait qu'un volume Ω de l'espace des k contient $\Omega/4\pi^3$ niveaux électroniques par centimètre cube et l'expression $V = (4\pi/3)abc$ du volume de l'ellipsoïde $x^2/a^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 = 1$, montrer que les expressions (28.14) se déduisent directement de (a) et (b), lorsque la bande de conduction (ou de valence) possède une seule poche ellipsoïdale.

4. Statistique des niveaux donneurs

(a) Montrer que si l'on prend l'énergie d'un niveau donneur doublement occupé égale à $2\mathcal{E}_d + \Delta$, alors il faut remplacer (28.32) par

$$n_d = N_d \frac{1 + e^{-\beta(\mathcal{E}_d - \mu + \Delta)}}{\frac{1}{2}e^{\beta(\mathcal{E}_d - \mu)} + 1 + \frac{1}{2}e^{-\beta(\mathcal{E}_d - \mu + \Delta)}} \quad (28.43)$$

(b) Vérifier que (28.43) se réduit à (28.32) lorsque $\Delta \rightarrow 0$, et qu'elle se réduit au résultat attendu pour les électrons indépendants lorsque $\Delta \rightarrow 0$.

(c) Considérons une impureté donneur avec de nombreux niveaux orbitaux électroniques liés, d'énergies \mathcal{E}_i . Supposons que la répulsion de Coulomb électron-électron interdit la liaison de plus d'un électron à l'impureté, montrer que la généralisation appropriée de (28.32) est

$$\frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \left(\sum e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} \right)^{-1}} \quad (28.44)$$

Indiquer comment ceci modifie (si jamais cela se produit) les résultats décrits aux pages 694-696.

5. Contrainte sur les densités de porteurs de charge dans les semi-conducteurs de type p

Décrire la configuration électronique d'un semi-conducteur dopé lorsque $T \rightarrow 0$, pour $N_a > N_d$. Expliquer pourquoi (28.35) (obtenue dans le texte pour $N_d \geq N_a$) continue de donner une contrainte correcte sur les densités d'électrons et de trous à des températures non nulles, lorsque $N_a > N_d$.

6. Statistique des porteurs de charge dans les semi-conducteurs dopés aux basses températures

Considérons un semi-conducteur dopé avec $N_d > N_a$. Supposons que la condition de non-dégénérescence (28.10) est vérifiée, mais que $(N_d - N_a)/n_i$ est si grand que (28.39) ne donne pas nécessairement une valeur de μ compatible avec (28.36).

(a) Montrer, dans ces conditions, que p_v est négligeable devant n_c , et que p_a est négligeable devant N_a , de telle sorte que le potentiel chimique soit donné par l'équation quadratique

$$N_c e^{-\beta(\mathcal{E}_c - \mu)} = N_d - N_a - \frac{N_d}{\frac{1}{2}e^{\beta(\mathcal{E}_d - \mu)} + 1} \quad (28.45)$$

(b) En déduire que si la température descend à des valeurs tellement basses que n_c ne soit plus égal à $N_d - N_a$ (Éq. (28.41)), alors il se produit une transition vers un régime dans lequel

$$n_c = \sqrt{\frac{N_c(N_d - N_a)}{2}} e^{-\beta(\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_d)/2} \quad (28.46)$$

(c) Montrer qu'à mesure que la température descend encore plus bas, il se produit une autre transition vers un régime dans lequel

$$n_c = \frac{N_c(N_d - N_a)}{N_a} e^{-\beta(\varepsilon_c - \varepsilon_d)} \quad (28.47)$$

(d) Dédurre les résultats analogues à (28.45)—(28.47) lorsque $N_a > N_d$.

7. Distribution de vitesses des porteurs de charge dans une poche ellipsoïdale

Dédurre la distribution de vitesses (28.42) à partir de la fonction de distribution de l'espace des k

$$f(\mathbf{k}) \propto \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mu)} + 1} \quad (28.48)$$

en supposant que la condition de non-dégénérescence (28.10) est valable, en changeant la variable \mathbf{k} en \mathbf{v} et en remarquant que la contribution de la poche à la densité de porteurs de charge est simplement $n = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v})$.

Chapitre 29

Semi-conducteurs hétérogènes

Traitement semi-classique des solides hétérogènes

Champs et densités de porteurs de charge
dans la jonction $p-n$ à l'équilibre

Schéma élémentaire de redressement par une jonction $p-n$

Dérive et diffusion de courants

Temps de collisions et de recombinaisons

Champs, densités de porteurs de charge
et courants dans la jonction $p-n$ hors équilibre

UTILISÉ PAR LES MÉLOMANES, le terme de « physique du solide » désigne uniquement le domaine des semi-conducteurs hétérogènes, et il serait plus correct de voir cette dernière expression orner l'avant des innombrables radios et amplificateurs. L'usage dominant reflète le fait que la physique du solide moderne a connu ses succès technologiques les plus spectaculaires et les plus amples à travers les propriétés électroniques des appareils semi-conducteurs. Ces appareils utilisent des cristaux semi-conducteurs dans lesquels les concentrations d'impuretés donneur et accepteur ont été rendues non uniformes d'une façon très contrôlée. Nous n'essaierons pas ici d'étudier la grande diversité des appareils semi-conducteurs, mais nous nous contenterons de décrire les principes physiques généraux qui sous-tendent leur fonctionnement. Ces principes entrent en jeu dans la détermination de la façon dont les densités d'électrons et de trous et les courants dus aux électrons et aux trous sont distribués dans un semi-conducteur hétérogène, en l'absence et en présence d'un potentiel électrostatique appliqué.

Les semi-conducteurs hétérogènes qui nous intéressent sont idéalement des mono-cristaux dans lesquels la concentration locale d'impuretés donneurs

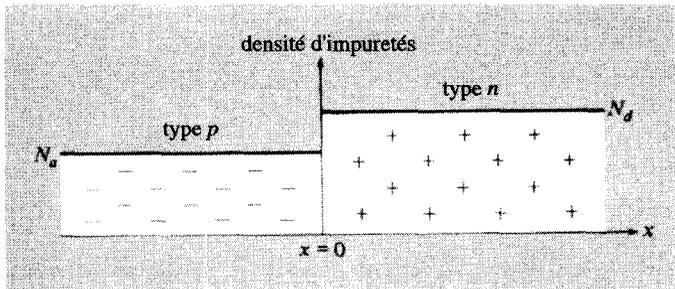


FIG. 29.1 – Densités d'impuretés le long d'une jonction $p-n$ dans le cas d'une « jonction abrupte », pour laquelle les impuretés donneur dominent pour x positif, et les impuretés accepteur dominent pour x négatif. Les donneurs sont représentés par (+) pour indiquer leur charge après ionisation, et les accepteurs par (-). Pour qu'une jonction soit abrupte, la région autour de $x = 0$ où la concentration d'impuretés change doit être étroite comparée à la « zone d'appauvrissement » dans laquelle les densités de porteurs sont non uniformes. (Des tracés typiques des densités de porteurs de charge sont superposés à cette figure sur la figure 29.3.)

et accepteurs varie avec la position. Une manière de fabriquer ces cristaux consiste à faire varier la concentration d'impuretés dans le « fondu », lorsque le cristal en croissance est lentement retiré, produisant ainsi une variation de la concentration d'impuretés le long d'une direction de l'espace. Il est nécessaire d'avoir des méthodes délicates de fabrication, car il est en général important, pour un fonctionnement efficace, de ne pas avoir de grande augmentation de la diffusion électronique associée à la variation de la concentration d'impuretés.

Nous allons illustrer la physique des semi-conducteurs hétérogènes en en considérant l'exemple le plus simple, la jonction $p-n$. C'est un cristal semi-conducteur dans lequel la concentration d'impuretés varie uniquement dans une direction donnée (que nous prenons comme étant l'axe des x) et uniquement dans une petite région (que nous prenons autour de $x = 0$). Pour les x négatifs, les impuretés accepteur sont prépondérantes (autrement dit, le cristal est de type p), alors que pour les x positifs, les impuretés donneur sont prépondérantes (le cristal est de type n) (figure 29.1).

La façon dont les densités de donneurs et d'accepteurs $N_d(x)$ et $N_a(x)$ varient avec la position est appelée « profil de dopage ». Le terme de « jonction » désigne à la fois l'appareil dans son entier et, plus spécialement, la région de transition autour de $x = 0$ dans laquelle le profil de dopage est non uniforme.

Comme nous allons le voir ci-dessous, la non-uniformité des concentrations d'impuretés induit une non-uniformité de la densité $n_c(x)$ d'électrons dans la bande de conduction et de la densité $p_v(x)$ de trous dans la bande de valence qui, à son tour, donne naissance à un potentiel $\phi(x)$. La région dans laquelle ces densités de porteurs sont non uniformes est appelée « zone

d'appauvrissement ». Celle-ci peut s'étendre sur un domaine d'environ 10^2 à 10^4 Å autour de la région de transition (généralement plus étroite) dans laquelle le profil de dopage varie, comme nous allons le voir ci-dessous. À l'intérieur de la zone d'appauvrissement, sauf près de ses bords, la densité totale de porteurs est beaucoup plus faible que ce qu'elle est dans les régions homogènes loin de la région de transition. L'existence de la zone d'appauvrissement est l'une des propriétés essentielles de la jonction p - n . L'une de nos principales préoccupations consiste à expliquer pourquoi une telle région est induite par la variation des concentrations d'impuretés, et comment sa structure change après application d'un potentiel extérieur V .

Pour simplifier, nous allons considérer ici uniquement les « jonctions abruptes », dans lesquelles la région de transition est tellement étroite que la variation des concentrations d'impuretés¹ peut être représentée par une seule discontinuité en $x = 0$:

$$\begin{aligned} N_d(x) &= \begin{cases} N_d, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \\ N_a(x) &= \begin{cases} 0, & x > 0 \\ N_a, & x < 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (29.1)$$

Les jonctions abruptes sont non seulement les plus simples conceptuellement, mais elles constituent aussi le type le plus intéressant du point de vue pratique. L'étroitesse réelle de la région de transition nécessaire pour que (29.1) conduise à un modèle raisonnable d'une jonction physique sera considérée dans l'analyse ci-dessous. Nous allons voir qu'une jonction peut être estimée comme abrupte si la région de transition dans le profil de dopage réel a une faible étendue comparée à la zone d'appauvrissement. Dans la plupart des cas, ceci permet à la région de transition de s'étendre sur 100 Å ou plus. Une jonction qu'on ne peut traiter comme abrupte est appelée une « jonction graduée ».

29.1 Modèle semi-classique

Pour déterminer la réponse d'un semi-conducteur hétérogène à un potentiel électrostatique appliqué, ou même pour déterminer la distribution de charge électrique en l'absence d'un potentiel appliqué, on utilise presque toujours le modèle semi-classique du chapitre 12. Lorsqu'un potentiel $\phi(x)$ est superposé au potentiel périodique du cristal, le modèle semi-classique traite les électrons dans la n° bande comme des particules classiques (c'est-à-dire, comme des

1. Il n'est pas essentiel de n'avoir que des impuretés donneur dans la région de type n et que des impuretés accepteur dans la région de type p . Il suffit que chaque type d'impureté soit dominant dans sa propre région. Dans ce qui suit, on peut voir N_d comme étant la densité de donneurs excédentaires par rapport aux accepteurs, et N_a comme étant la densité d'accepteurs excédentaires par rapport aux donneurs.

paquets d'ondes) gouvernées par l'hamiltonien

$$H_n = \mathcal{E}_n \left(\frac{\mathbf{p}}{\hbar} \right) - e\phi(x) \quad (29.2)$$

Un tel traitement est valable à condition que le potentiel $\phi(x)$ varie suffisamment lentement. Il est très difficile de savoir à quel point cette variation doit être lente. On demande, au minimum, que la variation d'énergie électrostatique $e\Delta\phi$, sur une distance de l'ordre de la constante de réseau soit faible comparée à la largeur de la bande interdite E_g , mais la condition peut être bien plus contraignante². Dans le cas de la jonction p - n , la variation spatiale du potentiel ϕ se trouve presque entièrement à l'intérieur de la zone d'appauvrissement. Dans cette zone, comme nous allons le voir, l'énergie $e\phi$ varie d'environ E_g , sur une distance qui vaut typiquement quelques centaines d'ångströms ou plus (de telle sorte que le champ dans la zone d'appauvrissement puisse être aussi grand que 10^6 V/m). Bien que ceci vérifie la condition minimale nécessaire à la validité du modèle semi-classique (la variation de $e\phi$ sur une constante de réseau n'est guère plus grande qu'une fraction de pourcent de E_g), la variation est assez importante pour qu'on ne puisse exclure la possibilité d'un échec de la description semi-classique dans la zone d'appauvrissement. Par conséquent, il faut garder à l'esprit la possibilité que le champ peut être assez fort dans la zone d'appauvrissement pour inclure le passage des électrons, par effet tunnel, des niveaux de la bande de valence aux niveaux de la bande de conduction, menant à une conductivité largement en excès par rapport à celle prévue par la théorie semi-classique.

Ayant donné cet avertissement, nous allons suivre la pratique générale consistant à supposer que la description semi-classique est valable, de telle manière que nous puissions explorer ses conséquences. Avant de décrire la théorie semi-classique des courants qui s'écoulent dans une jonction p - n en présence d'un potentiel appliqué, nous étudions d'abord le cas de la jonction p - n à l'équilibre thermique, en l'absence de potentiels appliqués et de courant.

29.2 Jonction p - n à l'équilibre

Nous désirons déterminer les densités de porteurs de charge et le potentiel électrostatique $\phi(x)$ induit par le dopage non uniforme. Nous supposons que des conditions non dégénérées sont vérifiées dans tout le matériau, de manière que les densités de porteurs en chaque position x aient la forme « maxwellienne » analogue à celles des densités (28.12) que nous avons trouvées dans le cas uniforme. Dans le cas non uniforme, pour déduire les densités de porteurs en une position x le long de la jonction, en présence d'un potentiel $\phi(x)$, la procédure semi-classique consiste simplement à répéter l'analyse du

2. Nous présentons un raisonnement rudimentaire adapté aux métaux dans l'appendice J. Des raisonnements analogues (aussi rudimentaires) peuvent être développés pour les semi-conducteurs.

cas uniforme, mais en utilisant l'énergie à un électron semi-classique (29.2), dans laquelle chaque niveau est déplacé de $-e\phi(x)$. En utilisant les expressions (28.3) de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ adaptées aux niveaux proches du minimum de la bande de conduction ou du maximum de la bande de valence, on voit que l'effet est simplement de déplacer les constantes \mathcal{E}_c et \mathcal{E}_v de $-e\phi(x)$. L'équation (28.12) pour les densités de porteurs à l'équilibre se généralise donc à

$$\begin{aligned} n_c(x) &= N_c(T) \exp \left\{ -\frac{[\mathcal{E}_c - e\phi(x) - \mu]}{k_B T} \right\} \\ p_v(x) &= P_v(T) \exp \left\{ -\frac{[\mu - \mathcal{E}_v + e\phi(x)]}{k_B T} \right\} \end{aligned} \quad (29.3)$$

Il faut déterminer le potentiel $\phi(x)$ de manière autocohérente, comme étant le potentiel qui apparaît (par l'intermédiaire de l'équation de Poisson) lorsque les densités de porteurs sont de la forme (29.3). Nous étudions ce problème dans le cas particulier (de nouveau, le cas d'intérêt pratique majeur) où, très loin de la jonction, sur ses deux côtés, les conditions extrinsèques dominent, dans lesquelles les impuretés sont complètement « ionisées » (voir pages 696-696). Ainsi, très loin sur le côté n , la densité des électrons de la bande de conduction est très proche de la densité N_d de donneurs, alors que très loin sur le côté p , la densité des trous de la bande de valence est très proche de la densité N_a d'accepteurs :

$$\begin{aligned} N_d = n_c(\infty) &= N_c(T) \exp \left\{ -\frac{[\mathcal{E}_c - e\phi(\infty) - \mu]}{k_B T} \right\} \\ N_a = p_v(-\infty) &= P_v(T) \exp \left\{ -\frac{[\mu - \mathcal{E}_v + e\phi(-\infty)]}{k_B T} \right\} \end{aligned} \quad (29.4)$$

Puisque tout le cristal est à l'équilibre thermique, le potentiel chimique ne varie pas avec la position. En particulier, la même valeur de μ apparaît dans les deux équations (29.4) ; ceci implique immédiatement que la chute de potentiel totale à travers la jonction est donnée par³

$$e\phi(\infty) - e\phi(-\infty) = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v + k_B T \ln \left[\frac{N_d N_a}{N_c P_v} \right] \quad (29.5)$$

ou

$$\boxed{e\Delta\phi = E_g + k_B T \ln \left[\frac{N_d N_a}{N_c P_v} \right]} \quad (29.6)$$

Une manière alternative de représenter les informations contenues dans (29.3) et (29.6) est parfois utile. Si nous définissons un « potentiel électrochimique »

3. L'obtention de (29.5) nécessite la validité de (29.3) uniquement loin de la zone d'appauvrissement, où ϕ varie vraiment lentement. Elle est donc valable même lorsque le modèle semi-classique n'est plus valable dans la région de transition.

$\mu_e(x)$, dépendant de la position, par

$$\mu_e(x) = \mu + e\phi(x) \quad (29.7)$$

alors nous pouvons écrire les densités de porteurs (29.3) comme

$$\begin{aligned} n_c(x) &= N_c(T) \exp \left\{ -\frac{[\mathcal{E}_c - \mu_e(x)]}{k_B T} \right\} \\ p_v(x) &= P_v(T) \exp \left\{ -\frac{[\mu_e(x) - \mathcal{E}_v]}{k_B T} \right\} \end{aligned} \quad (29.8)$$

Celles-ci ont précisément la forme des relations (28.12) pour un semi-conducteur homogène, mis à part le remplacement du potentiel chimique constant μ par le potentiel électrochimique $\mu_e(x)$. Ainsi, $\mu_e(\infty)$ est le potentiel chimique d'un cristal homogène de type n dont les propriétés sont identiques à celles du cristal hétérogène loin sur le côté n de la jonction, alors que $\mu_e(-\infty)$ est le potentiel chimique d'un cristal homogène de type p identique au cristal hétérogène loin sur le côté p . On peut également écrire la relation (29.6) sous la forme⁴

$$e\Delta\phi = \mu_e(\infty) - \mu_e(-\infty) \quad (29.9)$$

La figure 29.2a montre le potentiel électrochimique représenté en fonction de la position le long de la jonction p - n . Nous avons supposé (comme nous le démontrerons ci-dessous) que ϕ varie de façon monotone d'une extrémité à l'autre. La figure 29.2b donne une représentation alternative de la même information : on considère que le potentiel ϕ portant la dépendance vis-à-vis de la position dans (29.3) déplace \mathcal{E}_c (ou \mathcal{E}_v) plutôt que μ . Dans les deux cas, les diagrammes signifient qu'en une position quelconque x le long de la jonction, les densités de porteurs sont celles que l'on trouverait dans un morceau de matériau homogène avec des concentrations d'impuretés dominantes en x , et avec un potentiel chimique placé par rapport aux extrémités de la bande comme indiqué dans la partie verticale des diagrammes en x .

L'équation (29.6) (ou sa forme équivalente, (29.9)) joue le rôle d'une condition aux limites dans une équation différentielle déterminant le potentiel $\phi(x)$. L'équation différentielle est simplement l'équation de Poisson⁵,

$$-\nabla^2\phi = -\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{4\pi\rho(x)}{\epsilon} \quad (29.10)$$

4. Ceci peut s'obtenir directement à partir de (29.7). L'équation (29.9) est parfois résumée sous forme de loi : la chute totale de potentiel est telle qu'elle implique que les « niveaux de Fermi aux deux extrémités de la jonction » coïncident. Ce point de vue est bien évidemment inspiré par la représentation de la figure 29.2b.

5. Ici, ϵ est la constante diélectrique statique du semi-conducteur. L'utilisation de l'équation macroscopique est possible car ϕ varie sur la zone d'appauvrissement qui est large à l'échelle interatomique.

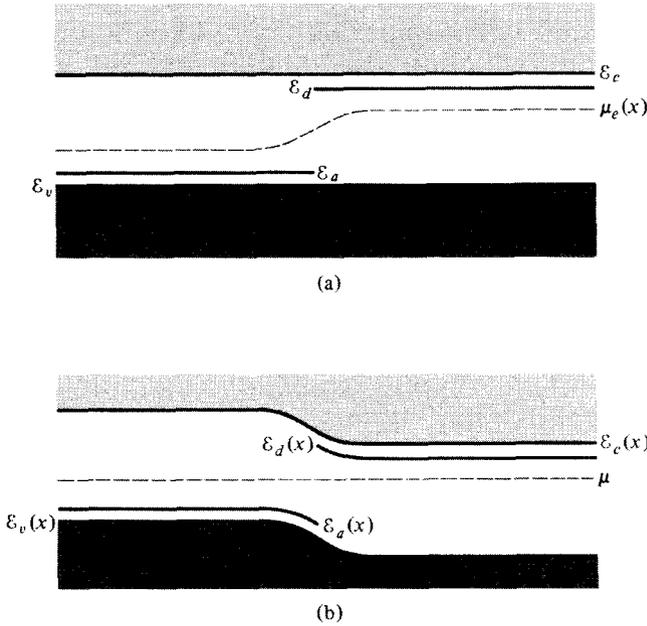


FIG. 29.2 – Deux façons équivalentes de représenter l’effet du potentiel interne $\phi(x)$ sur les densités d’électrons et de trous d’une jonction $p-n$. (a) Le potentiel électrochimique $\mu_c(x) = \mu + e\phi(x)$ est tracé le long de la jonction $p-n$. Les densités de porteurs en tout point x sont celles d’un semi-conducteur uniforme caractérisé par une bande fixe et des énergies d’impuretés $\mathcal{E}_c, \mathcal{E}_v, \mathcal{E}_d$ et \mathcal{E}_a , avec un potentiel chimique égal à $\mu_c(x)$. (b) Ici $\mathcal{E}_c(x) = \mathcal{E}_c - e\phi(x)$ est l’énergie d’un paquet d’ondes d’électrons localisé autour de x , formé à partir des niveaux très proches du minimum de la bande de conduction, et de même pour $\mathcal{E}_v(x)$. Les énergies des niveaux locaux dus aux impuretés sont $\mathcal{E}_d(x) = \mathcal{E}_d - e\phi(x)$ et $\mathcal{E}_a(x) = \mathcal{E}_a - e\phi(x)$. Le potentiel chimique (constant) est aussi représenté. Les densités de porteurs en tout point x sont celles d’un semi-conducteur uniforme caractérisé par des énergies de bandes et d’impuretés égales à $\mathcal{E}_c(x), \mathcal{E}_d(x), \mathcal{E}_a(x)$ et $\mathcal{E}_v(x)$ avec un potentiel chimique fixé μ .

reliant le potentiel $\phi(x)$ à la distribution de charge $\rho(x)$ qui l’induit. Pour exprimer $\rho(x)$ en fonction de ϕ et obtenir une relation exacte, nous remarquons d’abord que si (comme nous l’avons supposé) les impuretés sont complètement ionisées loin de la jonction, alors elles resteront complètement ionisées⁶ en tout x . Par conséquent, la densité de charge due aux impuretés et aux

6. Si ϕ est monotone (comme nous allons le trouver ci-dessous), ceci résulte du fait que le degré d’ionisation d’une impureté augmente au fur et à mesure que le potentiel chimique s’éloigne du niveau dû à l’impureté. Voir la figure 29.2 et les équations (28.32) et (28.34).

porteurs est⁷

$$\rho(x) = e [N_d(x) - N_a(x) - n_c(x) + p_v(x)] \quad (29.11)$$

Lorsque les densités de porteurs et d'impuretés (29.3) et (29.1) sont remplacées dans l'expression (29.11) de la densité de charge, et le résultat est substitué dans l'équation de Poisson (29.10), on trouve une équation différentielle non linéaire pour $\phi(x)$ dont la résolution exacte requiert souvent des techniques numériques⁸. Cependant, on peut obtenir une description très raisonnable de $\phi(x)$ en exploitant le fait que la variation totale de $e\phi$ est de l'ordre de $E_g \gg k_B T$. La pertinence de cette remarque apparaît lorsqu'on combine (29.3) et (29.4) pour écrire

$$\begin{aligned} n_c(x) &= N_d e^{-e[\phi(\infty) - \phi(x)]/k_B T} \\ p_v(x) &= N_a e^{-e[\phi(x) - \phi(-\infty)]/k_B T} \end{aligned} \quad (29.12)$$

Supposons que la variation de ϕ se produise dans l'intervalle $-d_p \leq x \leq d_n$. En dehors de cet intervalle, ϕ acquiert sa valeur asymptotique, et ainsi $n_c = N_d$ sur le côté n , $p_v = N_a$ sur le côté p , et $\rho = 0$. À l'intérieur de cet intervalle, sauf très près des extrémités, $e\phi$ diffère de sa valeur asymptotique de plusieurs $k_B T$, alors $n_c \ll N_d$, $p_v \ll N_a$. Par conséquent, excepté au voisinage de $x = -d_p$ et $x = d_n$, la densité de charge (29.11) est donnée, entre $-d_p$ et d_n , de façon très précise par $\rho(x) = e [N_d(x) - N_a(x)]$, où il n'y a pas de charge appréciable de porteurs pour compenser les charges des impuretés « ionisées ». Les points $x = -d_p$ et $x = d_n$ indiquent alors les extrémités de la zone d'appauvrissement.

En combinant ces observations, et en utilisant l'expression (29.1) des densités d'impuretés, on trouve, sauf pour x supérieur à $-d_p$ ou inférieur à d_n , qu'une bonne approximation de l'équation de Poisson est donnée par

$$\phi''(x) = \begin{cases} 0, & x > d_n \\ \frac{-4\pi e N_d}{\epsilon}, & d_n > x > 0 \\ \frac{4\pi e N_a}{\epsilon}, & 0 > x > -d_p \\ 0, & x < -d_p \end{cases} \quad (29.13)$$

7. La densité de trous loin sur le côté n possède la valeur très faible $p_v(\infty) = n_i^2/N_d$ requise par la loi d'action de masse. Cependant, la densité d'électrons loin sur le côté n dépasse en fait N_d de cette même quantité afin d'assurer que $n_c(\infty) - p_v(\infty) = N_d$. En calculant la densité de charge totale, si nous ignorons cette faible correction de n_c (comme nous l'avons fait en écrivant (29.4)), nous devrions alors ignorer aussi la faible densité de trous compensatrice loin sur le côté n . Les mêmes remarques s'appliquent à la faible concentration d'électrons loin sur le côté p . Ces « densités de porteurs minoritaires » ont un effet négligeable sur la compensation totale de la charge. Nous allons voir ci-dessous, qu'elles jouent un rôle important dans la détermination des courants en présence d'un potentiel appliqué.

8. Certains aspects de cette équation sont étudiés dans le problème 1.

Cette équation s'intègre immédiatement pour donner

$$\phi(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \phi(\infty), & x > d_n \\ \phi(\infty) - \left(\frac{2\pi e N_d}{\epsilon} \right) (x - d_n)^2, & d_n > x > 0 \\ \phi(-\infty) + \left(\frac{2\pi e N_a}{\epsilon} \right) (x + d_p)^2, & 0 > x > -d_p \\ \phi(-\infty), & x < -d_p \end{array} \right\} \quad (29.14)$$

Les conditions aux limites (continuité de ϕ et de sa première dérivée) sont vérifiées explicitement par la solution (29.14) en $x = -d_p$ et $x = d_n$. En demandant qu'elles soient vérifiées en $x = 0$, on aboutit à deux équations supplémentaires déterminant les longueurs d_n et d_p . La continuité de ϕ' en $x = 0$ implique

$$N_d d_n = N_a d_p \quad (29.15)$$

qui n'est rien d'autre que la condition selon laquelle la charge positive excédentaire sur le côté n de la jonction doit être égale à la charge négative excédentaire sur le côté p . Pour la continuité de ϕ en $x = 0$, on doit avoir

$$\left(\frac{2\pi e}{\epsilon} \right) (N_d d_n^2 + N_a d_p^2) = \phi(\infty) - \phi(-\infty) = \Delta\phi \quad (29.16)$$

Conjointement avec (29.15), ceci nous permet de déterminer les longueurs d_n et d_p :

$$d_{n,p} = \left\{ \frac{(N_a/N_d)^{\pm 1} \epsilon \Delta\phi}{(N_a + N_d) 2\pi e} \right\}^{1/2} \quad (29.17)$$

Pour estimer ces longueurs, nous pouvons écrire (29.17) sous la forme, numériquement plus pratique,

$$d_{n,p} = 105 \left\{ \frac{(N_a/N_d)^{\pm 1}}{10^{-18} (N_a + N_d)} [\epsilon e \Delta\phi]_{\text{eV}} \right\}^{1/2} \text{ \AA} \quad (29.18)$$

La quantité $\epsilon e \Delta\phi$ est typiquement de l'ordre de 1 eV, et puisque les concentrations typiques d'impuretés varient de 10^{14} à 10^{18} par centimètre cube, les longueurs d_n et d_p , qui représentent l'étendue de la zone d'appauvrissement, seront en général entre 10^4 et 10^2 Å. Le champ à l'intérieur de la zone d'appauvrissement est de l'ordre de $\Delta\phi/(d_n + d_p)$, et pour des d dans l'intervalle précédent, le champ se trouve entre 10^5 et 10^7 volts par mètre, pour une largeur de bande interdite de 0,1 eV.

Le schéma de la zone d'appauvrissement qui en résulte est représenté sur la figure 29.3. Le potentiel ϕ varie de manière monotone dans la zone,

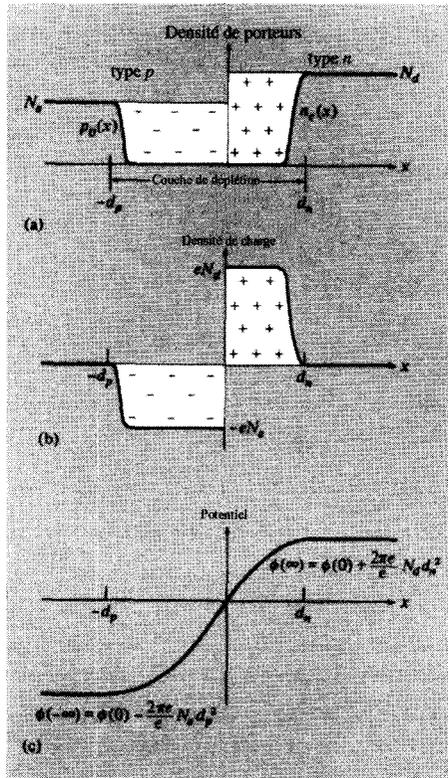


FIG. 29.3 – (a) Densités de porteurs, (b) densité de charge, et (c) potentiel $\phi(x)$ tracés en fonction de la position à travers une jonction p - n abrupte. Dans l'analyse que nous avons présentée dans le texte, nous avons fait l'approximation que les densités de porteurs et la densité de charge sont des constantes, mises à part les variations discontinues en $x = -d_p$ et $x = d_n$. Plus précisément (voir le problème 1), ces quantités subissent une variation rapide dans les régions immédiatement à l'intérieur de la zone d'appauvrissement dont l'étendue est une fraction, de l'ordre de $(k_B T / E_g)^{1/2}$, de l'étendue totale de cette zone. L'étendue de la zone d'appauvrissement vaut typiquement entre 10^2 et 10^4 Å.

comme affirmé ci-dessus. Sauf sur ses bords, les concentrations de porteurs sont négligeables comparées aux concentrations d'impuretés, et donc la densité de charge est celle des impuretés ionisées. À l'extérieur de la zone d'appauvrissement, les concentrations de porteurs contrebalancent les concentrations d'impuretés, et la densité de charge est nulle.

Le mécanisme établissant une telle région de densités de porteurs fortement réduites est relativement simple. Supposons que nous ayons pu imposer au début les concentrations de porteurs assurant la neutralité de la charge en

chaque point du cristal. Une telle configuration ne pourrait pas être maintenue, car les électrons commenceraient à diffuser du côté n (où leur concentration est élevée) vers le côté p (où leur concentration est très faible), et les trous diffuseraient dans le sens inverse. Au fur et à mesure que cette diffusion se poursuivrait, le transfert de charge résultant créerait un champ électrique s'opposant aux courants de diffusion ultérieurs, jusqu'à atteindre une configuration d'équilibre dans laquelle l'effet du champ sur les courants compenserait exactement l'effet de la diffusion. Comme les porteurs sont hautement mobiles, les densités de porteurs dans cette configuration d'équilibre sont très faibles chaque fois que le champ est important. C'est précisément la situation illustrée sur la figure 29.3.

29.3 Schéma élémentaire de redressement par une jonction p - n

Nous considérons maintenant le comportement d'une jonction p - n lorsqu'une différence de potentiel extérieur V est appliquée. Nous prendrons V positif si son application augmente le potentiel du côté p par rapport au côté n . Lorsque $V = 0$, nous avons trouvé ci-dessus une zone d'appauvrissement, qui s'étend sur 10^2 à 10^4 Å autour du point de transition où le dopage change du type p en type n , dans laquelle la densité de porteurs est réduite à une valeur largement inférieure à sa valeur dans les régions homogènes très éloignées. À cause de sa densité de porteurs fortement réduite, la zone d'appauvrissement aura une résistance électrique beaucoup plus élevée que les régions homogènes, et tout l'appareil peut donc être vu comme un circuit en série, dans lequel une résistance relativement élevée se trouve entre deux résistances relativement faibles. Lorsqu'un potentiel V est appliqué à ce circuit, presque toute la chute du potentiel apparaît à travers la région de haute résistance. Par conséquent, même en présence d'un potentiel appliqué V , nous nous attendons à ce que le potentiel $\phi(x)$ ne varie de manière appréciable dans l'appareil qu'à l'intérieur de la zone d'appauvrissement. Lorsque $V = 0$, nous avons trouvé que $\phi(x)$ augmentait au passage du côté p de la zone d'appauvrissement au côté n d'une quantité (que nous notons maintenant $(\Delta\phi)_0$) égale à celle donnée par (29.6) ; nous concluons donc que, lorsque $V \neq 0$, la variation de potentiel à travers la zone d'appauvrissement devient

$$\Delta\phi = (\Delta\phi)_0 - V \quad (29.19)$$

Il se trouve qu'une variation de la taille de la zone d'appauvrissement est associée à la variation de la chute du potentiel à travers elle. Les longueurs d_n et d_p représentant l'étendue de la zone sur les côtés n et p de la jonction sont déterminées par (29.15) et (29.16), qui utilisent uniquement la valeur totale de la chute de potentiel à travers la zone, et l'hypothèse que les densités de porteurs sont fortement réduites dans presque toute celle-ci. Nous allons voir

ci-dessous que cette hypothèse reste valable lorsque $V \neq 0$, et ainsi d_n et d_p sont encore données par (29.17) à condition de prendre la valeur de $\Delta\phi$ égale à $(\Delta\phi)_0 - V$. Puisque d_n et d_p varient comme $(\Delta\phi)^{1/2}$ d'après (29.17), nous concluons que, lorsque $V \neq 0$,

$$d_{n,p}(V) = d_{n,p}(0) \left[1 - \frac{V}{(\Delta\phi)_0} \right]^{1/2} \quad (29.20)$$

Ce comportement de ϕ et l'étendue de la zone d'appauvrissement sont illustrés sur la figure 29.4.

Pour établir la dépendance en V du courant qui s'écoule lorsqu'une jonction p - n est « biaisée » par application d'une différence de potentiel extérieur, il faut considérer séparément le courant dû aux électrons et le courant dû aux trous. Dans toute l'étude qui va suivre, nous allons utiliser le symbole J pour représenter les densités de courant de particules et j pour les densités de courant électrique, de telle sorte que

$$j_e = -eJ_e, \quad j_h = eJ_h \quad (29.21)$$

Lorsque $V = 0$, J_e et J_h s'annulent. Ceci ne signifie pas, bien sûr, qu'il n'y a pas de porteurs individuels qui traversent la jonction, mais simplement qu'il y a autant d'électrons (ou de trous) qui traversent la jonction dans un sens que dans l'autre. Lorsque $V \neq 0$, cet équilibre est détruit. Considérons, par exemple, le courant de trous à travers la zone d'appauvrissement. Celui-ci a deux composantes.

1. Un courant de trous s'écoule du côté n vers le côté p de la jonction, appelé *courant de génération* de trous. Comme son nom l'indique, ce courant est produit par les trous qui sont générés juste du côté n de la zone d'appauvrissement par l'excitation thermique des électrons dans les niveaux de la bande de valence. Bien que la densité de ces trous sur le côté n (« porteurs minoritaires ») soit infime comparée à la densité d'électrons (« porteurs majoritaires »), les trous jouent un rôle important dans le transport du courant à travers la jonction. Ceci est dû au fait que chacun de ces trous errant dans la zone d'appauvrissement est emporté vers le côté p de la jonction par le champ électrique fort qui domine à l'intérieur de la zone. Le courant de génération qui en résulte est insensible à l'importance de la chute du potentiel à travers la zone d'appauvrissement, puisque tout trou, entré dans la zone du côté n , sera emporté vers le côté p ⁹.

9. La densité de trous donnant naissance au courant de génération de trous n'est pas non plus sensible à la valeur de V , à condition que eV soit petit devant E_g , car cette densité est entièrement déterminée par la loi d'action de masse et la densité d'électrons. Cette densité est légèrement différente de la valeur N_c à l'extérieur de la zone d'appauvrissement où eV est petit devant E_g , comme le montrera l'analyse détaillée ci-dessous.

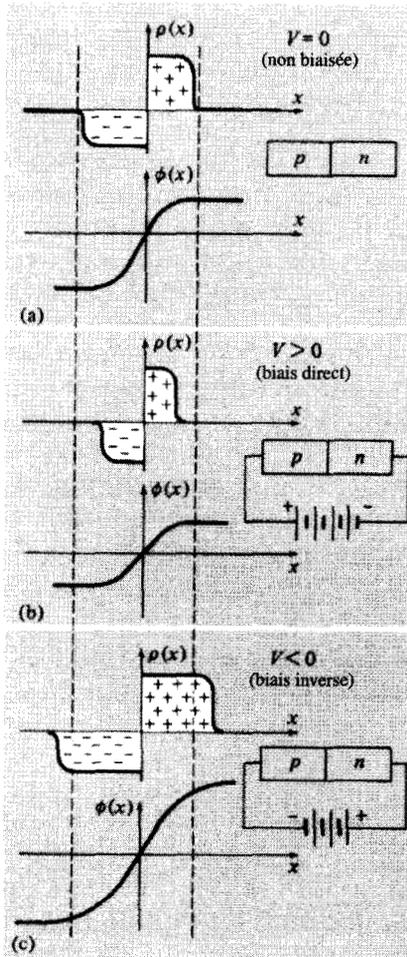


FIG. 29.4 – Densité de charge ρ et potentiel ϕ dans la zone d'appauvrissement (a) pour une jonction non biaisée, (b) pour une jonction avec $V > 0$ (biais direct), et (c) pour une jonction avec $V < 0$ (biais inverse). Les positions $x = d_n$ et $x = -d_p$ qui indiquent les bords de la zone d'appauvrissement lorsque $V = 0$, sont représentées par des lignes en tirets. La zone d'appauvrissement et la variation de ϕ sont réduites par un biais direct et amplifiées par un biais inverse.

- Un courant de trous s'écoule du côté p vers le côté n de la jonction, appelé *courant de recombinaison* de trous¹⁰. Le champ électrique dans la zone d'appauvrissement s'oppose à un tel courant, et seuls les trous

10. On l'appelle ainsi à cause du sort que subissent ces trous en arrivant sur le côté n de la jonction, où l'un des nombreux électrons tombera finalement dans le niveau vide que constitue le trou.

qui arrivent au bord de celle-ci avec une énergie thermique suffisante pour surmonter la barrière de potentiel donneront une contribution au courant de recombinaison. Le nombre de ces trous est proportionnel à $e^{-e\Delta\phi/k_B T}$, et par conséquent¹¹

$$J_h^{\text{rec}} \propto e^{-e[(\Delta\phi)_0 - V]/k_B T} \quad (29.22)$$

Contrairement au courant de génération, le courant de recombinaison est très sensible à la différence de potentiel V appliquée. Nous pouvons comparer leurs amplitudes en remarquant que, lorsque $V = 0$, il ne peut y avoir de courant de trous global à travers la jonction :

$$J_h^{\text{rec}}|_{V=0} = J_h^{\text{gén}} \quad (29.23)$$

Cette équation implique, conjointement avec (29.22), que

$$J_h^{\text{rec}} = J_h^{\text{gén}} e^{eV/k_B T} \quad (29.24)$$

Le courant total de trous qui s'écoule du côté p vers le côté n de la jonction est donné par le courant de recombinaison moins le courant de génération :

$$J_h = J_h^{\text{rec}} - J_h^{\text{gén}} = J_h^{\text{gén}} \left(e^{eV/k_B T} - 1 \right) \quad (29.25)$$

La même analyse s'applique aux composantes du courant d'électrons. Cependant, que les courants de génération et de recombinaison d'électrons s'écoulent dans le sens opposé aux courants correspondant de trous. Puisque, les électrons ont des charges opposées à celles des trous, les courants électriques de génération et de recombinaison d'électrons sont parallèles aux courants électriques de génération et de recombinaison de trous. La densité totale de courant électrique est par conséquent :

$$j = e \left(J_h^{\text{gén}} + J_e^{\text{gén}} \right) \left(e^{eV/k_B T} - 1 \right) \quad (29.26)$$

Cette expression a la forme hautement asymétrique, caractéristique des redresseurs, comme le montre la figure 29.5.

29.4 Aspects physiques généraux du cas hors équilibre

L'étude précédente ne donne aucune estimation de la taille du préfacteur $e(J_h^{\text{gén}} + J_e^{\text{gén}})$ intervenant dans (29.26). De plus, dans le cas hors équilibre

11. En supposant que (29.22) donne la dépendance dominante du courant de recombinaison avec V , nous faisons l'hypothèse que la densité de trous immédiatement sur le côté p de la zone d'appauvrissement est légèrement différente de N_a . Nous allons voir que c'est aussi le cas, à condition que eV soit petit comparé à la largeur de la bande interdite E_g .

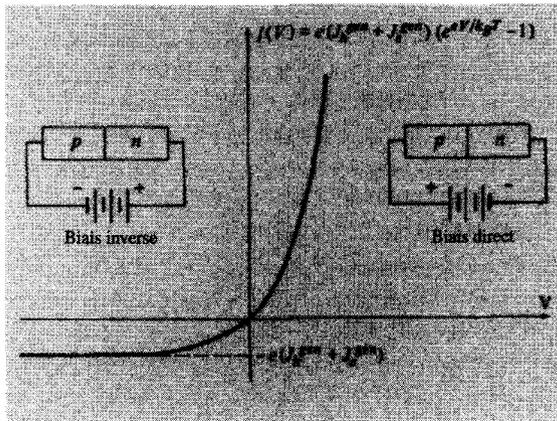


FIG. 29.5 – Courant en fonction de la différence de potentiel V pour une jonction p - n . La relation est valable pour eV petit comparé à la largeur de la bande interdite, E_g . Le courant de saturation ($eJ_h^{gen} + eJ_e^{gen}$) varie avec la température comme $e^{-E_g/k_B T}$, comme nous allons l'établir ci-dessous.

($V \neq 0$), les densités locales de porteurs ne seront pas, en général, déterminées par le potentiel local ϕ par l'intermédiaire des relations simples de Maxwell (29.3) à l'équilibre. Dans le cas hors équilibre, il faut une analyse supplémentaire pour construire une représentation des densités de porteurs au voisinage de la zone d'appauvrissement, comparable à celle que nous avons présentée dans le cas de l'équilibre.

Dans cette approche plus détaillée, il n'est pas particulièrement utile d'exprimer les courants d'électrons et de trous à travers la jonction en termes de courants de génération et de recombinaison. Plutôt, en chaque point x (aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de la zone d'appauvrissement), nous allons écrire des équations reliant les courants totaux d'électrons et de trous, $J_e(x)$ et $J_h(x)$, les densités d'électrons et de trous, $n_c(x)$ et $p_v(x)$, et le potentiel $\phi(x)$ (ou, de manière équivalente, le champ électrique, $E(x) = -d\phi(x)/dx$). Nous allons trouver cinq équations qui nous permettront, en principe, de trouver ces cinq quantités. Cette méthode est une généralisation directe de l'approche que nous avons adoptée dans notre analyse du cas d'équilibre ($V = 0$). À l'équilibre, les courants d'électrons et de trous s'annulent, il n'y a que trois inconnues et les trois équations utilisées étaient l'équation de Poisson et les deux équations (29.3) reliant $n_c(x)$ et $p_v(x)$ à $\phi(x)$, à l'équilibre thermique. Par conséquent, le problème hors équilibre peut être vu comme celui qui consiste à trouver les équations appropriées qui remplacent les relations d'équilibre (29.3), lorsque $V \neq 0$ et en présence de courants.

Nous faisons d'abord l'observation qu'en présence d'un champ électrique et d'un gradient de densité de porteurs de charge, on peut écrire la densité de courant de porteurs comme étant la somme d'un terme proportionnel au

champ (le *courant de dérive*) et d'un terme proportionnel au gradient de densité (le *courant de diffusion*) :

$$\boxed{\begin{aligned} J_e &= -\mu_n n_c E - D_n \frac{dn_c}{dx} \\ J_h &= \mu_p p_v E - D_p \frac{dp_v}{dx} \end{aligned}} \quad (29.27)$$

Les constantes de proportionnalité positives¹² μ_n et μ_p intervenant dans (29.27) sont appelées *mobilités* des électrons et des trous. Nous avons introduit les mobilités plutôt que d'écrire le courant de dérive en fonction des conductivités, pour rendre explicite la manière dont ce courant de dérive dépend des densités de porteurs. Si seuls les électrons sont présents avec une densité uniforme, alors $\sigma E = j = -eJ_e = e\mu_n n E$. En utilisant l'expression de Drude de la conductivité, $\sigma = ne^2\tau/m$, (Éq. (1.6)), on trouve

$$\mu_n = \frac{e\tau_n^{\text{coll}}}{m_n} \quad (29.28)$$

et de manière similaire,

$$\mu_p = \frac{e\tau_p^{\text{coll}}}{m_p} \quad (29.29)$$

où m_n et m_p sont les masses effectives appropriées, et τ_n^{coll} et τ_p^{coll} sont les temps de collisions des porteurs¹³.

Les constantes de proportionnalité positives¹⁴ D_n et D_p intervenant dans (29.27) sont appelées *constantes de diffusion* des électrons et des trous. Elles sont reliées aux mobilités par les relations d'Einstein¹⁵ :

$$\boxed{\mu_n = \frac{eD_n}{k_B T}, \quad \mu_p = \frac{eD_p}{k_B T}} \quad (29.30)$$

Les relations d'Einstein peuvent être déduites directement du fait que les courants d'électrons et de trous doivent s'annuler à l'équilibre thermique : les

12. Les signes dans (29.27) ont été choisis pour rendre les mobilités positives ; le courant de dérive dû aux trous est orienté suivant le champ, le courant de dérive dû aux électrons est opposé au champ.

13. Dans les semi-conducteurs, il existe une autre durée de vie qui a une importance fondamentale (voir ci-dessous), le *temps de recombinaison*. L'indice supérieur « coll » a été ajouté aux temps libres moyens de collision pour les distinguer des temps de recombinaison.

14. Elles sont positives parce que le courant de diffusion s'écoule des régions de haute densité vers des régions de faible densité. En l'absence de champ, (29.27) est parfois appelée loi de Fick.

15. Les relations d'Einstein sont très générales, elles apparaissent dans tout traitement de particules chargées obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann, tels que les ions dans une solution d'électrolyte.

courants donnés par (29.27) seront nuls dans le cas où les densités de porteurs ont la forme d'équilibre (29.3)¹⁶ (comme on peut facilement le vérifier par substitution directe de (29.3) dans (29.27)), seulement si les mobilités et les constantes de diffusion sont reliées par (29.30).

On peut aussi obtenir la relation (29.27) exprimant les courants en termes des gradients de densité et du champ, ainsi que les expressions (29.28)–(29.30) des mobilités et des constantes de diffusion, directement à partir d'un argument simple, similaire à l'argument cinétique utilisé au chapitre 1 (voir le problème 2).

Remarquons qu'à l'équilibre thermique, (29.27) et les conditions $J_e = J_h = 0$ contiennent toute l'information nécessaire pour déterminer les densités de porteurs, car, lorsque les courants s'annulent, nous pouvons résoudre (29.27) pour obtenir de nouveau (à l'aide des relations d'Einstein (29.30)) les densités à l'équilibre thermique. Lorsque $V \neq 0$ et que les courants s'écoulent, nous imposons une équation supplémentaire, que l'on peut voir comme une généralisation, au cas hors équilibre, des conditions de courants nuls relatives à l'équilibre. Si les nombres de porteurs étaient conservés, la généralisation recherchée serait simplement les équations de continuité,

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_c}{\partial t} &= -\frac{\partial J_e}{\partial x} \\ \frac{\partial p_v}{\partial t} &= -\frac{\partial J_h}{\partial x}\end{aligned}\quad (29.31)$$

qui expriment le fait que la variation du nombre de porteurs dans une région est entièrement déterminée par le taux avec lequel les porteurs affluent dans la région et en sortent. Cependant, les nombres de porteurs ne sont pas conservés. Un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence peuvent être *générés* par excitation thermique d'un électron à partir d'un niveau de la bande de valence. De plus, un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence peuvent se *recombinaison* (autrement dit, l'électron peut tomber dans le niveau vide qu'est le trou), conduisant à la disparition d'un porteur de chaque type. Il faut ajouter, à l'équation de continuité, des termes décrivant ces autres façons dont le nombre de porteurs peut changer dans une région :

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_c}{\partial t} &= \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{g-r} - \frac{\partial J_c}{\partial x} \\ \frac{\partial p_v}{\partial t} &= \left(\frac{dp_v}{dt}\right)_{g-r} - \frac{\partial J_h}{\partial x}\end{aligned}\quad (29.32)$$

Pour déterminer les expressions de $(dn_c/dt)_{g-r}$ et $(dp_v/dt)_{g-r}$, nous remarquons que la génération et la recombinaison agissent pour restaurer l'équilibre thermique lorsque les densités de porteurs s'écartent de leurs valeurs

16. La généralisation de (29.30) au cas dégénéré est décrite dans le problème 3.

d'équilibre. Dans les régions où n_c et p_v excèdent leurs valeurs d'équilibre, la recombinaison se produit plus rapidement que la génération, conduisant à une diminution des densités de porteurs, alors que dans les régions où elles n'atteignent pas leurs valeurs d'équilibre, la génération se produit plus vite que la recombinaison, conduisant ainsi à une augmentation des densités de porteurs. Dans les modèles les plus simples, ces processus sont décrits à l'aide des durées de vie¹⁷ de l'électron et du trou, τ_n et τ_p . Le taux avec lequel la densité de chaque porteur de charge varie, à cause de la recombinaison et de la génération, est pris proportionnel à la quantité avec laquelle il s'écarte de l'expression déterminée par la densité de l'autre porteur et par la loi d'action de masse (28.24) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{g-r} &= -\frac{(n_c - n_c^0)}{\tau_n} \\ \left(\frac{dp_v}{dt}\right)_{g-r} &= -\frac{(p_v - p_v^0)}{\tau_p} \end{aligned} \quad (29.33)$$

où $n_c^0 = n_i^2/p_v$ et $p_v^0 = n_i^2/n_c$.

Pour interpréter ces équations, nous remarquons que la première, par exemple, exprime la variation de la densité de porteurs électroniques due à la génération et à la recombinaison pendant un temps infinitésimal dt ,

$$n_c(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau_n}\right)n_c(t) + \left(\frac{dt}{\tau_n}\right)n_c^0 \quad (29.34)$$

Le premier terme du membre de droite de (29.34) exprime l'annihilation, par recombinaison, d'une fraction dt/τ_n des porteurs électroniques ; autrement dit, τ_n est la durée de vie électronique moyenne avant que ne se produise la recombinaison. Le deuxième terme du membre de droite exprime la création par génération thermique de n^0/τ_n porteurs électroniques par unité de volume et par unité de temps. Remarquons que les équations (29.33) donnent, comme il se doit, des densités de porteurs qui décroissent lorsqu'elles dépassent leurs valeurs à l'équilibre, augmentent lorsqu'elles sont au-dessous de leurs valeurs à l'équilibre, et ne changent pas lorsqu'elles sont égales à leurs valeurs à l'équilibre.

Les durées de vie τ_n et τ_p sont en général beaucoup plus longues que les temps de collision globaux des électrons et des trous, τ_n^{coll} et τ_p^{coll} , car la recombinaison (ou la génération) d'un électron et d'un trou est une transition interbandes (l'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction (génération) ou l'inverse (recombinaison)). Les collisions ordinaires, qui conservent le nombre de porteurs, sont des transitions intrabandes. En conséquence, les durées de vie typiques se trouvent entre 10^{-3} et 10^{-8} secondes,

17. Aussi appelées « temps de recombinaison ». Pour que la charge électrique totale soit conservée, il faut que les taux de recombinaison soient proportionnels aux densités de l'autre type de porteurs : $(1/\tau_n)(1/\tau_p) = p_v/n_c$.

alors que les temps de collisions sont semblables à ceux que l'on trouve dans les métaux, c'est-à-dire, 10^{-12} et 10^{-13} secondes.

En présence d'un potentiel statique extérieur, la jonction p - n , même si elle n'est pas à l'équilibre thermique, est dans un état stable ; autrement dit, les densités de porteurs sont constantes dans le temps : $dn_c/dt = dp_v/dt = 0$. En utilisant ce fait ainsi que les expressions (29.33) pour les taux avec lesquels la recombinaison et la génération modifient les densités de porteurs, on trouve que l'équation de continuité (29.32) implique que

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{dJ_e}{dx} + \frac{n_c - n_c^0}{\tau_n} &= 0 \\ \frac{dJ_h}{dx} + \frac{p_v - p_v^0}{\tau_p} &= 0 \end{aligned}} \quad (29.35)$$

Ce sont les équations qui remplacent les conditions d'équilibre $J_e = J_h = 0$, lorsque $V \neq 0$.

Une application très importante des équations (29.35) et (29.27) est réalisée dans les régions où le champ électrique E est très faible et la densité de porteurs majoritaires est constante. Dans ce cas, on peut négliger le courant de dérive des porteurs minoritaires devant le courant de diffusion des porteurs minoritaires, et les équations (29.27) et (29.35) se réduisent à une seule équation pour la densité de porteurs minoritaires avec un temps de recombinaison constant :

$$\boxed{\begin{aligned} D_n \frac{d^2 n_c}{dx^2} &= \frac{n_c - n_c^0}{\tau_n} \\ D_p \frac{d^2 p_v}{dx^2} &= \frac{p_v - p_v^0}{\tau_p} \end{aligned}} \quad (E \approx 0) \quad (29.36)$$

Les solutions de ces équations varient exponentiellement avec x/L , où les longueurs

$$L_n = (D_n \tau_n)^{1/2}, \quad L_p = (D_p \tau_p)^{1/2} \quad (29.37)$$

sont appelées *longueurs de diffusion* des électrons et des trous. Supposons, par exemple, (pour prendre le cas qui nous intéressera ci-dessous) que nous sommes dans la région de potentiel uniforme sur le côté n de la zone d'appauvrissement, telle que la densité d'équilibre ρ_v^0 est égale à la valeur constante $p_v(\infty) = n_i^2/N_d$. Si l'on impose à la densité de trous d'être égale à la valeur $p_v(x_0) \neq p_v(\infty)$ en un point x_0 , alors la solution de (29.36) pour $x \geq x_0$ est

$$p_v(x) = p_v(\infty) + [p_v(x_0) - p_v(\infty)] e^{-(x-x_0)/L_p} \quad (29.38)$$

Par conséquent, la longueur de diffusion est une mesure de la distance nécessaire pour que la densité revienne vers sa valeur d'équilibre.

On pourrait s'attendre à ce que la distance L , sur laquelle une déviation par rapport à la densité d'équilibre peut être maintenue, soit environ égale à la distance qu'un porteur peut parcourir avant de subir la recombinaison. Ceci n'est pas tout à fait évident dans les expressions (29.37) des longueurs de diffusion L_n et L_p , mais il est possible de le montrer lorsqu'on réécrit (29.37) en utilisant (a) les relations d'Einstein (29.30) entre la constante de diffusion et la mobilité, (b) l'expression de Drude (29.28), ou (29.29) de la mobilité, (c) la relation $\frac{1}{2}mv_{th}^2 = \frac{3}{2}k_B T$ entre le carré moyen de la vitesse du porteur et la température dans des conditions non dégénérées, et (d) la définition $\ell = v_{th}\tau^{coll}$ du libre parcours moyen du porteur entre les collisions. Après avoir effectué ces substitutions, on trouve :

$$\begin{aligned} L_n &= \left(\frac{\tau_n}{3\tau_n^{coll}} \right)^{1/2} \ell_n \\ L_p &= \left(\frac{\tau_p}{3\tau_p^{coll}} \right)^{1/2} \ell_p \end{aligned} \quad (29.39)$$

En supposant que la direction du porteur est aléatoire après chaque collision, une série de N collisions peut être vue comme une marche aléatoire de pas ℓ . On peut facilement montrer¹⁸ que, dans une telle marche, le déplacement total est $N^{1/2}\ell$. Puisque le nombre de collisions qu'un porteur peut subir pendant un temps de recombinaison est égal au rapport du temps de recombinaison au temps de collision, (29.39) montre donc que la longueur de diffusion mesure la distance qu'un porteur peut parcourir avant de subir une recombinaison.

En utilisant les valeurs typiques données à la page 721 pour le temps de collision et le temps (beaucoup plus long) de recombinaison, nous trouvons que (29.39) conduit à une longueur de diffusion qui peut valoir entre 10^2 et 10^5 fois les libres parcours moyens.

Nous pouvons estimer l'intensité des courants de génération intervenant dans la relation $I - V$ (29.26), en termes des longueurs de diffusion et des durées de vie des porteurs. Nous remarquons d'abord que, par définition de la durée de vie, les trous sont créés par génération thermique avec un taux de p_v^2/τ_p par unité de volume. Un tel trou résiste à une probabilité importante d'entrer dans la zone d'appauvrissement (et d'être ensuite emporté jusqu'au côté n) avant de subir une recombinaison, à condition d'être créé à une distance inférieure ou égale à la longueur de diffusion L_p comptée à partir du bord de la zone d'appauvrissement. Par conséquent, le flux des trous générés thermiquement par unité de surface vers la zone d'appauvrissement par seconde, est de l'ordre de $L_p p_v^0/\tau_p$. Puisque $p_v^0 = n_i^2/N_d$, nous avons

$$J_h^{gén} = \left(\frac{n_i^2}{N_d} \right) \frac{L_p}{\tau_p} \quad (29.40)$$

18. Voir par exemple, F. Reif, *Fundamentals of Statistical and thermal Physics*, McGraw Hill, New York, 1965, p. 16.

et, de façon similaire,

$$J_e^{\text{gén}} = \left(\frac{n_i^2}{N_a} \right) \frac{L_n}{\tau_n} \quad (29.41)$$

La somme des courants dans (29.40) et (29.41) est appelée *courant de saturation*, puisqu'il est égal au courant maximal qui peut s'écouler à travers la jonction, lorsque V est négatif (« biais inverse »). Comme la dépendance en température de n_i^2 est dominée par le facteur $e^{-E_g/k_B T}$ (Éq. (28.19)), le courant de saturation dépend fortement de la température.

29.5 Théorie plus détaillée de la jonction p - n hors équilibre

En utilisant le concept de courant de dérive et de diffusion, nous pouvons faire une description détaillée du comportement de la jonction p - n pour $V \neq 0$. La jonction p - n à l'équilibre possède deux régions caractéristiques : la zone d'appauvrissement, dans laquelle le champ électrique, la charge spatiale et le gradient de densité de porteurs ont des valeurs élevées, et les régions homogènes à l'extérieur de la zone d'appauvrissement, dans lesquelles ces quantités ont des valeurs très faibles. Dans le cas hors équilibre, la position au-delà de laquelle le champ électrique et la charge spatiale sont faibles est différente de la position au-delà de laquelle les gradients de densité de porteurs sont faibles. Par conséquent, lorsque $V \neq 0$, la jonction p - n est caractérisée non pas par deux, mais par trois régions différentes (décrites de façon concise dans la table 29.1).

1. **La zone d'appauvrissement** Comme dans le cas d'équilibre, il s'agit d'une région dans laquelle le champ électrique, la charge spatiale et les gradients de densité de porteurs ont tous des valeurs élevées. Lorsque $V \neq 0$, d'après (29.20), la zone d'appauvrissement est plus étroite ou plus large que dans le cas $V = 0$, suivant que V est positif (biais direct) ou négatif (biais inverse).
2. **Les régions de diffusion** Ce sont des régions (s'étendant sur une distance de l'ordre d'une longueur de diffusion à partir de la zone d'appauvrissement) dans lesquelles le champ électrique et la charge spatiale sont faibles, mais les gradients de densité de porteurs gardent des valeurs appréciables (mais pas aussi grandes que dans la zone d'appauvrissement).
3. **Les régions homogènes** Au-delà des régions de diffusion, le champ électrique, la charge spatiale et les gradients de densité de porteurs sont très faibles, comme dans les régions homogènes à l'équilibre.

La région de diffusion (2) est absente dans le cas d'équilibre. Elle apparaît lorsque $V \neq 0$ pour les raisons suivantes.

À l'équilibre ($V = 0$), la variation des densités de porteurs à travers la zone d'appauvrissement est à peine suffisante pour joindre les valeurs homogènes à l'équilibre sur les côtés de haute densité ($n_c(\infty) = N_d, p_v(-\infty) = N_a$), aux valeurs homogènes à l'équilibre sur les côtés de faible densité¹⁹ ($n_c(-\infty) = n_i^2/N_a, p_v(+\infty) = n_i^2/N_d$). Lorsque $V \neq 0$, cependant, nous avons remarqué que l'étendue de la zone d'appauvrissement et la taille de la chute de potentiel à travers la zone sont différentes de leurs valeurs d'équilibre. En conséquence (comme nous allons le voir explicitement ci-dessous), on ne peut plus ajuster la variation des densités de porteurs à travers la région à la différence entre les valeurs homogènes à l'équilibre relatives aux deux côtés, et l'on doit voir apparaître une région supplémentaire dans laquelle les densités de porteurs passent à partir de leurs valeurs aux bords de la zone d'appauvrissement vers les valeurs appropriées à la région homogène plus éloignée (figure 29.6).

Nous résumons dans la table 29.1 ces propriétés, et nous indiquons le comportement caractéristique des courants de dérive et de diffusion des électrons et des trous des trois régions, lorsque le courant j s'écoule dans la jonction²⁰ :

1. *Dans la zone d'appauvrissement*, il existe à la fois un courant de dérive et un courant de diffusion. Dans le cas d'équilibre, ils sont égaux et opposés pour chaque type de porteur, et ne conduisent donc à aucun courant d'électrons ou de trous. Dans le cas hors équilibre, le courant final qui s'écoule à travers la zone d'appauvrissement résulte d'un léger déséquilibre entre le courant de dérive et le courant de diffusion de chaque type de porteurs ; autrement dit, les courants de dérive et de diffusion sont séparément très élevés en comparaison du courant total. Une fois que l'on a construit une représentation complète des courants s'écoulant dans la jonction, il est facile de la vérifier explicitement (problème 4). C'est une conséquence des valeurs très élevées du champ électrique et des gradients de densité dans la couche de diffusion (qui compense largement les très faibles densités de porteurs).
2. *Dans les régions de diffusion*, les densités de porteurs sont plus proches des valeurs qu'elles prennent dans les régions homogènes. La densité de porteurs majoritaires est devenue tellement grande que son courant de dérive est appréciable, même si le champ est maintenant très faible ; le courant de dérive dû aux porteurs minoritaires est vraiment négligeable en comparaison. Comme les densités de porteurs continuent de varier

19. En étudiant le cas d'équilibre ci-dessus, nous avons fait une approximation en prenant les densités de porteurs minoritaires (c'est-à-dire, les valeurs homogènes à l'équilibre sur les côtés de faible densité) égales à zéro (note 7). Ceci était adéquat parce que nous décrivions uniquement la densité de charge spatiale, à laquelle les porteurs minoritaires donnent une contribution infime en comparaison de celle des porteurs majoritaires. La contribution des porteurs minoritaires au courant, cependant, n'est pas négligeable, et il est nécessaire pour nous d'utiliser les valeurs données ici (déterminées par les valeurs des porteurs majoritaires et la loi d'action de masse).

20. En régime permanent, le courant électrique total est uniforme le long de la jonction : j ne peut pas dépendre de x .

TAB. 29.1 – Les trois régions caractéristiques d'une jonction $p-n$ biaisée^a.

Type p	Région de diffusion	Zone d'appauvrissement	Région de diffusion	Type n
homogène	$\leftarrow O(L_p) \rightarrow$	$\leftarrow d_p \rightarrow \leftarrow d_n \rightarrow$	$\leftarrow O(L_n) \rightarrow$	homogène
Champ électrique ou charge spatiale	Faible	Élevé	Faible	
$\nabla p, \nabla n$	Faible	Élevé	Faible	Faible
p	Élevé		Faible	
n	Faible		Élevé	
$j_h^{dérive}$	$\approx j$	$\gg j$	≈ 0	≈ 0
$j_h^{diffusion}$	≈ 0	$\gg j$	$O(j)$	≈ 0
$j_e^{diffusion}$	≈ 0	$\gg j$	$O(j)$	≈ 0
$j_e^{dérive}$	≈ 0	$\gg j$	$O(j)$	$\approx j$

^a Les positions et les étendues des régions sont indiquées en haut de la table. La colonne en dessous de chaque région donne les ordres de grandeurs des quantités physiques importantes.

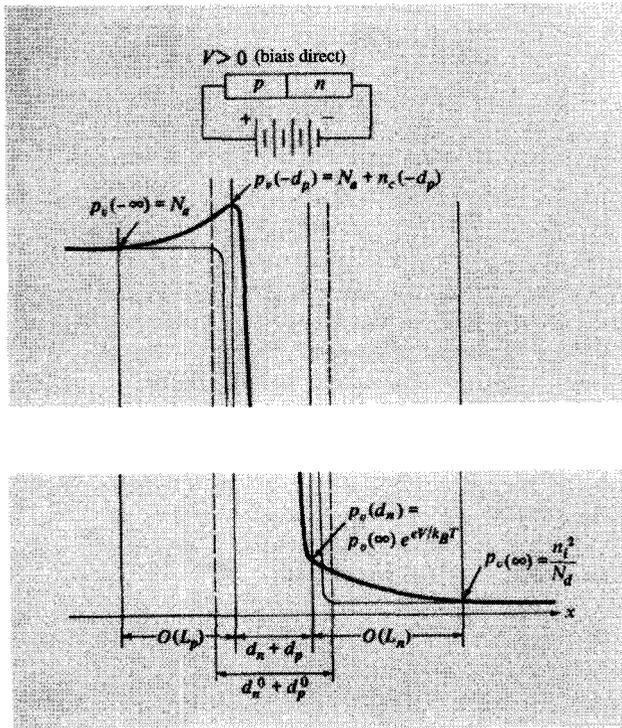


FIG. 29.6 – Densité de trous (courbe en trait plein) le long de la jonction p - n avec $V > 0$ (biais direct). Les traits pleins verticaux représentent les bords de la zone d'appauvrissement et des régions de diffusion. Remarquez le saut dans l'échelle verticale. Pour comparer, la densité de trous lorsque $V = 0$ (jonction non biaisée) est représentée avec une courbe en trait fin, ainsi que les bords de la zone d'appauvrissement dans le cas non biaisé (traits verticaux en tirets). La densité d'électrons se comporte de la même manière. Lorsque V est négatif (biais inverse), la densité de trous descend au-dessous de sa valeur asymptotique dans la région de diffusion. Remarquons que, même si l'excès de densité du cas biaisé par rapport au cas non biaisé a la même valeur dans les deux régions, il représente sur le côté p une variation de pourcentage infime de la densité de porteurs, alors qu'il représente, sur le côté n , une grande variation de pourcentage.

dans les régions de diffusion, les deux courants de diffusion (proportionnels non pas à la densité, mais à son gradient) sont appréciables. Typiquement, tous les courants dans la région de diffusion, mis à part le courant de dérivation négligeable des porteurs minoritaires, sont de l'ordre de j .

3. Dans les régions homogènes, les courants de diffusion sont négligeables, et tout le courant est conduit par le courant de dérive des porteurs minoritaires.

À partir de cette image des courants de dérive et de diffusion des porteurs individuels, nous pouvons facilement calculer le courant total j s'écoulant dans la jonction pour une valeur donnée de V . Pour simplifier l'analyse, nous faisons une hypothèse supplémentaire²¹ : nous supposons que le passage des porteurs à travers la zone d'appauvrissement est tellement rapide que les générations et les recombinaisons sont négligeables dans la zone. Si cela se produit, alors les courants totaux d'électrons et de trous, J_e et J_h , seront constants à travers la zone d'appauvrissement en régime permanent. Par conséquent, dans l'expression $j = -eJ_e + eJ_h$ du courant total, nous pouvons évaluer séparément J_e et J_h en des points quelconques de la zone d'appauvrissement où ceci est le plus pratique. Le point le plus pratique pour le courant d'électrons se trouve au bord entre la zone d'appauvrissement et la région de diffusion sur le côté p , et à l'autre bord pour le courant de trous²². Nous écrivons alors

$$j = -eJ_e(-d_p) + eJ_h(d_n) \quad (29.42)$$

Cette représentation est utile parce qu'aux limites entre la zone d'appauvrissement et les régions de diffusions, les courants de porteurs minoritaires sont purement diffusifs (voir table 29.1). Par conséquent, si nous pouvions déterminer la dépendance vis-à-vis de la position des densités de porteurs minoritaires à l'intérieur des régions de diffusion, nous pourrions calculer directement leurs courants, en utilisant (29.27) (avec $E = 0$) :

$$\begin{aligned} J_e(-d_p) &= -D_n \left. \frac{dn_e}{dx} \right|_{x=-d_p} \\ J_h(d_n) &= -D_p \left. \frac{dp_v}{dx} \right|_{x=d_n} \end{aligned} \quad (29.43)$$

Comme, les courants de dérive dus aux porteurs minoritaires sont négligeables dans les régions de diffusion, les densités de porteurs minoritaires vérifient l'équation de diffusion (29.36). Si nous prenons $p_v(d_n)$ comme étant la densité de trous au bord de la zone d'appauvrissement sur le côté n , et si nous remarquons que, loin de ce bord sur le côté n , p_v tend vers la valeur $p_v(\infty) = n_i^2/N_d$, alors la solution (29.38) de l'équation de diffusion (29.36) est

$$p_v(x) = \frac{n_i^2}{N_d} + \left[p_v(d_n) - \frac{n_i^2}{N_d} \right] e^{-(x-d_n)/L_p}, \quad x \geq d_n \quad (29.44)$$

21. C'est aussi le cas en général. Lorsque l'hypothèse n'est plus valable, l'ensemble entier des équations doit être intégré dans la zone d'appauvrissement.

22. L'image plus élémentaire du redressement présentée ci-dessus se concentrait sur le courant dû aux électrons apparaissant sur le côté des trous de la jonction, et *vice versa*.

De même, la densité d'électrons à l'intérieur de la région de diffusion sur le côté p est donnée par

$$n_c(x) = \frac{n_i^2}{N_a} + \left[n_c(-d_p) - \frac{n_i^2}{N_a} \right] e^{(x+d_p)/L_n}, \quad x \leq -d_p \quad (29.45)$$

En remplaçant ces densités dans (29.43), nous trouvons que les courants dus aux porteurs minoritaires aux bords de la zone d'appauvrissement sont

$$\begin{aligned} J_e(-d_p) &= -\frac{D_n}{L_n} \left[n_c(-d_p) - \frac{n_i^2}{N_a} \right] \\ J_h(d_n) &= \frac{D_p}{L_p} \left[p_v(d_n) - \frac{n_i^2}{N_d} \right] \end{aligned} \quad (29.46)$$

de telle sorte que le courant total (29.42) est

$$j = \frac{eD_n}{L_n} \left[n_c(-d_p) - \frac{n_i^2}{N_a} \right] + \frac{eD_p}{L_p} \left[p_v(d_n) - \frac{n_i^2}{N_d} \right] \quad (29.47)$$

Il nous reste seulement à savoir de combien les densités de porteurs minoritaires diffèrent de leurs valeurs homogènes d'équilibre aux bords de la zone d'appauvrissement. À l'équilibre, nous avons trouvé la variation des densités de porteurs à travers la zone d'appauvrissement en utilisant l'expression (29.3) de la variation des densités de porteurs dans un potentiel $\phi(x)$. Nous avons souligné ci-dessus que cette expression peut être déduite du fait qu'à l'équilibre, les courants de dérive sont égaux et opposés aux courants de diffusion. Dans le cas général hors équilibre (par exemple, dans la région de diffusion), le courant de dérive et le courant de diffusion ne s'équilibrent pas entre eux, et l'équation (29.3) n'est pas valable. Cependant, dans la zone d'appauvrissement, il y a presque équilibre entre le courant de dérive et le courant de diffusion²³, et, par conséquent, les densités de porteurs vérifient, avec une approximation raisonnable, l'équation (29.3), changeant d'un facteur $e^{-e\Delta\phi/k_B T}$ lorsque la zone d'appauvrissement est traversée :

$$\begin{aligned} n_c(-d_p) &= n_c(d_n) e^{-e\Delta\phi/k_B T} = \left[n_c(d_n) e^{-e(\Delta\phi)_0/k_B T} \right] e^{eV/k_B T} \\ p_v(d_n) &= p_v(-d_p) e^{-e\Delta\phi/k_B T} = \left[p_v(-d_p) e^{-e(\Delta\phi)_0/k_B T} \right] e^{eV/k_B T} \end{aligned} \quad (29.48)$$

Lorsque $eV \ll E_g$, alors V est petit devant $(\Delta\phi)_0$, et les densités de porteurs sur le côté minoritaire ($n_c(-d_p)$ et $p_v(d_n)$) restent très faibles comparées à leurs valeurs sur le côté majoritaire ($n_c(d_n)$ et $p_v(-d_p)$), exactement comme c'est le cas lorsque $V = 0$. Par conséquent, les conditions d'annulation de la charge spatiale aux bords de la zone d'appauvrissement,

$$\begin{aligned} n_c(d_n) - p_v(d_n) &= N_d \\ p_v(-d_p) - n_c(-d_p) &= N_a \end{aligned} \quad (29.49)$$

23. Ceci est vérifié dans le problème 4.

conduisent à des valeurs des densités de porteurs majoritaires $n_c(d_n)$ et $p_v(-d_p)$ qui ne diffèrent de leurs valeurs d'équilibre N_d et N_a que par des facteurs très proches de un. Ainsi, avec une excellente approximation, lorsque $eV \ll E_g$,

$$\begin{aligned} n_c(-d_p) &= \left[N_d e^{-e(\Delta\phi)_0/k_B T} \right] e^{eV/k_B T} \\ p_v(d_n) &= \left[N_a e^{-e(\Delta\phi)_0/k_B T} \right] e^{eV/k_B T} \end{aligned} \quad (29.50)$$

ou, de manière équivalente²⁴,

$$\begin{aligned} n_c(-d_p) &= \frac{n_i^2}{N_a} e^{eV/k_B T} \\ p_v(d_n) &= \frac{n_i^2}{N_d} e^{eV/k_B T} \end{aligned} \quad (29.51)$$

En remplaçant ces résultats dans l'expression (29.47) du courant total, on aboutit à

$$j = en_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n N_a} + \frac{D_p}{L_p N_d} \right) \left(e^{eV/k_B T} - 1 \right) \quad (29.52)$$

Cette équation est de la forme (29.26) où les courants de génération sont donnés explicitement par

$$\boxed{\begin{aligned} J_e^{\text{gén}} &= \left(\frac{n_i^2}{N_a} \right) \frac{D_n}{L_n} \\ J_h^{\text{gén}} &= \left(\frac{n_i^2}{N_d} \right) \frac{D_p}{L_p} \end{aligned}} \quad (29.53)$$

Si nous éliminons les constantes de diffusion qui apparaissent dans (29.53) à l'aide de (29.37), les expressions des courants de génération sont en accord avec les estimations grossières (29.40) et (29.41).

29.6 Problèmes

1. Zone d'appauvrissement à l'équilibre thermique

(a) Montrer que, si la forme exacte (non dégénérée) (29.3) est retenue pour les densités de porteurs de charge, alors l'équation de Poisson (que nous avons

²⁴ On peut déduire ceci de l'expression (29.6) de $(\Delta\phi)_0$ et de l'expression (28.19) de n_i . On peut aussi le déduire directement de (29.50) en imposant les valeurs d'équilibre correctes $n_c(-d_p) = n_i^2/N_a$ et $p_v(d_n) = n_i^2/N_d$, lorsque $V = 0$.

mise sous la forme approchée (29.3) dans le texte) peut se mettre sous la forme de l'équation différentielle suivante pour la variable $\psi = (e\phi + \mu - \mu_i)/k_B T$:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = K^2 \left(\text{sh } \psi - \frac{\Delta N(x)}{2n_i} \right) \quad (29.54)$$

où $K^2 = 8\pi n_i e^2 / k_B T \epsilon$, $\Delta N(x)$ est le profil de dopage, $\Delta N(x) = N_d(x) - N_a(x)$, et n_i et μ_i sont la densité de porteurs et le potentiel chimique pour un échantillon libre de toute impureté à la même température.

(b) Le texte étudie le cas d'une jonction p - n constituée d'un matériau hautement extrinsèque, avec $N_d, N_a \gg n_i$. Dans le cas contraire d'un semi-conducteur faiblement dopé presque intrinsèque, avec

$$n_i \gg N_d, N_a \quad (29.55)$$

nous pouvons obtenir, avec une grande précision, le potentiel électrostatique pour un profil de dopage arbitraire, comme suit :

(i) Supposons que $\psi \ll 1$, de sorte que $\text{sh } \psi \approx \psi$. Montrer que la solution de (29.54) est donnée par :

$$\psi(x) = \frac{1}{2} K \int_{-\infty}^{\infty} dx' e^{-K|x-x'|} \frac{\Delta N(x')}{2n_i} \quad (29.56)$$

(ii) Montrer que cette solution et (29.55) impliquent que ψ est en effet bien plus petit que 1, justifiant le remplacement initial.

(iii) Montrer que si ΔN varie suivant plus d'une dimension, alors, dans le cas presque intrinsèque :

$$\phi(\mathbf{r}) = e \int d\mathbf{r}' \Delta N(\mathbf{r}') \frac{e^{-K|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (29.57)$$

(iv) Le résultat ci-dessus est de la même forme que le potentiel de Thomas-Fermi écranté produit par les impuretés dans un métal (Éq. (17.54)). Montrer que le vecteur d'onde de Thomas-Fermi (Éq. (17.50)) pour un gaz d'électrons libres est précisément de la forme de K , mis à part que v_F doit être remplacé par la vitesse thermique appropriée à la statistique de Boltzmann, et que la densité de porteurs de charges doit être prise égale à $2n_i$. (Pourquoi ce dernier facteur 2 ?) La grandeur K est la longueur d'écrantage de la théorie de Debye-Hückel.

(c) Un certain aperçu de la solution générale de (29.54) peut être obtenu par le simple changement de nom des variables :

$$\psi \rightarrow u, \quad x \rightarrow t, \quad K^2 \rightarrow \frac{1}{m} \quad (29.58)$$

L'équation décrit alors le déplacement u d'une particule de masse m sous l'influence d'une force qui dépend de la position (u) et du temps (t). Dans

le cas d'une jonction abrupte, cette force est indépendante du temps avant et après $t = 0$. Donner l'allure de « l'énergie potentielle » avant et après $t = 0$, et déduire du tracé un argument qualitatif selon lequel la solution de (29.54) qui devient asymptotiquement constante lorsque $x \rightarrow \pm\infty$, peut subir une variation appréciable au voisinage de $x = 0$.

(d) Montrer que la conservation de « l'énergie » avant et après $t = 0$, dans le modèle mécanique de la jonction abrupte décrit ci-dessus, permet de montrer que le potentiel exact en $x = 0$ est donné par la solution approchée (29.14) plus une correction $\Delta\phi$, donnée par :

$$\Delta\phi = -\frac{k_B T}{e} \left(\frac{\sqrt{N_d^2 + 4n_i^2} - \sqrt{N_a^2 + 4n_i^2}}{N_d + N_a} \right) \quad (29.59)$$

Discuter l'importance de cette correction de ϕ , et la pertinence des densités de porteurs de charge (29.12) données par la solution approchée (29.14), dans la zone d'appauvrissement.

(e) Comme dans (d), trouver et discuter les champs approchés et exacts en $x = 0$.

2. Obtention des relations d'Einstein à partir de la théorie cinétique

Montrer que les équations phénoménologiques (29.27) reliant les courants des porteurs au champ électrique et au gradient de la densité de porteurs de charge, se déduisent des arguments cinétiques élémentaires tels que ceux que nous avons utilisés au chapitre 1, avec des mobilités de la forme (29.28) et (29.29), et des constantes de diffusion de la forme

$$D = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \tau^{\text{coll}} \quad (29.60)$$

Montrer que les relations d'Einstein (29.30) sont satisfaites à condition que la vitesse quadratique thermique moyenne $\langle v^2 \rangle$ soit donnée par la statistique de Maxwell-Boltzmann.

3. Relations d'Einstein dans le cas dégénéré

Dans le traitement des semi-conducteurs hétérogènes dégénérés, il faut généraliser les densités de porteurs de charge à l'équilibre (29.3) à

$$\begin{aligned} n_c(x) &= n_c^0(\mu + e\phi(x)) \\ p_v(x) &= p_v^0(\mu + e\phi(x)) \end{aligned} \quad (29.61)$$

où $n_c^0(\mu)$ et $p_v^0(\mu)$ sont les densités de porteurs du semi-conducteur homogène en fonction du potentiel chimique²⁵.

(a) Montrer que l'expression (29.9) de $\Delta\phi$ et l'interprétation qui la précède continuent de découler directement de (29.61).

²⁵ Remarquons que les formes fonctionnelles de $n_c^0(\mu)$ et de $p_v^0(\mu)$ ne dépendent pas du dopage (bien que la valeur de μ en dépende, bien sûr).

(b) Montrer, par une légère généralisation du raisonnement de la page 719, que

$$\mu_n = eD_n \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial \mu}, \quad \mu_p = -eD_p \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial \mu} \quad (29.62)$$

(c) Dans un semi-conducteur hétérogène hors équilibre, avec des densités de porteurs $n_c(x)$ et $p_v(x)$, on définit parfois des *potentiels quasi-chimiques*²⁶ $\tilde{\mu}_e(x)$ et $\tilde{\mu}_h(x)$ en imposant aux densités de porteurs d'être sous la forme relative à l'équilibre (29.61) :

$$n_c(x) = n_c^0(\tilde{\mu}_e(x) + e\phi(x)), \quad p_v(x) = p_v^0(\tilde{\mu}_h(x) + e\phi(x)) \quad (29.63)$$

Montrer que, comme conséquence des relations d'Einstein (29.62), les courants totaux de dérive et de diffusion sont simplement,

$$\begin{aligned} J_e &= -\mu_n n_c \frac{d}{dx} \frac{1}{e} \tilde{\mu}_e(x) \\ J_h &= \mu_p p_v \frac{d}{dx} \frac{1}{e} \tilde{\mu}_h(x) \end{aligned} \quad (29.64)$$

Remarquons que ceux-ci sont de la forme des courants de dérive purs dans un potentiel électrostatique $\phi = (-1/e)\tilde{\mu}$.

4. Courants de dérive et de diffusion dans la zone d'appauvrissement

En remarquant que le champ électrique dans la zone d'appauvrissement est de l'ordre de $\Delta\phi/d$, $d = d_n + d_p$, et que les densités de porteurs de charge y dépassent considérablement leurs valeurs minoritaires (sauf aux bords de la région), montrer que l'hypothèse, selon laquelle les courants de dérive (et, par là, de diffusion) dans la zone d'appauvrissement dépassent largement le courant total, est très bien vérifiée.

5. Champs dans la région de diffusion

Vérifier l'hypothèse selon laquelle le potentiel ϕ subit une variation négligeable dans la région de diffusion, en estimant sa variation à travers celle-ci comme suit :

(a) Trouver le courant de dérive d'électrons en d_n en remarquant que le courant total d'électrons est continu à travers la zone d'appauvrissement et en calculant explicitement le courant de diffusion d'électrons en d_n .

(b) En remarquant que la densité d'électrons est très proche de N_d en d_n , trouver une expression du champ électrique en d_n nécessaire pour produire le courant de dérive calculé en (a).

26. Puisque nous sommes hors équilibre, $\tilde{\mu}_e$ n'est pas nécessairement égal à $\tilde{\mu}_h$.

(c) En supposant que le champ trouvé en (b) définit l'échelle du champ électrique dans la région de diffusion, montrer que la variation de ϕ à travers la région de diffusion est de l'ordre de $(k_B T/e)(n_i/N_d)^2$.

(d) Pourquoi ceci est en effet négligeable ?

6. Courant de saturation

Estimer la valeur du courant électrique de saturation dans une jonction $p-n$ à température ambiante, si la largeur de la bande interdite est de 0,5 eV, les concentrations de donneurs (ou d'accepteurs) sont de $10^{18}/\text{cm}^3$, les temps de recombinaison sont de 10^{-5} seconde et les longueurs de diffusion sont de 10^{-4} cm.

Chapitre 30

Défauts dans les cristaux

Thermodynamique des défauts ponctuels
Défauts de Schottky et de Frenkel
Recuit
Conductivité électrique des cristaux ioniques
Centres colorés
Polarons et excitons
Dislocations
Résistance mécanique des cristaux
Croissance cristalline
Défauts d'empilement et joints de grains

PAR DÉFAUT CRISTALLIN, on sous-entend généralement toute région où l'arrangement microscopique des ions diffère de manière drastique de celui d'un cristal parfait. On parle de défauts de surface, linéaires ou ponctuels, selon que la région imparfaite est, à l'échelle atomique, limitée à une, deux ou trois dimensions.

À l'instar des défauts humains, ceux des cristaux se présentent dans des variétés apparemment sans fin, pour beaucoup mornes et démoralisants, et pour quelques-uns fascinants. Dans ce chapitre, nous allons décrire quelques-unes des imperfections dont la présence a un effet prononcé sur au moins une propriété physique majeure du solide concerné. On peut débattre sur le fait que presque tout défaut vérifie ce critère ; par exemple, les inhomogénéités isotopiques peuvent altérer aussi bien le spectre des phonons que le caractère de la diffusion des neutrons. Les exemples que nous allons considérer sont

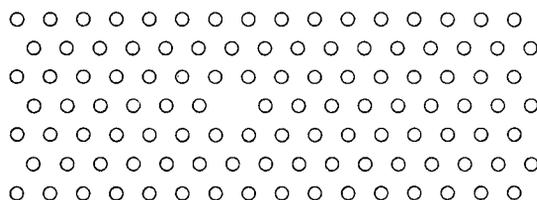


FIG. 30.1 – Une portion du réseau de Bravais monoatomique avec une lacune ou défaut de Schottky.

néanmoins d'une certaine façon plus spectaculaires¹. Les deux types les plus importants de défauts que nous mentionnerons sont les suivants.

1. **Lacunes et défauts interstitiels** Ce sont des défauts ponctuels dus à l'absence (ou à la présence) d'ions. Ce type de défauts est entièrement responsable de la conductivité électrique observée dans les cristaux ioniques, et peuvent changer profondément les propriétés optiques (et, en particulier, leurs couleurs). Par ailleurs, leur présence est un phénomène d'équilibre thermodynamique normal, de sorte qu'ils peuvent être une caractéristique intrinsèque des cristaux réels.
2. **Dislocations** Ce sont des défauts linéaires qui, bien que probablement absents des cristaux idéaux à l'équilibre thermodynamique, sont presque invariablement présents dans n'importe quel échantillon réel. Les dislocations sont essentielles pour expliquer la résistance observée (ou plutôt, l'absence de résistance au cisaillement) des cristaux réels, ainsi que les taux de croissance cristalline.

30.1 Défauts ponctuels : aspects thermodynamiques généraux

Les défauts ponctuels sont présents même dans un cristal à l'équilibre thermodynamique, comme on peut le montrer en se limitant au défaut le plus simple : une *lacune* ou *défaut de Schottky* dans un réseau de Bravais monoatomique. Une lacune se crée lorsqu'un site du réseau de Bravais qui, dans les conditions normales, est occupé par un ion dans le cristal parfait s'en trouve privé (figure 30.1).

Si le nombre, n , de telles lacunes à une température T est une variable thermodynamique extensive (c'est-à-dire, s'il est proportionnel au nombre total

1. Non seulement notre choix des défauts est hautement sélectif, mais nous avons également inclus dans le chapitre, certains phénomènes (polarons et excitons) qui ne sont généralement pas considérés comme des défauts. La raison en est qu'ils ressemblent, à bien des égards, à d'autres phénomènes que nous considérons comme des défauts, et donc apparaissent assez naturellement dans une telle discussion.

d'ions, N , dans le cas d'un N très grand), on peut estimer sa taille en minimisant le potentiel thermodynamique approprié. Si le cristal est soumis à une pression constante P , ce sera l'énergie libre de Gibbs,

$$G = U - TS + PV.$$

Pour déterminer la dépendance en n de G , il est plus simple de considérer un cristal constitué de N ions, comprenant n sites vacants, comme un cristal parfait de $N + n$ ions privé de n ions. Le volume, $V(n)$, est dans ce cas, en première approximation, $(N + n)v_0$ où v_0 est le volume par ion dans le cristal parfait.

On peut en principe, pour tout choix particulier de n sites vacants, calculer $F_0(n) = U - TS$ pour le cristal imparfait correspondant. Si n est très petit² comparé à N , on peut, dans ce cas, s'attendre à ce qu'il ne dépende que du nombre de sites vacants et non de la répartition spatiale³. Nous devons ajouter à l'entropie S d'une configuration fixe de sites vacants, une contribution supplémentaire S^{config} exprimant le désordre qui résulte des $(N + n)!/N!n!$ façons de choisir n sites vacants parmi $N + n$:

$$S^{\text{config}} = k_B \ln \frac{(N + n)!}{N!n!} \quad (30.1)$$

Ainsi l'énergie libre totale de Gibbs s'écrit :

$$G(n) = F_0(n) - TS^{\text{config}}(n) + P(N + n)v_0 \quad (30.2)$$

En utilisant la formule de Stirling, valable pour X grand,

$$\ln X! \approx X(\ln X - 1) \quad (30.3)$$

On peut évaluer

$$\frac{\partial S^{\text{config}}}{\partial n} = k_B \ln \left(\frac{N + n}{n} \right) \approx k_B \ln \left(\frac{N}{n} \right) ; \quad n \ll N \quad (30.4)$$

et, par conséquent,

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial F_0}{\partial n} + Pv_0 - k_B \ln \left(\frac{N}{n} \right) \quad (30.5)$$

2. Ceci n'est pas incompatible avec notre assertion selon laquelle n est une variable extensive d'ordre N . Le caractère extensif implique que $\lim_{N \rightarrow \infty} (n/N) \neq 0$. Cependant, dire que n est petit comparé à N ne requiert pas que la limite s'annule, mais seulement qu'elle soit très petite devant l'unité. C'est toujours le cas pour les défauts ponctuels dans les cristaux. Il va de soi que si le nombre de défauts était proche du nombre d'ions, nous n'aurions aucune raison de parler d'un cristal.

3. Ceci ne sera certainement pas vrai dans le cas de configurations pour lesquelles des sites vacants en nombre non négligeable sont proches les uns des autres, puisque la présence de l'un a alors un effet sur l'énergie nécessaire pour former l'autre. Cependant lorsque $n \ll N$, de telles configurations sont rares.

Lorsque $n \ll N$, nous pouvons écrire

$$\frac{\partial F_0}{\partial n} \approx \left. \frac{\partial F_0}{\partial n} \right|_{n=0} = \mathcal{E} \quad (30.6)$$

où \mathcal{E} est indépendant de n . Ainsi, (30.5) nous dit que G est rendue minimale par

$$n = N e^{-(\mathcal{E} + P v_0)/k_B T} \quad (30.7)$$

Pour calculer \mathcal{E} nous pouvons (comme dans le chapitre 22) écrire l'énergie potentielle totale d'un réseau typique à $(N + n)$ ions avec n sites vacants comme $U = U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}}$ (voir (22.8)). Nous pouvons alors calculer F_0 à partir de la fonction de partition

$$e^{-\beta F_0} = \sum_E e^{-\beta E} = e^{-\beta U^{\text{eq}}} \sum_{E_{\text{harm}}} e^{-\beta E_{\text{harm}}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (30.8)$$

où E_{harm} parcourt les valeurs propres de la partie harmonique de l'hamiltonien. Évidemment, ceci donne un F_0 qui est l'énergie potentielle du réseau à l'équilibre avec les sites vacants ajoutée à l'énergie libre des phonons

$$F_0 = U^{\text{eq}} + F^{\text{ph}} \quad (30.9)$$

Le deuxième terme est généralement petit comparé au premier, de telle sorte qu'en première approximation \mathcal{E} est simplement égale à

$$\mathcal{E}_0 = \left. \frac{\partial U^{\text{eq}}}{\partial n} \right|_{n=0} \quad (30.10)$$

l'énergie potentielle indépendante de la température nécessaire pour extraire un ion. À une pression normale (atmosphérique, par exemple), $P v_0$, en comparaison, est négligeable, et, par conséquent,

$$n = N e^{-\beta \mathcal{E}_0} \quad (30.11)$$

Puisqu'on peut s'attendre à un \mathcal{E}_0 de l'ordre de l'électron-volt⁴, le rapport n/N sera évidemment petit, mais non nul.

La correction à l'équation (30.11) due aux phonons et qui provient du second terme dans (30.9) augmente généralement quelque peu n . Ceci est dû au fait que l'introduction de sites vacants a tendance à abaisser quelques-unes des fréquences des modes normaux (et donc, les énergies des phonons correspondants), ce qui conduit ainsi à une dérivée partielle $\partial F^{\text{ph}}/\partial n$ négative. Un modèle simple de cet effet est abordé dans le problème 1.

4. Nous nous attendons à ce qu'il soit approximativement de l'ordre de l'énergie de cohésion par particule. Voir le chapitre 20.

L'analyse faite ci-dessus suppose qu'un seul type de défaut ponctuel peut survenir : une lacune sur un site d'un réseau de Bravais. En général, il peut bien sûr y avoir plus d'un type de défauts (dans les réseaux polyatomiques). Il y a aussi la possibilité d'ions supplémentaires occupant des régions qui ne sont pas occupées dans le cristal parfait, un type de défaut ponctuel appelé *défaut interstitiel* (ou simplement *interstitiel*). Ainsi, nous pourrions généraliser notre analyse afin d'inclure ces n_j défauts ponctuels de type j . Si tous les n_j sont petits comparés à N , ce type de défauts apparaît en nombre donné par la généralisation évidente de (30.7) (si l'on ignore la faible correction Pv_0) :

$$n_j = N_j e^{-\beta \mathcal{E}_j}, \quad \mathcal{E}_j = \left. \frac{\partial F_0}{\partial n_j} \right|_{n_j=0} \quad (30.12)$$

où N_j est le nombre de sites où les défauts de type j peuvent survenir.

Les \mathcal{E}_j sont généralement grands comparés à $k_B T$ et si, de plus, les deux plus petites valeurs de \mathcal{E}_j (disons \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2) sont elles-mêmes séparées par un intervalle large comparé à $k_B T$, alors n_1 sera très grand devant tous les autres n_j ; autrement dit, le défaut ayant la plus faible valeur \mathcal{E}_j sera de très loin le type de défaut le plus important.

Cependant, (30.12) n'est correcte que si les nombres de chaque type de défauts sont indépendants, puisqu'ils découlent de la minimisation de l'énergie libre effectuée de façon indépendante par rapport à tous les n_j . S'il y a des contraintes parmi les n_j , il faut réexaminer le problème. Le type le plus important de contrainte est la neutralité de la charge. Nous ne pouvons avoir un ensemble de défauts ne comprenant que des lacunes d'ions positifs dans un cristal ionique, sans créer un déséquilibre de charges positives, avec son énergie de Coulomb prohibitivement grande. Cet excès de charge doit être équilibré soit par des ions positifs dans des interstitiels, des lacunes d'ions négatifs, ou une combinaison des deux⁵. Ainsi l'énergie libre doit être minimisée compte tenu de la contrainte :

$$0 = \sum q_j n_j \quad (30.13)$$

où q_j est la charge du défaut de type j ($q_j = +e$ pour une lacune d'ion négatif ou un interstitiel à ion positif, et $q_j = -e$ pour une lacune d'ion positif ou un interstitiel à ion négatif). Si nous introduisons un multiplicateur de Lagrange λ , nous pouvons alors prendre en compte la contrainte en minimisant non pas G , mais $G + (\lambda \sum q_j n_j)$. Ceci conduit au remplacement de (30.12) par

$$n_j = N_j e^{-\beta(\mathcal{E}_j + \lambda q_j)} \quad (30.14)$$

où l'inconnue λ est déterminée en imposant à (30.14) la contrainte (30.13).

Habituellement, le plus petit des \mathcal{E}_j de chaque type de charge est séparé, en énergie, du suivant le plus bas de plusieurs $k_B T$ ⁶. Par conséquent, il y

5. Nous ignorons la possibilité de formation de centres colorés. Voir ci-dessous.

6. Lorsque ce n'est pas le cas, la distinction développée ci-dessous entre les défauts de Schottky et de Frenkel ne peut alors être effectuée. Voir le problème 2.

aura un type de défaut dominant pour chaque charge, dont les nombres sont donnés par

$$\begin{aligned} n_+ &= N_+ e^{-\beta(\mathcal{E}_+ + \lambda e)} \\ n_- &= N_- e^{-\beta(\mathcal{E}_- - \lambda e)}, \quad \mathcal{E}_\pm = \min_{(q_j = \pm e)} (\mathcal{E}_j) \end{aligned} \quad (30.15)$$

Puisque les densités de tous les autres types de défauts satisfont à

$$\begin{aligned} n_j &\ll n_+, \quad q_j = +e \\ n_j &\ll n_-, \quad q_j = -e \end{aligned} \quad (30.16)$$

la neutralité de la charge implique, avec une grande précision, que

$$n_+ = n_- \quad (30.17)$$

Puisque (30.15) impose aussi que

$$n_+ n_- = N_+ N_- e^{-\beta(\mathcal{E}_+ + \mathcal{E}_-)} \quad (30.18)$$

nous trouvons

$$n_+ = n_- = \sqrt{N_+ N_-} e^{-\beta(\mathcal{E}_+ + \mathcal{E}_-)/2} \quad (30.19)$$

Ainsi, la contrainte de la neutralité de la charge réduit la concentration du type de défaut le plus abondant et augmente celle du type le plus abondant de charge opposée, de sorte que les valeurs que ces concentrations auraient eues en l'absence de la contrainte se changent en leur moyenne géométrique.

Même dans les cristaux ioniques diatomiques simples, il y a plusieurs manières de réaliser la neutralité de la charge (figure 30.2). Il peut y avoir essentiellement des nombres égaux de lacunes d'ions positifs et d'ions négatifs, ce qu'on appelle aussi, dans ce contexte, *défauts de Schottky*. Par ailleurs, il peut y avoir essentiellement un nombre égal de lacunes et d'interstitiels du même ion, ce qu'on appelle *défauts de Frenkel*. Les halogénures alcalins ont des défauts de type Schottky ; les halogénures d'argent, de type de Frenkel. (La troisième possibilité, des interstitiels d'ions positifs et d'ions négatifs en nombres égaux, ne semble pas se produire ; les interstitiels étant, en général, plus coûteux en énergie que les lacunes du même ion.)

30.2 Défauts et équilibre thermodynamique

Il est fort improbable que les défauts *linéaires* ou de *surface* puissent avoir, comme les défauts ponctuels, une concentration non nulle à l'équilibre thermodynamique. L'énergie de formation de l'un de ces défauts plus étendus sera proportionnel à la dimension linéaire ($N^{1/3}$) ou à l'aire de la surface latérale ($N^{2/3}$) du cristal. Cependant, le nombre de manières d'en introduire un (à

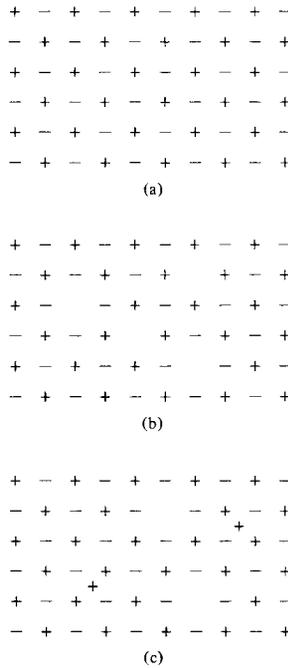


FIG. 30.2 – (a) Un cristal ionique parfait. (b) Un cristal ionique avec des défauts ponctuels du type Schottky (un nombre égal de lacunes d’ions positif et négatif). (c) Un cristal ionique avec des défauts ponctuels du type Frenkel (un nombre égal de lacunes d’ions positif et d’interstitiels).

condition qu’il ne soit pas excessivement « tortueux » (lignes) ou « onduleux » (surfaces)) s’avère ne pas être plus que logarithmique en N , comme pour les défauts ponctuels. Ainsi, bien que le coût en énergie d’un seul défaut ponctuel (indépendant de N) soit plus que compensé par le gain d’entropie (de l’ordre de $\ln N$), ce n’est probablement pas le cas pour les défauts linéaires et de surface.

Les défauts linéaires et de surface sont, selon toute vraisemblance, des configurations métastables du cristal. Cependant, l’équilibre thermique peut parfois être approché si lentement que, pour des besoins pratiques, les défauts peuvent être considérés comme figés. Il est également facile d’arranger des concentrations hors d’équilibre de défauts ponctuels, qui peuvent avoir une persistance considérable (par exemple, en refroidissant rapidement un cristal qui a été à l’équilibre). La concentration à l’équilibre de défauts ponctuels peut être ramenée à la forme de Maxwell-Boltzmann, et les densités de défauts linéaires et de surface proportionnellement réduits vers zéro en appliquant et en enlevant lentement de la chaleur. Ce processus de restauration de la concentration à l’équilibre de défauts ponctuels est appelé *recuit*.

30.3 Défauts ponctuels : conductivité électrique des cristaux ioniques

Les cristaux ioniques, isolants électroniques *par excellence*, ont une conductivité électrique non nulle. Les résistivités typiques dépendent, de manière sensible, de la température et de la pureté de l'échantillon, et peuvent se situer, dans le cas des cristaux d'halogénures alcalins, de 10^2 à $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ (à comparer aux résistivités typiques des métaux qui sont de l'ordre du microhm centimètres). La conduction ne peut être due aux excitations thermiques des électrons de la bande de valence vers les bandes de conduction, comme dans les semi-conducteurs (Éq. (28.20)), car la bande interdite est si grande que, parmi les 10^{23} électrons, peu, si même il y en a, peuvent être ainsi excités. Il existe des preuves directes que la charge est portée non par les électrons mais par les ions eux-mêmes : après le passage du courant, les atomes correspondant aux ions appropriés se retrouvent déposés aux électrodes en nombre proportionnel à la charge totale transportée par le courant.

La capacité des ions à conduire est ainsi grandement favorisée par la présence de lacunes. Déplacer une lacune à travers le cristal demande beaucoup moins de travail que de contraindre un ion à se déplacer à travers le réseau d'ions dense du cristal parfait (figure 30.3).

Il existe de nombreuses preuves que la conduction ionique dépend du mouvement des lacunes. On observe que la conductivité croît exponentiellement en $1/T$ avec la température, ce qui reflète la dépendance en température de la concentration des lacunes à l'équilibre thermique (30.14)⁷. De plus, à basse température, la conductivité d'un cristal ionique monovalent dopé avec des impuretés divalentes (par exemple, Ca dans du NaCl) est proportionnelle à la concentration de ces impuretés, en dépit du fait que le matériau déposé à la cathode continue à être l'atome monovalent. Comme le montre la figure 30.4, la fonction la plus importante de l'impureté est de forcer, à travers la neutralité de la charge, la création de lacunes Na^+ pour chaque ion Ca^{++} incorporé dans un site de substitution dans le réseau, en un site Na^+ ⁸. Ainsi, plus on introduit de Ca, plus élevé est le nombre de lacunes Na^+ , et plus grande est la conduction⁹.

7. Ceci n'est pas en soi entièrement convainquant, puisque la constante de diffusion ionique, qui dépend de la probabilité que l'ion ait suffisamment d'énergie thermique pour passer au-dessus de la barrière de potentiel, varie également exponentiellement en $1/T$. Par conséquent, il en est de même de la mobilité et de la conductivité. (Voir le chapitre 29 pour les définitions de la constante de diffusion et de la mobilité.)

8. Une preuve directe en est que la densité du cristal dopé est plus faible que celle du cristal pur, même si un atome de calcium a une masse plus grande que celle du sodium.

9. Ce phénomène est assez analogue au dopage des semi-conducteurs en impuretés. Voir le chapitre 28, et le problème 3.

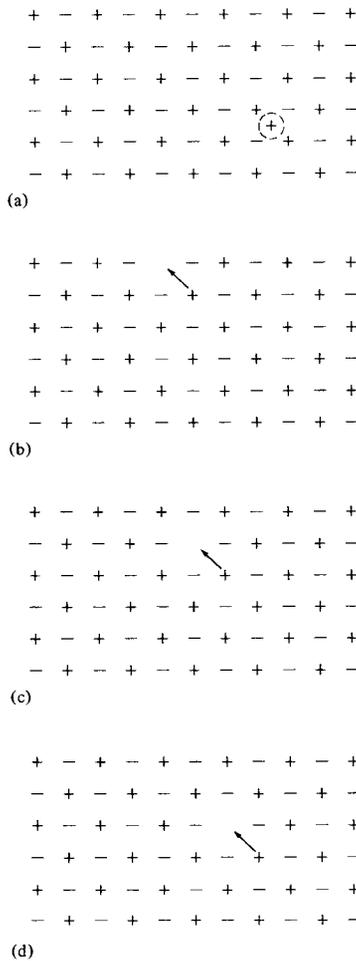


FIG. 30.3 – (a) Il est très difficile de faire passer un ion positif supplémentaire à travers un cristal parfait. Cependant, par des mouvements successifs d’ions positifs dans les lacunes voisines, (b)-(d), une unité de charge positive peut être déplacée avec une relative facilité à travers tout le cristal.

30.4 Centres colorés

Nous avons indiqué que la neutralité de la charge exige que les lacunes d’un constituant d’un cristal ionique diatomique soient équilibrées, soit par un nombre égal d’interstitiels du même constituant (Frenkel) soit par un nombre égal de lacunes de l’autre constituant (Schottky). Cependant, il est aussi possible d’équilibrer la charge manquante d’une lacune d’ion négatif par un électron localisé au voisinage d’un défaut ponctuel, dont il remplace la charge.

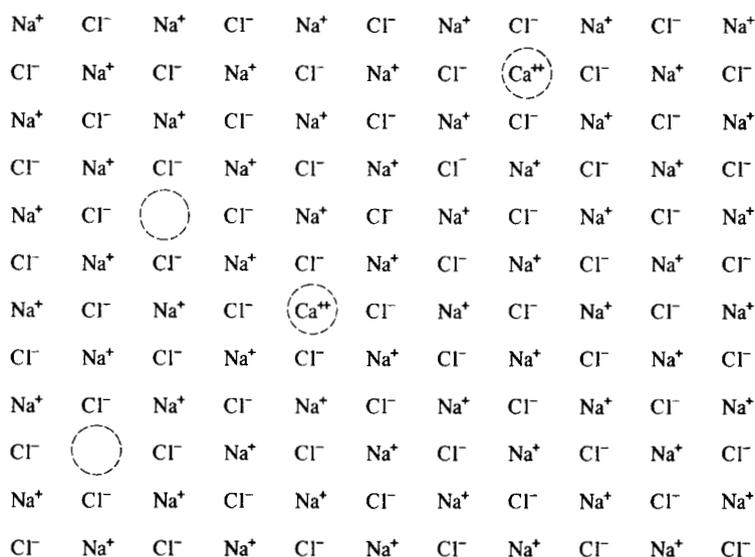


FIG. 30.4 – L'introduction de n ions Ca^{++} dans NaCl a pour conséquence le remplacement de n ions Na^+ par Ca^{++} et la création de n lacunes additionnelles de Na^+ pour préserver la neutralité de la charge.

Un tel électron peut être vu comme lié à un centre de charge effective positive, et aura, en général, un spectre de niveaux d'énergies¹⁰. Les excitations entre ces niveaux produisent une série de raies d'absorption optiques assez analogues à celles d'atomes isolés. Ces énergies d'excitation apparaissent dans la bande optique interdite entre $\hbar\omega_T$ et $\hbar\omega_L$, pour le cristal parfait (voir le chapitre 27), et ainsi se manifestent sous la forme de pics saisissants dans le spectre d'absorption optique (figure 30.5). Ces structures de défauts d'électrons et d'autres de même espèce sont appelées centres colorés, puisque leur présence donne une couleur intense au cristal parfait qui serait sinon resté transparent.

Les centres colorés ont été abondamment étudiés dans les halogénures alcalins qui peuvent être colorés après une exposition à des rayons X ou un rayonnement γ (avec la production de défauts qui s'ensuit par les photons de très haute énergie) ou, de façon plus instructive, par chauffage d'un cristal d'halogénure alcalin dans une atmosphère de vapeur du métal alcalin. Dans ce dernier cas, les atomes alcalins en excès (dont le nombre peut varier de un pour 10^7 à un pour 10^3) sont incorporés dans le cristal, comme les analyses chimiques le démontrent. Cependant, la masse volumique du cristal coloré décroît proportionnellement à la concentration d'atomes alcalins en excès, établissant que les atomes ne sont pas absorbés en tant qu'interstitiels. Au

10. Voir le problème 5.

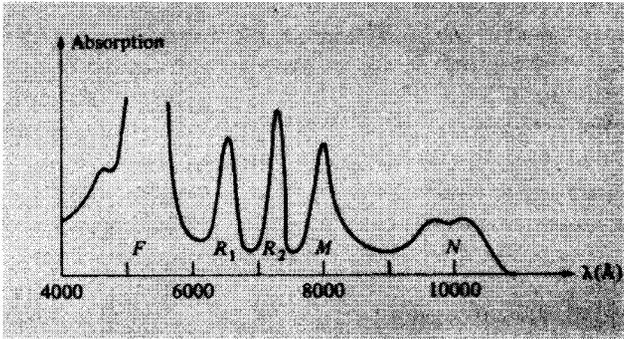


FIG. 30.5 – Spectre d’absorption du KCl montrant les pics associés aux différentes combinaisons des centres F ; par exemple, le centre F lui-même, le centre M , et le centre R . R. H. Silsbee, *Phys. Rev.* **A180**, 138 (1965).

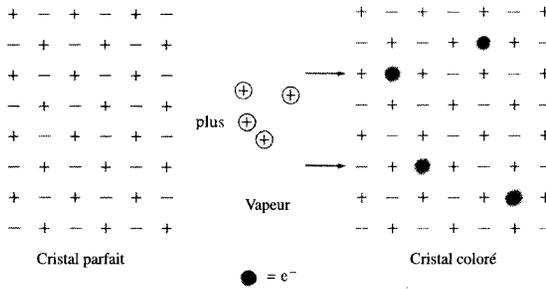


FIG. 30.6 – Le chauffage d’un cristal parfait d’halogénure alcalin dans la vapeur du métal alcalin peut produire un cristal ayant un excédent d’ions alcalins. Il y a une concentration correspondante de lacunes d’ions négatifs dont les sites sont maintenant occupés par les électrons excédents (très localisés).

contraire, les atomes de métal alcalin sont ionisés et prennent position sur les sites d’un sous-réseau parfait de charges positives, et les électrons en surplus sont liés à un nombre égal de lacunes d’ions négatifs (figure 30.6).

Une preuve évidente en faveur de la validité de ce point de vue est fournie par le fait que le spectre d’absorption ainsi réalisé n’est pas considérablement altéré si, par exemple, nous chauffons le chlorure de potassium dans une vapeur de sodium, plutôt que de potassium métallique. Ceci confirme le fait que le rôle primordial de la vapeur des atomes de métal est d’introduire des lacunes d’ions négatifs et de fournir les électrons assurant la neutralité, dont les niveaux d’énergie produisent le spectre d’absorption.

Un électron lié à une lacune d’ion négatif (appelé centre F^{11}) est capable de reproduire un grand nombre de caractéristiques qualitatives d’un spectre

11. Une abréviation de l’allemand *Farbzentrum*.

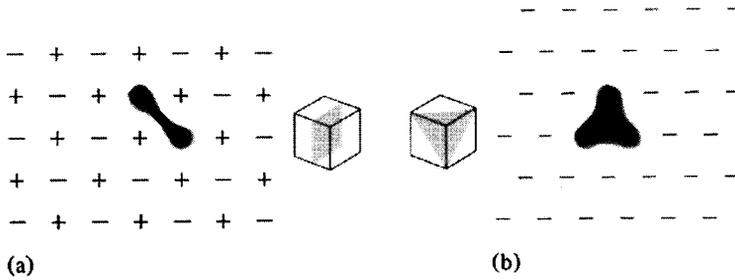


FIG. 30.7 – (a) Le centre M , dans lequel deux lacunes d'ions négatifs voisines dans un plan (100) lient deux électrons. (b) Le centre R , dans lequel trois lacunes d'ions négatifs voisines dans un plan (111) lient trois électrons.

atomique ordinaire, avec la complication supplémentaire qu'il se déplace dans un champ à symétrie cubique, plutôt que sphérique. Ce qui nous permet de nous exercer à appliquer notre connaissance de la théorie des groupes (par exemple, comment les multiplets du moment cinétique voient leurs dégénérescences levées par les champs cubiques). En effet, en comprimant le cristal, on peut réduire la symétrie cubique et produire ainsi des perturbations diagnostiques très utiles pour démêler la richesse de la structure supplémentaire du spectre d'absorption. Cette structure supplémentaire est présente car le centre F simple ne constitue pas la seule manière qu'ont les électrons et les lacunes de concourir à colorer le cristal¹². Deux autres possibilités sont : (a) le centre M (figure 30.7a), dans lequel deux lacunes d'ions négatifs voisines dans un plan (100) lient deux électrons ; (b) le centre R (figure 30.7b) dans lequel trois lacunes d'ions négatifs voisines dans un plan (111) lient trois électrons.

Il a fallu une ingéniosité considérable pour démontrer que ces différentes catégories de défauts étaient en effet responsables du spectre observé. L'identification est rendue possible en notant que chacune a une réponse caractéristique aux effets de compression ou aux champs électriques sur sa structure de niveaux.

Les résonances produites dans les spectres d'absorption par les centres colorés ne sont pas aussi prononcées que celles produites par les excitations des atomes isolés. La raison en est que la largeur de raie est inversement proportionnelle à la durée de vie de l'état excité. Les atomes isolés ne peuvent se désexciter qu'en rayonnant, un processus relativement lent, mais un « atome » représenté par un centre F est fortement couplé au reste du solide et peut perdre son énergie par émission de phonons.

On peut penser qu'en chauffant un cristal d'halogénure alcalin dans un gaz *d'halogène*, on pourrait également introduire des lacunes du métal alcalin auxquelles des trous pourraient se lier, mais l'existence de ces *antimorphes*

12. C'est cependant le plus abondant des centres.

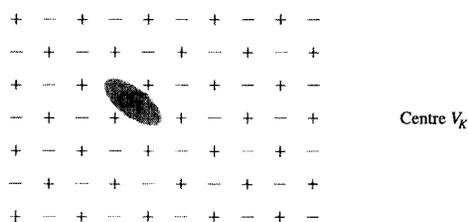


FIG. 30.8 – Des centres colorés mettant en jeu la liaison de trous ne font pas intervenir de lacunes d'ions positifs. Les centres V_K sont basés sur la possibilité qu'un trou a de se lier à deux ions négatifs voisins.

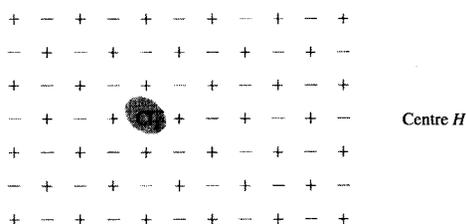


FIG. 30.9 – Un centre H , dont on pense qu'il résulte de la liaison (par un trou) d'un ion chlorure en position interstitielle à un ion du réseau situé symétriquement. Le résultat est une molécule de chlore simplement ionisée qui est contrainte d'occuper un seul site d'ion négatif.

du centre F et ses cousins n'a pas été constatée. Les trous peuvent être dus à des imperfections ponctuelles, mais celles-ci n'ont pas été observées en tant que lacunes d'ions positifs. En effet, le centre à trou le plus étudié, le centre V_K n'est basé sur aucune lacune, mais seulement sur la possibilité d'un trou liant deux ions négatifs voisins (des ions chlorure, par exemple) en quelque chose ayant un spectre ressemblant plutôt à celui du Cl_2^- (figure 30.8). Un « centre à trou » semblable, le centre H , résulte apparemment d'un ion chlorure interstitiel fortement lié à un ion du réseau (situé symétriquement) par un trou (figure 30.9) ; autrement dit, la molécule de chlore une fois ionisée est contrainte d'occuper un site d'ion négatif simple. Les spectres des centres V_K et H sont suffisamment semblables pour avoir grandement contrarié les efforts de classification définitive.

Ayant commencé avec le diagnostic et la construction des centres colorés, on peut continuer assez longtemps. Par exemple, on peut chercher, ou fabriquer, un centre F simple dans lequel un ion positif parmi les six plus proches voisins a été remplacé par une impureté (figure 30.10). On a alors un centre F_A , dont la structure à symétrie réduite enchante les spécialistes de la spectroscopie.

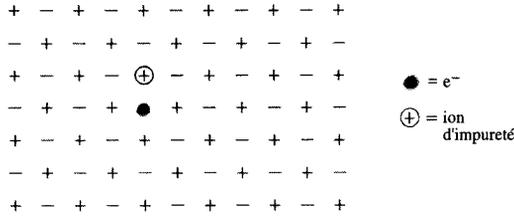


FIG. 30.10 – Le centre F_A , dans lequel un ion positif parmi les six plus proches voisins entourant une lacune d’ion négatif a été remplacé par un ion d’impureté, abaissant ainsi la symétrie des niveaux de l’électron lié. Ce type de conjonction entre impureté et lacune est souvent favorable d’un point de vue énergétique.

Finalement, en poursuivant notre quête des contraires, nous pouvons nous demander si l’antimorphe du centre V_K a été observé : un électron localisé servant à lier ensemble deux ions positifs voisins. Puisque (par exemple) les molécules de Cl_2 existent (par liaison covalente), et que les molécules de Na_2 en général n’existent pas, la réponse est non. En effet, l’asymétrie entre les centres à électrons et à trous est précisément due à la différence cruciale des électrons de valence du sodium (niveau s) et du chlore (niveau p) qui ne forment des liaisons covalentes que dans le dernier cas. Cependant, il existe quelque chose de moins localisé que l’antimorphe du centre V_K , appelé *polaron*.

30.5 Polarons

Lorsqu’un électron est introduit dans la bande de conduction d’un cristal ionique parfait, il se peut qu’il lui soit énergétiquement favorable de se déplacer sur un niveau spatialement localisé, accompagné par une déformation locale de l’arrangement ionique parfait (c’est-à-dire, une polarisation du réseau) qui sert à écranter son champ et à réduire son énergie électrostatique. Une telle entité (l’électron et la polarisation induite du réseau) s’avère être de loin plus mobile que les défauts décrits jusqu’à présent, et n’est en général nullement considéré comme tel, mais plutôt comme une complication importante dans la théorie de la mobilité d’un électron dans un cristal ionique ou partiellement ionique. Les théories des polarons sont assez compliquées, puisqu’on doit considérer la dynamique de l’électron qui est fortement couplée aux degrés de liberté des ions¹³.

13. Deux références générales sur les polarons sont C. G. Kuper et G. D. Whitfield, éd. *Polarons and Excitons*, Plenum Press, New York, 1963, et l’article de J. Appel, dans *Solid State Physics*, Vol. 2, Academic Press New York, 1968, page 163. (Le lecteur doit être averti que notre présentation du polaron en tant qu’antimorphe mobile du centre V_K est seulement le reflet de nos propres efforts désespérés d’une continuité littéraire. Ce n’est pas le point de vue orthodoxe.)

30.6 Excitons

Les défauts ponctuels les plus évidents sont les ions manquants (lacunes), les ions en excès (interstitiels), ou les mauvais types d'ions (impureté de substitution). Une possibilité plus subtile est fournie par le cas d'un ion dans un cristal parfait, qui diffère seulement de ses collègues en étant dans un état électronique excité. Un tel « défaut » est appelé *exciton de Frenkel*.

Puisque tout ion peut être ainsi excité, et puisque le couplage entre les couches électroniques extérieures des ions est fort, l'énergie d'excitation peut être en fait transférée d'ion en ion. Ainsi, l'exciton de Frenkel peut se déplacer à travers le cristal sans que les ions eux-mêmes changent de place ; en conséquence de quoi il est (comme le polaron) bien plus mobile que les lacunes, les interstitiels ou les impuretés de substitution. Dans bien des cas, il est préférable de ne pas penser du tout à l'exciton comme étant localisé. Il est plus précis de décrire la structure électronique du cristal contenant un exciton comme une superposition d'états quantiques, dans lesquels il est équiprobable que l'excitation soit associée à n'importe quel ion dans le cristal. Ce dernier point de vue se situe dans le même rapport à l'égard des ions excités spécifiques, que les niveaux de Bloch des liaisons fortes (chapitre 10) le sont à l'égard des niveaux atomiques individuels, dans la théorie des structures de bandes.

Ainsi, il est probablement préférable de considérer l'exciton comme une des manifestations les plus complexes de la structure de bandes électronique plutôt que comme un défaut cristallin. En effet, une fois que l'on a compris que la description correcte de l'exciton est réellement un problème de structure de bandes électronique, on peut adopter un point de vue très différent du même phénomène.

Supposons que nous ayons calculé l'état fondamental électronique d'un isolant dans l'approximation des électrons indépendants. L'état excité le plus bas de l'isolant sera évidemment obtenu en enlevant un électron du niveau le plus élevé dans la bande occupée la plus haute (la bande de valence) et en le mettant dans les niveaux les plus bas de la bande inoccupée la plus basse (la bande de conduction)¹⁴. Un tel arrangement de la distribution des électrons ne modifie pas le potentiel périodique autocohérent dans lequel ils se déplacent (Éqs. (17.7) ou (17.15)). La raison en est que les électrons de Bloch ne sont pas localisés (puisque $|\psi_{nk}(r)|^2$ est périodique), et ainsi la variation de densité locale de charge produite par le changement de niveau d'un seul électron sera de l'ordre de $1/N$ (puisque seul un N^e de la charge de l'électron sera dans toute maille donnée), c'est-à-dire, négligeable. Ainsi, les niveaux électroniques n'ont pas à être recalculés pour la configuration excitée, et le premier niveau excité se situera au-dessus de l'énergie de l'état fondamental de la quantité $\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v$, où \mathcal{E}_c est le minimum de la bande de conduction et \mathcal{E}_v le maximum de la bande de valence.

14. Nous utilisons la dénomination introduite à la page 671.

Cependant, il existe une autre manière de produire un état excité. Supposons que nous formions un niveau à un électron en superposant assez de niveaux près du minimum de la bande de conduction, afin de former un paquet d'ondes bien localisé. Parce qu'il nous faut des niveaux au voisinage du minimum pour fabriquer ce paquet d'ondes, l'énergie $\bar{\mathcal{E}}_c$ de celui-ci sera quelque peu plus élevée que \mathcal{E}_c . Supposons, de plus, que le niveau de la bande de valence que nous dépeuplons constitue également un paquet d'ondes, formé de niveaux situés au voisinage du maximum de la bande de valence (de telle sorte que son énergie $\bar{\mathcal{E}}_v$ soit quelque peu plus faible que \mathcal{E}_v), et choisi de manière à ce que le centre de ce paquet d'ondes soit spatialement très proche de celui de la bande de conduction. Si l'on ignore les interactions électron-électron, l'énergie requise pour déplacer un électron du paquet d'ondes de la bande de conduction à celui de la bande de valence sera $\bar{\mathcal{E}}_c - \bar{\mathcal{E}}_v > \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v$, mais, puisque les niveaux sont localisés, il y aura, de plus, une quantité non négligeable d'énergie coulombienne négative due à l'attraction électrostatique de l'électron de la bande de conduction (localisé) et du trou de la bande de valence (localisé).

Cette énergie électrostatique négative supplémentaire peut réduire l'énergie d'excitation totale à une valeur qui est plus petite que $\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v$, de sorte que le type d'état excité plus compliqué, dans lequel l'électron de la bande de conduction est spatialement corrélé au trou de la bande de valence qu'il laisse derrière lui, est le véritable état excité le plus bas du cristal. Les preuves en sont : (a) le début de l'absorption optique à des énergies en dessous du seuil du continuum interbandes (figure 30.11) et (b) l'argument théorique élémentaire suivant, indiquant que l'on fait toujours mieux en exploitant l'attraction électron-trou.

Considérons le cas où les niveaux localisés d'électrons et de trous s'étendent sur un grand nombre de constantes de réseau. Nous pouvons alors faire le même type de raisonnement semi-classique que nous avons utilisé pour déduire la forme des niveaux d'impureté dans les semi-conducteurs (chapitre 28). On considère l'électron et le trou comme étant des particules de masses m_c et m_v (les masses effectives des bandes de conduction et de valence (voir (28.3)), que nous prenons, pour simplifier, isotropes). Ils interagissent par l'intermédiaire d'une interaction de Coulomb attractive écran-tée par la constante diélectrique ϵ du cristal. Évidemment, ceci est simplement le problème de l'atome d'hydrogène, avec sa masse réduite μ ($1/\mu = 1/M_{\text{proton}} + 1/m_{\text{électron}} \approx 1/m_{\text{électron}}$) remplacée par la masse réduite effective m^* ($1/m^* = 1/m_c + 1/m_v$), et la charge électronique remplacée par e^2/ϵ . Ainsi, il y aura des états liés, dont le plus bas s'étend sur un rayon de Bohr donné par :

$$a_{ex} = \frac{\hbar^2}{m^*(e^2/\epsilon)} = \epsilon \frac{m}{m^*} a_0 \quad (30.20)$$

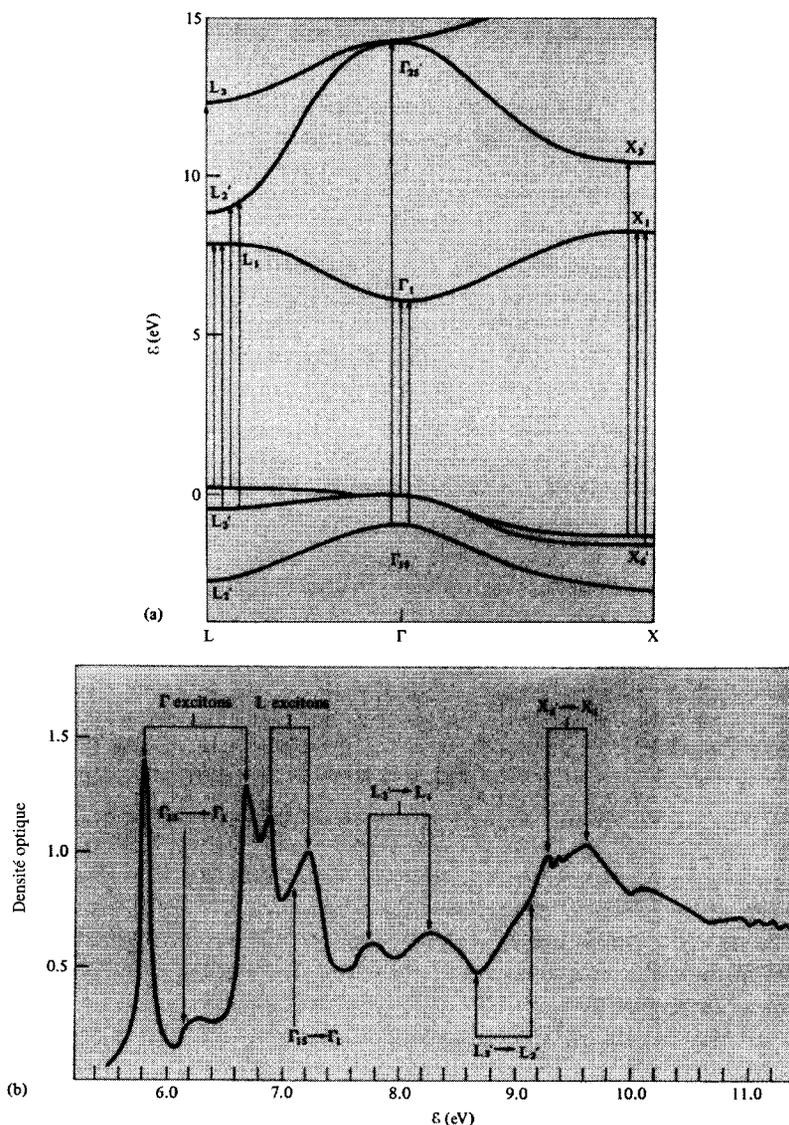


FIG. 30.11 – (a) Structure de bandes de KI déduite par J. C. Phillips (*Phys. Rev.* **136**, A1705 (1964)) à partir de son spectre d'absorption optique. (b) Spectre d'excitons associé aux différents maxima et minima des bandes de valence et de conduction. (D'après J. E. Eby, K. J. Teegarden, et D. B. Dutton, *Phys. Rev.* **116**, 1099 (1959), résumé par J. C. Phillips, *Fundamental Optical Spectra of Solids* dans *Solid State Physics*, vol.18, Academic Press, New York, 1966.)

L'énergie de l'état lié sera plus basse que l'énergie ($\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v$) de la paire électron-trou sans interaction, de la quantité

$$\begin{aligned} E_{ex} &= \frac{(e^2/\epsilon)}{2a_0^*} = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{e^2}{2a_0} \\ &= \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} (13,6) \text{ eV} \end{aligned} \quad (30.21)$$

La validité de ce modèle exige que a_{ex} soit grand à l'échelle du réseau (c'est-à-dire, $a_{ex} \gg a_0$), mais puisque les isolants ayant des largeurs de bande interdite faibles ont tendance à avoir des masses effectives faibles et des constantes diélectriques élevées, ce n'est pas difficile à réaliser, particulièrement dans les semi-conducteurs. De tels spectres hydrogénoïdes ont en fait été observés dans le domaine de l'absorption optique qui apparaît en dessous du seuil interbandes.

L'exciton décrit par ce modèle est appelé *exciton de Mott-Wannier*. Evidemment, à mesure que les niveaux atomiques à partir desquels les niveaux de bande sont formés deviennent plus solidement liés, ϵ décroît, m^* augmente, a_0^* diminue, l'exciton est un peu plus localisé, et l'image de Mott-Wannier, en fin de compte, s'effondre. L'exciton de Mott-Wannier et l'exciton de Frenkel sont des cas extrêmes du même phénomène. Dans le cas de Frenkel, fondé comme il l'est sur un seul niveau ionique excité, l'électron et le trou sont très localisés à l'échelle atomique. Les spectres des excitons des gaz rares solides appartiennent à cette catégorie¹⁵.

30.7 Défauts linéaires : dislocations

Un des échecs les plus spectaculaires du modèle considérant un solide comme un cristal parfait est son inaptitude à expliquer l'ordre de grandeur de l'intensité de la force nécessaire pour déformer plastiquement un cristal (c'est-à-dire, de manière permanente et irréversible). En supposant que le solide est un cristal parfait, cette force s'estime facilement.

Supposons, comme sur la figure 30.12, que nous décomposons le cristal en familles de plans réticulaires parallèles séparés par une distance d , et considérons une déformation de cisaillement du cristal dans laquelle chaque plan serait déplacé parallèlement à lui-même dans une direction spécifique \hat{n} d'une distance x , par rapport au plan situé immédiatement au-dessous. Supposons que l'énergie supplémentaire par unité de volume associée à ce cisaillement soit $u(x)$. Pour des x petits, on s'attend à ce que u soit quadratique en x ($x = 0$ correspond à l'équilibre) et donné par la théorie de l'élasticité, comme décrit au chapitre 22. Par exemple, si le cristal est cubique, les plans sont les

15. Pour une référence générale sur les excitons, voir R. S. Knox, *Excitons*, Academic Press, New York, 1963.

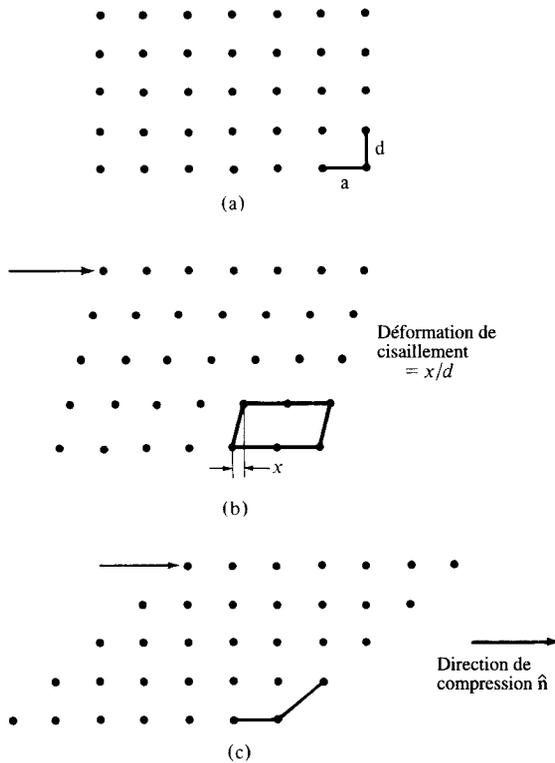


FIG. 30.12 – Un cristal non déformé subit progressivement une déformation de cisaillement. (a) Le cristal parfait. (b) Le cristal déformé. (c) Le cristal est tellement déformé que la nouvelle configuration interne est indifférentiable de celle du cristal non déformé.

plans (100), et la direction est [010], alors (problème 4)

$$u = 2 \left(\frac{x}{d} \right)^2 C_{44} \tag{30.22}$$

Plus généralement, nous aurons une relation de la forme :

$$u = \frac{1}{2} \left(\frac{x}{d} \right)^2 G \tag{30.23}$$

où G est la valeur d'une constante élastique typique, et donc (table 22.2) de l'ordre de 10^6 à 10^7 N/cm².

La forme (30.23) n'est certainement plus correcte lorsque x est trop élevé. Pour prendre un cas extrême, si x est aussi grand que le plus petit vecteur du réseau de Bravais \mathbf{a} parallèle à $\hat{\mathbf{n}}$, alors la configuration déplacée (en ignorant les effets de surface faibles) est indifférentiable du cristal déformé, et $u(a)$ est

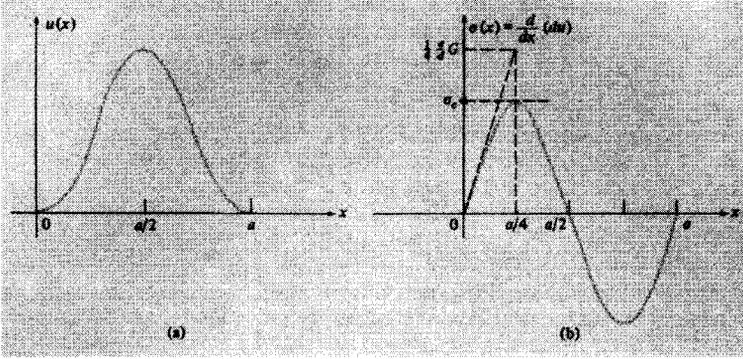


FIG. 30.13 – (a) Comportement de l'énergie supplémentaire par unité de volume, $u(x)$, due à une déformation de cisaillement. Notons que $u(x+a) = u(x)$. (b) Tracé de la force par unité de surface par plan nécessaire au maintien de la déformation x . Dans ce modèle simple, l'ordre de grandeur du maximum, ou contrainte critique σ_c , peut être estimée en prenant la valeur de σ au point $x = a/4$, ou alternativement en extrapolant la région linéaire de $\sigma(x)$ à cette valeur de x .

égal à 0. En effet, en tant que fonction de x , u est périodique de période égale à a : $u(x+a) = u(x)$, tendant vers la forme (30.23) uniquement lorsque $x \ll a$ (figure 30.13a). Par conséquent, en partant du cristal parfait, la force $\sigma(x)$ par unité de surface de plan (par plan) nécessaire pour maintenir le déplacement x , appelé contrainte de cisaillement, n'augmentera pas indéfiniment avec x . Nous estimons son amplitude maximale de la manière suivante.

Si le cristal est constitué de N plans de surface A , alors le volume est égal à $V = ANd$, et la contrainte de cisaillement est donnée par

$$\sigma = \frac{1}{NA} \frac{d}{dx}(Vu) = d \left(\frac{du}{dx} \right). \quad (30.24)$$

Elle est maximale pour un déplacement x_0 entre 0 et $a/2$ (figure 30.13b). Si nous estimons grossièrement la valeur du maximum en extrapolant la région linéaire de $\sigma(x)$ (valable pour x petit), jusqu'à $x = a/4$, alors nous trouvons que la contrainte de cisaillement critique est de l'ordre de :

$$\sigma_c \approx \frac{d}{dx} \frac{1}{2} G \frac{x^2}{d} \Big|_{x=a/4} = \frac{1}{4} \frac{a}{d} G \approx 10^6 \text{ N/cm}^2 \quad (30.25)$$

Si un cisaillement plus grand que σ_c est appliqué, il n'y a rien pour empêcher un plan de glisser sur un autre ; autrement dit, le cristal subit un *glissement*. Il est évident d'après la figure 30.13b que (30.25) ne donne qu'une estimation grossière de la contrainte de cisaillement critique. Cependant, celle que l'on observe dans les « cristaux simples » apparemment bien préparés peut être inférieure à l'estimation (30.25) d'un facteur aussi grand que 10^4 !

Une erreur de cet ordre suggère que la description du glissement, sur laquelle l'estimation (30.25) est fondée, est tout simplement incorrecte.

Le processus réel par lequel le glissement a lieu dans la plupart des cas est beaucoup plus subtil. Un rôle crucial est joué par un type spécial de défaut linéaire appelé *dislocation*. Les deux espèces les plus simples, les *dislocations-vis* ou les *dislocations-coin*, sont illustrées sur la figure 30.14 et décrites ci-dessous de manière plus détaillée. Les densités de dislocations dans les cristaux réels dépendent de la préparation du spécimen¹⁶, mais peuvent se situer entre 10^2 et 10^{12} cm^{-2} .

Le long d'une dislocation linéaire, le cristal est dans un état de distorsion locale si élevé que la distorsion supplémentaire requise pour déplacer la dislocation latéralement d'une constante de réseau nécessite relativement peu de contrainte additionnelle à appliquer. De plus, l'effet global du déplacement d'une dislocation sur un grand nombre de constantes de réseau est un déplacement sur une constante du réseau¹⁷ des deux moitiés du cristal séparées par le plan en mouvement¹⁸.

On peut imaginer construire une dislocation-coin (figure 30.14a) en enlevant du cristal un demi-plan d'atomes se terminant sur la ligne de dislocation, et en raccordant ensuite soigneusement les deux plans de chaque côté du plan manquant, de manière à restaurer l'ordre de base du cristal parfait partout sauf au voisinage de la ligne de dislocation¹⁹.

De même, une dislocation-vis (figure 30.14b) peut être « construite » en imaginant un plan qui se termine sur la ligne de dislocation, au-dessus duquel le cristal a été déplacé par un vecteur du réseau parallèle à la ligne, et ensuite raccordé à la partie du cristal du dessous, de manière à préserver l'ordre cristallin de base partout sauf au voisinage de la ligne elle-même.

Plus généralement, les dislocations ne sont pas nécessairement rectilignes. On peut décrire une dislocation générale comme toute région linéaire quelconque dans le cristal (soit une courbe fermée ou une courbe qui se termine sur une surface) avec les propriétés suivantes.

1. Loin de la région, le cristal n'est localement différent du cristal parfait que de manière négligeable.
2. Au voisinage de la région, les positions atomiques sont considérablement différentes des sites cristallins originaux.

16. Comme nous l'avons mentionné plus haut, les défauts linéaires ne sont pas des phénomènes d'équilibre thermodynamique.

17. Il y a un autre type de glissement, transmis par les dislocations, dans lequel la partie du cristal qui glisse se trouve en relation complexe avec la partie qui ne glisse pas. Voir la description du « maillage » ci-dessous.

18. L'analogie est souvent faite avec le passage d'une ondulation linéaire sur un tapis. L'effet est un léger déplacement du tapis, effectué bien plus facilement qu'en le faisant glisser tout entier sans le déformer sur la même distance.

19. Seule la ligne de dislocation elle-même a une signification absolue. Étant donné une dislocation-coin, le « plan enlevé » aurait pu être pris de n'importe quel endroit. En effet, on peut aussi penser que les dislocations sont construites par insertion d'un plan supplémentaire (figure 30.15). Le même argument est vrai pour les dislocations-vis.

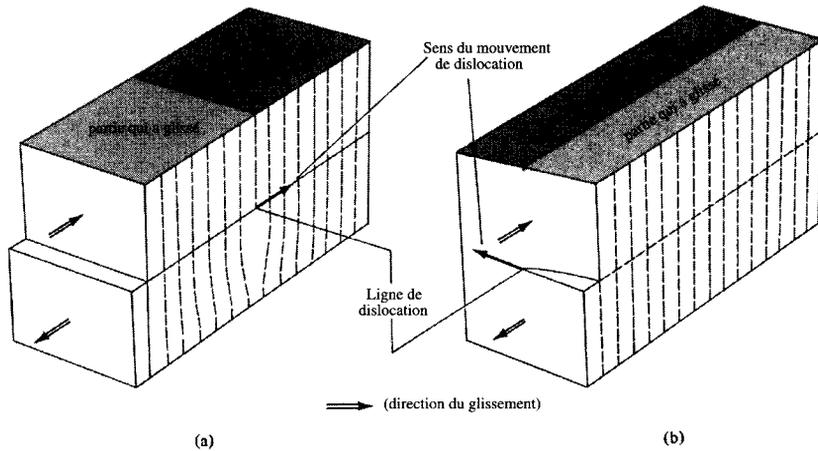


FIG. 30.14 – (a) Glissement dans un cristal par le mouvement d'une dislocation-coin. (b) Glissement dans un cristal par le mouvement d'une dislocation-vis.

3. Il existe un *vecteur de Burgers* non nul.

Le vecteur de Burgers est défini comme suit : considérons une courbe fermée dans le cristal parfait passant à travers une succession de sites du réseau, qui peut être parcourue par une série de déplacements par des vecteurs du réseau de Bravais (figure 30.16, courbe inférieure). Parcourons maintenant la même séquence de déplacements du réseau de Bravais dans le cristal supposé disloqué (courbe supérieure sur la figure 30.16). Le chemin test devrait être assez loin de la dislocation de manière à ce que la configuration du cristal dans son voisinage soit à peine différente de celle du cristal non déformé, donnant un sens non ambigu à la phrase « même séquence de déplacements du réseau de Bravais ». Si la série de déplacements ne nous ramène pas au point de départ, alors la courbe a entouré une dislocation. Le vecteur \mathbf{b} du réseau de Bravais séparant le point final du point de départ est appelé vecteur de Burgers de la dislocation²⁰.

Quelques réflexions devraient permettre de se convaincre que le vecteur de Burgers d'une dislocation donnée ne dépend pas du chemin autour de la dislocation choisie pour le test. Le vecteur de Burgers est perpendiculaire à une dislocation-coin, et parallèle à une dislocation-vis. On peut encore décrire des dislocations plus complexes que ces deux dernières par un seul vecteur de Burgers indépendant du chemin, bien que la relation entre la direction du

20. Si $\mathbf{b} = \mathbf{0}$, le défaut linéaire n'est pas une dislocation (à moins que le chemin ait entouré deux dislocations avec des vecteurs de Burgers de même norme et de sens opposés). Un réseau linéaire de lacunes, par exemple, satisfait aux critères 1 et 2, mais n'est pas une dislocation. (Si l'on retire un ion à l'intérieur de la courbe inférieure sur la figure 30.16, le chemin se referme encore.)

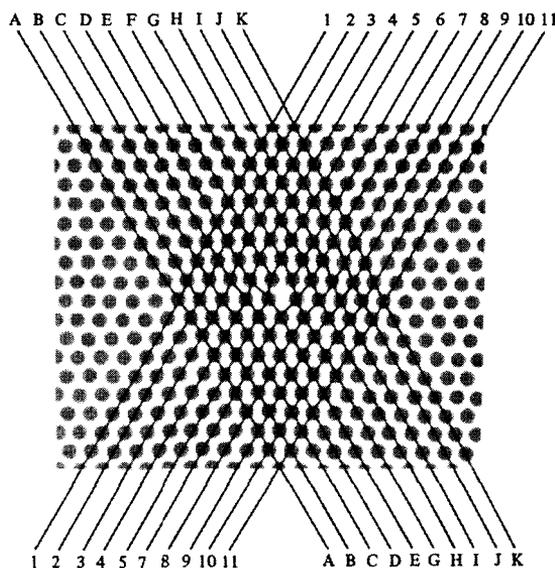


FIG. 30.15 – Ambiguïté de la définition « constructive » d'une dislocation. Un plan du cristal est représenté, perpendiculaire à une seule dislocation-coin. (Le point où la dislocation coupe le plan se voit le plus simplement en regardant la figure sous un angle petit le long de l'une ou de l'autre famille de droites parallèles). On peut décrire la dislocation comme étant produite par l'intersection du plan supplémentaire d'atomes qui coupe la moitié supérieure de la figure à la ligne 6, ou, également, par l'intersection du plan supplémentaire d'atomes qui coupe la moitié supérieure de la figure à la ligne F. Alternativement, la dislocation peut être vue comme étant produite en enlevant un plan de la partie inférieure de la figure, et ce plan est soit celui qui était entre 5 et 7 ou entre E et G. La figure est basée sur les photographies « d'un réseau de bulles » de Bragg et Nye. (*Proc. Roy. Soc.*, **A190**, 474 (1947)).

vecteur de Burgers et la géométrie de la région disloquée ne soit pas aussi simple qu'elle est pour les dislocations-coin et vis²¹.

30.8 Résistance mécanique des cristaux

La fragilité des bons cristaux est restée un mystère pendant de nombreuses années, en partie, sans doute, à cause du fait que les données observées nous

21. Si l'on imagine produire une dislocation fermée avec un scalpel et de la glu, en coupant une surface limitant un circuit dans le cristal, en déplaçant les surfaces de part et d'autre de la coupure et en les recollant ensemble après avoir enlevé ou ajouté les atomes qui sont maintenant nécessaires pour restaurer l'ordre parfait, alors le vecteur de Burgers est la quantité dont les surfaces ont été déplacées. La définition topologique (qui est équivalente) est peut-être plus intuitive puisqu'elle ne nécessite pas la contemplation de ces opérations abstruses.

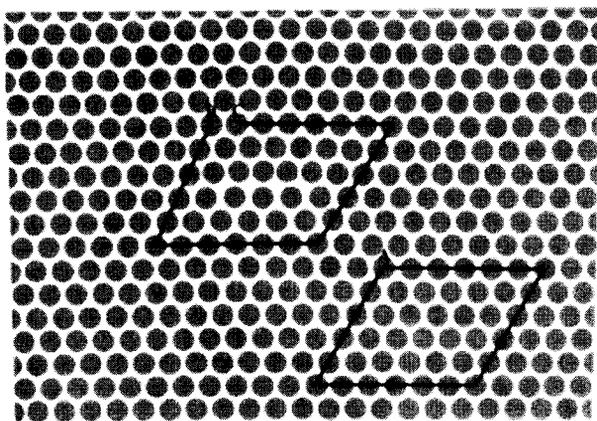


FIG. 30.16 – Deux chemins dans un plan réticulaire. Le chemin inférieur se situe dans une région sans dislocations. Si l'on commence en A et que l'on fait cinq pas vers le bas, six vers la droite, cinq vers le haut et six vers la gauche, on revient en A . Le chemin supérieur entoure une dislocation. (La ligne de dislocation est perpendiculaire au plan réticulaire.) Si l'on commence en B et que l'on se déplace en suivant les mêmes étapes qu'auparavant (cinq pas vers le bas, six vers la droite, cinq vers le haut et six vers la gauche), on ne revient pas au point de départ B , mais en C . Le vecteur joignant B à C est le vecteur de Burgers b . (La dislocation que le deuxième chemin entoure se voit le plus simplement en regardant la page sous un angle très petit.)

conduisaient facilement à des conclusions erronées. Des cristaux assez médiocrement préparés se sont avérés posséder des résistances mécaniques proches de la valeur élevée que nous avons estimée au début pour un cristal parfait. Cependant, à mesure que les cristaux étaient améliorés (par exemple, par recuit), les résistances obtenues chutaient de manière drastique, tombant de plusieurs ordres de grandeur dans les cristaux les mieux préparés. Il était naturel de supposer que les résistances s'approchaient de celles d'un cristal parfait à mesure que les spécimens étaient améliorés, mais, en réalité, il se produisait tout le contraire.

Trois personnes, indépendamment, ont apporté l'explication en 1934²², inventant²³ les dislocations pour tenir compte des données. Ils suggérèrent que presque tous les cristaux réels contiennent des dislocations, et que le glissement plastique se produit à cause de leur mouvement comme on l'a

22. G. I. Taylor, E. Orowan et G. Polyani. (G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.* **A145**, 362 (1934) ; E. Orowan, *Z. Phys.* **89**, 614 (1934) ; G. Polyani, *Z. Phys.* **98**, 660 (1934)). Les dislocations avaient été introduites dans la théorie continue de l'élasticité, quelque 30 années plutôt, par V. Volterra.

23. Les dislocations ne furent pas observables directement pendant encore presque 10 années.

décrit plus haut. Il existe donc deux façons de fabriquer un cristal solide. L'une consiste à fabriquer un cristal essentiellement parfait, libre de toute dislocation mais extrêmement difficile à réaliser²⁴. Une autre façon consiste à s'arranger pour empêcher le flux de dislocations, car, même si les dislocations se déplacent assez facilement dans un cristal parfait, si elles rencontrent des interstitiels, des impuretés ou d'autres dislocations traversant leur chemin, le travail nécessaire pour les déplacer peut augmenter considérablement.

Ainsi, le cristal médiocrement préparé est dur parce qu'il est infesté de dislocations et de défauts, et les uns affectent si fortement le mouvement des autres que le glissement ne peut se produire que par les moyens les plus radicaux décrits précédemment. Cependant, à mesure que le cristal est purifié et amélioré, la plupart des dislocations se déplacent vers l'extérieur du cristal, les lacunes et les interstitiels sont réduits à leurs (faibles) concentrations d'équilibre thermique, et le mouvement libre des dislocations qui restent permet au cristal de se déformer facilement. À ce point, le cristal est très mou. Si l'on pouvait poursuivre le processus de raffinement au point où toutes les dislocations seraient éliminées, le cristal deviendrait à nouveau dur. Dans certains cas, ceci a été observé, comme nous allons le voir ci-dessous.

30.9 Durcissement

Il est courant qu'une barre de métal mou, après l'avoir tordu plusieurs fois dans les deux sens, refuse finalement d'être tordu, et casse. Voici un exemple de *durcissement*. Chaque fois que l'on tord la barre, on crée de plus en plus de dislocations qui se déplacent dans le métal, jusqu'à ce qu'il y en ait suffisamment pour que les unes gênent le mouvement des autres. Alors le cristal est incapable d'avoir d'autres déformations plastiques, et casse sous une contrainte supplémentaire.

30.10 Dislocations et croissance des cristaux

Le problème de l'écoulement plastique (c'est-à-dire, irréversible) a été éclairci en l'attribuant au mouvement des dislocations. Un problème également compliqué était celui de la croissance des cristaux, qui fut résolu en invoquant l'existence des dislocations-vis. Supposons que nous fassions croître un gros cristal en exposant une petite partie à une vapeur des mêmes atomes. Les atomes de la vapeur vont se condenser plus facilement sur des positions du réseau si les voisins entourant le site sont déjà en place. Par conséquent, un atome est relativement faiblement lié à un plan réticulaire, plus fortement lié à un gradin entre deux plans et lié le plus fortement à un coin (figure 30.17). Si l'on suppose que les cristaux que nous avons fait croître sont parfaits, et que la croissance a lieu plan après plan, alors, chaque fois qu'un nouveau plan

24. Voir, cependant, la description des « whiskers » ci-dessous.

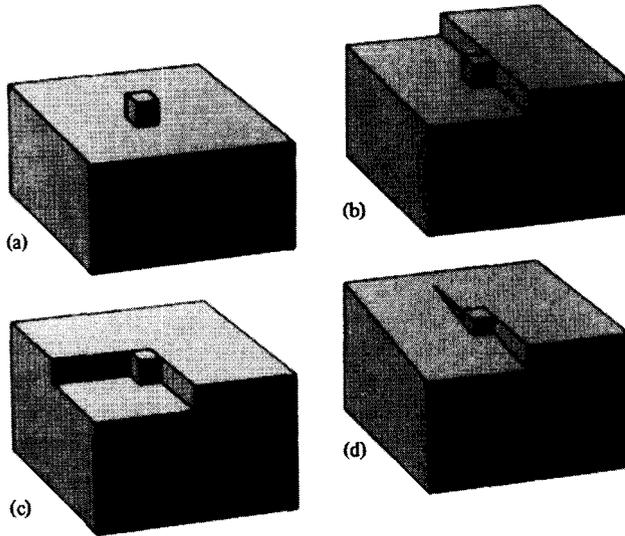


FIG. 30.17 – Les atomes sont relativement faiblement liés à un plan réticulaire parfait (a), plus fortement liés à un gradin entre deux plans (b) et liés le plus fortement à un coin (c). Si le cristal contient une dislocation-vis, comme en (d), alors en ajoutant des atomes comme indiqué, la structure planaire locale peut tourner indéfiniment autour de la dislocation. Des cristaux peuvent croître beaucoup plus rapidement de cette façon, puisque la nucléation de nouvelles couches par le processus présenté en (a) n'est jamais requis.

est nécessaire, des atomes doivent se condenser sur le plan inférieur comme sur la figure 30.17a. La raison en est que la liaison est relativement faible dans ce cas, que ces processus (appelés « nucléation de la couche suivante ») se produisent beaucoup trop lentement pour rendre compte du taux de croissance cristalline observé. Si, cependant, le cristal contient une dislocation-vis, il n'est jamais nécessaire de faire germer une nouvelle couche, car la structure planaire locale peut tourner indéfiniment autour de la dislocation-vis comme une rampe en colimaçon (comme sur la figure 30.17d).

30.11 Whiskers

Le type de croissance cristalline décrit ci-dessus peut conduire à des cristaux en forme de cheveux très longs, fins, appelés whiskers, tournant autour d'une seule dislocation-vis et l'étendant. Il se peut que ces whiskers contiennent une seule dislocation (la dislocation-vis en nucléation, elle-même) et l'on a observé qu'ils ont des résistances mécaniques comparables à celles prévues par le modèle du cristal parfait.

30.12 Observations des dislocations et d'autres défauts

L'une des premières confirmations que les dislocations (et d'autres variétés de défauts) peuvent vraiment exister dans des cristaux formés naturellement fut fournie par les observations de Bragg et Nye²⁵ sur des réseaux de bulles identiques flottant à la surface de solutions de savon. Les bulles sont maintenues ensemble par la tension superficielle et un réseau bidimensionnel de ces bulles approche très bien une section de cristal. Les défauts ponctuels, les dislocations et les joints de grains ont tous été retrouvés dans les réseaux de bulles.

Des observations directes dans les solides ont été effectuées depuis lors avec la technique de microscopie électronique à transmission. La gravure chimique révèle aussi les intersections entre les dislocations et les surfaces du solide. En ces points, le solide est dans un état de déformation considérable, et les atomes avoisinants peuvent être délogés de préférence par voie chimique.

30.13 Imperfections de surface : défauts d'empilement

Il existe une sorte de glissement plus complexe, communiqué par les dislocations, dans lequel la contrainte appliquée provoque la formation cohérente de dislocations dans des plans réticulaires successifs. Lorsque chaque dislocation se déplace à travers le cristal, elle laisse dans son sillage un plan réticulaire déplacé par un vecteur qui n'appartient pas au réseau de Bravais. Le résultat du passage de la famille de dislocations est une région dans laquelle l'ordre cristallin est l'image dans un miroir (dans le plan de glissement) du cristal original. Ces processus sont appelés « maclages », et la région inversée est appelée « macle de déformation ».

Par exemple, dans un cristal cubique parfait à faces centrées, des plans (111) successifs sont rangés selon la séquence

$$\dots \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \dots, \tag{30.26}$$

comme sur la figure 4.21. Après un glissement produisant une macle de déformation, la séquence est

$$\dots \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \overbrace{ABC} \downarrow \overbrace{CBA} \overbrace{CBA} \overbrace{CBA} \overbrace{CBA} \dots, \tag{30.27}$$

ou la double flèche indique le bord de la région qui a glissé.

25. W. L. Bragg et J. F. Nye, *Proc. Roy. Soc.*, **A190**, 474 (1947).

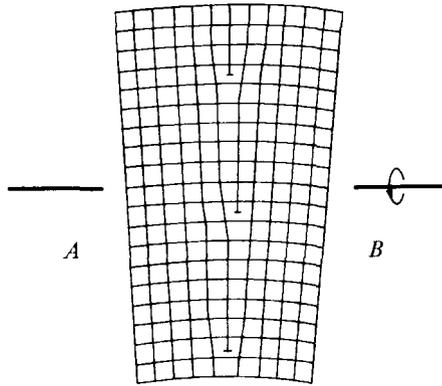


FIG. 30.18 – Un joint de flexion de faible désorientation (un type de joint de grains de faible désorientation) peut être vu comme étant formé à partir d’une séquence de dislocations-coin. Si l’on fait tourner d’une faible quantité la section B du cristal par rapport à A autour de l’axe indiqué, nous pouvons générer (en plus) une composante de torsion dans le joint. Un joint de torsion, s’il est obtenu à partir d’un angle faible, peut être vu comme étant composé d’une séquence de dislocation-vis.

Les plans d’atomes mal placés comme ceux-ci représentent ce qu’on appelle des « défauts d’empilement ». Un exemple est la rangée



dans laquelle un plan donné (indiqué par la double flèche) est en déphasage, se trouvant dans la séquence hexagonale compacte plutôt que dans celle appropriée au cristal cubique à faces centrées, après quoi l’arrangement cfc régulier (non réfléchi) reprend.

30.14 Joints de grains de faible désorientation

Un *joint de grains* est formé par la jonction entre deux monocristaux orientés différemment le long d’une surface plane commune. Lorsque la différence d’orientation est *faible*, le joint est appelé joint de grains de *faible désorientation*. Un exemple, appelé joint de *flexion*, est représenté sur la figure 30.18. Il est formé à partir d’une séquence linéaire de dislocations-coin. Il existe aussi des joints de *torsion* formés d’une séquence de dislocations-vis. En général, les joints de grains de faible désorientation sont composés d’un mélange des deux types.

À moins qu’ils soient préparés avec précaution, la plupart des cristaux réels contiennent de nombreux grains mal alignés, séparés par des joints de grains de faible désorientation. Le mauvais alignement est assez faible pour

que la diffraction des rayons X révèle des pics de Bragg aigus, mais l'existence de grains a un effet important sur l'intensité des pics.

30.15 Problèmes

1. Correction à la densité de lacunes due aux phonons

Un traitement plus précis du nombre de lacunes à l'équilibre dans un réseau de Bravais monoatomique multiplierait (30.11) par une correction due aux phonons (voir (30.9)) :

$$n = N e^{-\beta \mathcal{E}_0} e^{-\beta(\partial F^{\text{ph}}/\partial n)} \quad (30.29)$$

Construire une théorie d'Einstein simple des modes normaux du cristal avec lacunes, c'est-à-dire, traiter chaque ion comme un oscillateur indépendant, mais prendre la fréquence de l'oscillateur égale soit à ω_E soit à $\bar{\omega}_E$, suivant que l'ion a ou n'a pas l'un de ses (z) sites plus proches voisins vacant. Montrer que, dans ce modèle, (30.29) devient :

$$n = N e^{-\beta \mathcal{E}_0} \left[\frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega_E}}{1 - e^{-\beta \hbar \bar{\omega}_E}} \right]^{3z} \quad (30.30)$$

Puisque $\bar{\omega}_E < \omega_E$ (pourquoi ?), la correction due aux phonons favorise la formation de lacunes. Discuter sa forme lorsque $T \gg \Theta_E$ et lorsque $T \ll \Theta_E$.

2. Mélange de défauts de Schottky et de Frenkel

Considérons un cristal ionique diatomique dans lequel les énergies de formation des lacunes et des interstitiels à ions positifs et négatifs sont données par \mathcal{E}_+^v , \mathcal{E}_-^v , \mathcal{E}_+^i , \mathcal{E}_-^i . Si les interstitiels à ions négatifs sont interdits (c'est-à-dire, si \mathcal{E}_-^i est beaucoup plus grand que les autres à l'échelle de $k_B T$), alors les lacunes d'ions positifs seront les seuls défauts positivement chargés. Leur charge peut être compensée soit par les lacunes d'ions négatifs (Schottky) soit par les interstitiels à ions positifs (Frenkel) suivant que $\mathcal{E}_+^i - \mathcal{E}_-^v \gg k_B T$ ou $\mathcal{E}_-^v - \mathcal{E}_+^i \gg k_B T$, respectivement. Dans le cas de Schottky, l'équation (30.19) conduit à

$$(n_+^v)_s = (n_-^v)_s = \left[N_+^v N_-^v e^{-\beta(\mathcal{E}_+^v + \mathcal{E}_-^v)} \right]^{1/2} \quad (30.31)$$

et, dans le cas de Frenkel

$$(n_+^v)_f = (n_+^i)_f = \left[N_+^v N_-^i e^{-\beta(\mathcal{E}_+^v + \mathcal{E}_+^i)} \right]^{1/2} \quad (30.32)$$

Montrer que, si aucun cas ne s'applique (c'est-à-dire, si $\mathcal{E}_+^i - \mathcal{E}_-^v = O(k_B T)$), alors les concentrations des trois types de défauts seront données par

$$\begin{aligned} n_+^v &= [(n_+^v)_s^2 + (n_+^v)_f^2]^{1/2} \\ n_+^i &= \frac{(n_+^i)_f^2}{n_+^v} \\ n_-^v &= \frac{(n_-^v)_s^2}{n_+^v} \end{aligned} \quad (30.33)$$

Vérifier que celles-ci se ramènent aux expressions (30.31) et (30.32) dans les limites appropriées.

3. Défauts ponctuels dans le chlorure de sodium dopé au calcium

Considérons un cristal NaCl dopé au Ca, avec n_{Ca} atomes de calcium par centimètre cube. En remarquant que le NaCl pur a des défauts du type Schottky avec des concentrations

$$n_+^v = n_-^v = n_i = (N_+ N_-)^{1/2} e^{-\beta(\mathcal{E}_+ + \mathcal{E}_-)/2} \quad (30.34)$$

montrer que les densités de défauts dans le cristal dopé sont données par

$$\begin{aligned} n_+^v &= \frac{1}{2} \left[\sqrt{4n_i^2 + n_{Ca}^2} + n_{Ca} \right] \\ n_-^v &= \frac{1}{2} \left[\sqrt{4n_i^2 + n_{Ca}^2} - n_{Ca} \right] \end{aligned} \quad (30.35)$$

(Remarquer la similarité avec la théorie des semi-conducteurs dopés ; voir (28.3).)

4. Contrainte de cisaillement d'un cristal parfait

Montrer à partir de (22.82) que (30.22) est valable pour un cristal cubique.

5. Modèle simple d'un centre F

La figure 30.19b indique les positions des maxima des bandes de centre F (illustrées pour les chlorures sur la figure 30.19a) comme une fonction de la constante de réseau a . Prendre comme modèle du centre F un électron capturé par un potentiel de lacunes de la forme $V(r) = 0, r < d$; $V(r) = \infty, r > d$, où d est proportionnel à la constante de réseau a .

Montrer que le spectre a une variation d'échelle en $1/d^2$, de telle sorte que si les pics sont associés aux mêmes types d'excitation,

$$\lambda_{\max} \propto a^2 \quad (30.36)$$

où λ_{\max} est la longueur d'onde correspondant au maximum observé dans l'absorption de la bande F . (L'équation (30.36) est appelée relation de Mollwo.)

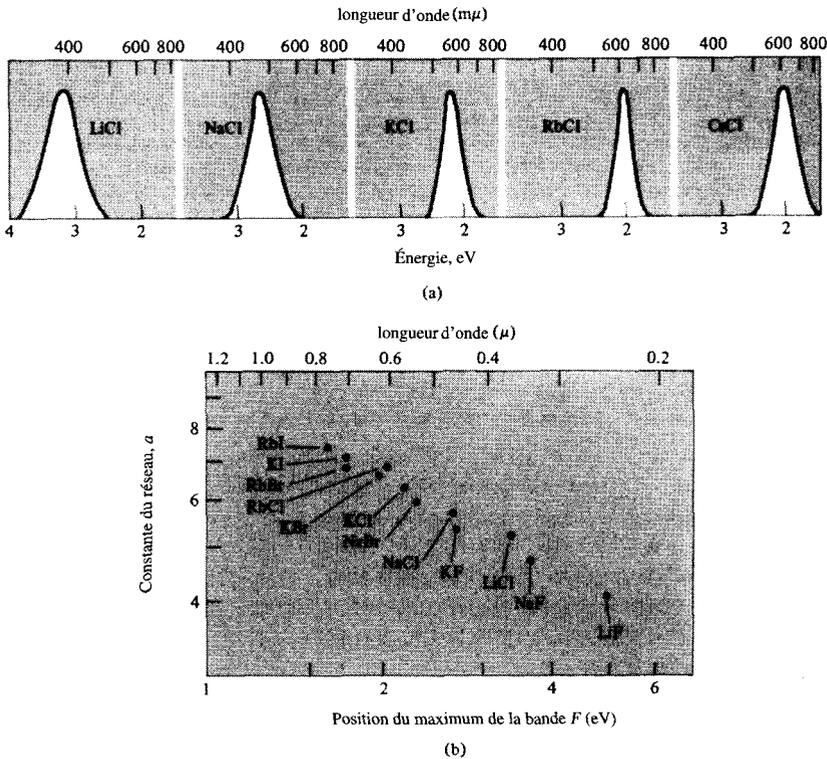


FIG. 30.19 – (a) Bandes d'absorption des centres F dans certains halogénures alcalins. (b) Dépendance avec la constante de réseau du maximum de la bande d'absorption du centre F . (D'après Schulman et Compton, *Color Centers in Solids*, Pergamon, New York, 1962.)

6. Vecteur de Burgers

Quel est le plus petit vecteur de Burgers parallèle à la direction $[111]$ qu'une dislocation peut avoir dans un cristal cfc ?

7. Énergie élastique d'une dislocation-vis

Considérons une région du cristal de rayon r autour d'une dislocation-vis de vecteur de Burgers b (figure 30.20). À condition que r soit suffisamment grand, la déformation de cisaillement est $b/2\pi r$. (Que se passe-t-il près de la dislocation ?) En supposant que la contrainte et la déformation sont reliées par l'équation (30.23), montrer que l'énergie élastique totale par unité de longueur de la dislocation-vis est

$$G \frac{b^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \tag{30.37}$$

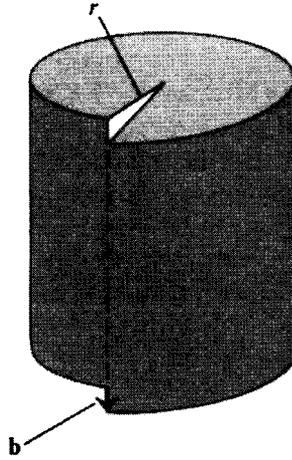


FIG. 30.20 – Une dislocation-vis et son vecteur de Burgers b .

où R et r_0 sont respectivement les limites supérieure et inférieure de r . Quelles sont les considérations physiques permettant d'obtenir des valeurs raisonnables de ces quantités ?

Chapitre 31

Diamagnétisme et paramagnétisme

Interaction des solides avec des champs magnétiques

Diamagnétisme de Larmor

Règles de Hund

Paramagnétisme de Van Vleck

Loi de Curie pour des ions libres

Loi de Curie dans les solides

Désaimantation adiabatique

Paramagnétisme de Pauli

Diamagnétisme des électrons de conduction

Résonance magnétique nucléaire : déplacement de Knight

Diamagnétisme des électrons dans les semi-conducteurs dopés

DANS LES CHAPITRES précédents, nous avons considéré l'effet d'un champ magnétique seulement sur des métaux, et seulement dans la mesure où le mouvement des électrons de conduction dans le champ révélait la surface de Fermi. Dans les trois chapitres qui suivent, nous allons tourner notre attention vers quelques-unes des propriétés magnétiques plus intrinsèques des solides : les moments magnétiques qu'ils manifestent en présence (et parfois même en l'absence) de champs magnétiques appliqués.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord rappeler la théorie du magnétisme atomique. Nous considérerons ensuite les propriétés magnétiques des isolants qui peuvent être comprises en termes des propriétés de leurs atomes ou ions individuels avec, si nécessaire, des modifications appropriées pour prendre en compte les effets de l'environnement cristallin. Nous considérerons

également les propriétés magnétiques des métaux qui peuvent être comprises, au moins qualitativement, dans le cadre de l'approximation des électrons indépendants.

Dans aucune des applications de ce chapitre nous n'étudierons en détail les interactions électron-électron. La raison en est que, dans le cas des isolants, nous fonderons notre analyse sur les résultats de la physique atomique (dont l'obtention dépend, bien entendu, de manière critique de telles interactions), et que, dans le cas des métaux, les phénomènes que nous décrirons ici, s'expliquent, au moins grossièrement, par le modèle des électrons indépendants. Au chapitre 32, nous nous tournerons vers l'examen de la physique qui sous-tend ces interactions électron-électron qui peuvent profondément affecter les propriétés magnétiques caractéristiques des métaux et des isolants. Au chapitre 33, nous décrirons des phénomènes magnétiques supplémentaires (tels que le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme) qui résultent de ces interactions.

31.1 Aimantation et susceptibilité

À $T = 0$, l'aimantation $M(H)$ d'un système quantique de volume V dans un champ magnétique uniforme¹ H est définie par²

$$M(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0(H)}{\partial H} \quad (31.1)$$

où $E_0(H)$ est l'énergie de l'état fondamental en présence du champ H . Si le système est en équilibre thermique à la température T , on définit alors l'aimantation comme la moyenne thermique de l'aimantation de chaque état excité d'énergie $E_n(H)$:

$$M(H, T) = \frac{\sum_n M_n(H) e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} \quad (31.2)$$

où

$$M_n(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n(H)}{\partial H} \quad (31.3)$$

1. Nous prendrons pour H le champ qui agit sur les moments magnétiques microscopiques individuels à l'intérieur du solide. Comme dans le cas des diélectriques (chapitre 27), ce n'est pas nécessairement le même que le champ appliqué. Cependant, pour les substances paramagnétiques ou diamagnétiques qui seront étudiées dans ce chapitre, les corrections de champ local sont très petites et seront ignorées.

2. Pour simplifier, nous supposons que \mathbf{M} est parallèle à \mathbf{H} . Plus généralement, on doit écrire une équation vectorielle : $M_\mu = -(1/V) \partial E_0 / \partial H_\mu$, et la susceptibilité (définie plus bas) est un tenseur. Dans le problème 1, on montre que cette définition est équivalente à celle plus familière d'Ampère que l'on rencontre dans les formulations conventionnelles de l'électrodynamique macroscopique classique.

Ceci peut également s'écrire sous la forme thermodynamique

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H} \quad (31.4)$$

où F , l'énergie libre de Helmholtz magnétique, est définie par la règle de mécanique statistique fondamentale :

$$e^{-F/k_B T} = \sum_n e^{-E_n(H)/k_B T} \quad (31.5)$$

La *susceptibilité* est définie par³

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \quad (31.6)$$

L'aimantation peut être mesurée en enregistrant la force exercée sur un échantillon par un champ hétérogène qui varie lentement dans celui-ci, car la variation d'énergie libre lorsqu'on déplace l'échantillon⁴ de x à $x + dx$ sera⁵ :

$$dF = F(H(x + dx)) - F(H(x)) = \frac{\partial F}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial x} dx = -VM \frac{\partial H}{\partial x} dx \quad (31.7)$$

et donc la force par unité de volume f exercée sur l'échantillon par le champ est

$$f = -\frac{1}{V} \frac{dF}{dx} = M \frac{\partial H}{\partial x} \quad (31.8)$$

31.2 Calcul des susceptibilités atomiques : formulation générale

En présence d'un champ magnétique uniforme, l'hamiltonien d'un ion (ou d'un atome) subit les principales modifications suivantes⁶.

3. Souvent, comme nous le verrons, M est, avec une grande précision, linéaire en H pour des intensités de champ accessibles, auquel cas la définition se réduit à $\chi = M/H$. Noter également que χ est sans dimension (en unités CGS) puisque H^2 a les dimensions d'une énergie par unité de volume.

4. Égale au travail mécanique exercé sur l'échantillon si la température est maintenue constante.

5. Nous prenons le champ orienté suivant la direction z et déplaçons l'échantillon dans la direction x .

6. Noter les modifications suivantes dont, en général, on ne se préoccupe *pas*. On néglige presque toujours les effets du champ magnétique sur le mouvement de translation de l'ion ; autrement dit, on ne fait pas le remplacement (31.9) pour les opérateurs de quantité de mouvement décrivant les noyaux ioniques. De plus, à moins que l'on ne soit explicitement intéressé par les effets de spin nucléaire (comme c'est le cas dans des expériences de résonance magnétique), on ignore l'analogie de (31.12) pour ces spins. Dans les deux cas, ces simplifications sont justifiées par la masse beaucoup plus grande des noyaux qui rend la contribution nucléaire au moment magnétique du solide quelque 10^6 à 10^8 fois plus petite que la contribution électronique. Enfin, le remplacement (31.9) dans les opérateurs de quantité de mouvement des électrons qui apparaissent dans les termes décrivant le couplage spin-orbite conduit à des corrections très petites comparées au couplage direct du spin de l'électron avec le champ magnétique, si bien qu'on les néglige généralement.

1. Dans l'énergie cinétique totale des électrons, $T_0 = \sum p_i^2/2m$, la quantité de mouvement de chaque électron (de charge $-e$) est remplacée par⁷

$$\mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \quad (31.9)$$

où \mathbf{A} est le potentiel vecteur. Dans ce chapitre, nous prendrons pour \mathbf{A} , dans un champ magnétique uniforme \mathbf{H} :

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \wedge \mathbf{H} \quad (31.10)$$

pour que les conditions

$$\mathbf{H} = \nabla \wedge \mathbf{A} \quad \text{et} \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (31.11)$$

soient toutes les deux satisfaites.

2. L'énergie d'interaction du champ avec le spin de chacun des électrons $\mathbf{s}^i = \frac{1}{2} \sigma_i$ doit être ajoutée à l'hamiltonien⁸ :

$$\Delta \mathcal{H} = g_0 \mu_B H \mathbf{S}_z, \quad \left(\mathbf{S}_z = \sum_i \mathbf{s}_z^i \right) \quad (31.12)$$

Ici, μ_B , le *magnéton de Bohr*, est donné par

$$\begin{aligned} \mu_B &= \frac{e\hbar}{2mc} = 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg/G} \\ &= 0,579 \times 10^{-8} \text{ eV/G}, \end{aligned} \quad (31.13)$$

et g_0 , le facteur de Landé électronique g , est donné par

$$\begin{aligned} g_0 &= 2 \left[1 + \frac{\alpha}{2\pi} + O(\alpha^2) + \dots \right], \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137} \\ &= 2,0023 \end{aligned} \quad (31.14)$$

7. Dans une théorie purement classique (en prenant le spin de l'électron comme un phénomène quantique), ce serait le seul effet du champ. On peut aisément démontrer à partir de la mécanique statistique classique que l'aimantation à l'équilibre thermique doit toujours s'annuler (théorème de Bohr-van Leeuwen) car la somme qui définit l'énergie libre devient une intégrale sur l'espace des phases à $6N$ dimensions des N électrons :

$$e^{-\beta F} = \int \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i \exp[-\beta H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)]$$

Puisque le champ magnétique apparaît seulement sous la forme $\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)/c$, il peut être entièrement éliminé par un simple décalage de l'origine dans les intégrations sur les quantités de mouvement (dont les bornes vont de $-\infty$ à ∞ et sont donc inchangées par le décalage). Mais, si F ne dépend pas de H , l'aimantation, qui est proportionnelle à $\partial F/\partial H$, doit alors s'annuler. Ainsi, une théorie quantique est nécessaire dès le début pour expliquer tout phénomène magnétique.

8. Dans les problèmes magnétiques, nous emploierons le caractère \mathcal{H} pour l'hamiltonien afin d'éviter toute confusion avec l'intensité du champ magnétique H . Nous utilisons également des spins sans dimension (avec des valeurs entières ou demi-entières) pour que le moment cinétique soit égal à \hbar multiplié par le spin.

qui, compte tenu de la précision de la plupart des mesures qui nous intéressent dans les solides, peut être pris égal à 2 exactement.

En raison de (31.9), l'opérateur d'énergie cinétique électronique totale doit être remplacé par

$$T = \frac{1}{2m} \sum_i \left[\mathbf{p}_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) \right]^2 = \frac{1}{2m} \sum_i \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{2c} \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{H} \right)^2 \quad (31.15)$$

qui peut être développé et donne

$$T = T_0 + \mu_B \mathbf{L} \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \quad (31.16)$$

où \mathbf{L} est le moment cinétique orbital électronique total⁹ :

$$\hbar \mathbf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{p}_i \quad (31.17)$$

Le terme de spin (31.12) se combine avec (31.16) pour donner les termes suivants qui dépendent du champ dans l'hamiltonien :

$$\Delta \mathcal{H} = \mu_B (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \quad (31.18)$$

Nous verrons plus bas que les déplacements d'énergie produits par (31.18) sont généralement très petits à l'échelle des énergies d'excitation atomiques, même pour les intensités de champ les plus hautes, accessibles à l'heure actuelle. On peut donc calculer les variations dans les niveaux d'énergie induites par le champ avec une théorie des perturbations ordinaire. Pour calculer la susceptibilité, une dérivée seconde par rapport au champ, il faut retenir les termes jusqu'au second ordre en H , et il faut donc utiliser le fameux résultat de la théorie des perturbations du second ordre¹⁰ :

$$E_n \rightarrow E_n + \Delta E_n ; \quad \Delta E_n = \langle n | \Delta \mathcal{H} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \Delta \mathcal{H} | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \quad (31.19)$$

9. Nous mesurons \mathbf{L} dans les mêmes unités sans dimension que celles du spin, de telle sorte que chaque composante de \mathbf{L} possède des valeurs propres entières, et que le moment cinétique orbital en unités conventionnelles est égal à $\hbar \mathbf{L}$. Nous utiliserons des caractères gras sans sérif pour désigner des opérateurs de moment cinétique. Noter également que par \mathbf{L} nous désignerons l'opérateur vectoriel dont les composantes sont \mathbf{L}_x , \mathbf{L}_y et \mathbf{L}_z . (Des remarques similaires s'appliquent à l'opérateur de spin \mathbf{S} , ainsi qu'à l'opérateur de moment cinétique total \mathbf{J} .)

10. D. Park, *Introduction to the Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1964, chapitre 8. Noter que si le n^e niveau est dégénéré, comme c'est souvent le cas, les états n doivent être choisis de manière à diagonaliser $\Delta \mathcal{H}$ dans le sous-espace dégénéré. Ce n'est pas difficile à réaliser, comme nous allons le voir.

En insérant (31.18) dans (31.19) et en retenant les termes quadratiques en H , on trouve, au second ordre¹¹,

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E'_n} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle \quad (31.20)$$

L'équation (31.20) constitue la base des théories permettant de calculer la susceptibilité magnétique d'atomes, d'ions ou de molécules individuels. Elle sous-tend également celles des solides qui peuvent être représentés comme une collection d'ions individuels légèrement déformés, c'est-à-dire des solides ioniques ou moléculaires. Dans de tels cas, la susceptibilité est calculée ion par ion.

Avant d'appliquer (31.20) à des cas particuliers, observons tout d'abord, qu'à moins que le terme linéaire en H ne s'annule identiquement (comme il le fait parfois), il sera presque toujours le terme dominant même lorsque le champ est très intense ($\sim 10^4$ G). S'il ne s'annule pas, $\langle n | \mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z | n \rangle$ est de l'ordre de l'unité et ainsi

$$\mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle = O(\mu_B H) \sim \frac{\hbar e H}{mc} \sim \hbar \omega_c \quad (31.21)$$

Ceci est de l'ordre de 10^{-4} eV lorsque H est de l'ordre de 10^4 G (soutenant ainsi notre affirmation précédente selon laquelle les déplacements de l'énergie sont petits). Pour estimer le dernier terme de $\Delta \mathcal{H}$, remarquons que $\langle n | x_i^2 + y_i^2 | n \rangle$ sera de l'ordre du carré de la dimension atomique typique, de telle sorte que

$$\frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle = O \left[\left(\frac{eH}{mc} \right)^2 m a_0^2 \right] \approx (\hbar \omega_c) \left(\frac{\hbar \omega_c}{e^2/a_0} \right) \quad (31.22)$$

Puisque e^2/a_0 est environ égal à 27 eV, ce terme est plus petit que le terme linéaire (31.21) environ d'un facteur 10^{-5} , même pour des champs aussi grands que 10^4 G. On peut également montrer que le second terme de (31.20) est plus petit que le premier d'un facteur de l'ordre de $\hbar \omega_c / \Delta$, où $\Delta = \min |E_n - E'_n|$ est une énergie d'excitation atomique typique. Dans la plupart des cas, Δ sera assez grand pour rendre ce facteur très petit.

11. La quantité e^2/mc^2 peut s'écrire $\alpha^2 a_0$.

31.3 Susceptibilité des isolants ayant toutes leurs couches remplies : diamagnétisme de Larmor

L'application la plus simple de ces résultats est celle d'un solide composé d'ions¹² ayant toutes leurs couches électroniques remplies. Un tel ion a un spin nul et un moment cinétique orbital dans son état fondamental¹³ $|0\rangle$

$$\mathbf{J}|0\rangle = \mathbf{L}|0\rangle = \mathbf{S}|0\rangle = 0 \quad (31.23)$$

Par conséquent, seul le troisième terme dans (31.20) contribue au déplacement de l'énergie de l'état fondamental induit par le champ¹⁴ :

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle \quad (31.24)$$

Si (comme c'est le cas à toutes les températures sauf les très hautes) la probabilité pour que l'ion à l'équilibre thermique soit dans n'importe quel état différent de l'état fondamental est négligeable, la susceptibilité d'un solide composé de N tels ions est alors donnée par

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle \quad (31.25)$$

C'est ce que l'on appelle la *susceptibilité diamagnétique de Larmor*.¹⁵ Le terme *diamagnétisme* est appliqué à des cas de susceptibilité négative — c'est-à-dire des cas dans lesquels le moment induit est opposé au champ appliqué.

L'équation (31.25) devrait décrire la réponse magnétique des gaz nobles solides et des cristaux ioniques simples tels que les halogénures alcalins, puisque dans ces solides, les ions sont seulement légèrement déformés par leur environnement cristallin. En effet, dans les halogénures alcalins, les susceptibilités peuvent être représentées, à quelques pour cent près, comme une somme de susceptibilités indépendantes pour des ions positifs et négatifs. Ces susceptibilités ioniques donnent aussi précisément la contribution des halogénures alcalins à la susceptibilité des solutions dans lesquelles ils sont dissous.

12. Comme dans les premiers chapitres, nous continuons à utiliser le terme « ion » pour désigner un ion ou un atome, ce dernier étant un ion de charge 0.

13. En raison du fait que l'état fondamental d'un ion à couches complètes est à symétrie sphérique. C'est aussi une conséquence particulièrement simple des règles de Hund (voir plus bas).

14. La dernière forme découle de la symétrie sphérique de l'ion à couches complètes :

$$\left\langle 0 \left| \sum_i x_i^2 \right| 0 \right\rangle = \left\langle 0 \left| \sum_i y_i^2 \right| 0 \right\rangle = \left\langle 0 \left| \sum_i z_i^2 \right| 0 \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle$$

15. Elle est aussi fréquemment appelée susceptibilité de Langevin.

TAB. 31.1 – Susceptibilités molaires des atomes de gaz nobles et des ions halogénures alcalins^a.

		He	-1,9	Li ⁺	-0,7
F ⁻	-9,4	Ne	-7,2	Na ⁺	-6,1
Cl ⁻	-24,2	A	-19,4	K ⁺	-14,6
Br ⁻	-34,5	Kr	-28	Rb ⁺	-22,0
I ⁻	-50,6	Xe	-43	Cs ⁺	-35,1

^a En unités de 10^{-6} cm³/mole. Les ions dans chaque ligne ont la même configuration électronique.

Source : R. Kubo et T. Nagamiya, éd., *Solid State Physics*, McGraw-Hill, New York, 1969, p. 439.

Les susceptibilités sont habituellement données en termes de susceptibilités molaires, basées sur l'aimantation par mole, plutôt que par centimètre-cube. Ainsi, χ^{molaire} est donnée en multipliant χ par le volume d'une mole, $N_A/[N/V]$, où N_A est le nombre d'Avogadro. Il est aussi conventionnel de définir un rayon quadratique moyen par

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Z_i} \sum \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (31.26)$$

où Z_i est le nombre *total* d'électrons dans l'ion. Ainsi, la susceptibilité molaire s'écrit :

$$\chi^{\text{molaire}} = -Z_i N_A \frac{e^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle = -Z_i \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{N_A a_0^3}{6} \langle (r/a_0)^2 \rangle \quad (31.27)$$

Puisque $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, $e^2/\hbar c = 1/137$, et $N_A = 0,6022 \times 10^{24}$

$$\chi^{\text{molaire}} = -0,79 Z_i \times 10^{-6} \langle (r/a_0)^2 \rangle \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (31.28)$$

La quantité $\langle (r/a_0)^2 \rangle$ est de l'ordre de l'unité, comme le nombre de moles par centimètre-cube (par lequel la susceptibilité molaire doit être multipliée pour obtenir la susceptibilité sans dimension définie dans (31.6)). Nous concluons que les susceptibilités diamagnétiques sont typiquement de l'ordre de 10^{-5} ; autrement dit, M est minuscule comparé à H .

Les susceptibilités molaires des gaz nobles et des ions halogénures alcalins sont donnés dans la table 31.1.

Lorsqu'un solide contient certains ions avec des couches partiellement remplies, son comportement magnétique est très différent. Avant que nous ne puissions appliquer le résultat général (31.20) à ce cas, nous devons récapituler les aspects fondamentaux concernant les états de basse énergie de tels ions.

31.4 État fondamental des ions ayant une couche partiellement remplie : règles de Hund

Supposons que nous ayons un atome ou un ion libre¹⁶ dans lequel toutes les couches électroniques sont remplies ou vides à part une, dont les niveaux à un électron sont caractérisés par un moment cinétique orbital l . Puisque, pour un l donné, il y a $2l+1$ valeurs de l_z ($l, l-1, l-2, \dots, -l$) et deux directions de spin possibles pour chaque l_z , une telle couche contiendra $2(2l+1)$ niveaux à un électron. Soit n le nombre d'électrons dans la couche, avec $0 < n < 2(2l+1)$. Si les électrons n'interagissaient pas entre eux, l'état fondamental ionique serait dégénéré, reflétant le grand nombre de manières de placer n électrons dans plus de n niveaux. Cependant, cette dégénérescence est considérablement (mais en général pas complètement) levée par les interactions coulombiennes entre électrons ainsi que par l'interaction spin-orbite de l'électron. Mis à part les ions très lourds (où le couplage spin-orbite est très fort), les niveaux les plus bas après levée de la dégénérescence peuvent être décrits par un ensemble simple de règles, justifiées à la fois par des calculs complexes et par l'analyse des spectres atomiques. Ici, nous ne ferons qu'énoncer les règles, puisque nous sommes intéressés plus par leurs conséquences sur les propriétés magnétiques des solides que par leur justification¹⁷.

1. Couplage de Russel-Saunders Avec une bonne approximation¹⁸, l'hamiltonien de l'atome ou de l'ion peut être choisi de manière à commuter avec les moments cinétiques totaux de spin électronique et orbital, \mathbf{S} et \mathbf{L} , ainsi qu'avec le moment cinétique électronique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Donc, les états de l'ion peuvent être décrits par les nombres quantiques L, L_z, S, S_z, J et J_z , indiquant que ce sont des états propres des opérateurs $\mathbf{L}^2, \mathbf{L}_z, \mathbf{S}^2, \mathbf{S}_z, \mathbf{J}^2$ et \mathbf{J}_z avec des valeurs propres $L(L+1), L_z, S(S+1), S_z, J(J+1)$ et J_z , respectivement. Puisque les couches remplies ont des moments cinétiques orbital, de spin et total nuls, ces nombres quantiques décrivent la configuration électronique de la couche partiellement remplie, ainsi que de l'ion dans son entier.

2. Première règle de Hund De tous ces nombreux états que l'on peut former en plaçant n électrons dans les $2(2l+1)$ niveaux de la couche partiellement remplie, ceux qui possèdent l'énergie la plus basse auront le plus grand spin total S compatible avec le principe d'exclusion. Pour le déterminer, on remarque que la valeur la plus grande que S peut prendre est égale au plus grand S_z possible. Si $n \leq 2l+1$, tous les électrons peuvent avoir des

16. Nous analyserons comment le comportement de cet atome ou de cet ion libre est modifié par l'environnement cristallin aux pages 782-786.

17. Les règles sont étudiées dans la plupart des ouvrages de mécanique quantique. Voir, par exemple, L. D. Landau et E. M. Lifschitz, *Mécanique Quantique*, éditions Mir, 1975.

18. Le moment cinétique total J est toujours un bon nombre quantique pour un atome ou un ion, mais L et S ne le sont que dans la mesure où le couplage spin-orbite est sans importance.

spins parallèles sans occupation multiple de chaque niveau à un électron dans la couche, en leur assignant des niveaux de valeurs de l_z différentes. Ainsi, $S = \frac{1}{2}n$, lorsque $n \leq 2l + 1$. Lorsque $n = 2l + 1$, S prend sa plus grande valeur, $l + \frac{1}{2}$. Puisque les électrons placés après le $(2l + 1)^e$ doivent avoir, d'après le principe d'exclusion, leurs spins opposés aux spins des $2l + 1$ premiers, S est réduite de sa valeur maximale de la moitié d'une unité pour chaque électron ajouté après le $(2l + 1)^e$.

3. Deuxième règle de Hund Le moment cinétique orbital total L des états les plus bas prend sa valeur maximale compatible avec la première règle de Hund et le principe d'exclusion. Pour la déterminer, on remarque qu'elle est égale à la plus grande valeur que L_z peut prendre. Ainsi, le premier électron dans la couche ira dans un niveau de $|l_z|$ égal à sa valeur maximale l . Le second, d'après la règle 2, doit avoir le même spin que le premier, et ne doit donc pas prendre la même valeur de l_z d'après le principe d'exclusion. Le mieux qu'il puisse faire est d'avoir $|l_z| = l - 1$, conduisant à un L total de $l + (l - 1) = 2l - 1$. En continuant dans cette direction, si la couche est moins qu'à moitié remplie, nous aurons $L = l + (l - 1) + \dots + [l - (n - 1)]$. Lorsque la couche est exactement à moitié remplie, toutes les valeurs de l_z doivent être prises, et donc $L = 0$. La seconde partie de la couche est remplie par des électrons de spin opposé à ceux de la première et, donc, le principe d'exclusion nous permet à nouveau d'obtenir la même série de valeurs pour L que nous avons parcourue en remplissant la première partie.

4. Troisième règle de Hund Les deux premières règles déterminent les valeurs de L et S prises par les états de plus basse énergie. Ceci laisse encore $(2L + 1)(2S + 1)$ états possibles. Ceux-ci peuvent être classés d'après leur moment cinétique total J , qui, d'après les règles de base de la composition des moments cinétiques, peuvent prendre toutes les valeurs entières entre $|L - S|$ et $L + S$. La dégénérescence de l'ensemble des $(2L + 1)(2S + 1)$ états est levée par le couplage spin-orbite, qui, à l'intérieur de cet ensemble d'états, peut être représenté par un terme dans l'hamiltonien de la forme simple $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$. Le couplage spin-orbite favorisera un J maximum (parallèle aux moments cinétiques de spin et orbital) si λ est négatif, et un J minimum (antiparallèle aux moments cinétiques de spin et orbital) si λ est positif. Il s'avère que λ est positif pour des couches qui sont moins qu'à moitié remplies et négatif pour des couches qui sont plus qu'à moitié remplies. Par conséquent, la valeur que prend J dans les états d'énergie la plus basse est :

$$\begin{aligned} J &= |L - S|, & n &\leq (2l + 1) \\ J &= L + S, & n &\geq (2l + 1) \end{aligned} \quad (31.29)$$

Dans les problèmes magnétiques, on ne s'occupe d'habitude que d'un ensemble de $(2L + 1)(2S + 1)$ états (appelés termes spectroscopiques) déterminés par les deux premières règles de Hund ; tous les autres étant situés tellement plus haut en énergie qu'ils sont sans intérêt. De plus, il est souvent suffisant

de ne considérer que les $2J + 1$ situés les plus bas, spécifiés par la troisième règle.

Les règles sont plus simples à appliquer que leur description ne le suggère ; en effet, en déterminant le multiplet J situé le plus bas pour des ions dans un solide, on ne rencontre vraiment que 22 cas présentant un intérêt : 1 à 9 électrons dans une couche d ($l = 2$) ou bien 1 à 13 électrons dans une couche f ($l = 3$)¹⁹. Pour des raisons historiques malheureuses, le multiplet de l'état fondamental dans ces cas n'est pas décrit par la simple triade de nombres quantiques SLJ . À la place, le moment cinétique orbital L est désigné par une lettre, selon le code spectroscopique consacré :

$$\begin{array}{l} L = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \\ X = S \ P \ D \ F \ G \ H \ I \end{array} \quad (31.30)$$

Le spin est spécifié par le nombre $2S + 1$ inscrit en exposant précédant la lettre, et seul J lui-même est inscrit en indice à droite. Ainsi, le multiplet le plus bas est décrit par le symbole : $(^{2S+1})X_J$.

Les cas d'intérêt majeur pour l'étude du magnétisme dans les solides sont donnés dans la table 31.2.

31.5 Susceptibilité des isolants contenant des ions ayant une couche partiellement remplie : paramagnétisme

Il y a deux cas à distinguer.

1. Si $J = 0$ dans la couche (comme c'est le cas pour des couches qui sont à un électron près du demi-remplissage) alors l'état fondamental est non dégénéré (comme dans le cas d'une couche remplie) et le terme linéaire dans le déplacement en énergie (31.20) s'annule²⁰. Cependant (en contraste avec le cas de la couche remplie), le second terme dans (31.20) n'est pas nécessairement nul, et le déplacement de l'énergie de l'état fondamental dû au champ sera donné par

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \quad (31.31)$$

Lorsque le solide contient N/V ions de ce type par unité de volume, la

19. Les couches p partiellement remplies contiennent des électrons de valence et s'élargissent invariablement en bandes dans le solide. Ainsi, la configuration des électrons qu'elles contiennent dans le solide ne constitue en aucun cas une légère déformation de la configuration de l'atome libre, et l'analyse de ce chapitre est inapplicable.

20. Ceci provient de la symétrie des états avec $J = 0$, comme le montre le problème 4.

TAB. 31.2 – États fondamentaux d’ions de couches *f* ou *d* partiellement remplies, construits d’après les règles de Hund^a.

couche <i>d</i> (<i>l</i> = 2)										
<i>n</i>	<i>l_z</i> = 2,	1,	0,	-1,	-2	<i>S</i>	<i>L</i> = Σ <i>l_z</i>	<i>J</i>	Symbole	
1	↓					1/2	2	3/2	} <i>J</i> = <i>L</i> - <i>S</i>	² <i>D</i> _{3/2}
2	↓	↓				1	3	2		³ <i>F</i> ₂
3	↓	↓	↓			3/2	3	3/2		⁴ <i>F</i> _{3/2}
4	↓	↓	↓	↓		2	2	0		⁵ <i>D</i> ₀
5	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	0	5/2	} <i>J</i> = <i>L</i> + <i>S</i>	⁶ <i>S</i> _{5/2}
6	↑↑	↑	↑	↑	↑	2	2	4		⁵ <i>D</i> ₄
7	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	3/2	3	9/2		⁴ <i>F</i> _{9/2}
8	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	1	3	4		³ <i>F</i> ₄
9	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	1/2	2	5/2		² <i>D</i> _{5/2}
10	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	0	0	0		¹ <i>S</i> ₀
couche <i>f</i> (<i>l</i> = 3)										
<i>n</i>	<i>l_z</i> = 3,	2,	1,	0,	-1, -2, -3	<i>S</i>	<i>L</i> = Σ <i>l_z</i>	<i>J</i>		
1	↓					1/2	3	5/2	} <i>J</i> = <i>L</i> - <i>S</i>	² <i>F</i> _{5/2}
2	↓	↓				1	5	4		³ <i>H</i> ₄
3	↓	↓	↓			3/2	6	9/2		⁴ <i>I</i> _{9/2}
4	↓	↓	↓	↓		2	6	4		⁵ <i>I</i> ₄
5	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	5	5/2		⁶ <i>H</i> _{5/2}
6	↓	↓	↓	↓	↓	3	3	0		⁷ <i>F</i> ₀
7	↓	↓	↓	↓	↓	7/2	0	7/2		⁸ <i>S</i> _{7/2}
8	↑↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	} <i>J</i> = <i>L</i> + <i>S</i>	⁷ <i>F</i> ₆
9	↑↑	↑↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2		⁶ <i>H</i> _{15/2}
10	↑↑	↑↑	↑↑	↑	↑	2	6	8		⁵ <i>I</i> ₈
11	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑	3/2	6	15/2		⁴ <i>I</i> _{15/2}
12	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	1	5	6		³ <i>H</i> ₆
13	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	1/2	3	7/2		² <i>F</i> _{7/2}
14	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	0	0	0		¹ <i>S</i> ₀

^a↑ = spin 1/2; ↓ = spin -1/2.

susceptibilité est égale à

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 E_0}{\partial H^2} = -\frac{N}{V} \left[\frac{e^2}{4mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle - 2\mu_B^2 \sum_n \frac{|\langle 0 | (\mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z) | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \right] \quad (31.32)$$

Le premier terme est simplement la susceptibilité diamagnétique de Larmor étudiée plus haut. Le second terme a un signe opposé au premier (puisque les énergies des états excités dépassent nécessairement celle de l'état fondamental).

Il favorise donc l'alignement du moment parallèlement au champ, un comportement appelé *paramagnétisme*. Cette correction paramagnétique à la susceptibilité diamagnétique de Larmor est appelée *paramagnétisme de Van Vleck*.²¹ Le comportement magnétique des ions ayant une couche à un électron près du demi-remplissage est déterminé par un équilibre entre le diamagnétisme de Larmor et le paramagnétisme de Van Vleck, à condition que seul l'état fondamental soit occupé à l'équilibre thermique avec une probabilité appréciable, de telle sorte que l'énergie libre soit simplement l'énergie de l'état fondamental. Dans de nombreux cas comme celui-ci, cependant, le multiplet J situé immédiatement après le plus bas est assez proche de l'état fondamental $J = 0$ pour que sa contribution à l'énergie libre (et donc à la susceptibilité) soit appréciable, et une formule plus compliquée que (31.32) est nécessaire.

2. Si J n'est pas nul dans la couche (c'est-à-dire, dans tous les cas, excepté celui des couches remplies et des couches à un électron près du demi-remplissage), alors le premier terme dans le déplacement en énergie (31.20) ne s'annule pas et sera presque toujours, comme nous l'avons indiqué plus haut, suffisamment grand par rapport aux deux autres pour que ceux-ci puissent être ignorés sans dommage. Dans ce cas, l'état fondamental est $(2l + 1)$ fois dégénéré en champ nul, et nous sommes confrontés au problème d'évaluer et de diagonaliser la matrice carrée de dimension $(2l + 1)$ suivante²²

$$\langle JLSJ_z | (\mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z) | JLSJ'_z \rangle ; \quad J_z, J'_z = -J, \dots, J \quad (31.33)$$

Cette tâche est simplifiée par un théorème (Wigner-Eckart)²³, qui affirme que les éléments de matrice de tout opérateur vectoriel dans l'espace à $(2J + 1)$ dimensions des valeurs propres de \mathbf{J}^2 et \mathbf{J}_z avec une valeur donnée de J sont proportionnels aux éléments de matrice de \mathbf{J} lui-même :

$$\langle JLSJ_z | (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | JLSJ'_z \rangle = g(JLS) \langle JLSJ_z | \mathbf{J} | JLSJ'_z \rangle \quad (31.34)$$

L'aspect significatif de ce résultat est que la constante de proportionnalité $g(JLS)$ ne dépend pas des valeurs de J_z ou de J'_z .

En particulier, puisque les éléments de matrice de \mathbf{J}_z sont

$$\langle JLSJ_z | \mathbf{J}_z | JLSJ'_z \rangle = J_z \delta_{J_z, J'_z} \quad (31.35)$$

il s'ensuit que

$$\langle JLSJ_z | (\mathbf{L}_z + g_0 \mathbf{S}_z) | JLSJ'_z \rangle = g(JLS) J_z \delta_{J_z, J'_z} \quad (31.36)$$

Ceci résout le problème séculaire : autrement dit, la matrice est déjà diagonale dans les états de J_z défini, et l'état fondamental $(2J + 1)$ fois dégénéré est

21. Le paramagnétisme de Van Vleck apparaît également dans les susceptibilités des molécules de structure plus complexe que les ions uniques que nous considérons ici.

22. Voir la remarque de la note 10.

23. Pour une preuve, voir, par exemple, K. Gottfried, *Quantum Mechanics*, vol. 1, W.A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1966, pp. 302-304.

donc divisé en états avec des valeurs définies de J_z dont les énergies sont uniformément séparées par $g(JLS)\mu_B H$.

La valeur de $g(JLS)$ (appelée facteur de Landé) se calcule facilement (appendice P) :

$$g(JLS) = \frac{1}{2}(g_0 + 1) - \frac{1}{2}(g_0 - 1) \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)} \quad (31.37)$$

ou bien, en prenant le facteur de Landé des électrons g_0 exactement égal à 2,

$$g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right] \quad (31.38)$$

On rencontre parfois le résultat (31.34), qui peut s'écrire sous la forme équivalente,

$$\langle JLSJ_z | (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | JLSJ'_z \rangle = \langle JLSJ_z | g(JLS) \mathbf{J} | JLSJ'_z \rangle \quad (31.39)$$

écrit sans les vecteurs :

$$\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} = g(JLS) \mathbf{J} \quad (31.40)$$

Nous insistons sur le fait que cette relation n'est valable qu'à l'intérieur de l'ensemble à $(2J+1)$ dimensions des états qui constituent l'état fondamental atomique dégénéré en champ nul ; autrement dit, (31.40) n'est vraie que pour des éléments de matrice pris entre ces états qui sont diagonaux en J , L et S . Si l'écart entre le multiplet de l'état fondamental atomique en champ nul et le premier multiplet excité est grand comparé à $k_B T$ (comme c'est fréquemment le cas), alors seuls les $(2J+1)$ états dans le multiplet de l'état fondamental contribueront de manière appréciable à l'énergie libre. Dans ce cas (et seulement dans celui-ci), l'équation (31.40) permet d'interpréter le premier terme dans le déplacement de l'énergie (31.20) comme exprimant l'interaction $(-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H})$ du champ avec un moment magnétique proportionnel au moment cinétique total de l'ion²⁴,

$$\boldsymbol{\mu} = -g(JLS)\mu_B \mathbf{J} \quad (31.41)$$

Puisque l'état fondamental en champ nul est dégénéré, il n'est jamais admissible de calculer la susceptibilité en égalant l'énergie libre à l'énergie de l'état fondamental (comme nous l'avons fait dans le cas des couches non dégénérées avec $J = 0$), car lorsque le champ tend vers zéro, l'écart entre les $(2J+1)$ états les plus bas sera petit comparé à $k_B T$. Pour obtenir la susceptibilité, nous devons donc faire un calcul supplémentaire de mécanique statistique.

24. À l'intérieur du multiplet de l'état fondamental, l'énergie de l'ion dans un champ \mathbf{H} est alors donnée par l'opérateur $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$. C'est un exemple très simple d'« hamiltonien de spin » (voir pages 810-813).

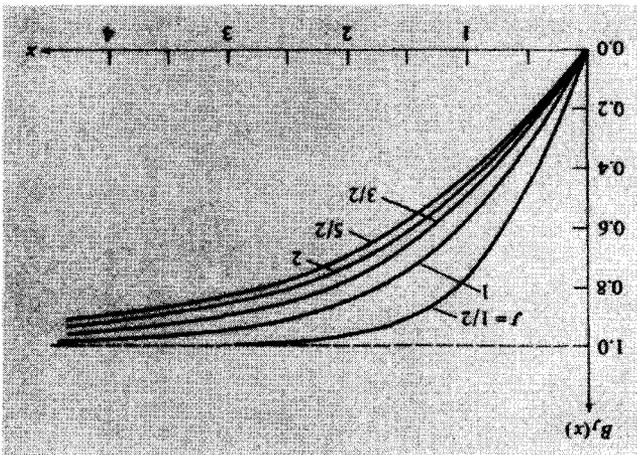


FIG. 31.1 – Graphe de la fonction de Brillouin $B_J(x)$ pour diverses valeurs du spin J .

Aimantation d'un ensemble d'ions identiques de moment cinétique J : loi de Curie

Si seulement les $2J + 1$ états les plus bas sont thermiquement excités avec une probabilité appréciable, l'énergie libre (31.5) est alors donnée par :

$$e^{-\beta F} = \sum_{J_z=-J}^{J_z=J} e^{-\beta \gamma_H J_z}, \quad \gamma = g(JLS)\mu_B, \quad \beta = \frac{k_B T}{1} \quad (31.42)$$

La somme de cette série géométrique se calcule facilement et donne :

$$e^{-\beta F} = \frac{e^{\beta \gamma_H (J+1/2)} - e^{-\beta \gamma_H (J+1/2)}}{e^{\beta \gamma_H / 2} - e^{-\beta \gamma_H / 2}} \quad (31.43)$$

L'expression (31.4) de l'aimantation de N tels ions dans un volume V donne alors

$$M = - \frac{V}{N} \frac{\partial F}{\partial H} = \frac{V}{N} \gamma J B_J(\beta \gamma J H) \quad (31.44)$$

où la fonction de Brillouin $B_J(x)$ est définie par

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J+1} \coth \frac{2J}{2J+1} x - \frac{2J}{1} \coth \frac{2J}{1} x \quad (31.45)$$

Elle est représentée sur la figure 31.1 pour plusieurs valeurs de J . Notons que lorsque $T \rightarrow 0$ pour H fixé, $M \rightarrow (N/V)\gamma J$; autrement dit, chaque ion est complètement aligné par le champ, $|J_z|$ ayant sa valeur

maximale (ou valeur de « saturation ») J . Cependant, ce cas ne survient que lorsque $k_B T \ll \gamma H$; puisque $\gamma H/k_B \approx \hbar\omega/k_B \approx 1$ K dans un champ de 10^4 G, on rencontre normalement la limite opposée, excepté aux températures les plus basses et aux champs les plus hauts.

Lorsque $\gamma H \ll k_B T$, le développement en x petit,

$$\coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x + O(x^3), \quad B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J}x + O(x^3) \quad (31.46)$$

donne

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T}, \quad (k_B T \gg g\mu_B H) \quad (31.47)$$

ou

$$\chi^{\text{molaire}} = N_A \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} \quad (31.48)$$

Cette variation de la susceptibilité inversement proportionnelle à la température est appelée loi de Curie. Elle caractérise les systèmes paramagnétiques avec des « moments permanents » dont l'alignement est favorisé par le champ, et perturbé par le désordre thermique. Bien que la condition de validité de la loi de Curie $k_B T \gg g\mu_B H$ soit vérifiée pour un intervalle énorme de champs et de températures, il est important de se rappeler que la « loi » est sujette à cette restriction²⁵.

La susceptibilité paramagnétique (31.47) est plus grande que la susceptibilité diamagnétique de Larmor indépendante de la température (31.25) d'un facteur de l'ordre de 500 à température ambiante (problème 7) et, en présence d'un ion ayant une couche partiellement remplie avec un J non nul, la contribution de la couche à la susceptibilité totale du solide domine donc la contribution diamagnétique des autres couches (remplies). D'après notre estimation selon laquelle les susceptibilités diamagnétiques sont de l'ordre de 10^{-5} (voir page 774), nous concluons que les susceptibilités paramagnétiques à température ambiante devraient être de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} .

Loi de Curie dans les solides

Nous examinons maintenant dans quelle mesure la théorie du paramagnétisme des ions libres exposée ci-dessus continue de décrire le comportement des ions lorsqu'ils font partie de la structure d'un solide.

On constate que les cristaux isolants contenant des ions de terres rares (qui ont des couches f électroniques partiellement remplies) obéissent très bien à la loi de Curie. On l'écrit fréquemment sous la forme :

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T} \quad (31.49)$$

25. D'autre part, la loi est valable à haute température même lorsqu'il existe des *interactions* magnétiques appréciables entre les ions. Voir Eq. (33.50).

TAB. 31.3 – Nombres de magnétons de Bohr effectifs p calculés et mesurés pour des ions de terres rares^a.

Élément (triplement ionisé)	Configuration électronique de base	Multiplet de l'état fondamental	p calculé ^b	p mesuré ^c
La	$4f^0$	1S	0,00	diamagnétique
Ce	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	2,54	2,4
Pr	$4f^2$	3H_4	3,58	3,5
Nd	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	3,62	3,5
Pm	$4f^4$	5I_4	2,68	—
Sm	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	0,84	1,5
Eu	$4f^6$	7F_0	0,00	3,4
Gd	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	7,94	8,0
Tb	$4f^8$	7F_6	9,72	9,5
Dy	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	10,63	10,6
Ho	$4f^{10}$	5I_8	10,60	10,4
Er	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	9,59	9,5
Tm	$4f^{12}$	3H_6	7,57	7,3
Yb	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	4,54	4,5
Lu	$4f^{14}$	1S	0,00	diamagnétique

^a Noter le désaccord pour Sm et Eu qui tire son origine des multiplets de basse énergie supposés absents dans la théorie.

^b Équation (31.50).

^c Équation (31.49).

Source : J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, 1952, p. 243 ; voir aussi R. Kubo et T. Nagamiya, éd., *Solid State Physics*, Mc Graw-Hill, New York, 1969, p. 451.

où p , le « nombre de magnétons de Bohr effectif », est donné par

$$p = g(JLS)[J(J+1)]^{1/2} \quad (31.50)$$

Dans la table 31.3, la valeur de p , déterminée par le coefficient de $1/T$ dans la susceptibilité mesurée, est comparée avec celle donnée par (31.50) et le facteur de Landé (31.38).

L'accord est excellent, sauf pour le samarium et l'eupromium. Dans ce dernier cas, on a $J = 0$, et notre analyse n'est clairement pas applicable. Dans les deux cas, cependant, le désaccord a été expliqué par le fait que le multiplet J situé immédiatement au-dessus de l'état fondamental a une énergie si proche que (a) les dénominateurs dans le second terme de (31.20) (négligés dans la démonstration de la loi de Curie) sont suffisamment petits pour qu'il soit important, et (b) la probabilité pour que quelques ions thermiquement excités

TAB. 31.4 – Nombres de magnétions de Bohr effectifs p calculés et mesurés pour les ions du groupe ($3d$) du fer^a.

Élément (et ionisation)	Configuration électronique de base	Multiplet d'état fondamental	p ($J = S$)	Calculé ^b ($J = L \pm S $)	p mesuré ^c
Ti ³⁺	$3d^1$	${}^2D_{3/2}$	1,73	1,55	—
V ⁴⁺	$3d^1$	${}^2D_{3/2}$	1,73	1,55	1,8
V ³⁺	$3d^2$	3F_2	2,83	1,63	2,8
V ²⁺	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	3,87	0,77	3,8
Cr ³⁺	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	3,87	0,77	3,7
Mn ⁴⁺	$3d^3$	${}^4F_{3/2}$	3,87	0,77	4,0
Cr ²⁺	$3d^4$	5D_0	4,90	0	4,8
Mn ³⁺	$3d^4$	5D_0	4,90	0	5,0
Mn ²⁺	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe ³⁺	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe ²⁺	$3d^6$	5D_4	4,90	6,70	5,4
Co ²⁺	$3d^7$	${}^4F_{9/2}$	3,87	6,54	4,8
Ni ²⁺	$3d^8$	3F_4	2,83	5,59	3,2
Cu ²⁺	$3d^9$	${}^2D_{5/2}$	1,73	3,55	1,9

^a À cause du blocage, de meilleures valeurs théoriques sont obtenues en prenant J égal à S , le spin total, plutôt qu'en prenant la valeur $J = |L \pm S|$ appropriée à l'ion libre.

^b Équation (31.50). Dans le cas $J = S$, on prend $L = 0$.

^c Équation (31.49).

Source : J. H. Van Vleck, *op. cit.* p. 285 ; R. Kubo et T. Nagamiya, *op. cit.* p. 453.

hors du ou des états de bas J (également négligés dans la démonstration de la loi de Curie) peut être appréciable.

Ainsi, dans tous les cas, le magnétisme des ions de terres rares dans un solide isolant est bien décrit en les traitant comme des ions isolés. Ce n'est cependant pas le cas pour les ions des *métaux de transition* dans un solide isolant. En effet, pour les ions des métaux de transition du groupe du fer, bien que la loi de Curie soit vérifiée, la valeur de p déterminée à partir de celle-ci s'avère être donnée par (31.50) seulement si l'on suppose que L est nul, et donc que J est égal à S , bien que S s'obtienne toujours par les règles de Hund. (Voir table 31.4.) Ce phénomène est appelé *blocage* du moment cinétique orbital, et est un exemple particulier du phénomène général de *décomposition due au champ cristallin*.

La décomposition due au champ cristallin est sans importance pour les ions de terres rares, car leurs couches $4f$ partiellement remplies sont situées profondément dans l'ion (au-dessous des couches $5s$ et $5p$ remplies). Au contraire,

les couches d partiellement remplies des ions des métaux de transition sont les couches électroniques les plus à l'extérieur, et sont donc beaucoup plus fortement influencées par leur environnement cristallin. Les électrons dans les couches d partiellement remplies sont sujets à des champs électriques non négligeables qui n'ont pas la symétrie sphérique, mais seulement la symétrie du site cristallin sur lequel l'ion est situé. Par conséquent, la base des règles de Hund est partiellement invalidée.

Il s'avère que les deux premières règles de Hund peuvent être conservées, même dans l'environnement cristallin. Le champ cristallin doit, cependant, être introduit comme une perturbation sur l'ensemble à $(2S + 1)(2L + 1)$ dimensions des états déterminés par les deux premières règles. Cette perturbation agit en plus du couplage spin-orbite. La troisième règle de Hund (qui résulte de la seule action de ce couplage) doit donc être modifiée.

Dans le cas des ions des métaux de transition du groupe du fer (couches $3d$ partiellement remplies), le champ cristallin est beaucoup plus grand que le couplage spin-orbite, de telle sorte qu'en première approximation, on peut construire une nouvelle version de la troisième règle de Hund dans laquelle la perturbation due au couplage spin-orbite est complètement ignorée, en faveur de celle due au champ cristallin. Cette dernière ne lèvera *pas* la dégénérescence de spin, puisqu'elle ne dépend que des variables spatiales et commute donc avec \mathbf{S} , mais elle peut complètement lever la dégénérescence du multiplet L orbital, s'il est suffisamment asymétrique²⁶. Le résultat est alors un multiplet d'état fondamental dans lequel la valeur moyenne de toutes les composantes de \mathbf{L} s'annule (bien que \mathbf{L}^2 ait encore la valeur moyenne $L(L + 1)$). On peut interpréter ceci de manière classique comme provenant d'une précession du moment cinétique orbital dans le champ cristallin, de sorte que toutes ses composantes ont une moyenne nulle bien que sa norme reste inchangée.

La situation pour la série des métaux de transition supérieure (couches $4d$ ou $5d$ partiellement remplies) est plus complexe, puisque, dans les éléments plus lourds, le couplage spin-orbite est plus fort. La décomposition des multiplets due au couplage spin-orbite peut être comparable à (ou plus grande que) celle due au champ cristallin. Dans des cas généraux comme celui-ci, des considérations sur la manière dont les champs cristallins peuvent réarranger les niveaux en structures différentes de celles qu'implique la troisième règle de Hund, sont fondées sur des applications assez subtiles de la théorie des groupes. Nous ne les explorerons pas ici, mais nous mentionnerons deux principes importants qui entrent en jeu.

1. Moins le champ cristallin est symétrique, plus basse est la dégénérescence que l'on attend de l'état fondamental ionique exact. Il y a,

26. Si l'on ajoute le couplage spin-orbite à l'hamiltonien, en tant que perturbation supplémentaire du champ cristallin, même la dégénérescence d'ordre $(2S + 1)$ de l'état fondamental n'est pas levée. Cependant, cette décomposition supplémentaire peut être petite devant à la fois $k_B T$ et la décomposition dans le champ magnétique appliqué, auquel cas elle peut être ignorée. Évidemment, c'est le cas pour les ions des métaux de transition du groupe du fer.

cependant, un théorème important (dû à Kramers) qui affirme qu'aussi asymétrique que soit le champ cristallin, un ion possédant un nombre impair d'électrons doit avoir un état fondamental au moins doublement dégénéré, même en présence de champs cristallins et d'interactions spin-orbite.

2. On pourrait s'attendre à ce que le champ cristallin possède souvent une symétrie si élevée (comme aux sites de symétrie cubique) qu'il produirait moins que la levée de dégénérescence maximale autorisée par le théorème de Kramers. Cependant, un autre théorème, dû à Jahn et Teller, affirme que si un ion magnétique est sur un site cristallin de symétrie si élevée que sa dégénérescence d'état fondamental n'est pas le minimum de Kramers, il est énergétiquement favorable pour le cristal de se déformer (par exemple, pour que la position d'équilibre de l'ion se déplace) de manière à diminuer suffisamment la symétrie pour lever la dégénérescence. Savoir si cette levée de dégénérescence est assez grande pour être importante (c'est-à-dire, comparable à $k_B T$ ou à la décomposition dans un champ magnétique appliqué) n'est pas garanti par le théorème. Si elle n'est pas assez grande, l'effet Jahn-Teller ne sera pas observable.

31.6 Propriétés thermiques des isolants paramagnétiques : désaimantation adiabatique

Puisque l'énergie libre de Helmholtz est $F = U - TS$, où U est l'énergie interne, l'entropie magnétique $S(H, T)$ est donnée par

$$S = k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (31.51)$$

(puisque $U = (\partial/\partial\beta)\beta F$). L'expression (31.42) de l'énergie libre d'un ensemble d'ions paramagnétiques qui n'interagissent pas révèle que βF ne dépend de β et H que par leur produit ; autrement dit, F a la forme

$$F = \frac{1}{\beta} \Phi(\beta H) \quad (31.52)$$

Par conséquent, l'entropie a la forme

$$S = k_B [-\Phi(\beta H) + \beta H \Phi'(\beta H)] \quad (31.53)$$

qui ne dépend que du produit $\beta H = H/k_B T$. Ainsi, en diminuant adiabatiquement (c'est-à-dire, à S fixé) le champ qui agit sur un système de spins (assez lentement pour que l'équilibre thermique soit toujours maintenu), on diminue la température de ce système d'une quantité en proportion, car si S ne change pas, alors H/T ne peut changer, et donc

$$T_{\text{final}} = T_{\text{initial}} \left(\frac{H_{\text{final}}}{H_{\text{initial}}} \right) \quad (31.54)$$

Ce résultat peut servir de méthode pratique pour atteindre des basses températures seulement dans un intervalle de température dans lequel la chaleur spécifique du système de spins constitue la contribution dominante à la chaleur spécifique du solide tout entier. En pratique, on est restreint à des températures situées bien au-dessous de la température de Debye (voir le problème 10), et cette technique s'est révélée utile pour des refroidissements de quelques Kelvin à quelques centièmes (ou, si l'on est habile, quelques millièmes) de Kelvin.

La limite des températures que l'on peut atteindre par désaimantation adiabatique est donnée par les limites de validité sur la conclusion selon laquelle l'entropie ne dépend que de H/T . Si cette conclusion était rigoureusement correcte, on pourrait refroidir jusqu'à zéro en éliminant complètement le champ. Mais cette hypothèse doit se révéler fautive pour des champs faibles, car, dans le cas contraire, l'entropie en champ nul ne dépendrait pas de la température. En réalité, l'entropie en champ nul doit dépendre de la température, de telle sorte que la densité d'entropie puisse chuter vers zéro avec la température, comme l'exige le troisième principe de la thermodynamique. La dépendance en température de l'entropie en champ nul est causée par l'existence d'interactions magnétiques entre les ions paramagnétiques, l'importance croissante de la décomposition due au champ cristallin à basse température, et d'autres effets du même type qui ont été laissés de côté dans l'analyse qui conduit à (31.53). Lorsqu'ils sont pris en compte, le résultat (31.54) pour la température finale doit être remplacé par le résultat général $S(H_{\text{initial}}, T_{\text{initial}}) = S(0, T_{\text{final}})$ et il faut avoir une connaissance détaillée de la dépendance en température de l'entropie en champ nul pour calculer la température finale (voir la figure 31.2).

Bien sûr, les matériaux les plus efficaces sont ceux pour lesquels le déclin inévitable avec la température de l'entropie en champ nul se produit à la température la plus basse possible. On utilise donc des sels paramagnétiques avec des ions magnétiques bien protégés (pour minimiser la décomposition due au champ cristallin) et bien séparés (pour minimiser les interactions magnétiques). À l'encontre de ceci, il y a, bien sûr, la chaleur spécifique magnétique plus basse qui résulte de la densité plus faible des ions magnétiques. Les substances les plus couramment utilisées à présent sont du type $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{24}$.

31.7 Susceptibilité des métaux : paramagnétisme de Pauli

Aucune des discussions ci-dessus ne prend en compte le problème de la contribution des électrons de conduction au moment magnétique total d'un métal. Les électrons de conduction ne sont pas spatialement localisés comme les électrons des couches ioniques partiellement remplies, et ne répondent pas

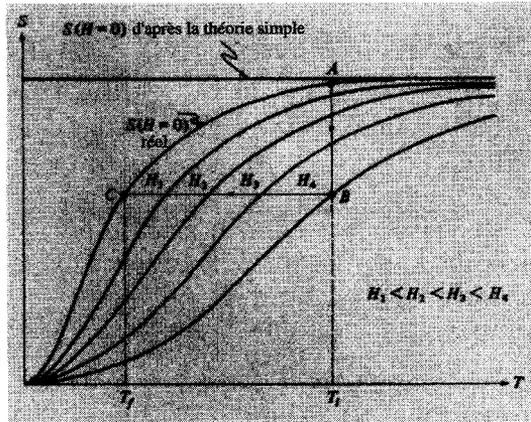


FIG. 31.2 – Tracé de l'entropie d'un système de spins en interaction pour diverses valeurs du champ magnétique extérieur, H . (La droite représente la constante $Nk_B \ln(2J + 1)$ pour des spins indépendants en champ nul.) Le cycle de refroidissement est le suivant : partant de $A(T_i, H = 0)$, on arrive de manière isotherme jusqu'à B , en augmentant le champ pendant le processus de zéro à H_4 . La seconde étape est de retirer le champ adiabatiquement (S constant), en allant ainsi vers C et en atteignant une température T_f .

non plus indépendamment, à cause des contraintes rigoureuses du principe d'exclusion, comme des électrons localisés sur des ions différents.

Cependant, dans le cadre de l'approximation des électrons indépendants, le problème du magnétisme des électrons de conduction peut être résolu. La solution est très compliquée, en raison de la manière complexe avec laquelle le mouvement orbital des électrons répond au champ. Si l'on néglige la réponse orbitale (c'est-à-dire, si l'on considère que l'électron n'a qu'un moment magnétique de spin et pas de charge), on peut alors procéder comme suit.

Chaque électron contribue de $-\mu_B/V$ (en prenant $g_0 = 2$) à l'aimantation si son spin est parallèle au champ H , et de μ_B/V , s'il est antiparallèle. Ainsi, si n_+ est le nombre d'électrons par unité de volume avec un spin parallèle (+) ou antiparallèle (-) à H , la densité d'aimantation sera

$$M = -\mu_B(n_+ - n_-) \quad (31.55)$$

Si les électrons n'interagissent avec le champ que par l'intermédiaire de leurs moments magnétiques, le seul effet du champ est alors de déplacer l'énergie de chaque niveau électronique de $\pm\mu_B H$, selon que leur spin est parallèle (+) ou antiparallèle (-) à H . On peut exprimer ceci simplement en termes de la densité de niveaux pour un spin donné. Soit $g_+(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ le nombre d'électrons de spin donné par unité de volume dans l'intervalle d'énergie de \mathcal{E}

à $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ ²⁷. En l'absence du champ, nous aurions

$$g_{\pm}(\mathcal{E}) = \frac{1}{2}g(\mathcal{E}), \quad (H = 0) \quad (31.56)$$

où $g(\mathcal{E})$ est la densité de niveaux habituelle. Puisque l'énergie de chaque niveau électronique avec un spin parallèle au champ est déplacée vers le haut de $\mu_B H$ par rapport à sa valeur en champ nul, le nombre de niveaux d'énergie \mathcal{E} en présence de H est le même que celui d'énergie $\mathcal{E} - \mu_B H$ en l'absence de H :

$$g_+(\mathcal{E}) = \frac{1}{2}g(\mathcal{E} - \mu_B H) \quad (31.57)$$

De la même manière,

$$g_-(\mathcal{E}) = \frac{1}{2}g(\mathcal{E} + \mu_B H) \quad (31.58)$$

Le nombre d'électrons par unité de volume de chaque espèce de spin est donné par

$$n_{\pm} = \int d\mathcal{E} g_{\pm}(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) \quad (31.59)$$

où f est la fonction de Fermi

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} + 1} \quad (31.60)$$

Le potentiel chimique μ est déterminé en remarquant que la densité électronique totale est donnée par

$$n = n_+ + n_- \quad (31.61)$$

En éliminant μ grâce à cette relation, on peut utiliser (31.59) et (31.55) pour trouver la densité en fonction de la densité électronique n . Dans le cas non dégénéré ($f \approx e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}$), ceci nous ramène à notre théorie du paramagnétisme, donnant précisément (31.44) avec $J = 1/2$. (Voir le problème 8.)

Cependant, dans les métaux, on est vraiment dans le cas dégénéré. La variation importante de la densité de niveaux $g(\mathcal{E})$ est à l'échelle de \mathcal{E}_F , et, puisque $\mu_B H$ n'est que de l'ordre de $10^{-4}\mathcal{E}_F$ même à 10^4 G, on peut, avec une erreur négligeable, développer la densité de niveaux :

$$g_{\pm}(\mathcal{E}) = \frac{1}{2}g(\mathcal{E} \pm \mu_B H) = \frac{1}{2}g(\mathcal{E}) \pm \frac{1}{2}\mu_B H g'(\mathcal{E}) \quad (31.62)$$

27. Pour éviter de confondre la densité de niveaux avec le facteur de Landé, nous rendrons à chaque fois l'argument d'énergie de la densité de niveaux explicite. Un indice distingue le magnéton de Bohr μ_B du potentiel chimique μ .

Grâce à (31.59), ceci donne

$$n_{\pm} = \frac{1}{2} \int g(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \mp \frac{1}{2} \mu_B H \int d\mathcal{E} g'(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) \quad (31.63)$$

de telle sorte que, d'après (31.61),

$$n = \int g(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (31.64)$$

C'est précisément la formule de la densité électronique en l'absence de champ, et ainsi le potentiel chimique μ peut être pris égal à sa valeur en champ nul, Éq. (2.77) :

$$\mu = \mathcal{E}_F \left[1 + O \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right)^2 \right] \quad (31.65)$$

Grâce à l'équation (31.55), l'équation (31.63) donne une aimantation

$$M = \mu_B^2 H \int g'(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (31.66)$$

ou, en intégrant par parties,

$$M = \mu_B^2 H \int g(\mathcal{E}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) d\mathcal{E} \quad (31.67)$$

À température nulle, $-\partial f / \partial \mathcal{E} = \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)$, de telle sorte que

$$M = \mu_B^2 H g(\mathcal{E}_F) \quad (31.68)$$

Puisque (voir le chapitre 2) les corrections en $T \neq 0$ à $-\partial f / \partial \mathcal{E}$ sont de l'ordre de $(k_B T / \mathcal{E}_F)^2$, l'équation (31.68) est également valable à toutes températures sauf les plus hautes ($T \approx 10^4$ K).

Il découle de (31.68) que la susceptibilité est

$$\boxed{\chi = \mu_B^2 g(\mathcal{E}_F)} \quad (31.69)$$

C'est ce que l'on appelle la *susceptibilité paramagnétique de Pauli*. En contraste avec la susceptibilité des ions paramagnétiques donnée par la loi de Curie, la susceptibilité de Pauli des électrons de conduction est essentiellement indépendante de la température. Dans le cas des électrons libres, la densité de niveaux s'écrit $g(\mathcal{E}_F) = m k_F / \hbar^2 \pi^2$, et la susceptibilité de Pauli prend la forme simple

$$\chi_{\text{Pauli}} = \left(\frac{\alpha}{2\pi} \right)^2 (a_0 k_F) \quad (31.70)$$

où $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$. Une autre forme est

$$\chi_{\text{Pauli}} = \left(\frac{2,59}{r_s/a_0} \right) \times 10^{-6} \quad (31.71)$$

Ces expressions révèlent que χ_{Pauli} possède la taille minuscule caractéristique des susceptibilités diamagnétiques, en contraste avec les susceptibilités paramagnétiques beaucoup plus grandes des ions magnétiques. La raison en est que le principe d'exclusion est beaucoup plus efficace que le désordre thermique pour supprimer la tendance des moments magnétiques de spin à s'aligner avec le champ. Une autre manière de comparer le paramagnétisme de Pauli avec le paramagnétisme des ions magnétiques est de remarquer que la susceptibilité de Pauli peut être mise sous la forme de la loi de Curie (éq. (31.47)), mais avec une température d'ordre T_F fixe jouant le rôle de T . Ainsi, la susceptibilité de Pauli est des centaines de fois plus petite, même à température ambiante²⁸.

Des valeurs de la susceptibilité de Pauli, à la fois mesurées et théoriques (à partir de l'équation (31.71)) sont données dans la table 31.5 pour les métaux alcalins. L'écart plutôt significatif entre les deux ensembles de chiffres résulte principalement du fait que l'on néglige les interactions électron-électron (voir le problème 12)²⁹.

28. Avant la théorie de Pauli, l'absence de paramagnétisme à forte loi de Curie dans les métaux était une des anomalies en suspens de la théorie des électrons libres des métaux ; comme dans le cas de la chaleur spécifique, l'anomalie fut enlevée en observant que les électrons obéissent à la statistique de Fermi-Dirac plutôt qu'à la statistique classique.

29. Le lecteur qui se souvient de la correction importante à la densité électronique de niveaux apparaissant dans la chaleur spécifique, qui provient de l'interaction électron-phonon, pourrait être surpris d'apprendre qu'une correction tout aussi importante n'apparaît pas dans la susceptibilité de Pauli. Il existe une différence notable entre les deux cas. Lorsqu'on calcule la chaleur spécifique, on calcule une correction fixe, indépendante de la température, de la densité électronique de niveaux, et l'on insère ensuite cette densité de niveaux *fixée* dans des formules (telles que (2.79)) qui nous indiquent comment l'énergie change à mesure que la température varie. Lorsqu'on fait varier un champ magnétique, cependant, la densité de niveaux elle-même change. Nous avons déjà remarqué, par exemple (en ignorant les corrections dues aux phonons), que la densité de niveaux de chaque population de spin voit son énergie déplacée vers le haut ou vers le bas lorsque le champ varie. La correction de ce résultat due aux phonons survient dans un voisinage (de largeur $\hbar\omega_D$, qui est grande comparée au déplacement $\hbar\omega_c$ dû au champ) du niveau de Fermi. Mais le niveau de Fermi ne se déplace pas avec le champ, en contraste avec la densité de niveaux non corrigée. Par conséquent, on ne peut pas simplement substituer une densité de niveaux corrigée par les phonons dans (31.68) comme on peut le faire dans (2.79), car la densité de niveaux corrigée varie avec le champ de manière intrinsèquement différente de la densité non corrigée. Une analyse soignée révèle que, puisque la correction due aux phonons est liée au niveau de Fermi, elle n'a que très peu d'effet sur l'aimantation lorsque le champ varie, conduisant à un facteur correctif dans la susceptibilité qui est seulement de l'ordre de $(m/M)^{1/2}$ (en contraste avec la correction de l'ordre de l'unité dans la chaleur spécifique).

TAB. 31.5 – Comparaison des susceptibilités de Pauli mesurées et d'électrons libres

Métal	r_s/a_0	$10^6 \chi_{\text{Pauli}}$ (d'après l'éq. (31.71))	$10^6 \chi_{\text{Pauli}}$ (mesurée) ^a
Li	3,25	0,80	2,0
Na	3,93	0,66	1,1
K	4,86	0,53	0,8 ₅
Rb	5,20	0,50	0,8
Cs	5,62	0,46	0,8

^a Les valeurs mesurées sont extraites des sources suivantes : Li : R. T. Schumacher et C. P. Slichter, *Phys. Rev.* **101**, 58 (1956) ; Na : R. T. Schumacher et W. E. Vehse, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 297 (1965) ; K : S. Schultz et G. Dunifer, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 283 (1967) ; Rb, Cs : J. A. Kaeck, *Phys. Rev.* **175**, 897 (1968).

31.8 Diamagnétisme des électrons de conduction

Dans la discussion qui précède sur le magnétisme des électrons de conduction, nous n'avons considéré que les effets paramagnétiques provenant du couplage du spin intrinsèque des électrons avec le champ appliqué H . Il existe aussi des effets diamagnétiques provenant du couplage du champ avec le mouvement orbital des électrons. Nous l'avons étudié en détail au chapitre 14, où nous avons trouvé qu'à très basse température, champ fort et grande pureté ($\omega_c \tau = eH\tau/mc \gg 1$), il existait une structure oscillatoire complexe de la dépendance de M vis-à-vis de H . Dans les spécimens ordinaires, la condition de haut $\omega_c \tau$ élevé n'est pas vérifiée, et la structure oscillatoire n'est pas perceptible. Cependant, la dépendance de M vis-à-vis de H ne s'annule pas en valeur moyenne : il existe une aimantation non nulle antiparallèle à H due au mouvement orbital électronique induit par le champ : c'est le *diamagnétisme de Landau*. Pour des électrons *libres*, on peut montrer³⁰ que

$$\chi_{\text{Landau}} = -\frac{1}{3}\chi_{\text{Pauli}}. \quad (31.72)$$

Si les électrons se déplacent dans un potentiel périodique mais sont considérés comme indépendants, l'analyse devient très complexe, mais elle conduit à nouveau à une susceptibilité diamagnétique du même ordre de grandeur que la susceptibilité paramagnétique. En pratique, bien sûr, c'est la susceptibilité totale que révèle une mesure du moment volumique induit par le champ, et c'est une combinaison de la susceptibilité paramagnétique de Pauli, de la

30. Voir, par exemple, R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford, 1955, pp. 144-149. Une analyse prenant en compte la structure de bandes peut être trouvée dans P. K. Mistra et L. M. Roth, *Phys. Rev.* **177**, 1089 (1969) et dans les références citées.

susceptibilité diamagnétique de Landau et de la susceptibilité diamagnétique de Larmor (des noyaux ioniques à couches complètes). Par conséquent, dans les expériences, on ne peut isoler directement un terme particulier de la susceptibilité. Ainsi, les susceptibilités de Pauli citées dans la table 31.5 ont été obtenues par des méthodes détournées ; nous allons décrire l'une d'entre elles.

31.9 Mesure du paramagnétisme de Pauli par résonance magnétique nucléaire

Pour distinguer la contribution paramagnétique du spin des électrons à la susceptibilité d'un métal des autres sources d'aimantation, il faut une sonde qui se couple beaucoup plus fortement aux moments magnétiques de spin des électrons de conduction qu'elle ne le fait avec les champs provenant du mouvement électronique de translation. Les moments magnétiques des *noyaux* ioniques fournissent une telle sonde.

Un noyau de moment cinétique I possède un moment magnétique $\mathbf{m}_N = \gamma_N \mathbf{I}$ (qui est typiquement plus petit que le moment magnétique électronique d'un facteur d'ordre de grandeur égal au rapport de la masse de l'électron à celle du noyau). Dans un champ appliqué, les niveaux de spin nucléaire ($2I+1$) fois dégénérés se scindent et s'écartent d'une quantité $\gamma_N H$. Cette décomposition peut être détectée en observant l'absorption résonante de l'énergie à la pulsation $\gamma_N H / \hbar$ ^{31,32}.

Le champ qui détermine la fréquence de résonance magnétique nucléaire est, bien sûr, le champ qui agit directement sur le noyau. Dans des substances non paramagnétiques, le champ au niveau du noyau diffère par de petites corrections diamagnétiques (appelées décalage chimique) du champ extérieur appliqué. Dans les métaux cependant, il existe une source de champ plus importante³³ au niveau du noyau.

Les électrons de conduction (dont les fonctions d'onde sont généralement obtenues, au moins en partie, à partir des couches atomiques s) ont des fonctions d'onde non nulles au niveau des noyaux ioniques. Lorsqu'un électron recouvre partiellement le noyau, il existe cependant un couplage magnétique direct de leurs moments proportionnel à $\mathbf{m}_e \cdot \mathbf{m}_N$ ³⁴. Si le gaz des électrons de conduction ne possédait pas de moment paramagnétique, ce couplage ne

31. Dans les expériences de résonance magnétique nucléaire réelles, la résonance est observée en fixant la fréquence du champ de radio-fréquences (RF) perturbateur, et en faisant varier le champ magnétique appliqué.

32. Une excellente introduction à la résonance magnétique nucléaire est donnée par C. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper Row, New York, 1963.

33. Puisqu'il est difficile de travailler avec des noyaux isolés, on a généralement des déplacements relatifs. On sait que le déplacement dans les métaux est plus important car il diffère du déplacement dans les sels du même métal de beaucoup plus que le déplacement d'un sel à un autre.

34. Appelé, diversement, interaction hyperfine, interaction de Fermi ou interaction de contact.

donnerait aucun déplacement dans la résonance nucléaire puisque des électrons de toutes orientations de spin pourraient être trouvés, avec une probabilité égale, à la position du noyau³⁵. Cependant, le même champ dans lequel les noyaux précessent produit aussi le déséquilibre paramagnétique de Pauli dans les populations de spins électroniques. Il existe donc un moment électronique conduisant à un champ effectif au niveau du noyau qui est proportionnel à la susceptibilité des spins des électrons de conduction.

Le déplacement produit par ce champ, appelé déplacement de Knight, se mesure en notant la différence de fréquence de résonance entre l'élément métallique dans (par exemple) un sel non paramagnétique, et dans l'état métallique. Malheureusement, le déplacement de Knight est proportionnel non seulement à la susceptibilité de Pauli, mais aussi au carré du module de la fonction d'onde des électrons de conduction au niveau du noyau ionique. Il est donc nécessaire d'en posséder une estimation (d'habitude d'après un calcul) pour extraire la susceptibilité de Pauli à partir de la mesure du déplacement de Knight.

31.10 Diamagnétisme électronique dans les semi-conducteurs dopés

Les semi-conducteurs dopés fournissent l'exemple d'un matériau conducteur dans lequel le diamagnétisme des électrons peut être considérablement plus grand que le paramagnétisme. On mesure tout d'abord la susceptibilité du matériau intrinsèque à très basse température, où elle est presque entièrement due au diamagnétisme des cœurs des ions. Cette contribution est également présente dans le matériau dopé, et en la soustrayant à la susceptibilité totale, on peut extraire la contribution à la susceptibilité du matériau dopé due aux porteurs introduits par le dopage³⁶.

Considérons le cas dans lequel les porteurs se mettent dans des bandes de symétrie sphérique, de telle sorte que $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / m^*$. (Pour être concret, nous considérons les impuretés des donneurs, et mesurons \mathbf{k} par rapport au minimum de la bande de conduction.) D'après (31.69), la susceptibilité paramagnétique est proportionnelle à la densité de niveaux³⁷. Puisque celle-ci est proportionnelle à m pour des électrons libres, la susceptibilité de Pauli

35. Cette représentation suppose, bien sûr, que le noyau est soumis au champ moyen des électrons — autrement dit, que chaque noyau interagit avec de nombreux spins électroniques dans le temps nécessaire pour effectuer une seule période complète de précession. Puisque ce temps est typiquement de 10^{-6} secondes, la condition est très bien remplie, car un électron de conduction se déplace à une vitesse v_F (de l'ordre de 10^8 cm.s⁻¹) et met donc environ 10^{-21} secondes pour franchir un noyau atomique (dont le rayon est de l'ordre de 10^{-13} cm).

36. La variation de la susceptibilité diamagnétique due à la structure de couche complète différente des ions donneurs donne une très petite correction.

37. On peut montrer que ces considérations restent valables même si les électrons de la bande de conduction ne sont pas dégénérés.

des porteurs est réduite³⁸ d'un facteur m^*/m . D'autre part, la susceptibilité de Landau est accrue d'un facteur m/m^* , puisque le couplage du mouvement orbital des électrons aux champs est proportionnel à $e(\mathbf{v}/c) \wedge \mathbf{H}$, qui est inversement proportionnel à m^* . Par conséquent,

$$\frac{\chi_{\text{Landau}}}{\chi_{\text{Pauli}}} \sim \left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \quad (31.73)$$

Ainsi, il existe des semi-conducteurs pour lesquels le diamagnétisme de Landau domine complètement le paramagnétisme de spin de Pauli, et peut donc être directement extrait en mesurant l'écart entre leur susceptibilité et celle du matériau non dopé³⁹.

Ceci termine notre étude des propriétés magnétiques des solides qui peuvent être comprises sans prendre en compte explicitement les interactions entre les sources du moment magnétique. Dans le chapitre 32, nous allons nous tourner vers la théorie qui sous-tend de telles interactions, et au chapitre 33, nous examinerons d'autres propriétés magnétiques des solides qui en dépendent de manière cruciale.

31.11 Problèmes

1. La définition classique du moment magnétique \mathbf{m} d'une particule de charge $-e$, due à son mouvement orbital, a été donnée par Ampère comme la moyenne sur l'orbite de

$$-\frac{e}{2c}(\mathbf{r} \wedge \mathbf{v}) \quad (31.74)$$

Montrer que notre définition, $\mathbf{m} = -\partial E/\partial \mathbf{H}$, se ramène à cette forme en montrant à partir de (31.15) que

$$\mathbf{m} = -\frac{e}{2mc} \sum_i \mathbf{r}_i \wedge \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{2c} \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{H} \right) \quad (31.75)$$

et

$$\mathbf{v}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{1}{m} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{2c} \mathbf{r}_i \wedge \mathbf{H} \right) \quad (31.76)$$

2. Les matrices de spin de Pauli satisfont à l'identité simple

$$(\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (31.77)$$

38. Le rapport m^*/m vaut typiquement 0,1 ou moins.

39. Pour une étude récapitulative, voir R. Bowers, *J. Phys. Chem. Solids* **8**, 206 (1959).

à condition que toutes les composantes de \mathbf{a} et de \mathbf{b} commutent avec celles de $\boldsymbol{\sigma}$. Si les composantes de \mathbf{a} commutent entre elles, $\mathbf{a} \wedge \mathbf{a} = 0$. Puisque les composantes de \mathbf{p} commutent ainsi, en l'absence de champ magnétique, nous pourrions tout aussi bien écrire l'énergie cinétique d'une particule de spin $\frac{1}{2}$ sous la forme $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2/2m$. Cependant, lorsqu'un champ est présent, les composantes de $\mathbf{p} + e\mathbf{A}/c$ ne commutent plus entre elles. Montrer, par conséquent, que (31.77) implique que :

$$\frac{1}{2m} \left[\boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\mathbf{p} + \frac{e\mathbf{A}}{c} \right) \right]^2 = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e\mathbf{A}}{c} \right)^2 + \frac{e\hbar}{mc} \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H} \quad (31.78)$$

ce qui donne ainsi à la fois la contribution de spin et la contribution orbitale à la partie magnétique de l'hamiltonien dans une formule compacte (à condition que $g_0 = 2$).

3. (a) Montrer que les règles de Hund pour une couche de moment cinétique l contenant n électrons peuvent être résumées dans les formules :

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2}[(2l+1) - |2l+1-n|] \\ L &= S |2l+1-n| \\ J &= |2l-n| S \end{aligned} \quad (31.79)$$

(b) Vérifier que les deux manières de compter la dégénérescence d'un multiplet LS donné conduisent au même résultat ; autrement dit, vérifier que

$$(2L+1)(2S+1) = \sum_{|L-S|}^{L+S} (2J+1) \quad (31.80)$$

(c) Montrer que la décomposition totale d'un terme spectroscopique LS due à l'interaction spin-orbite $\lambda(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ est

$$\begin{aligned} E_{J_{\max}} - E_{J_{\min}} &= \lambda S(2L+1), \quad L > S \\ &= \lambda L(2S+1), \quad S > L \end{aligned} \quad (31.81)$$

et que l'écart entre des multiplets successifs à l'intérieur du terme LS est

$$E_{J+1} - E_J = \lambda(J+1) \quad (31.82)$$

4. (a) Les relations de commutations du moment cinétique sont résumées dans les identités d'opérateurs vectoriels

$$\mathbf{L} \wedge \mathbf{L} = i\mathbf{L}, \quad \mathbf{S} \wedge \mathbf{S} = i\mathbf{S} \quad (31.83)$$

Déduire de ces identités et du fait que toutes les composantes de \mathbf{L} commutent avec toutes les composantes de \mathbf{S} que

$$[\mathbf{L} + g_0\mathbf{S}, \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{J}] = i\hat{\mathbf{n}} \wedge (\mathbf{L} + g_0\mathbf{S}) \quad (31.84)$$

pour tout vecteur unitaire $\hat{\mathbf{n}}$ (c -nombre).

(b) Un état $|0\rangle$ de moment cinétique total nul satisfait à

$$\mathbf{J}_x |0\rangle = \mathbf{J}_y |0\rangle = \mathbf{J}_z |0\rangle = 0 \quad (31.85)$$

Déduire de (31.84) que

$$\langle 0 | (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | 0 \rangle = 0 \quad (31.86)$$

même si \mathbf{L}^2 et \mathbf{S}^2 ne s'annulent pas sur l'état $|0\rangle$, et si $(\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) |0\rangle$ n'est pas nécessairement nul.

(c) Déduire le théorème de Wigner-Eckart (Éq. (31.34)) dans le cas particulier $J = 1/2$, à partir des relations de commutation (31.84).

5. Supposons qu'à l'intérieur de l'ensemble des $(2L+1)(2S+1)$ états ioniques les plus bas, le champ cristallin puisse être représenté sous la forme $a\mathbf{L}_x^2 + b\mathbf{L}_y^2 + c\mathbf{L}_z^2$, avec a , b et c toutes différentes. Montrer, dans le cas particulier $L = 1$, que, si le champ cristallin constitue la perturbation dominante (comparée au couplage spin-orbite), il donne lieu à un ensemble $(2S + 1)$ fois dégénéré d'états fondamentaux dans lequel chaque élément de matrice de toutes les composantes de \mathbf{L} s'annule.

6. La susceptibilité d'un métal simple possède une contribution $\chi_{e.c.}$ des électrons de conduction et une contribution χ_{ion} de la réponse diamagnétique des électrons de cœur des couches complètes. En prenant pour la susceptibilité des électrons de conduction les valeurs d'électrons libres des susceptibilités paramagnétique de Pauli et diamagnétique de Landau, montrer que

$$\frac{\chi_{ion}}{\chi_{e.c.}} = -\frac{1}{3} \frac{Z_c}{Z_v} \langle (k_F r)^2 \rangle \quad (31.87)$$

où Z_v est la valence, Z_c est le nombre d'électrons de cœur, et $\langle r^2 \rangle$ est le rayon ionique quadratique moyen défini par (31.26).

7. Considérons un ion avec une couche partiellement remplie de moment cinétique J , et Z électrons supplémentaires dans des couches remplies. Montrer que le rapport de la susceptibilité paramagnétique donnée par loi de Curie à la susceptibilité diamagnétique de Larmor est

$$\frac{\chi_{par}}{\chi_{dia}} = -\frac{2J(J+1)}{Zk_B T} \frac{\hbar^2}{m \langle r^2 \rangle} \quad (31.88)$$

et en déduire l'estimation numérique de la page 782.

8. Montrer que l'aimantation d'un gaz d'électrons *non dégénéré* est donné précisément par le résultat (31.44) pour des moments indépendants (avec J pris égal à $1/2$), en insérant le développement de basse densité de la fonction de Fermi, $f \approx e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}$ dans (31.59).

9. Si l'on écrit l'énergie libre (31.5) sous la forme

$$e^{-\beta F} = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n \langle n | e^{-\beta \mathcal{H}} | n \rangle = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (31.89)$$

il est alors facile de déduire directement la loi de Curie à haute température sans passer par des calculs de fonctions de Brillouin, car, lorsque $\mathcal{H} \ll k_B T$, on peut développer $e^{-\beta \mathcal{H}} = 1 - \beta \mathcal{H} + (\beta \mathcal{H})^2/2 - \dots$. Evaluer l'énergie libre au second ordre dans le champ, en utilisant le fait que

$$\text{Tr}(\mathbf{J}_\mu \mathbf{J}_\nu) = \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \text{Tr} \mathbf{J}^2$$

et extraire la susceptibilité à haute température (31.47).

10. Montrer que, pour un solide paramagnétique idéal dont l'énergie libre a la forme (31.52), la chaleur spécifique à champ constant est reliée simplement à la susceptibilité par

$$c_H = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_H = \frac{H^2 \chi}{T} \quad (31.90)$$

ou, dans le régime où la loi de Curie est valable,

$$c_H = \frac{1}{3} \frac{N}{V} k_B J(J+1) \left(\frac{g \mu_B H}{k_B T} \right)^2 \quad (31.91)$$

En estimant la contribution des vibrations du réseau à la chaleur spécifique par l'équation (23.27), montrer que la contribution du réseau chute au-dessous de celle des spins à une température T_0 de l'ordre de

$$T_0 \approx \left(\frac{N}{N_i} \right)^{1/5} \left(\frac{g \mu_B H}{k_B \Theta_D} \right)^{2/5} \Theta_D \quad (31.92)$$

(Ici N_i est le nombre total d'ions, et N est le nombre d'ions paramagnétiques.) Que vaut typiquement $g \mu_B H / k_B \Theta_D$ dans un champ de 10^4 G ?

11. Montrer que si T est petite comparée à la température de Fermi, la correction dépendante de la température à la susceptibilité de Pauli (31.69) est donnée par

$$\chi(T) = \chi(0) \left(1 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[\left(\frac{g'}{g} \right)^2 - \frac{g''}{g} \right] \right) \quad (31.93)$$

où g , g' et g'' sont la densité de niveaux et ses dérivées à l'énergie de Fermi. Montrer que, pour des électrons libres, ceci se réduit à

$$\chi(T) = \chi(0) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right)^2 \right) \quad (31.94)$$

12. En raison des interactions électron-électron, le déplacement de l'énergie d'un électron dû à l'interaction de son moment magnétique de spin avec un champ H aura un terme supplémentaire exprimant la variation de la distribution des électrons avec lesquels un électron donné interagit. Dans l'approximation de Hartree-Fock (voir, par exemple, l'équation (17.19)), elle aura la forme

$$\mathcal{E}_{\pm}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_0(\mathbf{k}) \pm \mu_B H - \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} v(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) f(\mathcal{E}_{\pm}(\mathbf{k})) \quad (31.95)$$

Montrer que lorsque $k_B T \ll \mathcal{E}_F$, ceci conduit à une équation intégrale pour $\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-$ qui a pour solution :

$$[\mathcal{E}_+(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_-(\mathbf{k})]_{k=k_F} = \frac{2\mu_B H}{1 - v_0 g(\mathcal{E}_F)} \quad (31.96)$$

où v_0 est une moyenne de v sur *tous* les angles solides,

$$v_0 = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dx v(\sqrt{2k_F^2(1-x)}) \quad (31.97)$$

Par quel facteur la susceptibilité de Pauli est-elle maintenant modifiée ?

Chapitre 32

Interactions des électrons et structure magnétique

Origines électrostatiques des interactions magnétiques
Propriétés magnétiques d'un système à deux électrons
Échec de l'approximation des électrons indépendants
Hamiltoniens de spin
Echange direct, indirect, itinérant et superéchange
Interactions magnétiques dans le gaz d'électrons libres
Modèle de Hubbard
Moments locaux
Théorie de Kondo du minimum de résistance

LA THÉORIE SIMPLE du paramagnétisme dans les solides, décrite au chapitre 31, suppose que les sources discrètes du moment magnétique (par exemple, les couches ioniques de moment cinétique non nul dans les isolants, ou les électrons de conduction dans les métaux simples) n'interagissent pas les unes avec les autres. Nous avons vu que cette hypothèse doit être abandonnée pour, par exemple, prédire les températures les plus basses qu'il est possible d'atteindre par désaimantation adiabatique, ou pour estimer avec précision le paramagnétisme de spin de Pauli des électrons de conduction des métaux.

Il existe cependant des conséquences plus spectaculaires des interactions magnétiques¹. Certains solides, appelés ferromagnétiques, possèdent un

1. Nous utilisons le terme d'« interaction magnétique » pour décrire toute dépendance de l'énergie de deux moments magnétiques ou plus vis-à-vis de leurs directions relatives. Nous verrons que la contribution la plus importante à cette énergie est d'habitude électrostatique plutôt que magnétique à l'origine. La nomenclature peut être trompeuse si l'on oublie que « magnétique » ne fait référence qu'aux effets des interactions, et pas nécessairement à leur source.

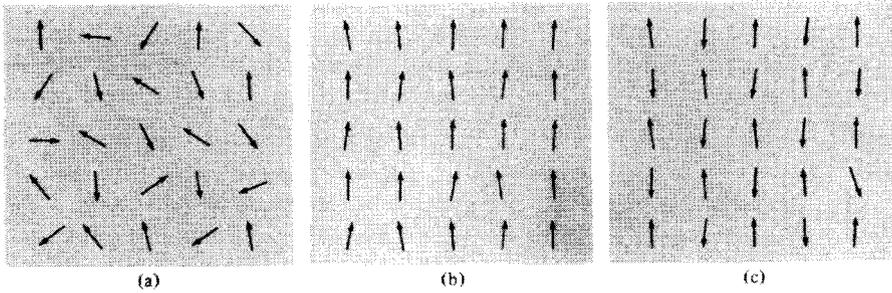


FIG. 32.1 – Distribution typique des directions des moments magnétiques locaux lorsqu’aucun champ magnétique n’est présent (a) dans un solide avec des interactions magnétiques sans conséquences, (b) dans un solide ferromagnétique en dessous de sa température critique, et (c) dans un solide antiferromagnétique en dessous de sa température critique. Les cas (b) et (c) illustrent des états *magnétiquement ordonnés*.

moment magnétique non nul, ou « aimantation spontanée », même en l’absence de champ magnétique². S’il n’y avait pas d’interactions magnétiques, en l’absence de champ les moments magnétiques individuels seraient thermiquement désordonnés, pointeraient dans des directions aléatoires, et ne pourraient pas s’additionner et donner un moment au solide dans son entier (figure 32.1a). L’orientation parallèle globale des moments dans un corps ferromagnétique (figure 32.1b) est due à des interactions entre eux. Dans d’autres solides, appelés antiferromagnétiques, bien qu’il n’y ait aucun moment global en l’absence de champ, il existe un motif spatial des moments magnétiques individuels qui est loin d’être aléatoire, et qui est dû aux interactions magnétiques favorisant les orientations antiparallèles des moments voisins (figure 32.1c).

La théorie de l’origine des interactions magnétiques est l’une des moins bien développées parmi les domaines fondamentaux de la physique des solides. On comprend mieux le problème dans les isolants, où les ions magnétiques sont bien séparés, bien que, dans ce cas, la théorie soit très complexe. Pour garder les choses aussi simples que possible, nous illustrerons la physique de base applicable aux isolants (et, avec des modifications et des embellissements considérables, applicable également aux métaux) seulement dans le cas simple d’une unique molécule d’hydrogène, que le lecteur devra considérer comme un solide avec $N = 2$, plutôt que $O(10^{23})$. Nous indiquerons alors comment les idées suggérées par la molécule d’hydrogène se généralisent aux solides réels contenant un grand nombre d’atomes. Enfin, nous illustrerons quelques-

2. L’aimantation spontanée décroît quand la température augmente et s’annule au-dessus d’une température critique (voir chapitre 33). Quand nous utiliserons le terme de « corps ferromagnétique », nous désignerons un matériau ferromagnétique au-dessous de sa température critique. Nous utiliserons le terme de « corps antiferromagnétique » dans le même sens.

unes des complexités supplémentaires rencontrées dans la théorie des moments magnétiques et de leurs interactions, dans les métaux.

Les lecteurs souhaitant être dispensés de cette exposition pleine de compromis forcée par la difficulté et l'incomplétude du sujet pourront simplement noter les deux points importants qui suivent, que le reste du chapitre servira à illustrer avec plus de détails.

1. On pourrait s'attendre en premier lieu à ce que les interactions magnétiques entre des moments discrets proviennent de leurs champs magnétiques, soit, directement, par l'intermédiaire des interactions dipôle-dipôle, soit, moins directement, par un couplage spin-orbite. Souvent, ce ne sont pas, cependant, les interactions magnétiques dominantes. La source de loin la plus importante de l'interaction magnétique est l'interaction *électrostatique* électron-électron ordinaire. En effet, en première approximation, de nombreuses théories du magnétisme ignorent complètement le couplage dipôle-dipôle ou spin-orbite et ne retiennent que les interactions de Coulomb.
2. Pour expliquer l'ordre magnétique dans les solides, il est nécessaire, dans la grande majorité des cas, d'aller bien au-delà de l'approximation des électrons indépendants, sur laquelle est fondée la théorie des bandes, avec ses succès impressionnants qui rendent compte des propriétés non magnétiques. Il est rarement suffisant d'introduire simplement dans la théorie des bandes des interactions électron-électron sous la forme de champs autocohérents. En effet, le développement d'un modèle maniable de métal magnétique, capable de décrire à la fois les corrélations caractéristiques du spin des électrons aussi bien que les propriétés de transport électronique prédites par la simple théorie des bandes reste l'un des problèmes majeurs non résolu de la théorie moderne des solides.

32.1 Estimation des énergies d'interaction dipolaires magnétiques

Avant d'expliquer comment des interactions magnétiques peuvent provenir de couplages purement électrostatiques, nous allons estimer l'énergie d'interaction dipolaire directe de deux dipôles magnétiques \mathbf{m}_1 et \mathbf{m}_2 , distants de \mathbf{r} :

$$U = \frac{1}{r^3} [\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - 3(\mathbf{m}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{m}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})] \quad (32.1)$$

Les moments dipolaires magnétiques atomiques sont de l'ordre de $m_1 \approx m_2 \approx g\mu_B \approx e\hbar/mc$ (pages 770 et 780). Ainsi, l'ordre de grandeur de U (en ignorant

sa dépendance angulaire) est

$$U \approx \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} \approx \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \frac{e^2}{a_0} \approx \frac{1}{(137)^2} \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \text{ Ry} \quad (32.2)$$

Dans un solide magnétique, les moments sont typiquement distants de 2 Å, et U ne dépasse pas ainsi 10^{-4} eV. C'est minuscule comparé aux différences d'énergie électrostatique entre les états atomiques qui sont typiquement égales à une fraction d'électron-volt. Donc, si nous pouvons trouver une raison pour que l'énergie électrostatique d'une paire d'ions magnétiques (ou d'électrons) dépende de la direction de leurs moments (et une telle raison est donnée par le principe d'exclusion de Pauli, comme nous le verrons plus bas), nous devrions alors nous attendre à ce que la source de l'interaction magnétique soit beaucoup plus importante que l'interaction dipolaire³.

On peut aussi en général exclure le couplage spin-orbite en tant que source majeure de l'interaction magnétique. Pour en être sûr, notons qu'il est très important pour déterminer le moment magnétique total des atomes individuels, et qu'il constitue donc une source intra-atomique significative de l'interaction magnétique. Même dans ce cas, cependant, les deux premières règles de Hund (page 775) sont simplement déterminées par des considérations d'énergie électrostatique. Seule la troisième règle, qui donne la décomposition finale à l'intérieur du terme spectroscopique LS , est fondée sur le couplage spin-orbite. Dans les isolants paramagnétiques, dans lesquels la décomposition due au champ cristallin bloque le moment cinétique orbital (page 784), même cette conséquence du couplage spin-orbite est supplantée par les effets électrostatiques.

32.2 Propriétés magnétiques d'un système à deux électrons : singulet et triplet

Pour illustrer comment le principe de Pauli peut mener à des effets magnétiques même quand il n'y a pas de termes dépendant du spin dans l'hamiltonien, considérons un système à deux électrons avec un hamiltonien *indépendant des spins*. Puisque H ne dépend pas du spin, l'état stationnaire général Ψ sera le produit d'un état stationnaire purement orbital dont la fonction d'onde

3. Un signe fort indiquant que l'interaction dipolaire est beaucoup trop faible nous est fourni par les températures critiques ferromagnétiques du fer, du cobalt et du nickel qui valent plusieurs milliers de Kelvin. Si les spins étaient alignés par les interactions dipolaires magnétiques, on s'attendrait à ce que l'alignement ferromagnétique soit thermiquement oblitéré au-dessus de quelques Kelvin ($1 \text{ K} \sim 10^{-4} \text{ eV}$). D'autre part, dans les solides ayant des moments magnétiques largement séparés, les interactions dipolaires peuvent parfois dominer celles d'origine électrostatique. Les interactions dipolaires sont aussi d'une importance cruciale pour rendre compte du phénomène des domaines ferromagnétiques (page 857).

$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ satisfait à l'équation de Schrödinger orbitale,

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \psi + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi = E\psi \quad (32.3)$$

et de toute combinaison linéaire des quatre états de spin⁴

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle \quad (32.4)$$

On peut choisir ces combinaisons linéaires de manière à avoir des valeurs définies du spin total S , et de sa composante S_z sur un axe. Les combinaisons linéaires appropriées sont indiquées dans la table suivante⁵ :

État	S	S_z
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$	0	0
$ \uparrow\uparrow\rangle$	1	1
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$	1	0
$ \downarrow\downarrow\rangle$	1	-1

Noter que le seul état avec $S = 0$ (appelé état singulet) change de signe lorsque les spins des deux électrons sont interchangés, ce qui n'est pas le cas des trois états avec $S = 1$ (formant ce qu'on appelle un triplet d'états). Le principe d'exclusion de Pauli exige que la fonction d'onde *totale* Ψ change de signe après échange simultané des coordonnées de spin et des coordonnées spatiales. Puisque la fonction d'onde totale est le produit de ses parties orbitale et de spin, il s'ensuit que les solutions de l'équation de Schrödinger orbitale (32.3) qui ne changent pas de signe après échange de \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 (solutions symétriques) doivent décrire des états avec $S = 0$, alors que les solutions qui changent de signe (solutions antisymétriques) doivent aller avec $S = 1$ ⁶. Il y a ainsi une corrélation stricte entre la symétrie spatiale de la solution de l'équation de Schrödinger orbitale (indépendante du spin) et le spin total : les solutions symétriques nécessitent un état de spin singulet, les solutions antisymétriques, un triplet.

Si E_s et E_t sont les valeurs propres les plus basses de (32.3) associées aux solutions singulet (symétrique) et triplet (antisymétrique), l'état fondamental aura alors un spin égal à un ou zéro, selon que E_s est plus ou moins grand que E_t ; une question, nous insistons à nouveau, à laquelle on peut répondre

4. Ces symboles désignent des états de spin avec les deux électrons dans des niveaux de spin défini s_z . Dans l'état $|\uparrow\uparrow\rangle$, par exemple, l'électron 1 a $s_z = 1/2$, et l'électron 2, $s_z = -1/2$.

5. Voir, par exemple, D. Park, *Introduction to the Quantum Theory*, McGraw-Hill, New York, 1964, pp. 154-156.

6. Toutes les solutions de (32.3) peuvent être rendues symétriques ou antisymétriques en raison de la symétrie de V (qui contient toutes les interactions électrostatiques entre les deux électrons et les deux protons fixés en \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2). Voir le problème 1.

complètement par un examen de l'équation de Schrödinger *indépendante du spin* (32.3).

Précisément, pour des systèmes à deux électrons, il existe un théorème élémentaire selon lequel la fonction d'onde de l'état fondamental de (32.3) doit être symétrique⁷. Ainsi, E_s doit être plus petite que E_t , et l'état fondamental doit posséder un spin total nul. Cependant, le théorème n'est valable que pour des systèmes à deux électrons⁸, et il est donc important de trouver une manière d'estimer $E_s - E_t$ qui puisse être généralisée au problème analogue d'un solide à N atomes. Nous continuons d'utiliser le système à deux électrons pour illustrer cette méthode (en dépit du théorème qui nous assure que l'état singulet possède l'énergie la plus basse) car elle révèle très simplement l'imperfection de l'approximation des électrons indépendants dans les problèmes magnétiques.

32.3 Calcul de la différence d'énergie entre singulet et triplet : échec de l'approximation des électrons indépendants

La différence d'énergie singulet-triplet indique dans quelle mesure l'alignement antiparallèle des spins ($S = 0$) de deux électrons est plus favorable que l'alignement parallèle ($S = 1$). Puisque $E_s - E_t$ est la différence entre les valeurs propres d'un hamiltonien contenant seulement des interactions électrostatiques, cette énergie devrait être de l'ordre des différences d'énergies électrostatiques, et donc tout à fait capable d'être la source dominante de l'interaction magnétique, même lorsqu'on ajoute explicitement à l'hamiltonien des interactions qui dépendent du spin. Nous décrivons quelques méthodes approchées pour calculer $E_s - E_t$. Notre objectif n'est pas d'extraire des résultats numériques (bien que ces méthodes soient utilisées dans ce but), mais d'illustrer dans le cas très simple de deux électrons, les imperfections très subtiles (particulièrement lorsque N est grand) de l'approximation des électrons indépendants, au niveau des corrélations de spin électronique.

Supposons, alors, que nous commençons par essayer de résoudre le problème à deux électrons (32.3) dans le cadre de l'approximation des électrons indépendants ; autrement dit, nous ignorons l'interaction de Coulomb électron-électron dans $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, et ne retenons que l'interaction de chaque électron avec les deux ions (que nous prenons fixes en \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2). L'équation

7. Voir le problème 2.

8. À *une* dimension d'espace, il a été prouvé que l'état fondamental d'un nombre quelconque d'électrons avec des interactions arbitraires indépendantes du spin doit posséder un spin total nul (E. Lieb et D. Mattis, *Phys. Rev.* **125**, 164 (1962)). Le théorème ne peut pas être généralisé à trois dimensions (où, par exemple, les règles de Hund (voir chapitre 31) fournissent de nombreux contre-exemples).

de Schrödinger à deux électrons (32.3) prend alors la forme

$$(h_1 + h_2)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (32.5)$$

où⁹

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_2|}, \quad i = 1, 2 \quad (32.6)$$

Puisque l'hamiltonien dans (32.5) est une somme d'hamiltoniens à un électron, la solution peut être construite à partir des solutions de l'équation de Schrödinger à un électron :

$$h\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E}\psi(\mathbf{r}) \quad (32.7)$$

Si $\psi_0(\mathbf{r})$ et $\psi_1(\mathbf{r})$ sont les deux solutions de (32.7) de plus basse énergie, avec des énergies $\mathcal{E}_0 < \mathcal{E}_1$, la solution symétrique de plus basse énergie de l'équation de Schrödinger approchée à deux électrons (32.5) est

$$\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_0(\mathbf{r}_2), \quad E_s = 2\mathcal{E}_0 \quad (32.8)$$

et la solution antisymétrique la plus basse est

$$\psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2) - \psi_0(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_1), \quad E_t = \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 \quad (32.9)$$

La différence d'énergie singulet-triplet est alors

$$E_s - E_t = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_1 \quad (32.10)$$

ce qui est cohérent avec le théorème général $E_s < E_t$ pour des systèmes à deux électrons.

En arrivant à l'énergie de l'état fondamental $2\mathcal{E}_0$, nous avons simplement suivi les étapes de la théorie des bandes, appliquée au cas d'un « solide » à $N = 2$, en résolvant tout d'abord le problème à un électron (32.7), et en remplissant ensuite les $N/2$ niveaux à un électron les plus bas avec deux électrons (de spins opposés) par niveau. En dépit de cette familiarité plaisante, la fonction d'onde (32.8) constitue manifestement une très mauvaise approximation de l'état fondamental de l'équation de Schrödinger exacte (32.3) lorsque les protons sont très éloignés, car, dans ce cas, son traitement de l'interaction de Coulomb électron-électron échoue de manière tout à fait désastreuse. Ceci devient évident lorsqu'on examine la structure des fonctions d'onde à un électron $\psi_0(\mathbf{r})$ et $\psi_1(\mathbf{r})$. Pour des protons bien séparés, ces solutions de (32.7) sont données avec une excellente approximation par la méthode des liaisons fortes (chapitre 10) appliquée au cas $N = 2$. La méthode des liaisons fortes donne

9. La discussion qui suit s'appliquerait sans changement s'il fallait approcher l'interaction électron-électron par un champ autocohérent qui modifierait l'interaction de Coulomb nue électron-ion. (Voir page 228.)

la fonction d'onde de l'état stationnaire à un électron du solide en termes de combinaisons linéaires de fonctions d'onde d'état stationnaire atomiques centrées aux points du réseau \mathbf{R} . Lorsque $N = 2$, les combinaisons linéaires correctes sont¹⁰

$$\begin{aligned}\psi_0(\mathbf{r}) &= \phi_1(\mathbf{r}) + \phi_2(\mathbf{r}) \\ \psi_1(\mathbf{r}) &= \phi_1(\mathbf{r}) - \phi_2(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (32.11)$$

où $\phi_i(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde électronique de l'état fondamental pour un seul atome d'hydrogène dont le proton est fixe en \mathbf{R}_i . Si les niveaux à un électron ont cette forme (qui est essentiellement exacte pour des protons bien séparés), les fonctions d'onde à deux électrons (32.8) et (32.9) (données par l'approximation des électrons indépendants) deviennent

$$\begin{aligned}\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) \\ &\quad + \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\end{aligned}\quad (32.12)$$

et

$$\psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2[\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)]\quad (32.13)$$

L'équation (32.12) fournit une excellente approximation de l'état fondamental de l'équation de Schrödinger (32.5), dans laquelle les interactions électron-électron sont ignorées. Cependant, elle donne une très mauvaise approximation de l'équation de Schrödinger originale (32.3), dans laquelle les interactions électron-électron sont retenues. Pour le voir, remarquons que les premier et second termes dans (32.12) sont tout à fait différents des troisième et quatrième. Dans les deux premiers termes, chaque électron est localisé sur une orbite d'atome d'hydrogène au voisinage d'un noyau différent. Quand les deux protons sont très éloignés, l'énergie d'interaction des deux électrons est petite, et la description de la molécule par deux atomes légèrement perturbés (qu'impliquent les deux premiers termes de (32.12)) est très bonne. Cependant, dans chacun des deux derniers termes de (32.12) les deux électrons sont localisés sur des orbites d'atome d'hydrogène autour du *même* proton. Leur énergie d'interaction est donc considérable aussi loin que les protons puissent être. Ainsi, les deux derniers termes de (32.12) décrivent la molécule d'hydrogène comme un ion H^- et un proton nu — une représentation hautement incorrecte lorsqu'on tient compte des interactions électron-électron¹¹.

10. Voir le problème 3. Si l'on choisit les phases de telle sorte que les ϕ_i sont réels et positifs (ce qui peut être fait pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène), la combinaison linéaire de signe positif aura l'énergie la plus basse puisqu'elle n'a pas de nœud.

11. Cet échec de l'approximation des électrons indépendants dans la description correcte de la molécule d'hydrogène est analogue à l'échec de l'approximation des électrons indépendants traitée dans notre étude de la méthode des liaisons fortes du chapitre 10. Le problème ne survient pas dans le cas d'une bande remplie (ou, dans l'analogie moléculaire, de deux atomes d'hélium voisins) car une fonction d'onde plus correcte doit également placer deux électrons dans chaque orbitale localisée.

L'état fondamental (32.12) de l'approximation des électrons indépendants donne donc une probabilité de 50 % aux deux électrons de se trouver ensemble sur le même ion. Le triplet d'états d'électrons indépendants (32.13) ne souffre pas de ce défaut. Par conséquent, lorsque nous introduisons des interactions électron-électron dans l'hamiltonien, le triplet (32.13) donne assurément une énergie moyenne plus basse que le singulet (32.12), quand les protons sont assez éloignés.

Ceci ne signifie pas cependant que le véritable état fondamental est un triplet. Un état symétrique qui ne place jamais deux électrons sur le même proton et est donc d'énergie beaucoup plus basse que l'état fondamental d'électrons indépendants, est donné en prenant seulement les deux termes de (32.12) :

$$\bar{\psi}_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) \quad (32.14)$$

La théorie qui prend ses approximations des états fondamentaux singulet et triplet de l'hamiltonien complet (32.3) proportionnels à (32.14) et (32.13) est appelée approximation de Heitler-London¹². Manifestement, l'état singulet de Heitler-London (32.14) est beaucoup plus exact pour des protons largement séparés que l'état singulet des électrons indépendants (32.12). Généralisé convenablement, il devrait être plus adapté à l'étude des ions magnétiques dans un cristal isolant.

D'autre part, lorsque les protons sont très proches, l'approximation des électrons indépendants (32.8) est plus près du véritable état fondamental que l'approximation de Heitler-London (32.14) comme on peut le voir facilement dans le cas extrême où les deux protons coïncident. L'approximation des électrons indépendants démarre avec deux fonctions d'onde à un électron adaptées à un seul noyau doublement chargé, alors que l'approximation de Heitler-London travaille avec des fonctions d'onde à un électron pour un noyau simplement chargé. Elles sont beaucoup trop étendues dans l'espace pour former un bon point de départ à la description de ce qui est maintenant non une molécule d'hydrogène, mais un atome d'hélium.

L'analyse qui précède se proposait essentiellement d'insister, par l'exemple simple d'un système à deux électrons, sur le fait qu'on ne peut pas appliquer les concepts de la théorie des bandes, fondés tels qu'ils sont sur l'approximation des électrons indépendants, pour rendre compte des interactions magnétiques dans les cristaux isolants. La méthode de Heitler-London, quant à elle, a

12. Dans le contexte de la physique moléculaire, la description fondée sur l'état fondamental d'électrons indépendants (32.12) est appelée approximation de Hund-Mulliken, ou méthode des orbitales moléculaires. Une autre terminologie est associée au fait que l'approximation de Heitler-London de l'état fondamental peut être écrite comme une combinaison linéaire de deux états à deux électrons de l'approximation des électrons indépendants :

$$\bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_0(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)$$

un exemple simple de ce qu'on appelle « mélange de configurations ». Les états de Heitler-London sont appelés état « liant » et état « anti-liant ».

aussi des défauts, car, bien qu'elle donne des énergies très précises du triplet et du singulet pour des séparations spatiales très grandes¹³, sa prédiction de la différence d'énergie singulet-triplet très faible est considérablement moins sûre quand les ions sont très éloignés. La méthode est donc trop traître pour l'utiliser sans précautions¹⁴. Nous donnons néanmoins ci-dessous la forme du résultat de Heitler-London pour $E_s - E_t$, car il constitue à la fois un point de départ à des traitements plus raffinés et la source d'une nomenclature qui se répand dans la plupart des études sur le magnétisme.

L'approximation de Heitler-London utilise les fonctions d'onde singulet et triplet (32.14) et (32.13) pour estimer la différence d'énergie singulet-triplet par

$$E_s - E_t = \frac{(\bar{\psi}_s, H\bar{\psi}_s)}{(\bar{\psi}_s, \bar{\psi}_s)} - \frac{(\psi_t, H\psi_t)}{(\psi_t, \psi_t)} \quad (32.15)$$

où H est l'hamiltonien complet (32.3). À la limite des grandes séparations spatiales, on peut montrer (problème 4) que cette différence se réduit simplement à

$$\frac{1}{2}(E_s - E_t) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)] \left(\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} \right) [\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)] \quad (32.16)$$

Puisque c'est un élément de matrice entre deux états qui diffèrent seulement par l'échange des coordonnées des deux électrons, la différence d'énergie singulet-triplet est appelée *décomposition d'échange* ou, lorsqu'elle est envisagée comme une source de l'interaction magnétique, *interaction d'échange*¹⁵.

Puisque l'orbitale atomique $\phi_i(\mathbf{r})$ est fortement localisée au voisinage de $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i$, les facteurs $\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_1)$ et $\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_2)$ dans l'intégrande de (32.16) assurent que la différence d'énergie singulet-triplet diminuera rapidement avec la distance entre protons $|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$.

32.4 Hamiltonien de spin et modèle de Heisenberg

Il existe une manière d'exprimer la dépendance du spin d'un système à deux électrons vis-à-vis de la différence d'énergie singulet-triplet qui est, bien

13. Au contraire de l'approximation des électrons indépendants.

14. Une critique détaillée de la méthode de Heitler-London a été donnée par C. Herring, « *Direct Exchange Between Well Separated Atoms*, » dans *Magnetism*, vol. 2B, G. T. Rado et H. Suhl, édés., Academic Press, New York, 1965.

15. Il ne faudrait cependant pas que cette nomenclature nous fasse oublier que ce qui sous-tend cette interaction d'échange n'est rien d'autre que les énergies d'interaction électrostatiques, et le principe d'exclusion de Pauli.

qu'inutilement compliquée dans ce cas simple, d'une importance fondamentale dans l'analyse des aspects énergétiques des configurations de spin dans les solides isolants réels. On remarque tout d'abord que, lorsque les deux protons sont éloignés, l'état fondamental décrit deux atomes d'hydrogène indépendants et est donc quatre fois dégénéré (puisque chaque électron peut avoir deux orientations de spin). On considère ensuite que les protons sont légèrement rapprochés l'un de l'autre, de telle sorte qu'il y ait une levée ($E_s \neq E_t$) de la dégénérescence d'ordre quatre due aux interactions entre les atomes avec, cependant, une différence d'énergie petite comparée à toutes les autres énergies d'excitation du système à deux électrons. Dans de telles conditions, ces quatre états joueront un rôle dominant dans la détermination de nombreuses propriétés importantes de la molécule¹⁶, et l'on simplifie souvent l'analyse en ignorant complètement les états supérieurs, représentant la molécule comme un système simple à quatre états. Si nous représentons ainsi un état général de la molécule comme une combinaison linéaire des quatre états les plus bas, il est pratique d'avoir un opérateur, appelé hamiltonien de spin, dont les valeurs propres sont les mêmes que celles de l'hamiltonien original à l'intérieur de l'espace des quatre états, et dont les fonctions propres donnent le spin des états correspondants.

Pour construire l'hamiltonien de spin d'un système à deux électrons, remarquons que chaque opérateur de spin électronique individuel satisfait à $\mathbf{S}_i^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) = \frac{3}{4}$, de telle sorte que le spin total \mathbf{S} satisfait à

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (32.17)$$

Puisque \mathbf{S}^2 a pour valeur propre $S(S + 1)$ sur les états de spin S , il découle de (32.17) que l'opérateur $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ a pour valeur propre $-\frac{3}{4}$ dans l'état singulet ($S = 0$) et $+\frac{1}{4}$ dans le triplet d'états ($S = 1$). Par conséquent, l'opérateur

$$\mathcal{H}^{\text{spin}} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (32.18)$$

a pour valeur propre E_s dans l'état singulet et E_t dans chacun des trois états du triplet, et est l'hamiltonien de spin désiré.

En redéfinissant le zéro de l'énergie, nous pouvons omettre la constante $(E_s + 3E_t)/4$ commune aux quatre états, et écrire l'hamiltonien de spin sous la forme

$$\mathcal{H}^{\text{spin}} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad J = E_s - E_t \quad (32.19)$$

Puisque $\mathcal{H}^{\text{spin}}$ est le produit scalaire des opérateurs vectoriels de spin \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 , il favorisera des spins parallèles si J est positif, et antiparallèles si J est négatif¹⁷. Notons qu'en contraste avec l'interaction magnétique dipolaire (32.1),

16. Par exemple, les propriétés d'équilibre thermique lorsque $k_B T$ est comparable à $E_s - E_t$, mais suffisamment petit pour qu'aucun état, hormis les quatre, ne soit thermiquement excité.

17. Puisque J est positif ou négatif selon que E_s ou E_t est le plus petit, ceci réexprime le fait que les spins sont parallèles dans le triplet d'états, et antiparallèles dans le singulet.

le couplage dans l'hamiltonien de spin ne dépend que de l'orientation relative des deux spins, mais pas de leurs directions vis-à-vis de $\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$. C'est une conséquence générale de l'indépendance de l'hamiltonien original vis-à-vis du spin et (il faut le noter) elle est valable sans hypothèse sur sa symétrie spatiale. Il faut introduire des termes qui brisent la symétrie de rotation dans l'espace des spins (tels que les interactions dipolaires ou le couplage spin-orbite) dans l'hamiltonien original pour produire un hamiltonien de spin avec un couplage anisotrope¹⁸.

Lorsque N est grand, plutôt que de réexprimer simplement quelques résultats connus (comme lorsque $N = 2$), l'hamiltonien de spin contient sous une forme hautement compacte certaines informations extrêmement complexes sur les niveaux de basse énergie¹⁹. Lorsque N ions de spin S sont largement séparés²⁰, l'état fondamental sera $(2S + 1)^N$ fois dégénéré. L'hamiltonien de spin décrit la décomposition de cet état fondamental extrêmement dégénéré lorsque les ions sont quelque peu plus proches les uns des autres, mais encore suffisamment éloignés pour que les différences d'énergie soient petites comparées à toute autre énergie d'excitation. On peut construire (de nombreuses manières) une fonction d'opérateurs des \mathbf{S}_i dont les valeurs propres donnent les niveaux scindés. Le point remarquable, cependant, est que, dans de nombreux cas intéressants, la forme de l'hamiltonien de spin est simplement celle à deux spins, sommée sur toutes les paires d'ions :

$$H^{\text{spin}} = - \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (32.20)$$

Savoir quand (32.20) peut être justifié constitue un sujet difficile dans lequel nous ne rentrerons pas²¹. Cependant, il faut remarquer que :

1. Pour que seulement des produits de paires d'opérateurs de spin apparaissent dans (32.20), il est nécessaire que tous les ions magnétiques soient suffisamment éloignés pour que le recouvrement de leurs fonctions d'onde électroniques soit très petit.
2. Lorsque le moment cinétique de chaque ion contient une partie orbitale et aussi une partie de spin, le couplage dans l'hamiltonien de spin peut dépendre de l'orientation absolue et de l'orientation relative des spins.

18. Une telle anisotropie est d'une importance critique pour comprendre l'existence de directions d'aimantation facile et difficile et joue un rôle dans la théorie de la formation des domaines. (Voir page 859.)

19. En général, ces informations ne s'extraient pas facilement, même d'un hamiltonien de spin. En contraste avec le cas $N = 2$, on ne connaît pas les niveaux de basse énergie dès le départ, et trouver un hamiltonien de spin ne constitue que la moitié du problème. Il reste celui, hautement non trivial, de trouver les valeurs propres de cet hamiltonien de spin. (Voir, par exemple, les pages 837-846.)

20. Pour simplifier, nous supposons que, pour chaque ion, $J = S$ (c'est-à-dire, $L = 0$). Cette restriction n'est pas essentielle à la mise au point de l'hamiltonien de spin.

21. Une étude très détaillée est donnée par C. Herring (voir note 14).

L'hamiltonien de spin (32.20) est appelé hamiltonien de Heisenberg²², et les J_{ij} sont appelés constantes (ou paramètres ou coefficients) de couplage d'échange. Extraire des informations même de l'hamiltonien de Heisenberg constitue, en général, une tâche si difficile qu'on le prend lui-même comme point de départ de nombreuses recherches profondes sur le magnétisme dans les solides. Il faut se souvenir, cependant, qu'il faut employer une physique subtile et des approximations très complexes avant même de pouvoir arriver à l'hamiltonien de Heisenberg.

32.5 Échange direct, superéchange, échange indirect et échange itinérant

L'interaction magnétique que nous venons de décrire est appelée *échange direct*, car elle provient de l'interaction coulombienne directe entre les électrons de deux ions. Il arrive souvent que deux ions magnétiques soient séparés par un ion non magnétique (c'est-à-dire, un ion avec toutes ses couches électroniques remplies). Il est alors possible aux deux ions magnétiques d'avoir une interaction magnétique, par l'intermédiaire des électrons de leur voisinage non magnétique commun, qui soit plus importante que leur interaction d'échange directe. Ce type d'interaction magnétique est appelé *superéchange*. (figure 32.2.)

Cependant, une autre source d'interaction magnétique peut survenir entre des électrons dans les couches f partiellement remplies des métaux de terres rares. En plus de leur échange direct, les électrons f sont couplés par leurs interactions avec les électrons de conduction. Ce mécanisme (dans un sens, l'analogue métallique du superéchange dans les isolants) est appelé *échange indirect*. Il peut être plus fort que l'échange direct, puisque les couches f se recouvrent en général très peu.

Il existe également dans les métaux des interactions d'échange importantes entre les électrons de conduction eux-mêmes, souvent appelées *échange itinérant*²³. Pour insister sur la grande généralité des interactions d'échange, nous donnons ci-dessous une brève discussion de l'échange itinérant dans le cas le plus éloigné de celui des électrons bien localisés pour lequel la théorie de Heitler-London de l'échange direct a été inventée : le gaz d'électrons libres.

22. Dans une littérature plus ancienne, il est appelé hamiltonien de Heisenberg-Dirac.

23. Une étude de l'échange itinérant est donnée par C. Herring dans *Magnetism*, vol. 4, G. T. Rado et H. Suhl, eds., Academic Press, New York, 1966.

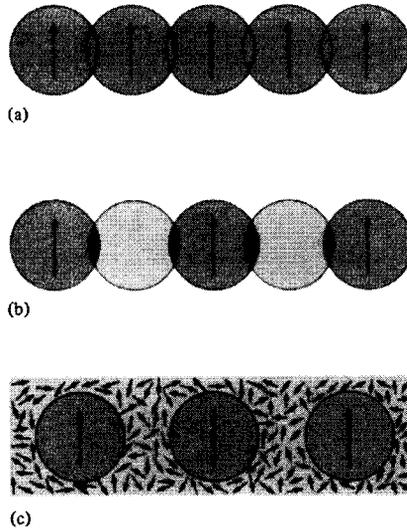


FIG. 32.2 – Illustrations schématiques (a) de l'échange direct, dans lequel les ions magnétiques interagissent en raison du recouvrement de leurs distributions de charge ; (b) du superéchange, dans lequel les ions magnétiques avec des distributions de charge sans recouvrement interagissent car elles ont toutes les deux un recouvrement avec le même ion non magnétique ; et (c) de l'échange indirect, dans lequel en l'absence de recouvrement, l'interaction magnétique est transmise par l'intermédiaire des interactions entre électrons de conduction.

32.6 Interactions magnétiques dans le gaz d'électrons libres

La théorie du magnétisme dans un gaz d'électrons libres est irrémédiablement insuffisante en tant qu'approche du problème du magnétisme dans les métaux réels. Cependant, le sujet n'est pas sans intérêt car (a) il fournit un autre modèle simple dans lequel une structure magnétique existe en l'absence d'interactions explicitement dépendantes du spin, (b) sa complexité indique l'étendue du problème auquel on fait face dans les métaux réels, et (c) une théorie générale correcte du magnétisme dans les métaux (qui n'existe pas à l'heure actuelle) devra incontestablement trouver une manière de traiter simultanément les aspects localisés (décrits ci-dessus) et itinérants (décrits ci-dessous) de l'échange.

F. Bloch²⁴ a été le premier à faire remarquer que l'approximation de Hartree-Fock peut prédire le ferromagnétisme dans un gaz d'électrons qui interagissent seulement par l'intermédiaire de leurs interactions coulombiennes

24. *Z. Physik* **57**, 545 (1929).

mutuelles. Dans le cadre de cette approximation, nous avons montré au chapitre 17 que si tout niveau à un électron de vecteur d'onde inférieur à k_F est occupé par deux électrons de spins opposés, l'énergie de l'état fondamental de N électrons libres est alors (Éq. (17.23)) :

$$E = N \left[\frac{3}{5}(k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi}(k_F a_0) \right] \text{ Ry} \quad \left(1 \text{ Ry} = \frac{e^2}{2a_0} \right) \quad (32.21)$$

Le premier terme dans (32.21) représente l'énergie cinétique totale, et le second, appelé énergie d'échange, constitue l'approximation de Hartree-Fock de l'effet des interactions coulombiennes électron-électron.

En démontrant (32.21), nous avons supposé que chaque niveau orbital à un électron occupé le serait par deux électrons de spins opposés. Une possibilité plus générale, conduisant à un déséquilibre global de spin, serait de remplir chaque niveau à un électron avec k inférieur à un certain k_\uparrow par des électrons de spin « vers le haut », et chaque niveau avec $k < k_\downarrow$ par des électrons de spin « vers le bas ». Puisque (Éq. (17.15)) l'interaction d'échange dans la théorie de Hartree-Fock n'existe qu'entre les électrons de même spin, nous aurons une équation de la forme (32.21) pour chaque population de spin :

$$\begin{aligned} E_\uparrow &= N_\uparrow \left[\frac{3}{5}(k_\uparrow a_0)^2 - \frac{3}{2\pi}(k_\uparrow a_0) \right] \text{ Ry} \\ E_\downarrow &= N_\downarrow \left[\frac{3}{5}(k_\downarrow a_0)^2 - \frac{3}{2\pi}(k_\downarrow a_0) \right] \text{ Ry} \end{aligned} \quad (32.22)$$

où l'énergie totale et le nombre d'électrons total sont

$$\begin{aligned} E &= E_\uparrow + E_\downarrow \\ \frac{N}{V} &= \frac{N_\uparrow}{V} + \frac{N_\downarrow}{V} = \frac{k_\uparrow^3}{6\pi^2} + \frac{k_\downarrow^3}{6\pi^2} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \end{aligned} \quad (32.23)$$

L'équation (32.21) est la forme que prend E si $N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$, mais nous pouvons maintenant nous demander s'il n'est pas possible d'obtenir une énergie plus basse en abandonnant cette hypothèse. Si c'est le cas, l'état fondamental aura alors l'aimantation non nulle,

$$M = -g\mu_B \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{V} \quad (32.24)$$

et le gaz d'électrons sera ferromagnétique.

Pour simplifier, considérons l'extrême opposé²⁵, en prenant $N_\downarrow = N$ et $N_\uparrow = 0$. Alors, E sera égale à E_\downarrow , et k_\downarrow à $2^{1/3}k_F$ (d'après (32.23)), et donc

$$E = N \left[\frac{3}{5}2^{2/3}(k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi}2^{1/3}(k_F a_0) \right] \quad (32.25)$$

25. On peut montrer que des valeurs de N_\uparrow et N_\downarrow entre les extrêmes $N_\uparrow = N_\downarrow$, et N_\uparrow (ou N_\downarrow) = N , N_\downarrow (ou N_\uparrow) = 0, donnent une énergie plus grande que l'un ou l'autre des cas limites.

Comparée au cas non magnétique (32.21), l'énergie cinétique positive dans (32.25) est plus grande d'un facteur $2^{2/3}$ et l'énergie d'échange négative, d'un facteur $2^{1/3}$. Ainsi, l'énergie de l'état complètement magnétique est plus basse que celle de l'état non magnétique lorsque l'énergie d'échange domine l'énergie cinétique. C'est le cas pour des k_F petits — c'est-à-dire, à basse densité. À mesure que la densité décroît, la transition des états fondamentaux non magnétiques vers les états complètement magnétiques se produit lorsque les énergies (32.21) et (32.25) deviennent égales — c'est-à-dire, lorsque

$$k_F a_0 = \frac{5}{2\pi} \frac{1}{2^{1/3} + 1} \quad (32.26)$$

ou (Éq. (2.22)) lorsque

$$\frac{r_s}{a_0} = \frac{2\pi}{5} (2^{1/3} + 1) \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} = 5,45 \quad (32.27)$$

Le césium est le seul élément métallique avec une densité d'électrons de conduction si basse que r_s excède cette valeur, mais il existe des composés métalliques²⁶ avec $r_s/a_0 > 5,45$. Dans aucun de ces cas, cependant, les matériaux ne sont ferromagnétiques, même si leurs structures de bandes sont raisonnablement bien décrites par le modèle des électrons libres.

Le critère simple (32.26) pour un ferromagnétisme à basse densité est également invalidé par des considérations théoriques supplémentaires.

1. Même dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock, il existe encore des choix plus compliqués de niveaux à un électron qui conduisent à une énergie plus basse, que les solutions soient complètement magnétiques ou non magnétiques. Ces solutions, appelées ondes de densité de spin, ont été découvertes par Overhauser²⁷ et donnent un état fondamental antiferromagnétique à des densités situées dans le voisinage de celles données par (32.27).
2. L'approximation de Hartree-Fock est améliorée si l'on laisse les électrons écranter l'interaction d'échange (page 409), et réduire ainsi sa portée spatiale. Cette amélioration altère la prédiction de Hartree-Fock de manière tout à fait considérable. Par exemple, dans le cas de la très courte portée d'un potentiel en fonction delta, elle prédit un ferromagnétisme à *haute* densité et un état non magnétique à *basse* densité.

26. Par exemple, les amines-métal. Voir J. J. Lagowski et M. J. Sienko, eds., *Metal Ammonia Solutions*, Butterworth, London, 1970.

27. A. W. Overhauser, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 462 (1960) ; *Phys. Rev.* **128**, 1437 (1962) ; voir aussi C. Herring (note 23). Introduire l'effet d'écran élimine l'onde de densité de spin. Cependant, certains aspects particuliers de la structure de bandes du chrome rendent possible la résurrection de l'onde de densité de spin en introduisant cette structure dans la théorie d'une manière relativement simple, et l'on croit à l'heure actuelle qu'une telle théorie rend compte de l'antiferromagnétisme de cet élément. Voir, par exemple, T. M. Rice, *Phys. Rev.* **B2**, 3619 (1970) et les références citées dans cet article.

3. À très basse densité, le véritable état fondamental du gaz d'électrons libres n'a aucune ressemblance avec aucune des formes décrites plus haut. À la limite de basse densité, on peut montrer que le gaz d'électrons libres commence à cristalliser, prenant une configuration (le *cristal de Wigner*) dont la description dépasse le domaine de l'approximation des électrons indépendants²⁸.

Ainsi, le meilleur état fondamental de Hartree-Fock n'est en aucun cas évident et, pire encore, des tentatives simples pour améliorer la théorie de Hartree-Fock peuvent altérer considérablement ses prédictions. On pense à l'heure actuelle que le gaz d'électrons libres n'est probablement pas ferromagnétique à toute densité, mais une preuve rigoureuse manque toujours. De manière certaine, le ferromagnétisme a été observé expérimentalement dans des métaux dont les ions libres contiennent des couches *d* ou *f* partiellement remplies, une situation dépassant irrémédiablement la compétence du modèle des électrons libres. Pour rendre compte de l'ordre magnétique dans les métaux, des interactions d'échange itinérant doivent être combinées avec des aspects spécifiques de la structure de bandes²⁹ et/ou des considérations atomiques du genre de celles qui conduisent aux règles de Hund.

32.7 Le modèle de Hubbard

J. Hubbard³⁰ a proposé un modèle extrêmement simplifié qui tente d'en venir aux prises avec ces problèmes, contenant le minimum des aspects nécessaires pour livrer un comportement à la fois de bande et localisé dans des limites convenables. Dans le modèle de Hubbard, le vaste ensemble des niveaux électroniques liés et du continuum de chaque ion est réduit à un seul niveau orbital localisé. Les états du modèle sont donnés en spécifiant les

28. E. Wigner, *Trans. Farad. Soc.* **34**, 678 (1938).

29. Une vue largement partagée du ferromagnétisme du nickel combine simplement l'image des électrons libres du ferromagnétisme itinérant avec la théorie des bandes. Ainsi, les bandes d'énergie du nickel sont calculées de la manière habituelle, à la seule exception que l'on tient compte d'un champ d'échange autocohérent (fréquemment pris égal simplement à une constante) qui peut différer pour des électrons de spins opposés lorsque les deux populations de spins diffèrent. En choisissant convenablement le champ d'échange, on peut construire un état fondamental pour le nickel (qui totalise dans l'état atomique dix électrons dans les niveaux *3d* et *4s*) dans lequel une bande *d* est remplie (cinq électrons par atome) avec des électrons de spin « vers le haut ». La seconde bande *d* contient des électrons de spin « vers le bas », mais son énergie est déplacée (par rapport à la première) vers le haut à travers le niveau de Fermi, de telle sorte qu'il est presque rempli (contenant seulement 4,4 électrons par atome). Les 0,6 électrons par atome manquant résident dans la bande d'électrons libres, avec des spins orientés aléatoirement. Puisque la population de la bande de spins « vers le haut » excède celle de la bande de spins « vers le bas » de 0,6 électron par atome, le solide possède une aimantation globale. Voir E. C. Stoner, *Rept. Prog. Phys.* **11**, 43 (1947) pour une récapitulation des premiers travaux qui suit ces lignes, et C. Herring (note 23) pour une étude plus à jour.

30. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc.* **A276**, 238 (1963) ; **A277**, 237 (1964) ; **A281**, 401 (1964). Le modèle est appliqué à la molécule d'hydrogène dans le problème 5.

quatre configurations possibles de chaque ion (son niveau peut être soit vide, contenir un électron avec l'un des deux spins, ou deux électrons de spins opposés). L'hamiltonien du modèle de Hubbard contient deux types de termes : (a) un terme diagonal dans ces états, qui est simplement une énergie positive U multipliée par le nombre de niveaux ioniques doublement occupés (plus une énergie \mathcal{E} (sans importance) multipliée par le nombre d'électrons) ; et (b) un terme non diagonal dans ces états qui possède des éléments de matrice non nuls t entre les paires d'états qui diffèrent seulement par un seul électron qui a été déplacé (sans changer de spin) d'un ion donné sur l'un de ses voisins. Le premier ensemble de termes, en l'absence du second, favoriserait des moments magnétiques locaux, puisqu'il supprimerait la possibilité d'un second électron (de spin opposé) sur des sites simplement occupés. On peut montrer que le second ensemble de termes, en l'absence du premier, mène à un spectre de bandes conventionnel et à des niveaux de Bloch à un électron dans lesquels chaque électron est distribué dans la totalité du cristal. Mais, lorsque les deux ensembles de termes sont présents, même ce modèle simple s'est avéré trop difficile pour être analysé exactement, bien que des informations très intéressantes aient été extraites dans des cas particuliers. Si, par exemple, le nombre total d'électrons est égal au nombre total de sites, alors, à la limite de répulsion intrasite négligeable ($t \gg U$), on a une bande métallique ordinaire à demi remplie. À la limite opposée ($U \gg t$) cependant, on peut obtenir un hamiltonien de spin de Heisenberg antiferromagnétique (ayant une intégrale d'échange $|J| = 4t^2/U$) pour décrire les excitations de basse énergie. Personne cependant n'a donné de solution rigoureuse expliquant comment le modèle passe d'un métal non magnétique à un isolant antiferromagnétique à mesure que t/U varie.

32.8 Moments localisés dans les alliages

Nous avons fait remarquer les périls d'un traitement du magnétisme dans les conducteurs à partir d'un point de vue purement itinérant. Cependant, dans les métaux pour lesquels les ions magnétiques ont une couche d partiellement remplie dans l'atome libre, l'inclination naturelle de tout un chacun pourrait être d'aller à l'autre extrême, et de traiter les électrons d avec les mêmes techniques que celles utilisées dans les isolants magnétiques — c'est-à-dire avec le concept d'échange direct (complété par l'échange indirect qui peut aussi survenir dans les métaux)³¹. Cette approche est également périlleuse. Un ion qui, isolé, possède une couche électronique magnétique ne peut conserver qu'une fraction de son moment magnétique, ou même aucune, lorsqu'il est placé dans un environnement métallique. Les propriétés des alliages magnétiques dilués illustrent très bien cette situation.

31. Avec les couches f dans les métaux de terres rares, c'est probablement une procédure raisonnable.

TAB. 32.1 – Présence ou absence de moments localisés lorsque des impuretés de métaux de transition sont dissoutes dans des hotes non magnétiques^a.

Impureté	Hôte			
	Au	Cu	Ag	Al
Ti	Non	—	—	Non
V	?	—	—	Non
Cr	Oui	Oui	Oui	Non
Mn	Oui	Oui	Oui	?
Fe	Oui	Oui	—	Non
Co	?	?	—	Non
Ni	Non	Non	—	Non

^a La présence est indiquée par une entrée « oui », l'absence par « non ». Un point d'interrogation indique que la situation est incertaine. Pour certaines combinaisons d'hôte et d'impureté, il existe des difficultés métallurgiques pour obtenir des alliages dilués reproductibles dues principalement à des problèmes d'insolubilité. Elles rendent compte de la plupart des entrées en tiret.

Source : A. J. Heeger, *Solid State Physics* **23**, F. Seitz et D. Turnbull, édés., Academic Press, New York, 1969.

Lorsque de petites quantités d'éléments des métaux de transition sont dissous dans un métal non magnétique (avec souvent un comportement d'électrons libres), l'alliage qui en résulte peut ou non présenter un moment localisé (table 32.1)³². Le moment de l'ion libre est déterminé par les règles de Hund (pages 775-777), qui à leur tour sont fondées sur des considérations concernant les interactions coulombiennes intra-ioniques (et, à un degré moindre, les interactions spin-orbite). Une théorie des moments localisés dans les alliages dilués doit déterminer comment ces considérations se modifient lorsque l'ion n'est pas libre, mais intégré dans un métal³³.

Même si nous ignorions toutes les interactions entre les électrons sur l'ion magnétique, et entre les électrons et les ions dans le métal hôte, il y aurait encore un mécanisme simple qui pourrait altérer le moment de l'ion. Selon la position des niveaux de l'ion par rapport au niveau de Fermi métallique, les électrons peuvent quitter l'ion pour la bande de conduction de l'hôte, ou bien tomber de la bande de conduction dans des niveaux ioniques situés plus bas, altérant ainsi ou, même dans certains cas, éliminant le moment de l'ion. De plus, puisque les niveaux de l'ion sont dégénérés avec le continuum des niveaux

32. Le critère d'existence d'un moment localisé s'exprime par un terme dans la susceptibilité magnétique inversement proportionnel à la température, avec un coefficient proportionnel à la densité des ions magnétiques, comme le prédit la loi de Curie, Éq. (31.47).

33. Au chapitre 31, nous avons considéré le problème analogue qui survient lorsque l'ion était intégré dans un isolant, et nous avons trouvé que les effets du champ cristallin pouvaient être plus importants que les couplages des règles de Hund, avec une altération correspondante du moment magnétique global.

de la bande de conduction dans l'hôte, il y a un mélange de niveaux dans lequel ceux de l'ion deviennent spatialement moins localisés, alors que ceux proches de la bande de conduction voient leur distribution de charge altérée au voisinage de l'ion magnétique. Ce mélange altère, à son tour, radicalement les aspects énergétiques intra-ioniques qui déterminent la configuration de spin des électrons localisés près de l'ion. Par exemple, à mesure que les niveaux ioniques deviennent de moins en moins localisés, la répulsion coulombienne intra-ionique perd progressivement de son importance.

En résumé, le problème est d'une complexité considérable. Certains éclaircissements ont pu être apportés par un modèle dû à P. W. Anderson³⁴ dans lequel tous les niveaux de l'ion magnétique sont remplacés par un unique niveau localisé (comme pour les ions dans le modèle de Hubbard), et le couplage entre les niveaux localisés et les niveaux de bande est réduit au minimum. Le fait que même le modèle extrêmement simplifié d'Anderson n'a pu livrer de solution exacte donne la mesure de la complexité des problèmes dans lesquels, à la fois, des aspects de bande et des aspects localisés jouent un rôle important.

32.9 Théorie de Kondo du minimum de résistance

L'existence de moments localisés dans les alliages dilués qui se couplent aux électrons de conduction a d'importantes conséquences sur la conductivité électrique. Les impuretés magnétiques agissent comme des centres de diffusion, et s'ils constituent le type prédominant d'impureté ou d'imperfection du réseau, alors, à basse température, la diffusion qu'elles engendrent constitue la source principale de la résistance électrique³⁵. Au chapitre 16, nous avons trouvé que des diffuseurs non magnétiques conduisent à un terme indépendant de la température vers lequel la résistivité chute de manière monotone à mesure que la température décroît (ce qu'on appelle la résistivité résiduelle). Dans les alliages magnétiques cependant, on sait depuis 1930³⁶ qu'au lieu de chuter de manière monotone, la résistivité possède un minimum plutôt peu profond à une température basse ($O(10\text{ K})$) qui dépend faiblement de la concentration des impuretés magnétiques (figure 32.3).

Ce ne fut pas avant 1963 que J. Kondo³⁷ montra que ce minimum provenait de certains aspects inattendus de la diffusion des électrons de conduction, lesquels ne se produisent que lorsque le centre de diffusion possède un moment magnétique. Dans de tels cas, l'interaction d'échange entre les électrons de conduction et le moment local mène à des diffusions dans lesquelles le spin est

34. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961). Voir également A. J. Heeger, *Solid State Physics*, vol. 23, F. Seitz et D. Turnbull, eds., Academic Press, 1969, p. 293.

35. Se rappeler que la contribution due à la diffusion des phonons décroît en T^5 .

36. W. Meissner et B. Voigt, *Ann. Phys.* **7**, 761, 892 (1930).

37. J. Kondo, *Prog. Theoret. Phys.* **32**, 37 (1964) ; *Solid State Physics*, vol. 23, F. Seitz et D. Turnbull, eds., Academic Press, 1969, p. 183.

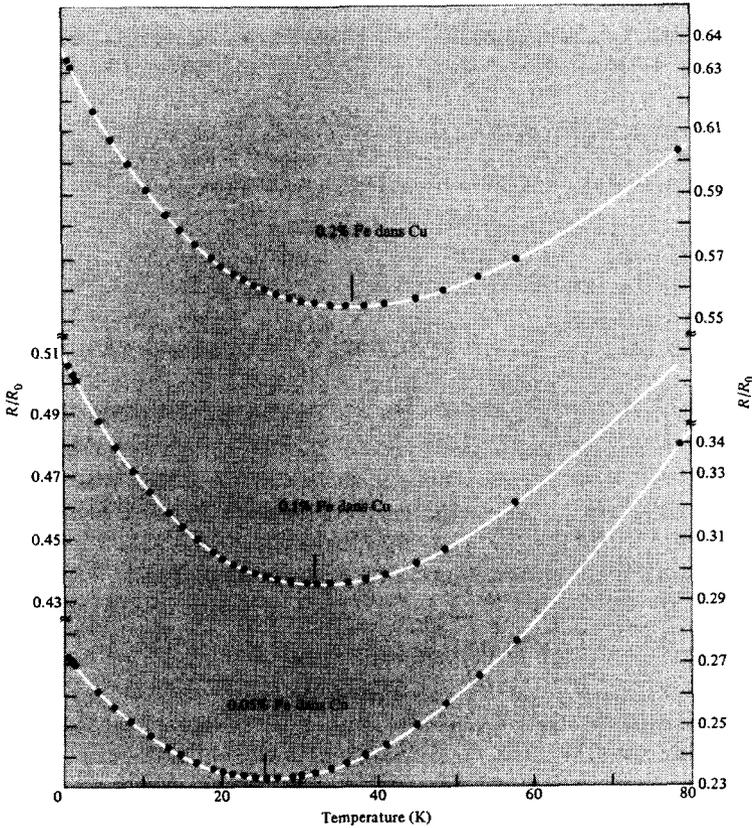


FIG. 32.3 – Minimum de résistance pour divers alliages dilués du fer dans le cuivre. (R_0 est la résistivité à 0 °C.) La position du minimum dépend de la concentration du fer. (D’après J. P. Franck *et al.*, *Proc. Roy. Soc.* **A263**, 494 (1961).)

inversé (avec, pour compenser, un changement de spin sur le moment local). Avant l’analyse de Kondo, cette diffusion était traitée seulement au premier ordre de la théorie des perturbations et s’avérait ne pas différer qualitativement de la diffusion non magnétique, telle que celle que nous avons décrite au chapitre 16. Kondo découvrit qu’à tous les ordres de la théorie des perturbations, la section efficace de diffusion magnétique est divergente, conduisant à une résistivité infinie.

Cette divergence dépend de manière critique de l’existence d’une borne supérieure abrupte dans la distribution du vecteur d’onde des électrons de conduction, comme c’est le cas à $T = 0$. Les analyses qui suivirent, dues à Kondo et à d’autres, montrèrent que l’« arrondissement » thermique de la distribution des électrons élimine la divergence, livrant à la place un terme

dans la contribution des impuretés à la résistivité qui *croît* à mesure que la température diminue. C'est l'équilibre entre ce terme et la contribution des phonons qui, elle, décroît avec la température qui produit le minimum de résistance.

Ce qui précède a offert un peu plus qu'un aperçu sur les questions difficiles, subtiles et souvent fascinantes que l'on rencontre dans presque toutes les études qui tentent de rendre compte des interactions magnétiques. Ce n'est cependant que la moitié du problème. Même si l'on se donne un modèle convenablement simplifié des interactions magnétiques (par exemple, l'hamiltonien de Heisenberg (32.20)), il faut encore faire face à la tâche consistant à extraire du modèle des informations d'intérêt physique. En général, ceci s'avère aussi difficile, subtil et fascinant que l'obtention du modèle lui-même. Un aperçu de cet aspect du magnétisme sera donné dans le chapitre 33.

32.10 Problèmes

1. Symétrie des fonctions d'onde orbitales à deux électrons

Prouver que les états stationnaires de l'équation de Schrödinger orbitale pour un système à deux électrons avec un potentiel symétrique — c'est-à-dire l'équation (32.3) avec $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ — peuvent être choisis symétriques ou antisymétriques. (La preuve est tout à fait analogue à la première preuve du théorème de Bloch du chapitre 8.)

2. Preuve du fait que l'état fondamental à deux électrons d'un hamiltonien indépendant du spin est un singulet

(a) L'énergie moyenne d'un système à deux électrons d'hamiltonien donné par (32.3) dans l'état ψ peut être écrite (après une intégration par parties dans le terme d'énergie cinétique) sous la forme :

$$E = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ |\nabla_1 \psi|^2 + |\nabla_2 \psi|^2 \right\} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\psi|^2 \right] \quad (32.28)$$

Montrer que la valeur la plus basse, que peut prendre (32.28) sur toutes les fonctions d'onde normalisées antisymétriques différentiables ψ qui s'annulent à l'infini, est l'énergie du triplet d'états fondamentaux E_t , et que, lorsque des fonctions symétriques sont utilisées, la valeur la plus basse est l'énergie de l'état fondamental singulet E_s .

(b) En utilisant (i) le résultat du (a), (ii) le fait que l'état fondamental triplet ψ_t peut être pris réel lorsque V l'est, et (iii) le fait que $|\psi_t|$ est symétrique, déduire que $E_s \leq E_t$.

3. Symétrie des fonctions d'onde orbitales à un électron dans la molécule d'hydrogène

Prouver (dans les mêmes lignes que celles du problème 1) que si un potentiel à un électron possède un plan de symétrie miroir, les niveaux stationnaires à un électron peuvent alors être choisis de telle sorte qu'ils soient invariants ou qu'ils changent de signe par une réflexion dans ce plan. (Ceci établit que l'équation (32.11) donne la combinaison linéaire correcte d'orbitales atomiques pour le potentiel à deux protons.)

4. Décomposition singulet-triplet de Heitler-London

Obtenir l'estimation de Heitler-London (32.16) donnant la différence d'énergie entre les états fondamentaux singulet et triplet dans la molécule d'hydrogène. (En montrant que (32.15) se réduit à (32.16) pour des protons bien séparés, il est essentiel de prendre en compte les points suivants : (a) les fonctions d'onde à un électron ϕ_1 et ϕ_2 , à partir desquelles (32.13) et (32.14) sont construites, sont des fonctions d'onde d'état fondamental exactes pour un seul électron dans un atome d'hydrogène en \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2 respectivement. (b) Le critère de bonne séparation des protons est qu'ils soient éloignés, comparé à la portée d'une fonction d'onde à un électron de l'atome d'hydrogène. (c) Le champ électrostatique à l'extérieur d'une distribution de charge à symétrie sphérique est précisément le champ que l'on aurait si toute la charge était concentrée dans une seule charge ponctuelle située au centre de la sphère. Il est également pratique d'inclure dans l'hamiltonien l'énergie d'interaction (constante) $e^2/|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ des deux protons.)

5. Modèle de Hubbard de la molécule d'hydrogène

Le modèle de Hubbard représente un atome en \mathbf{R} par un unique niveau orbital $|\mathbf{R}\rangle$. Si le niveau est vide (aucun électron sur l'atome), l'énergie est nulle, si un électron (quel que soit son spin) est dans le niveau, l'énergie est égale à \mathcal{E} , et si deux électrons (de spins nécessairement opposés) sont dans le niveau, l'énergie est égale à $2\mathcal{E} + U$, l'énergie positive supplémentaire U représentant la répulsion coulombienne intra-atomique entre les deux électrons localisés. (Le principe d'exclusion permet d'éviter que plus de deux électrons occupent le niveau.)

Le modèle de Hubbard pour une molécule à deux atomes consiste en deux telles orbitales, $|\mathbf{R}\rangle$ et $|\mathbf{R}'\rangle$, représentant des électrons localisés en \mathbf{R} et \mathbf{R}' , respectivement. Pour simplifier, on prend les deux niveaux orthogonaux :

$$\langle \mathbf{R} | \mathbf{R}' \rangle = 0 \quad (32.29)$$

Nous considérons tout d'abord le problème de deux « protons » et d'un électron (c'est-à-dire H_2^+). Si l'hamiltonien à un électron h était diagonal en $|\mathbf{R}\rangle$ et $|\mathbf{R}'\rangle$, les niveaux stationnaires décriraient un atome d'hydrogène et un proton. Nous savons cependant que si les protons ne sont pas trop éloignés, il y aura une probabilité pour que l'électron passe de l'un à l'autre par effet tunnel, ce qui conduit à une molécule d'hydrogène ionisée. Nous représentons

cette amplitude d'effet tunnel par un terme non diagonal dans l'hamiltonien à un électron :

$$\langle \mathbf{R} | h | \mathbf{R}' \rangle = \langle \mathbf{R}' | h | \mathbf{R} \rangle = -t \quad (32.30)$$

où nous pouvons choisir les phases de $|\mathbf{R}\rangle$ et $|\mathbf{R}'\rangle$ pour rendre le nombre t réel et positif. Ceci, en conjonction avec les termes diagonaux

$$\langle \mathbf{R} | h | \mathbf{R} \rangle = \langle \mathbf{R}' | h | \mathbf{R}' \rangle = \mathcal{E} \quad (32.31)$$

définit le problème à un électron.

(a) Montrer que les niveaux stationnaires à un électron sont

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\mathbf{R}\rangle \mp |\mathbf{R}'\rangle) \quad (32.32)$$

avec les valeurs propres correspondantes

$$\mathcal{E} \pm t \quad (32.33)$$

Comme première approche du problème à deux électrons (la molécule d'hydrogène), nous faisons l'approximation des électrons indépendants pour l'état fondamental singulet (spatialement symétrique), plaçant les deux électrons dans le niveau à un électron de plus basse énergie, pour obtenir une énergie totale de $2(\mathcal{E} - t)$. Ceci ignore entièrement l'énergie d'interaction U qui survient lorsque deux électrons se trouvent sur le même proton. La manière la plus directe d'améliorer l'estimation $2(\mathcal{E} - t)$ est d'ajouter l'énergie U , multipliée par la probabilité de trouver réellement deux électrons sur le même proton, lorsque la molécule est dans l'état fondamental de l'approximation des électrons indépendants.

(b) Montrer que cette probabilité est égale à $\frac{1}{2}$, de telle sorte que l'estimation d'électrons indépendants améliorée par l'énergie de l'état fondamental est

$$E_{ie} = 2(\mathcal{E} - t) + \frac{1}{2}U \quad (32.34)$$

(Ce résultat est simplement l'approximation de Hartree (ou de champ auto-cohérent), appliquée au modèle de Hubbard. Voir les chapitres 11 et 17.)

L'ensemble complet d'états singulets (spatialement symétriques) du problème à deux électrons est :

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\mathbf{R}\rangle |\mathbf{R}'\rangle + |\mathbf{R}'\rangle |\mathbf{R}\rangle) \\ \Phi_1 &= |\mathbf{R}\rangle |\mathbf{R}\rangle, \quad \Phi_2 = |\mathbf{R}'\rangle |\mathbf{R}'\rangle \end{aligned} \quad (32.35)$$

où $|\mathbf{R}\rangle |\mathbf{R}'\rangle$ a l'électron 1 sur l'ion en \mathbf{R} , et l'électron 2 sur l'ion en \mathbf{R}' , etc.

(c) Montrer que, dans l'approximation des électrons indépendants, la fonction d'onde de l'état fondamental approché peut être écrite en termes des états (32.35) sous la forme

$$\Phi_{ie} = \frac{1}{\sqrt{2}}\Phi_0 + \frac{1}{2}(\Phi_1 + \Phi_2). \quad (32.36)$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien à deux électrons *complet*,

$$H = h_1 + h_2 + V_{12} \quad (32.37)$$

dans l'espace des états singulets sont $H_{ij} = (\Phi_i, H\Phi_j)$, où

$$\begin{pmatrix} H_{00} & H_{01} & H_{02} \\ H_{10} & H_{11} & H_{12} \\ H_{20} & H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\mathcal{E} & -\sqrt{2}t & -\sqrt{2}t \\ -\sqrt{2}t & 2\mathcal{E}+U & 0 \\ -\sqrt{2}t & 0 & 2\mathcal{E}+U \end{pmatrix}. \quad (32.38)$$

Noter que les éléments diagonaux sur les états Φ_1 et Φ_2 qui placent deux électrons sur le même proton contiennent la répulsion coulombienne supplémentaire U ; la répulsion coulombienne n'est pas présente dans l'élément diagonal sur l'état Φ_0 , puisque dans Φ_0 les électrons sont sur des protons différents. Cette apparition de U est le seul effet de l'interaction électron-électron V_{12} . Noter également que l'amplitude d'effet tunnel à un électron t relie seulement des états dans lesquels un seul électron a été déplacé d'un proton à l'autre (il faudrait une interaction à deux corps supplémentaire pour donner un élément de matrice non nul entre des états dans lesquels les positions des deux électrons sont changées). Vous pouvez vous convaincre que le facteur $\sqrt{2}$ dans (32.38) est correct.

L'approximation de Heitler-London de l'état fondamental singulet est simplement Φ_0 , et l'estimation de Heitler-London de l'énergie de l'état fondamental est donc simplement H_{00} , et ainsi

$$E_{HL} = 2\mathcal{E}. \quad (32.39)$$

(d) Montrer que l'énergie de l'état fondamental exacte de l'hamiltonien (32.38) est

$$E = 2\mathcal{E} + \frac{1}{2}U - \sqrt{4t^2 + \frac{1}{4}U^2}. \quad (32.40)$$

Tracer cette énergie et les énergies de l'état fondamental dans l'approximation des électrons indépendants (32.34) et dans l'approximation de Heitler-London en fonction de U (pour \mathcal{E} et t fixés). Commenter le comportement pour U/t grand et petit, et expliquer pourquoi il est physiquement raisonnable. Comment ces trois énergies se comparent-elles lorsque $U = 2t$?

(e) Montrer que l'état fondamental exact de l'hamiltonien (32.38) est (à une constante de normalisation près)

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}\Phi_0 + \left(\sqrt{1 + \left(\frac{U}{4t}\right)^2} - \frac{U}{4t} \right) \frac{1}{2}(\Phi_1 + \Phi_2) \quad (32.41)$$

Dans cet état, quelle est la probabilité de trouver deux électrons sur le même ion ? Tracer votre réponse en fonction de U (pour \mathcal{E} et t fixés) et commenter son comportement pour U/t grand et petit.

Chapitre 33

Ordre magnétique

Types de structures magnétiques

Observations des structures magnétiques

Propriétés thermodynamiques à l'établissement d'un ordre magnétique

Etat fondamental des corps ferro- et antiferromagnétiques de Heisenberg

Propriétés à basse température : ondes de spin

Propriétés à haute température : corrections à la loi de Curie

Analyse du point critique

Théorie de champ moyen

Effet des interactions dipolaires : domaines, facteurs de désaimantation

DANS LES DEUX CHAPITRES précédents, nous nous sommes essentiellement attachés à répondre aux questions suivantes : comment des moments magnétiques s'établissent dans des solides, et comment les interactions coulombiennes électron-électron, avec le principe d'exclusion de Pauli, donnent naissance à des interactions effectives entre les moments. Dans ce chapitre, nous allons partir de l'existence de tels moments en interaction, sans nouvelles incursions dans la théorie concernant leur origine. Nous allons étudier les types de structure magnétique que ces moments laissent apparaître, et nous examinerons quelques problèmes typiques que l'on rencontre lorsqu'on essaie de déduire le comportement de ces structures, même quand le point de départ n'est pas l'hamiltonien fondamental du solide, mais un modèle phénoménologique « simple » de moments en interaction.

En décrivant les propriétés observées des structures magnétiques, nous éviterons de nous attacher à un modèle particulier des interactions magnétiques sous-jacentes. Dans la plupart de nos analyses théoriques, nous utiliserons l'hamiltonien de spin (32.20) de Heisenberg. Il s'avère que, même en partant du modèle de Heisenberg, il est extrêmement difficile de déduire les propriétés

magnétiques du solide quand la température et le champ appliqué varient. Aucune solution systématique n'a été trouvée même à ce problème simplifié, bien que de nombreuses informations partielles aient pu être extraites dans plusieurs cas importants.

Nous allons étudier les sujets représentatifs suivants.

1. Les types d'ordre magnétique observés.
2. La théorie des états des systèmes magnétiquement ordonnés de très basse énergie.
3. La théorie des propriétés magnétiques à haute température.
4. La région critique de températures dans laquelle l'ordre magnétique disparaît.
5. Une théorie phénoménologique très grossière de l'ordre magnétique (théorie de champ moyen).
6. Quelques conséquences importantes des interactions magnétiques dipolaires dans les solides ferromagnétiquement ordonnés.

33.1 Types de structures magnétiques

Nous emploierons le langage adapté aux solides dans lequel les ions magnétiques sont localisés sur des sites réticulaires, en indiquant ci-dessous comment la discussion peut être généralisée au magnétisme itinérant des électrons.

S'il n'y avait pas d'interactions magnétiques, les moments magnétiques individuels seraient, en l'absence de champ, thermiquement désordonnés à toute température, et le moment de chaque ion magnétique aurait, en vecteur, une moyenne nulle¹. Dans certains solides, cependant, les ions magnétiques individuels possèdent des moments de moyenne non nulle (en vecteur) au-dessous d'une température critique T_c . De tels solides sont dits *magnétiquement ordonnés*.

Les moments individuels localisés dans un solide magnétiquement ordonné peuvent ou non s'additionner pour donner une aimantation globale. S'ils le font, l'ordre magnétique microscopique est révélé par l'existence d'une aimantation macroscopique de volume (même en l'absence de champ appliqué) appelée *aimantation spontanée*, et l'état ordonné est *ferromagnétique*.

Plus commun est le cas dans lequel les moments individuels locaux s'additionnent en un moment total nul, et aucune aimantation spontanée n'est présente pour révéler l'ordre microscopique. De tels ordres magnétiques sont appelés *antiferromagnétiques*.

1. Ceci a été démontré au chapitre 31. L'équation (31.44) donne $M = 0$ quand $H = 0$ à toute T .

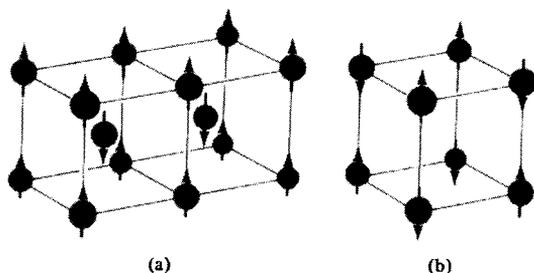


FIG. 33.1 – Quelques arrangements de spins antiferromagnétiques. (a) Ordre antiferromagnétique sur un réseau cubique centré. Les spins de même espèce forment deux réseaux cubiques simples qui s'interpénètrent. (b) Ordre antiferromagnétique sur un réseau cubique simple. Les spins de même espèce forment deux réseaux cubiques à faces centrées qui s'interpénètrent.

Dans les corps ferromagnétiques les plus simples, tous les moments locaux possèdent la même amplitude et la même direction moyenne. L'état antiferromagnétique le plus simple apparaît lorsque les moments locaux se regroupent en deux *sous-réseaux* de structure identique² qui s'interpénètrent. À l'intérieur de chaque sous-réseau, les moments possèdent une même amplitude et une même direction moyenne, mais les moments globaux des deux sous-réseaux ont des directions opposées qui s'additionnent en un moment total nul (voir figure 33.1).

Le terme « ferromagnétique » est également utilisé dans un sens plus restrictif, lorsqu'on veut faire des distinctions entre les divers états ferromagnétiques pouvant survenir lorsqu'il existe de nombreux ions magnétiques (pas nécessairement identiques) dans une maille primitive. Dans de tels contextes, le terme « ferromagnétique » est souvent réservé aux structures magnétiques dans lesquelles tous les moments locaux possèdent une composante positive selon la direction d'aimantation spontanée. Les solides qui ont une aimantation spontanée ne satisfaisant pas à cette condition sont dits *ferrimagnétiques*³. Dans un corps ferrimagnétique simple, le couplage d'échange entre deux plus proches voisins peut favoriser un alignement antiparallèle, mais, puisque les ions magnétiques voisins ne sont pas identiques, leurs moments ne s'annuleront pas, conduisant à un moment global pour le solide dans son entier.

Quelques-uns des nombreux types d'ordres magnétiques sont illustrés schématiquement sur la figure 33.2. De nombreuses structures magnétiques sont si

2. Par exemple, un réseau cubique simple peut être vu comme deux réseaux cubiques à faces centrées qui s'interpénètrent ; un réseau cubique centré peut être envisagé comme deux réseaux cubiques simples qui s'interpénètrent. Un réseau cubique à faces centrées ne peut cependant pas être représenté ainsi.

3. Du nom des ferrites. Voir W. P. Wolf, *Repts. Prog. Phys.* **24**, 212 (1961) pour une étude récapitulative.

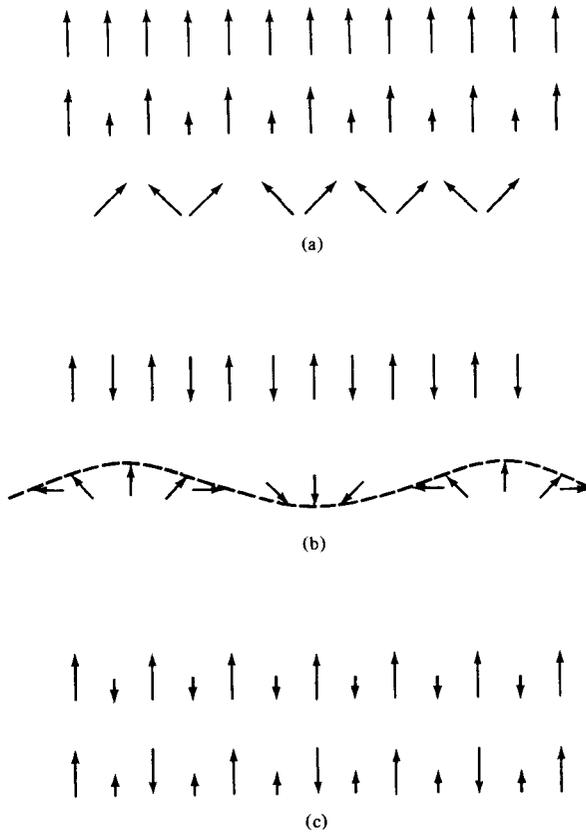


FIG. 33.2 – Réseaux linéaires de spins illustrant des ordres (a) ferromagnétique, (b) antiferromagnétique et (c) ferrimagnétique possibles.

complexes qu'il est préférable de les décrire explicitement plutôt que d'utiliser l'une des trois catégories précédentes.

Des distinctions similaires peuvent être faites pour les métaux magnétiquement ordonnés, même si le concept d'ion magnétique localisé peut être inapplicable. On spécifie l'ordre en termes de densité de spin, qu'on définit de telle sorte qu'en tout point \mathbf{r} et selon toute direction $\hat{\mathbf{z}}$, $s_z(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r})]$, où $n_\uparrow(\mathbf{r})$ et $n_\downarrow(\mathbf{r})$ sont les contributions des deux populations de spins à la densité électronique lorsque les spins sont résolus en composantes le long de l'axe z . Dans un métal magnétiquement ordonné, la densité locale de spin ne s'annule pas. Dans un métal ferromagnétique, $\int d\mathbf{r} s_z(\mathbf{r})$ est également non nulle pour certaines directions z , alors qu'elle est nulle pour tout choix de $\hat{\mathbf{z}}$ dans un métal antiferromagnétique, même si $s_z(\mathbf{r})$ elle-même ne s'annule pas.

Les structures magnétiques qu'on observe dans les métaux peuvent également être complexes. Le chrome antiferromagnétique, par exemple, possède

TAB. 33.1 – Sélection de corps ferromagnétiques de température critique T_c et d'aimantation de saturation M_0 .

Matériau	T_c (K)	M_0 (G) ^a
Fe	1043	1752
Co	1388	1446
Ni	627	510
Gd	293	1980
Dy	85	3000
CrBr ₃	37	270
Au ₂ MnAl	200	323
Cu ₂ MnAl	630	726
Cu ₂ MnIn	500	613
EuO	77	1910
EuS	16,5	1184
MnAs	318	870
MnBi	670	675
GdCl ₃	2.2	550

^a À $T = 0$ (K).

Source : F. Keffer, *Handbuch der Physik*, vol. 18, pt. 2, Springer, New York, 1966 ; P. Heller, *Rep. Progr. Phys.*, **30**, (pt. II), 731 (1967).

TAB. 33.2 – Sélection de corps antiferromagnétiques de température critique T_c .

Matériau	T_c (K)	Matériau	T_c (K)
MnO	122	KCoF ₃	125
FeO	198	MnF ₂	67,34
CoO	291	FeF ₂	78,4
NiO	600	CoF ₂	37,7
RbMnF ₃	54,5	MnCl ₂	2
KFeF ₃	115	VS	1040
KMnF ₃	88,3	Cr	311

Source : F. Keffer, *Handbuch der Physik*, *op. cit.*

une densité de spin non nulle périodique, dont la période n'est pas liée à la périodicité du réseau dans les conditions normales et est, au contraire, déterminée par la géométrie de la surface de Fermi.

Quelques exemples de solides magnétiquement ordonnés sont indiqués dans les tables 33.1 à 33.3

TAB. 33.3 – Sélection de corps ferrimagnétiques de température critique T_c et d'aimantation de saturation M_0 .

Matériau	T_c (K)	M_0 (G) ^a
Fe ₃ O ₄ (magnétite)	858	510
CoFe ₂ O ₄	793	475
NiFe ₂ O ₄	858	300
CuFe ₂ O ₄	728	160
MnFe ₂ O ₄	573	560
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ (YIG)	560	195

^a À $T = 0$ (K).

Source : F. Keffer, *Handbuch der Physik*, op. cit.

33.2 Observation des structures magnétiques

L'ordre magnétique d'un solide possédant une aimantation spontanée est clairement révélé par le champ magnétique macroscopique qui en résulte⁴. Cependant, l'ordre magnétique dans les solides antiferromagnétiques ne donne aucun champ macroscopique et doit être diagnostiqué par des moyens plus subtils. Les neutrons de basse énergie constituent une excellente sonde des moments locaux, car le neutron possède un moment magnétique qui se couple au spin électronique dans le solide. Ceci donne lieu à des pics dans la section efficace de diffusion des neutrons élastiques qui s'ajoutent à ceux dus à la réflexion de Bragg non magnétique des neutrons par les noyaux ioniques (voir page 563). Les réflexions magnétiques peuvent être distinguées des réflexions non magnétiques car elles s'affaiblissent et disparaissent à mesure que la température croît vers la température critique à laquelle l'ordre s'évanouit, et également par la manière dont elles varient avec des champs magnétiques appliqués⁵ (figure 33.3).

La résonance magnétique nucléaire⁶ offre une autre manière de sonder la structure microscopique des spins. Les noyaux ioniques ressentent les champs magnétiques dipolaires des électrons avoisinants. La résonance magnétique nucléaire dans les solides magnétiquement ordonnés peut donc être observée même en l'absence de champs appliqués, les champs au niveau du noyau (et ainsi la fréquence de résonance) étant entièrement dus aux moments ordonnés. Ainsi, la résonance magnétique nucléaire peut être utilisée pour mesurer

4. Une mise en garde : il est souvent masqué par une structure de domaines. Voir pages 857-860.

5. Une étude complète et détaillée des aspects à la fois théoriques et expérimentaux de la diffusion des neutrons par les solides magnétiquement ordonnés peut être trouvée dans Y. A. Zyumov et R. P. Ozerov, *Magnetic Neutron Diffraction*, Plenum Press, New York, 1970.

6. Voir page 793.

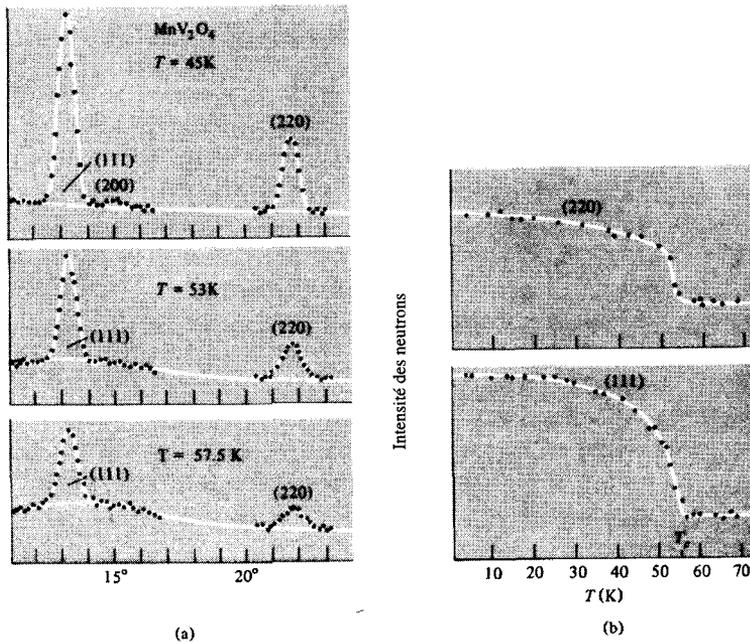


FIG. 33.3 – (a) Pics de Bragg de neutrons dans la vanadite de manganèse (MnV_2O_4), antiferromagnétique avec $T_c = 56\text{ K}$. L'intensité des pics décroît à mesure que T s'élève vers T_c . (b) Intensité des pics (220) et (111) en fonction de la température. Au-dessus de T_c , la dépendance en température est très faible. (D'après R. Plumier, *Proceedings of the International Conference on Magnetism*, Nottingham, 1964.)

l'aimantation de chaque sous-réseau antiferromagnétique inaccessible macroscopiquement (voir, par exemple, la figure 33.4).

33.3 Propriétés thermodynamiques à l'établissement de l'ordre magnétique

La température critique T_c au-dessus de laquelle l'ordre magnétique disparaît est appelée température de Curie dans les corps ferromagnétiques (ou ferrimagnétiques), et température de Néel (souvent écrite T_N) dans les corps antiferromagnétiques. Lorsque la température critique est approchée du dessous, l'aimantation spontanée (ou, dans les corps antiferromagnétiques, l'aimantation des sous-réseaux) chute continûment à zéro. L'aimantation observée immédiatement en dessous de T_c est bien décrite par une loi de puissance,

$$M(T) \sim (T_c - T)^\beta \quad (33.1)$$

où β vaut typiquement entre 0,33 et 0,37 (figure 33.4).

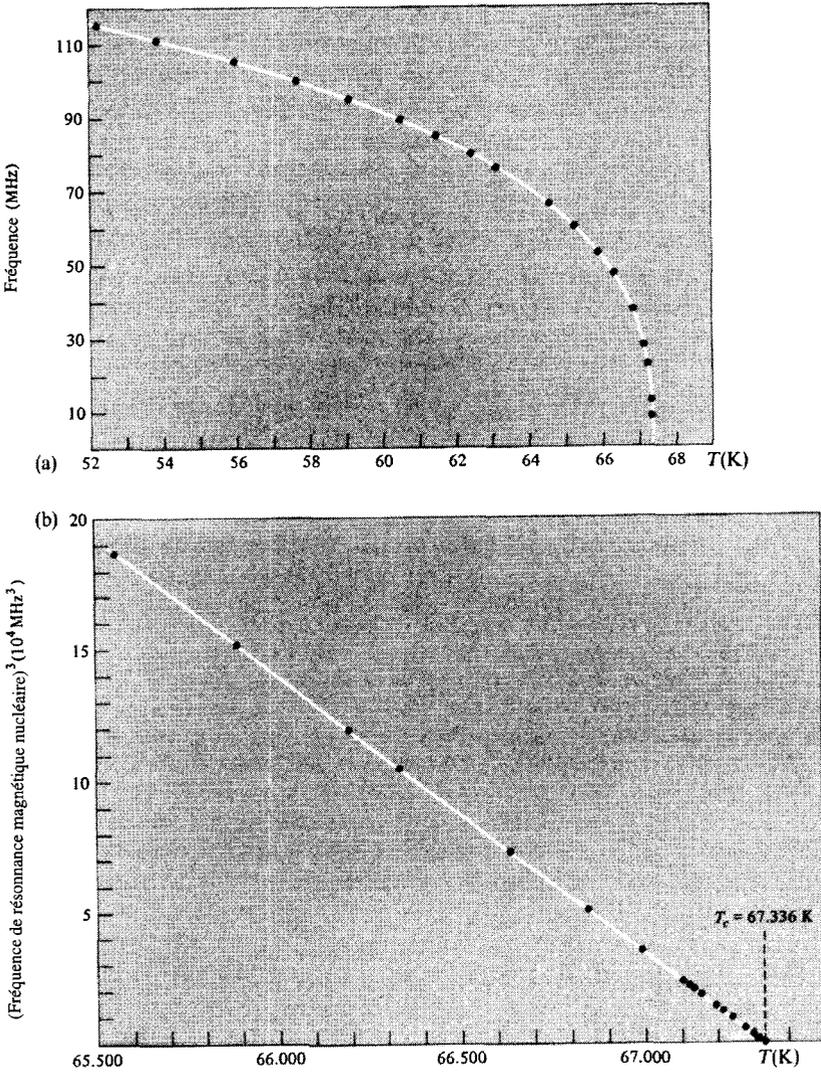


FIG. 33.4 – (a) Dépendance en température de la fréquence de résonance magnétique nucléaire en champ nul du ^{19}F dans le composé antiferromagnétique MnF_2 . La fréquence de résonance s'annule à la température critique antiferromagnétique $T_c = 67,336$ K. (D'après P. Heller et G. B. Benedek, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 428 (1962).) (b) Dépendance en température du cube de la fréquence de résonance magnétique nucléaire en champ nul du ^{19}F dans MnF_2 au voisinage immédiat de T_c (noter que l'échelle des températures a été largement augmentée par comparaison à celle du (a)). Si la fréquence est proportionnelle à l'aimantation des sous-réseaux, ceci démontre avec une grande précision que l'aimantation s'annule comme $(T_c - T)^{1/3}$.

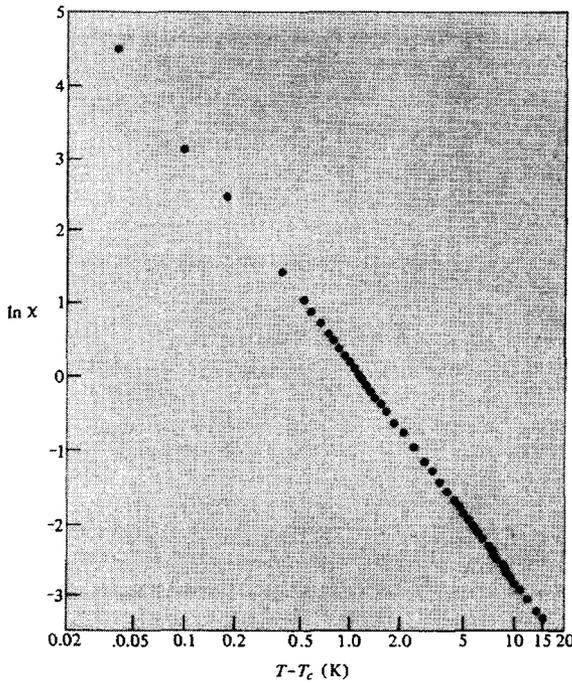


FIG. 33.5 – Susceptibilité du fer (avec une petite quantité de tungstène dissous) au-dessus de la température critique $T_c = 1\,043$ K. Dans ce domaine, elle obéit très bien à une loi de puissance, et la pente donne $\chi \sim (T - T_c)^{-1,33}$. (D’après J. E. Noakes *et al.*, *J. Appl. Phys.* **37**, 1264 (1966). Noter que $\log_{10} \chi = 0,4343 \ln \chi$.)

La susceptibilité en champ nul signale aussi très nettement l’établissement de l’ordre lorsque la température chute vers T_c . En l’absence d’interactions magnétiques, la susceptibilité varie en inverse de T à toute température (loi de Curie, page 782). Cependant dans un corps ferromagnétique, on observe qu’elle diverge à mesure que T chute vers T_c , suivant la loi de puissance :

$$\chi(T) \sim (T - T_c)^{-\gamma} \tag{33.2}$$

où γ vaut typiquement entre 1,3 et 1,4 (figure 33.5). Dans un corps antiferromagnétique, la susceptibilité s’élève à un maximum un peu au-dessus de T_c , et chute ensuite, sa pente ayant un grand maximum au point critique (figure 33.6).

Il existe aussi une singularité caractéristique dans la chaleur spécifique en champ nul en un point critique magnétique :

$$c(T) \sim (T - T_c)^{-\alpha} \tag{33.3}$$

La singularité n’est pas aussi forte que dans la susceptibilité, l’exposant α étant de l’ordre de 0,1 ou moins⁷.

7. Divers exposants critiques peuvent aussi être définis et mesurés. D’excellentes études

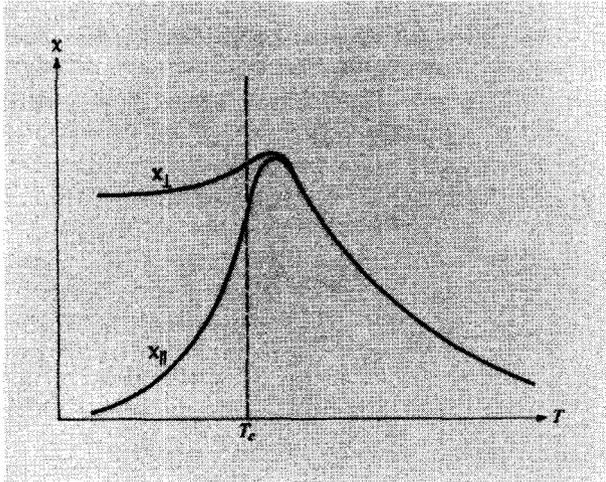


FIG. 33.6 – Dépendance caractéristique en température de la susceptibilité d'un corps antiferromagnétique près de la température critique. Au-dessous de T_c , la susceptibilité dépend beaucoup de la direction dans laquelle le champ est appliqué : parallèlement ou perpendiculairement à la direction d'aimantation des sous-réseaux. Noter que si le matériau antiferromagnétique était parfaitement isotrope, ceci ne serait pas le cas : quelle que serait la direction du champ appliqué, l'aimantation des sous-réseaux tournerait dans une orientation énergétiquement plus favorable par rapport au champ (sans doute perpendiculaire) et il y aurait une seule susceptibilité (χ_{\perp}). La dépendance vis-à-vis de l'orientation au-dessous de T_c est due à l'anisotropie cristalline. L'anisotropie est également responsable de la légère différence entre χ_{\parallel} et χ_{\perp} au-dessus de T_c où « parallèle » et « perpendiculaire » font maintenant référence à l'axe préférentiel d'orientation de l'aimantation des sous-réseaux au-dessous de T_c (à cause de l'anisotropie). (Voir M. E. Fisher, *Phil. Mag.* **7**, 1731 (1962).)

Le domaine critique de températures est probablement le plus difficile à appréhender théoriquement. Nous continuerons d'en commenter plus bas la théorie, mais nous allons tout d'abord tourner notre attention vers les régimes de hautes ($T \gg T_c$) et basses ($T \ll T_c$) températures, dont l'analyse est plus aisée.

récapitulatives concernant les points critiques, magnétiques ou non, ont été données par M. E. Fisher, *Rep. Progr. Phys.* **30** (pt. II), 615 (1967) ; P. Heller, *Rep. Progr. Phys.* **30** (pt. II), 731 (1967) ; et L. P. Kadanoff *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 395 (1967). Une théorie des points critiques qui permet le calcul numérique des exposants critiques a été développée par K. Wilson. Elle est fondée sur des méthodes de groupe de renormalisation et un exposé élémentaire en a été fourni par S. Ma, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 589 (1973). Voir aussi M. E. Fisher, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 597 (1974).

33.4 Propriétés à température nulle : état fondamental d'un corps ferromagnétique de Heisenberg

Considérons un ensemble d'ions magnétiques sur les sites \mathbf{R} d'un réseau de Bravais, dont les excitations de basse énergie peuvent être décrites par un hamiltonien de Heisenberg ferromagnétique (Éq. (32.20))⁸,

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{S}_z(\mathbf{R})$$

$$J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = J(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \geq 0 \quad (33.4)$$

Nous décrivons cet hamiltonien comme ferromagnétique car une interaction d'échange positive J favorise un alignement parallèle des spins. Des effets dus au couplage dipolaire magnétique entre les moments ne sont pas inclus dans l'interaction J , mais peuvent être pris en compte par une définition convenable du champ \mathbf{H} (dont nous prenons la direction pour définir l'axe z) qui agit sur les spins locaux. Nous donnerons plus de détails sur cette question plus bas (p. 860), mais nous remarquons pour le moment que \mathbf{H} est le champ local (au sens du chapitre 27) qui agit sur chaque ion magnétique, et qui n'est pas nécessairement égal au champ extérieur appliqué.

Si nous considérons les spins qui apparaissent dans l'hamiltonien (33.4) comme des vecteurs classiques, nous pourrions nous attendre à ce que l'état de plus basse énergie soit celui où tous les spins sont alignés le long de l'axe z , parallèles entre eux ainsi qu'au champ magnétique. Ceci suggère, comme candidat pour l'état fondamental quantique $|0\rangle$, un état qui soit vecteur propre de $\mathbf{S}_z(\mathbf{R})$ pour tout \mathbf{R} avec la plus grande valeur propre, S :

$$|0\rangle = \prod_{\mathbf{R}} |S\rangle_{\mathbf{R}} \quad (33.5)$$

où

$$\mathbf{S}_z(\mathbf{R}) |S\rangle_{\mathbf{R}} = S |S\rangle_{\mathbf{R}} \quad (33.6)$$

Pour vérifier que $|0\rangle$ est bien un état propre de \mathcal{H} , nous réécrivons l'hamiltonien (33.4) en termes des opérateurs

$$\mathbf{S}_{\pm}(\mathbf{R}) = \mathbf{S}_x(\mathbf{R}) \pm i\mathbf{S}_y(\mathbf{R}) \quad (33.7)$$

8. Une pratique très répandue veut que les opérateurs dans l'hamiltonien de Heisenberg soient appelés opérateurs de spin, même si l'opérateur de spin pour chaque ion représente ici son moment cinétique total qui, en général, possède à la fois une partie de spin et une partie orbitale. Il est aussi d'usage de prendre ces spins fictifs parallèles au moment magnétique de l'ion, plutôt qu'à son moment cinétique *total* ; autrement dit, le terme en H dans (33.4) est précédé d'un signe moins (pour $g\mu_B$ positif), lorsque \mathbf{H} est dirigé selon l'axe des z positifs.

qui possèdent la propriété⁹

$$\mathbf{S}_{\pm}(\mathbf{R}) |S_z\rangle_{\mathbf{R}} = \sqrt{(S \mp S_z)(S + 1 \pm S_z)} |S_z \pm 1\rangle_{\mathbf{R}} \quad (33.8)$$

En séparant les termes en \mathbf{S}_z de ceux contenant \mathbf{S}_+ ou \mathbf{S}_- , on peut écrire

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \mathbf{S}_z(\mathbf{R}') - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}_-(\mathbf{R}') \mathbf{S}_+(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (33.9)$$

Puisque $\mathbf{S}_+(\mathbf{R}) |S_z\rangle_{\mathbf{R}} = 0$ quand $S_z = S$, il s'ensuit que, lorsque \mathcal{H} agit sur $|0\rangle$, seuls les termes en \mathbf{S}_z contribuent au résultat. Mais $|0\rangle$ est construit pour être un état propre de chaque $\mathbf{S}_z(\mathbf{R})$ de valeur propre S , et donc

$$\mathcal{H} |0\rangle = E_0 |0\rangle \quad (33.10)$$

où

$$E_0 = -\frac{1}{2} S^2 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - N g \mu_B H S \quad (33.11)$$

Ainsi, $|0\rangle$ est bien un état propre de \mathcal{H} . Pour prouver que E_0 est l'énergie de l'état *fondamental*, considérons un autre état quelconque $|0'\rangle$ de \mathcal{H} de valeur propre E'_0 . Puisque

$$E'_0 = \langle 0' | \mathcal{H} | 0' \rangle \quad (33.12)$$

il s'ensuit que, lorsque tous les $J(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ sont positifs, E'_0 possède la borne inférieure

$$-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \max \langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \rangle - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} \max \langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \rangle \quad (33.13)$$

où $\max \langle X \rangle$ est le plus grand élément de matrice, situé sur la diagonale, que l'opérateur X peut prendre (sur quelque état que ce soit). Dans le problème 1, on montre que¹⁰

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \rangle & \leq S^2, & \mathbf{R} \neq \mathbf{R}' \\ \langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \rangle & \leq S. \end{aligned} \quad (33.14)$$

En combinant ces inégalités avec la borne (33.13) pour E'_0 et en comparant l'inégalité résultante avec la forme (33.11) de E_0 , nous concluons que E'_0 ne peut valoir moins que E_0 et donc que E_0 doit être l'énergie de l'état fondamental.

9. Voir, par exemple, A. Messiah, *Mécanique quantique*, Dunod, Paris, 1990, p. 440.

10. Ces résultats peuvent sembler « évidents » à notre intuition classique, mais il faut réfléchir sur le fait que $\min \langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \rangle$ n'est pas égal à $-S^2$, mais $-S(S+1)$ (problème 1). Et, bien sûr, si $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$, alors $\max \langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \rangle$ n'est pas égal à S^2 mais à $S(S+1)$.

33.5 Propriétés à température nulle : état fondamental d'un corps antiferromagnétique de Heisenberg

Trouver l'état fondamental d'un corps antiferromagnétique de Heisenberg est un problème non résolu sauf dans le cas particulier d'un réseau à une dimension de spins 1/2 avec un couplage uniquement entre plus proches voisins¹¹. La difficulté est illustrée par le cas dans lequel les spins résident sur deux sous-réseaux, chaque spin interagissant seulement avec ceux de l'autre sous-réseau. En l'absence de champ appliqué, l'hamiltonien est

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} |J(\mathbf{R} - \mathbf{R}')| \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \quad (33.15)$$

Une hypothèse évidente pour l'état fondamental est de placer chaque sous-réseau dans un état fondamental ferromagnétique de la forme (33.5), avec des aimantations de sous-réseaux de directions opposées. Si les spins étaient des vecteurs classiques, on tirerait ainsi un avantage maximum du couplage antiferromagnétique entre les sous-réseaux, ce qui livrerait pour l'état fondamental une énergie

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} |J(\mathbf{R} - \mathbf{R}')| S^2 \quad (33.16)$$

En opposition avec le cas ferromagnétique, cependant, les termes $\mathbf{S}_-(\mathbf{R})\mathbf{S}_+(\mathbf{R}')$ dans l'hamiltonien (33.9) lorsqu'ils agissent sur un tel état ne donnent pas toujours zéro, mais donnent aussi un état dans lequel un spin dans le sous-réseau de spins « vers le haut » a eu sa composante z réduite d'une unité et un spin dans le sous-réseau de spins « vers le bas » augmentée de manière correspondante. Ainsi, l'état n'est *pas* un état propre.

Tout ce qui peut être établi est que (33.16) est une borne supérieure pour l'énergie du véritable état fondamental (problème 2). On peut aussi trouver une borne inférieure (problème 2) menant à l'inégalité :

$$-\frac{1}{2}S(S+1) \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} |J(\mathbf{R} - \mathbf{R}')| \leq E_0 \leq -\frac{1}{2}S^2 \sum_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} |J(\mathbf{R} - \mathbf{R}')| \quad (33.17)$$

À la limite de très grand spin (lorsque les spins deviennent, en fait, des vecteurs classiques), le rapport de ces bornes approche l'unité. Cependant, elles sont loin d'être restrictives lorsque S est petit. Dans la chaîne à une dimension à plus proches voisins de spins 1/2, par exemple, les bornes donnent $-0,25NJ \geq E_0 \geq -0,75NJ$, alors que le résultat exact de Bethe est $E_0 = -NJ[\ln 2 - (1/4)] = -0,443NJ$. Ainsi, une analyse plus élaborée est nécessaire pour estimer avec précision l'énergie de l'état fondamental antiferromagnétique.

11. H. A. Bethe, *Z. Physik*, **71**, 205 (1931).

33.6 Comportement à basse température d'un corps ferromagnétique de Heisenberg : ondes de spin

Nous pouvons non seulement expliciter l'état fondamental exact d'un corps ferromagnétique de Heisenberg, mais aussi trouver quelques-uns de ses états excités de basse énergie. La connaissance de ces états sous-tend la théorie des propriétés de basse température des corps ferromagnétiques de Heisenberg.

À température nulle, un corps ferromagnétique est dans son état fondamental (33.5), le « spin » moyen de chaque ion est S , et l'aimantation (appelée *aimantation de saturation*) est

$$M = g\mu_B \frac{N}{V} S \quad (33.18)$$

Lorsque $T \neq 0$, nous devons pondérer l'aimantation moyenne de tous les états avec le facteur de Boltzmann $e^{-E/k_B T}$. Très près de $T = 0$, seuls des états de basse énergie posséderont un poids appréciable. Pour construire certains de ces états de basse énergie, examinons un état¹² $|\mathbf{R}\rangle$ différant de l'état fondamental $|0\rangle$ seulement en ce que spin au site \mathbf{R} a la composante z du réduite de S à $S - 1$:

$$|\mathbf{R}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2S}} \mathbf{S}_-(\mathbf{R}) |0\rangle \quad (33.19)$$

L'état $|\mathbf{R}\rangle$ reste un état propre des termes contenant \mathbf{S}_z dans l'hamiltonien (33.9). Puisque, cependant, le spin en \mathbf{R} ne prend pas sa composante z maximum, $\mathbf{S}_+(\mathbf{R}) |\mathbf{R}\rangle$ ne s'annulera pas, et $\mathbf{S}_-(\mathbf{R}') \mathbf{S}_+(\mathbf{R})$ décale simplement le site sur lequel le spin est réduit de \mathbf{R} à \mathbf{R}' . Ainsi¹³

$$\mathbf{S}_-(\mathbf{R}') \mathbf{S}_+(\mathbf{R}) |\mathbf{R}\rangle = 2S |\mathbf{R}'\rangle \quad (33.20)$$

Si, de plus, nous remarquons que

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_z(\mathbf{R}') |\mathbf{R}\rangle &= S |\mathbf{R}\rangle & \mathbf{R}' \neq \mathbf{R} \\ &= (S - 1) |\mathbf{R}\rangle, & \mathbf{R}' = \mathbf{R} \end{aligned} \quad (33.21)$$

il en découle alors que

$$\mathcal{H} |\mathbf{R}\rangle = E_0 |\mathbf{R}\rangle + g\mu_B H |\mathbf{R}\rangle + S \sum_{\mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') [|\mathbf{R}\rangle - |\mathbf{R}'\rangle] \quad (33.22)$$

où E_0 est l'énergie de l'état fondamental (33.11).

Bien que $|\mathbf{R}\rangle$ ne soit donc pas un état propre de \mathcal{H} , $\mathcal{H} |\mathbf{R}\rangle$ est une combinaison linéaire de $|\mathbf{R}\rangle$ et d'autres états avec seulement un seul spin diminué.

12. Exercice : vérifier que $|\mathbf{R}\rangle$ est normalisé à un.

13. Exercice : vérifier que le facteur numérique $2S$ est correct.

Puisque J ne dépend de \mathbf{R} et \mathbf{R}' que par l'intermédiaire de la combinaison invariante par translation $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$, on peut trouver directement des combinaisons linéaires de ces états qui *sont* des états propres¹⁴. Soit

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle \quad (33.23)$$

L'équation (33.22) implique que

$$\begin{aligned} \mathcal{H}|\mathbf{k}\rangle &= E_{\mathbf{k}}|\mathbf{k}\rangle \\ E_{\mathbf{k}} &= E_0 + g\mu_B H + S \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) (1 - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}) \end{aligned} \quad (33.24)$$

En tirant avantage de la symétrie, $J(-\mathbf{R}) = J(\mathbf{R})$, on peut écrire l'énergie d'excitation $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ de l'état $|\mathbf{k}\rangle$ (c'est-à-dire, la différence entre son énergie et celle de l'état fondamental) sous la forme

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}} - E_0 = 2S \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) \sin^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \right) + g\mu_B H \quad (33.25)$$

Pour donner une interprétation physique de l'état $|\mathbf{k}\rangle$, remarquons que :

1. Puisque $|\mathbf{k}\rangle$ est une superposition d'états dans chacun desquels le spin total est diminué de sa valeur de saturation NS d'une unité, le spin total dans l'état $|\mathbf{k}\rangle$ lui-même a la valeur $NS - 1$.
2. La probabilité pour que le spin diminué se trouve sur un site particulier \mathbf{R} dans l'état $|\mathbf{k}\rangle$ est $|\langle \mathbf{k} | \mathbf{R} \rangle|^2 = 1/N$; autrement dit, le spin diminué est distribué avec une probabilité égale sur tous les ions magnétiques.
3. Nous définissons la fonction de corrélation de spin transverse dans l'état $|\mathbf{k}\rangle$ comme la valeur moyenne de

$$\mathbf{S}_{\perp}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}_{\perp}(\mathbf{R}') = \mathbf{S}_x(\mathbf{R})\mathbf{S}_x(\mathbf{R}') + \mathbf{S}_y(\mathbf{R})\mathbf{S}_y(\mathbf{R}') \quad (33.26)$$

Une évaluation directe (problème 4) donne

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{S}_{\perp}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}_{\perp}(\mathbf{R}') | \mathbf{k} \rangle = \frac{2S}{N} \cos [\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')] , \quad \mathbf{R} \neq \mathbf{R}' \quad (33.27)$$

14. L'analyse qui suit est à mettre en parallèle avec l'étude des modes normaux dans un cristal harmonique du chapitre 22. En particulier, l'état $|\mathbf{k}\rangle$ peut être formé pour simplement N vecteurs d'onde distincts situés dans la première zone de Brillouin, si l'on invoque la condition aux limites de Born-von Karman. Puisque des valeurs de \mathbf{k} qui diffèrent par un vecteur du réseau réciproque conduisent à des états identiques, il suffit de considérer seulement ces N valeurs. Le lecteur devrait également vérifier, en utilisant les identités appropriées de l'appendice F, que les états $|\mathbf{k}\rangle$ sont orthonormaux : $\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$.

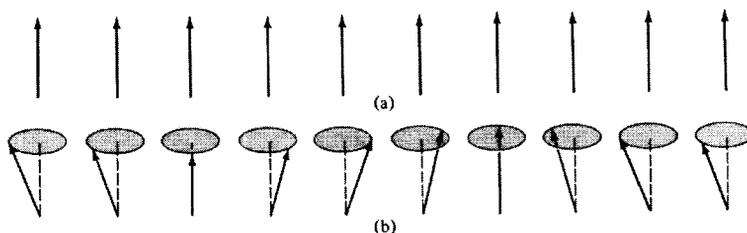


FIG. 33.7 – Représentation schématique des orientations dans une rangée de spins dans (a) l'état fondamental ferromagnétique et (b) un état d'onde de spin.

Ainsi, en moyenne, chaque spin possède une petite composante transverse, perpendiculaire à la direction d'aimantation, valant $(2S/N)^{1/2}$; les orientations des composantes transverses de spins séparés de $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ diffèrent d'un angle $\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')$.

L'aimantation microscopique dans l'état $|\mathbf{k}\rangle$ suggérée par ces résultats est représentée sur la figure 33.7. On décrit l'état $|\mathbf{k}\rangle$ comme un état contenant une onde de spin (ou « magnon ») de vecteur d'onde \mathbf{k} et d'énergie $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ (Éq. (33.25)).

Ces états à une onde de spin sont des états propres exacts de l'hamiltonien de Heisenberg. Pour calculer les propriétés de basse température, on fait souvent l'hypothèse que des états propres à plusieurs ondes de spin d'énergies d'excitation $\mathcal{E}(\mathbf{k}_1) + \mathcal{E}(\mathbf{k}_2) + \dots + \mathcal{E}(\mathbf{k}_{N_0})$ peuvent être construits en superposant N_0 ondes de spin de vecteurs d'onde $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{N_0}$. Sur la base de l'analogie avec les phonons dans un cristal harmonique (où des états à plusieurs phonons sont des états stationnaires exacts, comme le sont les états à un phonon), ceci apparaît comme une hypothèse raisonnable. Cependant, dans le cas des ondes de spin, c'est seulement une approximation. Les ondes de spin n'obéissent *pas* rigoureusement au principe de superposition. Néanmoins, on a montré que cette approximation reproduit correctement le terme dominant de l'aimantation spontanée à basse température. Nous poursuivons donc l'approximation, et l'utilisons pour calculer $M(T)$, tout en sachant que, si l'on souhaite aller au-delà de la première correction du résultat à $T = 0$, il faut recourir à une analyse beaucoup plus sophistiquée.

Si les états excités de basse énergie du corps ferromagnétique ont des énergies d'excitation de la forme

$$\sum \mathcal{E}(\mathbf{k})n_{\mathbf{k}}, \quad n_{\mathbf{k}} = 0, 1, 2, \dots \quad (33.28)$$

alors le nombre moyen d'ondes de spin de vecteur d'onde \mathbf{k} à la température

T sera donné par¹⁵

$$n(\mathbf{k}) = \langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{(e^{\mathcal{E}(\mathbf{k})/k_B T} - 1)} \quad (33.29)$$

Puisque le spin total est réduit de sa valeur de saturation NS d'une unité par onde de spin, l'aimantation à la température T satisfait à

$$M(T) = M(0) \left[1 - \frac{1}{NS} \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \right] \quad (33.30)$$

ou

$$M(T) = M(0) \left[1 - \frac{V}{NS} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{(e^{\mathcal{E}(\mathbf{k})/k_B T} - 1)} \right] \quad (33.31)$$

L'aimantation *spontanée* est évaluée à partir de (33.31) en utilisant la forme (33.25) prise par les $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, à la limite du champ magnétique nul :

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = 2S \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) \sin^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} \right) \quad (33.32)$$

À très basse température, nous pouvons évaluer (33.31) de la même manière que nous avons extrait la chaleur spécifique du réseau à basse température au chapitre 23. À mesure que $T \rightarrow 0$, seules des ondes de spin d'énergies d'excitation très faibles contribueront de manière appréciable à l'intégrale. Puisque nous avons pris toutes les intégrales d'échange $J(\mathbf{R})$ positives, l'énergie d'une onde de spin est extrêmement petite seulement à la limite $k \rightarrow 0$, où elle devient :

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \approx \frac{S}{2} \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})^2 \quad (33.33)$$

Nous pouvons introduire cette forme dans (33.31) pour tout \mathbf{k} , car, lorsque l'approximation (33.33) cesse d'être valable, les énergies $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ exacte et approchée seront si grandes qu'elles donneront une contribution négligeable à l'intégrale quand $T \rightarrow 0$. Pour la même raison, nous pouvons étendre l'intégration sur la première zone de Brillouin à tout l'espace des k avec une erreur négligeable aux basses températures. Si, finalement, nous faisons le changement de variable $\mathbf{k} = (k_B T)^{1/2} \mathbf{q}$, nous arrivons au résultat :

$$M(T) = M(0) \left[1 - \frac{V}{NS} (k_B T)^{3/2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left\{ \exp \left[S \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R})^2}{2} \right] - 1 \right\}^{-1} \right] \quad (33.34)$$

15. Voir la discussion analogue pour les phonons, pages 539-541.

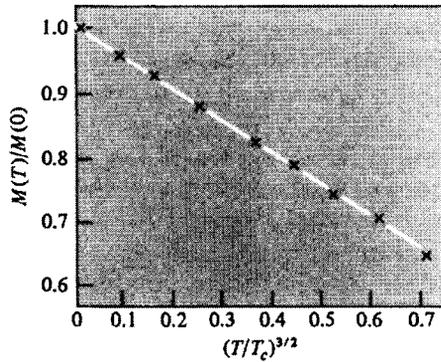


FIG. 33.8 – Rapport de l'aimantation spontanée à température T à sa valeur de saturation ($T = 0$) en fonction de $(T/T_c)^{3/2}$ pour le gadolinium ferromagnétique ($T_c = 293$ K). La linéarité de la courbe s'accorde avec la loi de Bloch en $T^{3/2}$. (D'après F. Holtzberg *et al.*, *J. Appl. Phys.* **35**, 1033 (1964).)

Ceci exprime le fait que, à mesure que la température croît à partir de $T = 0$, l'aimantation spontanée devrait dévier de sa valeur de saturation d'une quantité proportionnelle à $T^{3/2}$, un résultat appelé loi de Bloch en $T^{3/2}$. Cette loi en $T^{3/2}$ est bien confirmée par l'expérience¹⁶ (figure 33.8). On a également montré¹⁷ que le résultat (33.34) est le terme dominant exact du développement de basse température de la déviation de l'aimantation spontanée par rapport à la saturation.

Une autre conséquence de (33.34) a été également vérifiée rigoureusement. À une et deux dimensions d'espace, l'intégrale dans (33.34) diverge à q petit. L'interprétation qui en est généralement donnée est qu'à toute température non nulle, les ondes de spin excitées sont si nombreuses que l'aimantation est complètement éliminée. Cette conclusion, selon laquelle il ne peut exister d'aimantation spontanée dans les modèles de Heisenberg isotropes à une et deux dimensions, a été prouvée directement sans faire l'approximation des ondes de spin¹⁸.

16. Dans les corps ferromagnétiques isotropes ; s'il y a une anisotropie significative dans le couplage d'échange, l'énergie d'excitation des ondes de spin ne s'annulera pas pour k petit, et la loi en $T^{3/2}$ n'est plus valable. Voir le problème 5.

17. F. Dyson, *Phys. Rev.* **102**, 1230 (1956). Dyson a aussi calculé quelques-unes des corrections d'ordre plus élevé. Le fait qu'avant son travail, il existait presque autant de « corrections » discordantes au terme en $T^{3/2}$ que d'articles publiés sur le sujet montre que son calcul fut en quelque sorte un *tour de force*.

18. La preuve (N. D. Mermin et H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966)) est fondée sur un argument de P. C. Hohenberg. Voir N. D. Mermin, *J. Phys. Soc. Japan* **26**, supplément, 203 (1969) pour une étude récapitulative et d'autres applications de cette méthode dans les solides.

Les ondes de spin ne sont pas propres aux corps ferromagnétiques de Heisenberg. Il existe une théorie des ondes de spin des excitations de basse énergie dans les corps antiferromagnétiques qui est relativement plus complexe, comme on peut le deviner du fait que même l'état fondamental antiferromagnétique est inconnu. La théorie prédit une énergie d'excitation des ondes de spin qui, en contraste avec le cas ferromagnétique, est linéaire en k à grande longueur d'onde¹⁹.

Des théories d'ondes de spin ont également été construites pour des modèles de magnétisme itinérant. De manière générale, on s'attend à ce que des ondes de spin existent à chaque fois qu'il existe une direction associée à l'ordre local qui peut varier spatialement de manière continue au prix d'une énergie qui devient petite lorsque la longueur d'onde de la variation devient très grande.

Nous avons remarqué plus haut que la diffusion magnétique élastique des neutrons peut révéler la structure magnétique, de même que la diffusion élastique non magnétique des neutrons peut révéler l'arrangement spatial des ions. L'analogie s'étend à la diffusion inélastique : la diffusion magnétique inélastique des neutrons révèle le spectre des ondes de spin de la même manière que la diffusion non magnétique inélastique des neutrons révèle le spectre des phonons. Ainsi, il existe des pics à « une onde de spin » dans la partie magnétique de la section efficace de diffusion inélastique, dans laquelle les changements d'énergie et de vecteur d'onde des neutrons sont donnés par l'énergie d'excitation et le vecteur d'onde de l'onde de spin. L'observation de ces pics confirme la loi de dépendance en k^2 de l'énergie d'excitation des ondes de spin dans les corps ferromagnétiques (et aussi la dépendance linéaire en k dans les corps antiferromagnétiques). (Voir figure 33.9.)

33.7 Susceptibilité à haute température

Exceptés des modèles artificiellement simplifiés, personne n'a réussi à calculer, sous une forme fermée, la susceptibilité en champ nul $\chi(T)$ du modèle de Heisenberg, en présence d'interactions magnétiques. Il a été cependant possible de calculer de nombreux termes dans le développement de la susceptibilité en puissances de l'inverse de la température. Le terme dominant est inversement proportionnel à T , indépendant des intégrales d'échange, et donne lui-même la susceptibilité en loi de Curie (page 782) caractéristique des moments sans interaction. Les termes qui suivent donnent des corrections à la loi de Curie.

19. Une analyse phénoménologique élémentaire est donnée par F. Keffer, *Am. J. Phys.* **21**, 250 (1953).

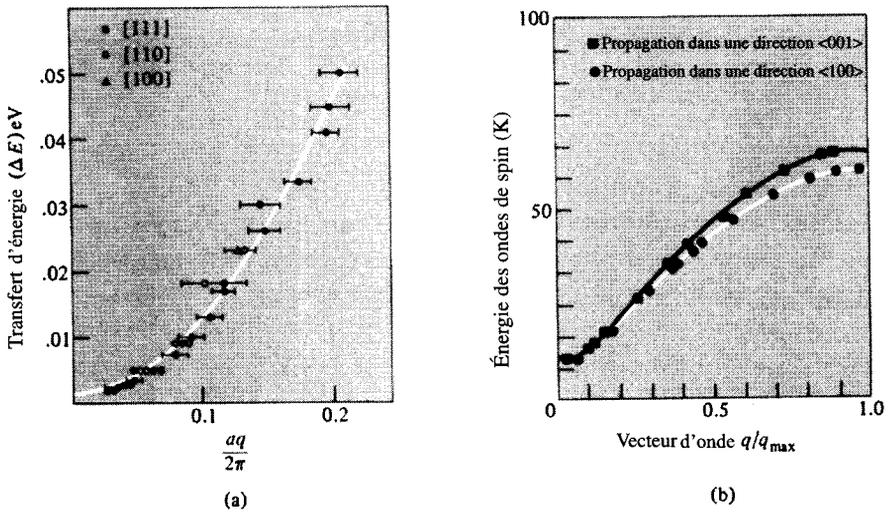


FIG. 33.9 – Spectres d'ondes de spin caractéristiques mesurés par diffusion inélastique de neutrons dans un corps (a) ferromagnétique et (b) antiferromagnétique. (a) Spectre d'ondes de spin pour trois directions cristallographiques dans un alliage de cobalt avec 8 % de fer. (R. N. Sinclair et B. N. Brockhouse, *Phys. Rev.* **120**, 1638 (1960).) La courbe est parabolique, comme on l'attend pour un corps ferromagnétique, avec un gap en $q = 0$ dû à l'anisotropie (voir le problème 5). (b) Spectre d'ondes de spin pour deux directions cristallographiques dans MnF_2 . (G. G. Low *et al.*, *J. Appl. Phys.* **35**, 998 (1964).) La courbe montre un comportement linéaire à q petit caractéristique d'un corps antiferromagnétique. Le gap en $q = 0$ est à nouveau dû à l'anisotropie.

Le développement de haute température part de l'identité exacte²⁰

$$\begin{aligned} \chi(T) &= \frac{g\mu_B}{V} \frac{\partial}{\partial H} \left\langle \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \right\rangle_{H=0} \\ &= \frac{1}{V} \frac{1}{k_B T} (g\mu_B)^2 \left\langle \left[\sum_{\mathbf{R}} \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \right]^2 \right\rangle_{H=0}. \end{aligned} \quad (33.35)$$

Ici, les broquets désignent une moyenne d'équilibre en l'absence de champ

20. Si les spins dans l'hamiltonien (33.4) étaient des vecteurs classiques, cette identité viendrait directement de la définition (31.6). Le fait que ce soient des opérateurs n'invalide pas la démonstration, à condition que la composante du spin total le long du champ commute avec l'hamiltonien.

appliqué :

$$\langle X \rangle_{H=0} = \frac{\sum_{\alpha} \langle \alpha | X | \alpha \rangle e^{-\beta E_{\alpha}}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}} = \frac{\text{Tr } X e^{-\beta \mathcal{H}_0}}{\text{Tr } e^{-\beta \mathcal{H}_0}} \quad (33.36)$$

où

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \quad (33.37)$$

Il est pratique d'exprimer la moyenne quadratique de la composante suivant z du spin sous la forme :

$$\left\langle \left[\sum_{\mathbf{R}} \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \right]^2 \right\rangle = \sum_{\mathbf{R}', \mathbf{R}} \Gamma(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \quad (33.38)$$

où Γ est la fonction de corrélation de spin,

$$\Gamma(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \mathbf{S}_z(\mathbf{R}') \rangle_{H=0} \quad (33.39)$$

Le terme dominant dans la susceptibilité à haute température s'obtient en évaluant Γ à la limite $T \rightarrow \infty$ (c'est-à-dire, $e^{-\mathcal{H}_0/k_B T} \rightarrow 1$). À la limite de température infinie, les interactions sont sans conséquence (formellement, $e^{-J/k_B T} \rightarrow 1$ est à la fois la limite de haute température et d'interaction nulle) et donc des spins placés sur des sites différents sont complètement décorrélés. Ainsi²¹,

$$\langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \mathbf{S}_z(\mathbf{R}') \rangle_0 = \langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \rangle_0 \langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}') \rangle_0 = 0, \quad \mathbf{R} \neq \mathbf{R}' \quad (33.40)$$

mais

$$\langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \rangle_0 = \frac{1}{3} \langle (\mathbf{S}_z(\mathbf{R}))^2 \rangle_0 = \frac{1}{3} S(S+1) \quad (33.41)$$

En combinant ces relations, nous obtenons

$$\langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \mathbf{S}_z(\mathbf{R}') \rangle_0 = \frac{1}{3} S(S+1) \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \quad (33.42)$$

La correction dominante au comportement de Γ pour $T \rightarrow \infty$ est donnée en retenant le premier terme dans le développement du poids statistique :

$$e^{-\beta \mathcal{H}_0} = 1 - \beta \mathcal{H}_0 + O(\beta \mathcal{H}_0)^2 \quad (33.43)$$

En insérant ceci dans (33.39), on trouve

$$\Gamma(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \approx \frac{\frac{1}{3} S(S+1) \delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} - \beta \langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \mathbf{S}_z(\mathbf{R}') \mathcal{H}_0 \rangle_0}{1 - \beta \langle \mathcal{H}_0 \rangle_0} \quad (33.44)$$

21. Nous introduisons la notation $\langle X \rangle_0 = \lim_{T \rightarrow \infty} \langle X \rangle$. Noter que $\langle X \rangle_0 = \text{Tr } X / \text{Tr } \mathbf{1}$.

À T infini (c'est-à-dire, en l'absence d'interactions), on a

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}') \rangle_0 &= 0, & \mathbf{R} \neq \mathbf{R}' \\ \langle \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= 0 \end{aligned} \quad (33.45)$$

et le dénominateur de (33.44) reste égal à l'unité. La correction du terme dominant dans le numérateur est cependant

$$\beta \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} J(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) \langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \mathbf{S}_z(\mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}_1) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}_2) \rangle_0 \quad (33.46)$$

Puisque les spins placés sur des sites différents sont indépendants à la limite $T \rightarrow \infty$, (33.46) devient non nulle seulement quand $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}$, $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}'$, ou *vice versa*. Elle se réduit donc à

$$\beta J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \sum_{\mu=x,y,z} \langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \mathbf{S}_\mu(\mathbf{R}) \rangle_0 \langle \mathbf{S}_z(\mathbf{R}') \mathbf{S}_\mu(\mathbf{R}') \rangle_0 \quad (33.47)$$

Puisque des composantes différentes d'un même spin ne sont pas corrélées, ceci se simplifie encore en

$$\beta J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \langle \mathbf{S}_z^2(\mathbf{R}) \rangle_0 \langle \mathbf{S}_z^2(\mathbf{R}') \rangle_0 = \beta J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \left(\frac{S(S+1)}{3} \right)^2 \quad (33.48)$$

En rassemblant ces résultats, on trouve que le développement de haute température (33.44) donne

$$\Gamma(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \frac{S(S+1)}{3} \left[\delta_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} + \frac{S(S+1)}{3} \beta J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + O(\beta J)^2 \right] \quad (33.49)$$

Ainsi, à haute température, la fonction de corrélation de deux spins distincts est simplement proportionnelle à l'interaction d'échange elle-même. Ce résultat est raisonnable, puisqu'on attend un couplage d'échange positif (c'est-à-dire, ferromagnétique) entre deux spins pour favoriser leur alignement parallèle (et, ainsi, conduire à une valeur positive de leur produit scalaire), alors qu'un couplage négatif (c'est-à-dire, antiferromagnétique) favoriserait un alignement antiparallèle. Le résultat néglige cependant la possibilité que deux spins distincts puissent être plus fortement corrélés à d'autres spins par leur couplage commun que par leur couplage direct. Des termes pouvant être ainsi interprétés apparaissent lorsqu'on fait le développement de haute température à des ordres encore plus élevés en $J/k_B T$.

En insérant la fonction de corrélation (33.49) dans la susceptibilité (33.35), en utilisant l'équation (33.38), on trouve la susceptibilité à haute température :

$$\chi(T) = \frac{N (g\mu_B)^2}{V 3k_B T} S(S+1) \left[1 + \frac{\theta}{T} + O\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \right] \quad (33.50)$$

où

$$\theta = \frac{S(S+1)}{3} \frac{J_0}{k_B}, \quad J_0 = \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) \quad (33.51)$$

La susceptibilité (33.50) a la forme de la loi de Curie (Éq. (31.47)) multipliée par le facteur correctif $(1 + \theta/T)$, qui est plus grand ou plus petit que l'unité, selon que le couplage est, de manière prédominante, ferromagnétique ou antiferromagnétique²². Ainsi, même bien au-dessus de la température critique, on peut obtenir un indice sur la nature de l'ordre qui s'instaure au-dessous de T_c à partir de la dépendance en température de la susceptibilité²³.

33.8 Analyse du point critique

Les théories quantitatives de l'ordre magnétique se sont avérées très difficiles à construire près de la température critique T_c à laquelle l'ordre disparaît. La difficulté n'est pas particulière à un problème de magnétisme. Les points critiques des transitions liquide-vapeur, des transitions supraconductrices (chapitre 34), de la transition superfluide dans l'hélium He_4 liquide, et des transitions ordre-désordre dans les alliages, pour ne citer que quelques-unes, présentent de très fortes analogies et donnent naissance à des difficultés théoriques tout à fait similaires.

Une approche calculatoire²⁴ consiste à évaluer autant de termes que possible dans le développement de haute température de la susceptibilité (par exemple), et d'extrapoler en T vers la singularité, obtenant ainsi la température critique et l'exposant γ (Éq. (33.2)). Des techniques d'extrapolation extrêmement sophistiquées ont été mises au point²⁵ et la valeur de γ ainsi obtenue est tout à fait compatible avec la divergence observée. Malheureusement, une approche similaire ne peut pas être utilisée facilement pour l'aimantation spontanée du modèle de Heisenberg. Si le développement en série de $M(T)$ était connu autour de $T = 0$, on pourrait extrapoler vers la singularité, et obtenir à la fois une vérification de T_c évaluée en extrapolant vers le bas la susceptibilité ainsi que de l'exposant critique β (Éq. (33.1)). Cependant, des

22. Lorsque cette analyse est généralisée à des structures cristallines plus complexes (ce qui est direct), le résultat (33.51) fournit une méthode pour distinguer des solides ferromagnétiques simples des ferrimagnétiques simples ; si une aimantation spontanée (au-dessous de T_c) est due à une interaction d'échange positive (ferromagnétisme), le terme en $1/T^2$ dans la susceptibilité à haute température devrait alors être positif ; s'il est dû à un couplage négatif (antiferromagnétique) entre des spins différents, le terme en $1/T^2$ dans la susceptibilité à haute température devrait alors être négatif.

23. C'est le contenu le plus important d'une modification phénoménologique de la loi de Curie, appelée loi de Curie-Weiss. Voir plus bas la discussion de la théorie de champ moyen.

24. Résumée par M. E. Fisher, *Rep. Progr. Phys.* **30**, (pt. II), 615 (1967).

25. La plus importante est celle des approximants de Padé. Elle est résumée par G. A. Baker, *Advances in Theoretical Physics I*, K. A. Brueckner, éd., Academic Press, New York, 1965.

développements de basse température de $M(T)$ exigent malheureusement le calcul des corrections à l'approximation des ondes de spin. Bien que ce soit possible dans une certaine mesure, il est difficile de dépasser le niveau de la procédure systématique dont on dispose pour calculer des développements de haute température.

Une autre approche est de simplifier encore plus l'hamiltonien. Le prix que l'on paie est un modèle qui n'a qu'une ressemblance générique avec le problème physique original, sauf de manière occasionnelle dans des cas particuliers qui s'avèrent ressembler (généralement *a posteriori*) aux nouveaux modèles. On gagne ainsi un modèle considérablement plus maniable analytiquement. Les analyses théoriques détaillées de tels modèles ont une valeur à la fois par ce qu'elles suggèrent sur le modèle plus réaliste de Heisenberg, et aussi en tant que base pour des tests préliminaires de techniques d'approximations variées.

La simplification de loin la plus importante du modèle de Heisenberg est le modèle d'Ising, dans lequel les termes en \mathbf{S}_+ et \mathbf{S}_- sont simplement éliminés de l'hamiltonien de Heisenberg (33.9), laissant

$$\mathcal{H}^{\text{Ising}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \mathbf{S}_z(\mathbf{R}') - g\mu_B H \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \quad (33.52)$$

Puisque tous les $\mathbf{S}_z(\mathbf{R})$ commutent, $\mathcal{H}^{\text{Ising}}$ est explicitement diagonal dans la représentation dans laquelle chaque $\mathbf{S}_z(\mathbf{R})$ individuel est diagonal ; autrement dit, toutes les fonctions propres et toutes les valeurs propres de l'hamiltonien sont connues. En dépit de cela, calculer la fonction de partition constitue encore une tâche d'une formidable difficulté. Cependant, le développement de haute température s'évalue plus facilement et peut donner plus de termes que dans le modèle de Heisenberg, et les difficultés profondes du développement de basse température disparaissent (avec, malheureusement, la loi de Bloch en $T^{3/2}$).

Près du point critique, on ne peut encore rien faire de mieux que d'extrapoler les développements de haute (et basse) température, sauf dans le cas du modèle d'Ising à deux dimensions avec seulement des interactions de proches voisins²⁶. Dans cet unique cas, pour plusieurs réseaux simples (par exemple, carré, triangulaire, en nid d'abeille), l'énergie libre exacte est connue²⁷ en champ magnétique nul, ainsi que l'aimantation spontanée. Il est dégrissant de noter que le calcul de ces résultats compte parmi les *tours de force* les plus impressionnants jamais atteints par les physiciens théoriciens, en dépit des

26. Voir, la remarque sur les méthodes de groupe de renormalisation de la note 7. Le modèle peut également être complètement analysé à une dimension, mais pour toute interaction de portée finie, il n'existe aucun ordre magnétique à aucune température.

27. La solution a été trouvée par L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944). Le premier calcul publié de l'aimantation spontanée (Onsager annonça le résultat mais ne publia jamais son calcul) est dû à C. N. Yang, *Phys. Rev.* **85**, 808 (1952). Une version relativement accessible du calcul d'Onsager de l'énergie libre a été donnée par T. Schultz *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 856 (1964).

simplifications extensives et excessives qui ont dû être faites pour construire un modèle aussi peu maniable.

D'après la solution exacte d'Onsager, la chaleur spécifique du modèle d'Ising à deux dimensions possède une singularité logarithmique en champ magnétique nul, à mesure qu'on approche la température critique T_c autant par le haut que par le bas. L'aimantation spontanée s'annule comme $(T_c - T)^{1/8}$, et la susceptibilité diverge comme $(T - T_c)^{-7/4}$. Noter que ces exposants sont complètement différents des valeurs observées décrites page 833, sauf, peut-être, pour la singularité de la chaleur spécifique (une divergence en loi de puissance très petite étant difficile à distinguer d'une singularité logarithmique). C'est une conséquence de la structure bidimensionnelle du modèle. Des développements en série à trois dimensions indiquent des singularités plus proches de celles qui sont observées.

Finalement, notons une autre approche des régions critiques provenant de l'hypothèse²⁸ selon laquelle, au voisinage de $T = T_c$ et $H = 0$, l'équation d'état magnétique devrait avoir la forme

$$\frac{H}{|T_c - T|^{\beta+\gamma}} = f_{\pm} \left(\frac{M}{|T_c - T|^{\beta}} \right), \quad T \gtrless T_c \quad (33.53)$$

qui est appelée équation d'état à loi d'échelle. Une telle forme étant donnée, on peut déduire certaines relations entre les exposants décrivant les singularités des points critiques — par exemple (voir les équations (33.1), (33.2), et (33.33)), $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ — qui ne peuvent être prouvées²⁹ qu'en tant qu'inégalités, mais s'avèrent être satisfaites dans les systèmes réels comme des égalités strictes. Le concept de loi d'échelle a été appliqué à la fonction de corrélation statique³⁰ et même à la fonction de corrélation dépendante du temps³¹. Il a inspiré de nombreuses expériences sur le point critique, qui ont, à leur tour, confirmé la conjecture originale (voir, par exemple, la figure 33.10). Ce n'est qu'avec le récent travail théorique de K. G. Wilson, cependant, qu'une base ferme a été donnée à l'hypothèse de loi d'échelle³².

28. B. Widom, *J. Chem. Phys.* **43**, 3898 (1965) ; L. P. Kadanoff, *Physics* **2**, 263 (1966).

29. R. B. Griffiths (*J. Chem. Phys.* **43**, 1958 (1965)) apporte un grand nombre d'inégalités thermodynamiques qui peuvent être prouvées pour des quantités singulières près du point critique.

30. Dans sa forme la plus simple, la loi d'échelle énonce (M. E. Fisher, *J. Math. Phys.* **5**, 944 (1964)) que la fonction de corrélation a la forme

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{1}{R^p} f \left(\frac{R}{\xi} \right)$$

où $\xi(T)$, appelée longueur de corrélation, diverge à la température critique. Il est clair, étant donné que la susceptibilité diverge au point critique, que la fonction de corrélation devrait acquérir en T_c une portée spatiale très longue (voir les équations (33.35) et (33.38)). L'hypothèse d'une loi d'échelle suppose, de plus, que la fonction de corrélation diminue en T_c comme une simple puissance de R , et qu'elle ne dépend de la température que par l'intermédiaire de la variable $R/\xi(T)$.

31. B. I. Halperin et P. C. Hohenberg, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 700 (1967).

32. Voir la note 7, et aussi F. J. Wegner, *Phys. Rev.* **B5**, 4529 (1972).

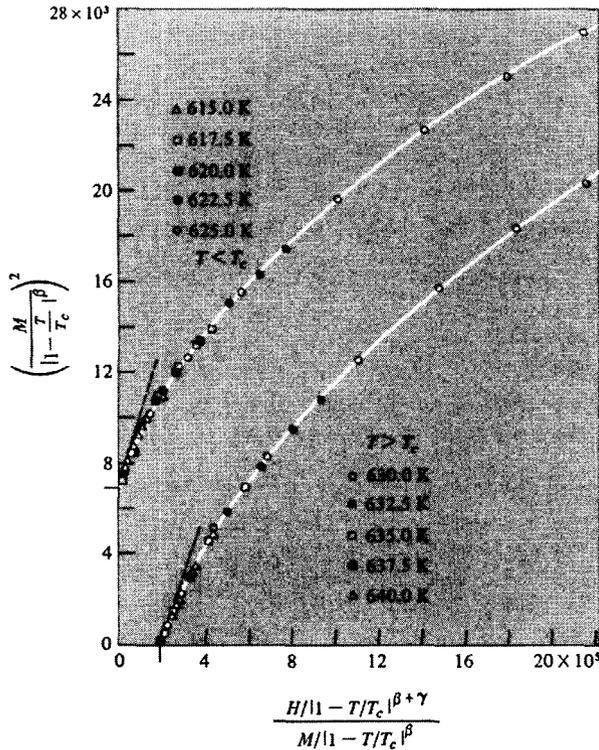


FIG. 33.10 – Équation d'état magnétique du nickel près de $T_c = 627,4$ K. Si l'hypothèse d'échelle est correcte, il devrait y avoir deux exposants indépendants de la température β et γ tels que $H/|T - T_c|^{\beta+\gamma}$ ne dépende de M et de T que par l'intermédiaire de la combinaison $M/|T - T_c|^\beta$. (Les relations fonctionnelles ne seront pas les mêmes cependant au-dessus et au-dessous de T_c .) En traçant $[M/|1 - (T/T_c)|^\beta]^2$ en fonction de $[H/|1 - (T/T_c)|^{\beta+\gamma}]/[M/|1 - (T/T_c)|^\beta]$, on peut montrer dans quelle mesure l'hypothèse est satisfaite. Pour cinq températures différentes au-dessus de T_c , les points ainsi placés sont tous sur une seule courbe universelle ; le même comportement se retrouve pour cinq températures différentes au-dessous de T_c . Les exposants utilisés sont $\beta = 0,378$ et $\gamma = 1,34$. (Les échelles sont basées sur H en gauss et M en emu/g.) (D'après J. S. Kouvel et J. B. Comly, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1237 (1968).)

33.9 Théorie de champ moyen

La première tentative d'une analyse quantitative de la transition ferromagnétique a été avancée par P. Weiss et est appelée théorie de champ moyen

(ou du champ moléculaire)³³. La théorie de champ moyen donne une image grossièrement insuffisante de la région critique, ne prédit pas les ondes de spin à basse température et, même à haute température, ne reproduit que la correction principale à la loi de Curie. Nous la mentionnons néanmoins ici car (a) la théorie a été si largement utilisée et citée qu'il faut apprendre à la reconnaître et être conscient de ses imperfections ; (b) lorsqu'on est confronté à une situation nouvelle (par exemple, un arrangement particulièrement complexe de spins sur une structure cristalline avec plusieurs types de couplages), la théorie de champ moyen offre probablement la manière la plus simple de trier les types de structures auxquelles on peut s'attendre ; et (c) la théorie de champ moyen est parfois prise comme point de départ pour des calculs plus sophistiqués.

Supposons que dans l'hamiltonien de Heisenberg (33.4), nous concentrons notre attention sur un site particulier \mathbf{R} , et isolions de \mathcal{H} les termes contenant $\mathbf{S}(\mathbf{R})$:

$$\Delta\mathcal{H} = -\mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \left(\sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}') + g\mu_B \mathbf{H} \right) \quad (33.54)$$

Cette expression a la forme de l'énergie d'un spin dans un champ effectif extérieur :

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} + \frac{1}{g\mu_B} \sum_{\mathbf{R}'} J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}(\mathbf{R}') \quad (33.55)$$

mais le « champ » \mathbf{H}_{eff} est un opérateur, dépendant de manière compliquée de la configuration détaillée de tous les autres spins sur des sites différents de \mathbf{R} . L'approximation de champ moyen évite cette complexité en remplaçant \mathbf{H}_{eff} par sa valeur moyenne d'équilibre thermique. Dans le cas d'un corps ferromagnétique³⁴, chaque spin possède la même valeur moyenne, qui peut être représentée en termes de l'aimantation totale par

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \rangle = \frac{V}{N} \frac{\mathbf{M}}{g\mu_B} \quad (33.56)$$

Si l'on remplace chaque spin dans (33.55) par sa valeur moyenne (33.56), on arrive au champ effectif,

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} + \lambda \mathbf{M} \quad (33.57)$$

33. La théorie se généralise facilement à toutes les variétés d'ordre magnétique; elle est analogue à la théorie de van der Waals de la transition liquide-vapeur, et est un exemple particulier d'une théorie des transitions de phase très générale due à Landau.

34. Pour d'autres cas, voir le problème 7. En général, on fait un *ansatz* initial pour la moyenne d'équilibre de chaque $\mathbf{S}(\mathbf{R})$ qu'on utilise pour construire le champ moyen, et l'on requiert ensuite (autocohérence) que la moyenne d'équilibre de chaque spin $\mathbf{S}(\mathbf{R})$, calculée comme si c'était un spin libre dans le champ moyen, s'accorde avec l'*ansatz* initial.

où

$$\lambda = \frac{V}{N} \frac{J_0}{(g\mu_B)^2}, \quad J_0 = \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) \quad (33.58)$$

La théorie de champ moyen d'un corps ferromagnétique suppose que le seul effet des interactions est de remplacer le champ que chaque spin ressent par \mathbf{H}_{eff} . C'est rarement justifié dans les cas qui présentent un intérêt pratique, puisque cela nécessite soit que les directions individuelles des spins ne devient pas de manière drastique de leur valeur moyenne, soit que l'interaction d'échange soit d'une portée si longue que de nombreux spins contribuent à (33.55), avec des fluctuations individuelles des spins autour de la moyenne qui s'annulent entre elles.

Si néanmoins nous faisons l'approximation de champ moyen, l'aimantation est donnée par la solution de

$$M = M_0 \left(\frac{H_{\text{eff}}}{T} \right) \quad (33.59)$$

où M_0 est l'aimantation dans le champ H à température T , calculée en l'absence d'interactions magnétiques. Nous avons calculé M_0 au chapitre 31, où nous avons trouvé (Éq. (31.44)) qu'elle dépendait de H et de T seulement par l'intermédiaire de leur rapport, comme l'équation (33.59) le prend explicitement en compte. S'il existe une aimantation spontanée $M(T)$ à la température T , elle sera donnée par une solution non nulle de (33.59) lorsque le champ appliqué s'annule. Puisque $H_{\text{eff}} = \lambda M$ lorsque $H = 0$, on doit avoir

$$M(T) = M_0 \left(\frac{\lambda M}{T} \right) \quad (33.60)$$

Le plus simple est de rechercher graphiquement les solutions éventuelles de l'équation (33.60). Si l'on l'écrit comme une paire d'équations

$$\begin{aligned} M(T) &= M_0(x) \\ M(T) &= \frac{T}{\lambda} x \end{aligned} \quad (33.61)$$

alors on aura des solutions à chaque fois que le graphe de $M_0(x)$ coupera la droite $(T/\lambda)x$ (voir figure 33.11). Ceci se produit pour une valeur non nulle de x si et seulement si la pente de la droite, T/λ , est inférieure à la pente de $M_0(x)$ à l'origine, $M'_0(0)$. Cette dernière, cependant, peut s'exprimer en termes de la susceptibilité en champ nul χ_0 calculée en l'absence d'interactions, car

$$\chi_0 = \left(\frac{\partial M_0}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{M'_0(0)}{T} \quad (33.62)$$

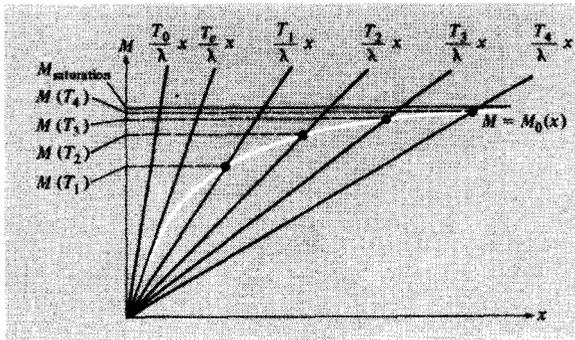


FIG. 33.11 – Solution graphique des équations de champ moyen (33.61). Lorsque T a une valeur qui dépasse T_c (par exemple, $T = T_0$), il n’y a pas de solution sauf $M = 0$. Lorsque T est plus petit que T_c (par exemple, $T = T_1, \dots, T_4$), il existe des solutions avec M non nul. La valeur critique de T , T_c , est déterminée par la condition géométrique selon laquelle la pente de $M(x)$ à l’origine est égale à T_c/λ .

En comparant ceci avec la forme explicite (31.47) de la loi de Curie, on peut lire la valeur de $M'_0(0)$, et conclure que la température critique T_c au-dessous de laquelle on peut trouver une aimantation spontanée est donnée par

$$T_c = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3k_B} S(S+1)\lambda = \frac{S(S+1)}{3k_B} J_0 \tag{33.63}$$

Dans la table 33.4, cette prédiction est comparée aux températures critiques exactes de plusieurs modèles d’Ising à deux et trois dimensions³⁵. Les températures critiques réelles sont plus faibles que la prédiction de champ moyen d’au moins un facteur 2. Cependant, l’accord s’améliore quand la dimension du réseau et le nombre de coordination augmentent, comme on peut s’y attendre.

Juste en dessous de T_c , l’équation (33.60) donne une aimantation spontanée qui varie comme $(T_c - T)^{1/2}$, sans considérer la dimensionalité du réseau (voir le problème 6). Ceci est en contradiction frappante avec les résultats connus $M \sim (T_c - T)^\beta$, avec $\beta = \frac{1}{8}$ pour le modèle d’Ising à deux dimensions, et $\beta \simeq \frac{1}{3}$ pour la plupart des systèmes physiques et des modèles à trois dimensions. Noter, malgré cela, que l’accord avec la théorie de champ moyen s’améliore à nouveau, à mesure que la dimension croît³⁶.

Près de la température nulle, la théorie de champ moyen prédit que l’aimantation spontanée dévie de sa valeur de saturation par un terme de l’ordre

35. En appliquant (33.63) au modèle d’Ising, $\frac{1}{3}S(S+1)$ doit être remplacé par le terme dont il provient : la valeur moyenne de \mathbf{S}_z^2 pour un spin orienté de manière aléatoire.

36. On pense qu’à plus de quatre dimensions, les indices critiques de champ moyen sont corrects.

TAB. 33.4 – Rapport des températures critiques exactes à celles prédites par la théorie de champ moyen (tcm) pour plusieurs modèles d'ising à plus proches voisins^a.

Réseau	Dimension	Nombre de coordination	T_c/T_c^{tcm}
Nid d'abeille	2	3	0,506 217 3
Carré	2	4	0,567 296 3
Triangulaire	2	6	0,606 825 6
Diamant	3	4	0,676 01
Cubique simple	3	6	0,751 72
Cubique centré	3	8	0,793 85
Cubique à faces centrées	3	12	0,816 2

^a Les valeurs à deux dimensions de T_c sont connues sous une forme fermée ; les valeurs à trois dimensions ont été calculées par des techniques d'extrapolation à la précision indiquée.

Source : M. E. Fisher, *Repts. Prog. Phys.* **30** (pt. II), 615 (1967).

de $e^{-J_0 S/k_B T}$ (problème 9). C'est en contraste frappant avec la dépendance en $T^{3/2}$ qu'une analyse plus précise du modèle de Heisenberg isotrope³⁷ prédit et que les expériences ont confirmée.

La susceptibilité dans l'approximation de champ moyen est donnée en dérivant (33.59) :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M_0}{\partial H_{\text{eff}}} \frac{\partial H_{\text{eff}}}{\partial H} = \chi_0(1 + \lambda\chi) \quad (33.64)$$

Ainsi

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \lambda\chi_0} \quad (33.65)$$

où χ_0 est évalué dans le champ H_{eff} . Au-dessus de T_c à la limite de champ appliqué nul, H_{eff} s'annule et la susceptibilité χ_0 prend la forme de la loi de Curie (31.47). L'équation (33.65) donne alors une susceptibilité en champ nul

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - (T_c/T)} \quad (33.66)$$

Formellement, ce résultat est identique à la loi de Curie d'un corps paramagnétique (Éq. (31.47)), mis à part que le T au dénominateur a été remplacé par $T - T_c$, une modification appelée loi de Curie-Weiss. Le terme de « loi » est malheureux puisque, près de T_c , les susceptibilités mesurée et calculée des

37. L'aimantation spontanée du modèle de Heisenberg anisotrope dévie seulement exponentiellement de la saturation. Cependant, $J_0/k_B T$ est remplacé par $\Delta J/k_B T$, où ΔJ est une mesure de l'anisotropie dans le couplage d'échange qui est beaucoup plus petit que J_0 quand l'anisotropie est faible. Voir le problème 5.

corps ferromagnétiques à trois dimensions divergent comme l'inverse d'une puissance de $T - T_c$ comprise entre $\frac{5}{4}$ et $\frac{4}{3}$, plutôt que comme un pôle simple ce que (33.66) prédit³⁸. Cependant, la correction dominante (ordre $1/T^2$), à haute température, à la susceptibilité de la loi de Curie donnée par (33.66) coïncide avec le résultat exact (33.50), et c'est le seul contenu réel de la loi de Curie-Weiss : la correction de haute température à la susceptibilité d'un corps ferromagnétique la rend plus grande que la valeur prédite par la loi de Curie³⁹. Les corrections au-delà de la correction dominante à haute température sont en désaccord avec la prédiction de (33.66), et donc, dès qu'on quitte le régime de haute température, la loi de Curie-Weiss n'est guère plus qu'une manière particulièrement simple et pas très fiable d'extrapoler la série de haute température vers des T inférieures.

33.10 Conséquences des interactions dipolaires dans les corps ferromagnétiques : domaines

Bien que la température critique du fer dépasse 1 000 K, un morceau de fer pris sur une étagère n'est normalement pas « aimanté ». Le même morceau de fer, pourtant, est attiré par des champs magnétiques beaucoup plus fortement qu'une substance paramagnétique, et peut être « aimanté » en le frottant avec un « aimant permanent ».

Pour expliquer ces phénomènes, il est nécessaire de considérer les interactions dipolaires magnétiques entre les spins jusqu'ici négligées. Nous avons insisté au chapitre 32 sur le fait que cette interaction est très faible, le couplage dipolaire entre proches voisins étant typiquement mille fois plus petit que le couplage d'échange. Cependant, l'interaction d'échange est de courte portée (diminuant exponentiellement avec la distance entre les spins dans un isolant ferromagnétique) alors que l'interaction dipolaire ne l'est pas (diminuant comme l'inverse du cube de la distance). Par conséquent, la configuration magnétique d'un échantillon macroscopique peut être très complexe, car les énergies dipolaires deviennent significatives lorsque des nombres énormes de spins sont impliqués, et peuvent donc altérer considérablement la configuration des spins favorisée par les interactions de courte portée.

En particulier, une configuration uniformément aimantée telle que celle que nous avons utilisée pour caractériser l'état ferromagnétique est extrêmement peu économe en énergie dipolaire. L'énergie dipolaire peut être fortement ré-

38. Dans le modèle d'Ising à deux dimensions, la susceptibilité diverge en $(T - T_c)^{-7/4}$, une déviation encore plus grande de la prédiction de Curie-Weiss. Noter encore une fois, cependant, que la prédiction de champ moyen s'améliore avec une dimensionalité croissante.

39. Dans les corps antiferromagnétiques, la théorie de champ moyen conduit, au-dessus de T_c , à une susceptibilité de la forme (33.66), mais avec un pôle à T négatif (voir le problème 7). Ici, à nouveau, ce résultat n'est pas fiable sauf en ce qui concerne le signe de la correction à haute température à la loi de Curie.

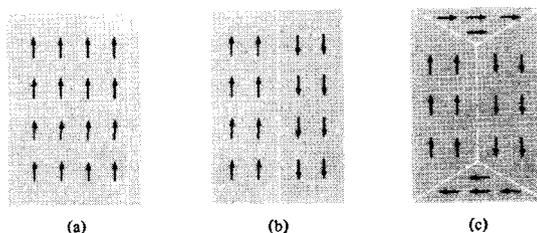


FIG. 33.12 – Un solide ordonné ferromagnétiquement peut réduire son énergie dipolaire magnétique en se morcelant en une structure complexe de domaines. Ainsi, la structure à un seul domaine (a) possède une énergie dipolaire beaucoup plus importante que la structure (b) constituée de deux domaines. (Pour le voir, imaginez les deux moitiés de (b) comme deux aimants en barres. Pour former le domaine unique (a), l'un des aimants de (b) doit être renversé, changeant ainsi la configuration dans laquelle les pôles opposés sont près l'un de l'autre à une autre dans laquelle les pôles identiques sont proches l'un de l'autre.) La structure à deux domaines (b) peut diminuer encore son énergie dipolaire en produisant des domaines supplémentaires indiqués en (c).

duite (figure 33.12) en divisant l'échantillon en *domaines* de taille macroscopique uniformément aimantés, dont les vecteurs d'aimantation pointent dans différentes directions. Une telle subdivision se paie en énergie d'échange, car les spins proches de la limite d'un domaine subiront des interactions d'échange défavorables avec les spins proches du domaine voisin mal aligné. Cependant, puisque l'interaction d'échange est à courte portée, seuls les spins près des frontières des domaines verront leurs énergies d'échange augmenter. En contraste, le gain en énergie dipolaire magnétique est un effet de volume : en raison de la longue portée de l'interaction, l'énergie dipolaire de *chaque* spin chute quand les domaines se forment. Donc, à condition que les domaines ne soient pas trop petits, leur formation sera favorisée en dépit de l'intensité beaucoup plus grande de l'interaction d'échange. Chaque spin peut diminuer son énergie dipolaire (petite), mais seuls quelques-uns (ceux qui sont proches des frontières de domaines) voient leur (forte) énergie d'échange augmentée.

La facilité avec laquelle un aimant au-dessous de T_c retient ou perd (en se morcelant en domaines) son aimantation spontanée, ainsi que le processus par lequel l'application d'un champ force l'aimantation spontanée à réapparaître, est intimement lié à la physique qui régit la manière dont les domaines modifient leur taille et leur orientation. La structure de la frontière entre deux domaines (appelés murs de domaines ou parois de Bloch) joue un rôle important dans ces processus. Une frontière abrupte (figure 33.13a) entre deux domaines est inutilement coûteuse en énergie d'échange. On peut diminuer l'énergie de surface d'une paroi de Bloch en étalant le renversement de la direction de spin

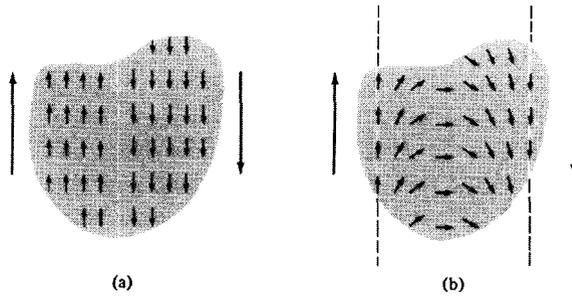


FIG. 33.13 – Vue détaillée d’une portion de paroi de Bloch montrant (a) une frontière abrupte et (b) une frontière graduelle. Ce dernier type est moins coûteux en énergie d’échange.

sur de nombreux spins⁴⁰. Car si ce renversement est étalé sur n spins, alors, à mesure qu’on passe à travers la paroi, chaque spin diffère en orientation de son voisin d’un angle π/n (figure 33.13b). Dans une représentation classique grossière, l’énergie d’échange de paires successives ne sera donc pas égale à la valeur minimale $-JS^2$, mais plutôt à $-JS^2 \cos(\pi/n) \approx -JS^2 [1 - \frac{1}{2}(\pi/n)^2]$. Puisqu’il faut n pas pour renverser le spin, le coût pour atteindre un renversement de spin de 180° sur une ligne de n spins sera égal à

$$\Delta E = n \left[-JS^2 \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) - (-JS^2) \right] = \frac{\pi^2}{2n} JS^2 \quad (33.67)$$

qui est plus petite que le coût d’un renversement abrupt (en une étape) d’un facteur $\pi^2/2n$.

Si ce n’était que le seul effet, la paroi de Bloch s’élargirait à une épaisseur limitée seulement par les interactions dipolaires. Cependant, l’analyse ci-dessus suppose que le couplage d’échange entre des spins voisins est parfaitement isotrope, ne dépendant que de l’angle entre eux. Bien que les interactions dans l’hamiltonien de Heisenberg (33.4) possèdent cette isotropie, ce n’est que parce que le couplage spin-orbite a été négligé dans sa démonstration. Dans les solides réels, les spins sont couplés à la densité électronique de charge, *via* le couplage spin-orbite, et leur énergie dépend donc, dans une certaine mesure, de leur orientation absolue par rapport aux axes cristallins, ainsi que de l’orientation relative des uns par rapport aux autres. Bien que cette dépendance de l’énergie des spins vis-à-vis de l’orientation absolue (appelée *énergie d’anisotropie*) puisse être très faible, elle contribue, en moyenne, à l’énergie d’une ligne de spins qui dévient avec une énergie fixe par spin, et l’emporte en fin de compte sur les réductions d’énergie d’échange de plus en plus petites, rendues possibles par des extensions successives de l’épaisseur

40. Nous considérons le cas où la paroi n’est pas épaisse, au point que l’énergie dipolaire de la frontière elle-même soit importante.

des parois de Bloch. Ainsi, en pratique, l'épaisseur d'une paroi est déterminée par un équilibre entre énergies d'échange et d'anisotropie⁴¹.

L'« aimantation » d'un morceau de fer « non aimanté » par application d'un champ (bien au-dessous de T_c) est un processus dans lequel les domaines sont réarrangés et réorientés. Lorsqu'un champ *faible* est appliqué, les domaines orientés le long du champ peuvent croître aux dépens des domaines orientés de manière défavorable par un mouvement continu des parois (figure 33.14)⁴². Le processus d'aimantation dans des champs faibles est réversible : à mesure que le champ qui aligne revient à zéro, les domaines retournent à leurs formes originales (avec une aimantation nulle pour l'échantillon entier). Si, cependant, le champ d'alignement n'est pas faible, les domaines alignés favorablement peuvent s'étendre eux-mêmes par des processus irréversibles. Par exemple, le déplacement réversible des parois en champ faible peut être généré par des imperfections cristallines à travers lesquelles la paroi passera seulement si le gain en énergie dû au champ extérieur est suffisamment grand. Lorsque le champ d'alignement est enlevé, ces défauts peuvent empêcher les parois de retourner à leur configuration originale non aimantée. Il devient alors nécessaire d'appliquer un champ relativement fort dans la direction opposée pour rétablir la configuration non aimantée. Ce phénomène est appelé *hystérésis*, et le champ nécessaire pour rétablir une aimantation nulle (d'habitude à partir de la saturation) est appelé *champ coercitif*. Évidemment, la valeur du champ coercitif dépend de l'état de préparation de l'échantillon.

Lorsque les champs sont très grands, il peut devenir énergétiquement favorable pour des domaines entiers de tourner d'un bloc, en dépit du coût en énergie d'anisotropie. Une fois aimantée de cette manière, une substance retrouve rarement une structure en domaines, à moins qu'il ne subsiste quelque vestige de la structure originale pour fournir des centres de nucléation permettant la croissance, moins catastrophique, des domaines par déplacement des parois.

33.11 Conséquence des interactions dipolaires : facteurs de désaimantation

Finalement, notons que les interactions dipolaires magnétiques peuvent engendrer des champs internes très forts agissant sur chaque site de spin, faisant différer considérablement le champ local \mathbf{H} auquel un spin est soumis du champ extérieur appliqué. Le phénomène électrique analogue a été étudié en détail au chapitre 27. Ici, nous nous contenterons simplement d'ajouter

41. L'énergie d'anisotropie est également responsable du phénomène des axes d'aimantation « facile » et « difficile ».

42. Le renversement graduel des spins dans la paroi est essentiel pour la continuité du mouvement de la paroi. Déplacer une paroi abrupte par une série de retournements de 180° des spins individuels nécessiterait de déplacer chaque spin à travers une (grande) barrière d'énergie (d'échange).

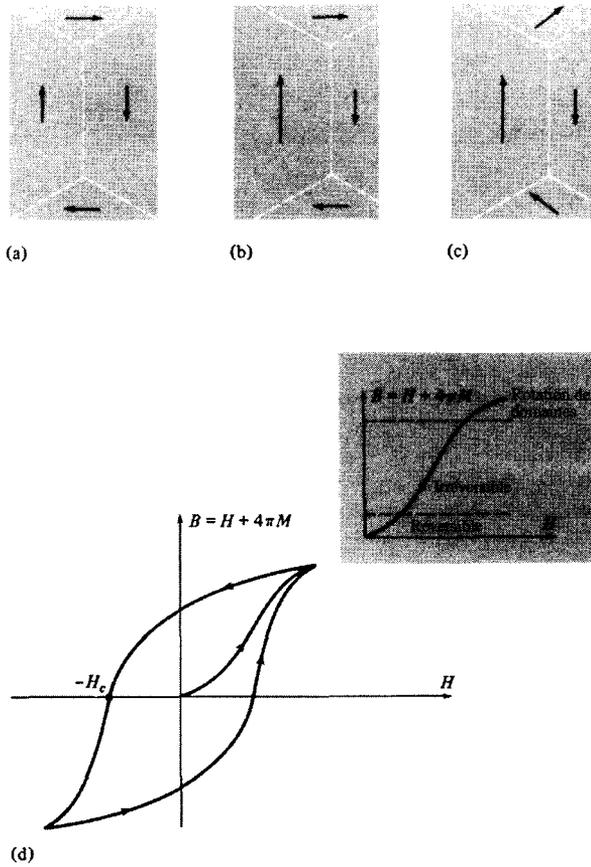


FIG. 33.14 – Processus d'aimantation. (a) Un échantillon non aimanté. (b) L'échantillon dans un champ faible qui favorise un spin « vers le haut ». Le domaine de ces spins s'est accru aux dépens du domaine des spins « vers le bas » par déplacement de la paroi vers la droite. En (c), le champ appliqué est plus fort, et la rotation des domaines commence à avoir lieu. La courbe d'aimantation (tracée conventionnellement par $B = H + 4\pi M$ en fonction de H) de l'aimantation nulle (configuration (a) en champ nul) à la saturation a été représentée dans l'encart. Si l'on réduit ensuite le champ, l'aimantation ne revient pas à zéro avec lui, et il en résulte une courbe d'hystérésis (d). Au champ $-H_c$, B s'annule. Ce champ est parfois utilisé comme définition alternative du champ coercitif.

que l'effet peut être extrêmement grand dans les matériaux ferromagnétiques : le champ local interne dans un corps ferromagnétique peut valoir des milliers de gauss en champ extérieur nul. Comme dans le cas des diélectriques, la valeur du champ interne dépend, d'une manière compliquée, de la forme de

l'échantillon. On introduit souvent un « facteur de désaimantation » pour convertir le champ appliqué en champ local réel.

33.12 Problèmes

1. Bornes pour des produits d'opérateurs de spin

(a) À partir du fait que les états propres d'une matrice hermitienne forment un ensemble orthonormal complet, déduire que l'élément de matrice diagonal le plus grand (le plus petit) qu'un opérateur hermitique peut posséder est égal à sa plus grande (plus petite) valeur propre.

(b) Prouver que l'élément de matrice diagonal le plus grand que $\mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}')$ peut posséder quand $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'$ est S^2 .

(Indication : écrire l'opérateur en termes du carré de $\mathbf{S}(\mathbf{R}) + \mathbf{S}(\mathbf{R}')$.)

(c) Prouver que l'élément de matrice diagonal le plus petit que $\mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}')$ peut posséder est $-S(S+1)$.

2. Bornes pour l'énergie de l'état fondamental d'un corps antiferromagnétique

Obtenir la borne inférieure de (33.17) pour l'énergie de l'état fondamental d'un corps antiferromagnétique de Heisenberg à partir des résultats du problème 1. Obtenir la borne supérieure de (33.17) à partir d'un argument variationnel, en utilisant comme état fondamental d'essai celui décrit page 839.

3. Énergie exacte de l'état fondamental d'un corps antiferromagnétique simple

Montrer que l'énergie de l'état fondamental de la chaîne linéaire de Heisenberg antiferromagnétique à quatre spins avec interactions entre plus proches voisins,

$$\mathcal{H} = J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_1) \quad (33.68)$$

est

$$E_0 = -4JS^2 \left[1 + \frac{1}{2S} \right] \quad (33.69)$$

(Indication : écrire l'hamiltonien sous la forme

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}J[(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4)^2 - (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_3)^2 - (\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_4)^2] \quad (33.70)$$

4. Propriétés des états d'ondes de spin

(a) Confirmer la normalisation dans les équations (33.19) et (33.20).

(b) Obtenir l'équation (33.27).

(c) Montrer que $\langle \mathbf{k} | \mathbf{S}_\perp(\mathbf{R}) | \mathbf{k} \rangle = 0$, c'est-à-dire que la phase de l'onde de spin n'est pas spécifiée dans l'état $|\mathbf{k}\rangle$.

5. Modèle de Heisenberg anisotrope

Considérons l'hamiltonien de spin anisotrope de Heisenberg

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} [J_z(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}_z(\mathbf{R}) \mathbf{S}_z(\mathbf{R}') + J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \mathbf{S}_\perp(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}_\perp(\mathbf{R}')] \quad (33.71)$$

avec $J_z(\mathbf{R} - \mathbf{R}') > J(\mathbf{R} - \mathbf{R}') > 0$.

(a) Montrer que l'état fondamental (33.5) et les états à une onde de spin (33.23) restent des états propres de \mathcal{H} , mais que les énergies d'excitation des ondes de spin sont relevées de

$$S \sum_{\mathbf{R}} [J_z(\mathbf{R}) - J(\mathbf{R})] \quad (33.72)$$

(b) Montrer que l'aimantation spontanée à basse température dévie maintenant de la saturation seulement exponentiellement en $-1/T$.

(c) Montrer que l'argument de la page 844, selon lequel il ne peut y avoir d'aimantation spontanée à deux dimensions, ne tient plus.

6. Théorie de champ moyen près du point critique

Pour des x petits, la fonction de Brillouin $B_J(x)$ a la forme $Ax - Bx^3$, où A et B sont positifs.

(a) Dédire que, à mesure que T approche T_c par valeurs inférieures, l'aimantation spontanée d'un corps ferromagnétique s'annule comme $(T_c - T)^{1/2}$ d'après la théorie de champ moyen.

(b) Dédire qu'en T_c , l'aimantation $M(H, T_c)$ s'annule comme $H^{1/3}$ en théorie de champ moyen. (Des observations et des calculs indiquent un exposant plus proche de $1/5$ pour des systèmes tridimensionnels. L'exposant pour le modèle d'Ising à deux dimensions est $1/15$.)

7. Théorie de champ moyen du ferrimagnétisme et de l'antiferromagnétisme

Considérons une structure magnétique faite de deux types de spins qui occupent deux sous-réseaux qui s'interpénètrent. Les spins sont couplés sur le sous-réseau 1 par des constantes d'échange J_1 , à l'intérieur du sous-réseau 2, par J_2 , et entre les sous-réseaux 1 et 2 par J_3 .

(a) Généraliser la théorie de champ moyen d'un corps ferromagnétique simple à cette structure, en montrant que l'équation (33.59) pour l'aimantation spontanée se généralise à deux équations couplées pour les deux aimantations de sous-réseau de la forme :

$$\begin{aligned} M_1 &= M_0[(H + \lambda_1 M_1 + \lambda_3 M_2)/T] \\ M_2 &= M_0[(H + \lambda_2 M_2 + \lambda_3 M_1)/T] \end{aligned} \quad (33.73)$$

(b) Dédurre de ce résultat qu'au-dessus de T_c , la susceptibilité en champ nul est le rapport d'un polynôme linéaire en T à un autre quadratique en T .

(c) Vérifier que la susceptibilité se réduit à la forme de Curie-Weiss lorsque les ions dans les deux sous-réseaux sont identiques et couplés ferromagnétiquement ($\lambda_1 = \lambda_2 > 0$, $\lambda_3 > 0$).

(d) Vérifier que, lorsque les ions sur les deux sous-réseaux sont identiques ($\lambda_1 = \lambda_2 > 0$) et couplés antiferromagnétiquement ($\lambda_3 < 0$) avec $|\lambda_3| > |\lambda_1|$, la température dans la « loi » de Curie-Weiss devient négative.

8. Susceptibilité à haute température des corps ferrimagnétiques et antiferromagnétiques

Généraliser le développement de haute température de la susceptibilité au cas de la structure décrite dans le problème 7, et comparer la correction dominante exacte ($O(1/T^2)$) de la loi de Curie au résultat de champ moyen.

9. Aimantation spontanée à basse température dans la théorie de champ moyen

Montrer que, lorsque T est bien au-dessous de T_c , la théorie de champ moyen d'un corps ferromagnétique prédit une aimantation spontanée qui diffère de sa valeur de saturation exponentiellement en $-1/T$.

Chapitre 34

Supraconductivité

- Température critique
- Courants persistants
- Propriétés thermoélectriques
- Effet Meissner
- Champs critiques
- Chaleur spécifique
- Bande interdite
- Équation de London
- Structure de la théorie BCS
- Prédictions de la théorie BCS
- Théorie de Ginzburg-Landau
- Quantification du flux
- Courants persistants
- Effets Josephson

AU CHAPITRE 32, nous avons constaté que l'approximation des électrons indépendants ne pouvait décrire convenablement la plupart des solides magnétiquement ordonnés. Dans de nombreux métaux sans ordre magnétique, un défaut encore plus impressionnant de l'approximation des électrons indépendants se manifeste de manière abrupte à très basse température, où une autre sorte d'état électroniquement ordonné s'établit, appelé état supraconducteur. La supraconductivité n'est pas particulière à quelques métaux. Plus de 20 éléments métalliques peuvent devenir supraconducteurs (table 34.1). Même certains semi-conducteurs peuvent être rendus supraconducteurs dans

dérive, n'ont montré aucun déclin discernable aussi longtemps que les expérimentateurs ont eu la patience d'attendre³.

2. Un supraconducteur peut se comporter comme un corps diamagnétique parfait. Un échantillon à l'équilibre thermique dans un champ magnétique appliqué, à condition que le champ ne soit pas trop fort, porte des courants électriques de surface. Ces courants donnent naissance à un champ magnétique supplémentaire qui annule exactement le champ magnétique appliqué à l'intérieur du supraconducteur.
3. Un supraconducteur se comporte habituellement comme s'il y avait une bande interdite, un « gap d'énergie » de largeur 2Δ centré sur l'énergie de Fermi, dans l'ensemble des niveaux à un électron permis⁴. Ainsi, un électron d'énergie \mathcal{E} peut être reçu par un supraconducteur⁵ (ou extrait de celui-ci) seulement si $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F$ (ou $\mathcal{E}_F - \mathcal{E}$) dépasse Δ . Le gap d'énergie Δ augmente à mesure que la température chute, se stabilisant à une valeur maximale $\Delta(0)$ à très basse température.

La théorie de la supraconductivité est très étendue et hautement spécialisée. Comme les théories que nous avons déjà décrites dans ce livre, elle est fondée sur la mécanique quantique non relativiste des électrons et des ions, mais au-delà, sa ressemblance avec les modèles et les théories que nous avons examinés diminue rapidement. La théorie microscopique de la supraconductivité ne peut être décrite dans le langage de l'approximation des électrons indépendants. Même des calculs microscopiques relativement élémentaires reposent sur des techniques formelles (méthodes de théorie des champs) qui, bien que n'étant conceptuellement pas plus sophistiquées que les méthodes ordinaires de la mécanique quantique, requièrent une expérience et une pratique considérables avant de pouvoir être utilisées avec confiance et intelligence.

Par conséquent, à un plus grand degré que dans d'autres chapitres, nous limiterons notre étude de la théorie de la supraconductivité à la description qualitative de certains des concepts majeurs, et nous donnerons quelques-unes des prédictions les plus simples. Le lecteur qui souhaite acquérir une connaissance suffisante du sujet doit consulter l'un des nombreux livres disponibles⁶.

3. Le record est de deux ans et demi ; S. C. Collins, cité dans E. A. Lynton, *Superconductivity*, Wiley, New York, 1969.

4. Sous diverses conditions spéciales, la supraconductivité peut aussi apparaître sans gap d'énergie. La supraconductivité sans gap peut être produite en introduisant une concentration appropriée d'impuretés magnétiques. Une étude récapitulative est donnée par K. Maki dans *Superconductivity*, R. D. Parks, éd., Dekker, New York, 1969. Dans le contexte de la supraconductivité, le terme de « gap d'énergie » fait toujours référence à la quantité Δ .

5. Ce qu'on observe le plus directement par des expériences à effet tunnel électronique qui sont décrites plus bas avec d'autres manifestations du gap d'énergie.

6. Deux références fondamentales concernant la théorie phénoménologique sont F. London, *Superfluids*, vol. 1, Wiley, New York, 1954, et Dover, New York, 1954, ainsi que D. Schoenberg, *Superconductivity*, Cambridge, 1962. Une étude très brève est donnée par E. A. Lynton dans *Superconductivity*, Methuen, London, 1969. La théorie microscopique est exposée dans J. R. Schrieffer, *Superconductivity*, W. A. Benjamin, New York, 1964 et dans

Ce chapitre est organisé comme suit :

1. Une étude des faits empiriques de base de la supraconductivité.
2. Une description de l'équation phénoménologique de London et de sa relation avec le diamagnétisme parfait.
3. Une description qualitative de la théorie microscopique de Bardeen, Cooper et Schrieffer.
4. Un résumé de certaines prédictions d'équilibre fondamentales de la théorie microscopique ainsi que leur comparaison à l'expérience.
5. Une discussion qualitative de la relation entre la théorie microscopique, le concept de « paramètre d'ordre », et les propriétés de transport des supraconducteurs.
6. Une description des phénomènes remarquables d'effet tunnel entre supraconducteurs prédits par B. D. Josephson.

34.1 Température critique

La transition vers l'état supraconducteur est prononcée dans de gros spécimens. Au-dessus de la température critique⁷ T_c , les propriétés du métal sont tout à fait normales ; au-dessous de T_c , les propriétés supraconductrices se manifestent; la plus spectaculaire étant l'absence de résistance électrique mesurable en courant continu. Les températures critiques mesurées vont de quelques milli-Kelvin⁸ à un peu plus de 20 K. L'énergie thermique correspondante $k_B T_c$ varie d'environ 10^{-7} eV à quelques millièmes d'électron-volt. C'est minuscule, comparé aux énergies considérées comme significatives dans les solides auxquelles nous avons été habitué⁹. Une liste de températures de transition des éléments supraconducteurs a été dressée dans la table 34.2.

Le dernier chapitre de A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov et I. E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1963. Une étude détaillée des aspects théoriques du sujet a été fournie par G. Rickayzen, *Theory of Superconductivity*, Interscience, New York, 1965, et, avec moins de détails, par P. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1966. Une étude de tous les aspects du sujet, théoriques et expérimentaux, par de nombreux experts dans le domaine est *Superconductivity*, R. D. Parks, éd., Dekker, New York, 1969.

7. La température critique est celle à laquelle la transition se produit en l'absence de champ magnétique appliqué. En présence d'un champ magnétique (voir plus bas), la transition a lieu à une température plus basse, et la nature de la transition change du second ordre au premier ; autrement dit, il existe une chaleur latente en champ non nul.

8. Les températures les plus basses auxquelles la supraconductivité ait été recherchée jusqu'à présent.

9. Ainsi, $\mathcal{E}_F \sim 10$ eV, $\hbar\omega_D \sim 0,1$ eV.

TAB. 34.2 – Valeurs de T_c et de H_c pour les éléments supraconducteurs^a.

Élément		T_c (K)	H_c (G) ^b
Al		1,196	99
Cd		0,56	30
Ga		1,091	51
Hf		0,09	—
Hg	α (rhomb)	4,15	411
	β	3,95	339
In		3,40	293
Ir		0,14	19
La	α (hc)	4,9	798
	β (cfc)	6,06	1096
Mo		0,92	98
Nb		9,26	1980
Os		0,655	65
Pa		1,4	—
Pb		7,19	803
Re		1,698	198
Ru		0,49	66
Sn		3,72	305
Ta		4,48	830
Tc		7,77	1410
Th		1,368	162
Ti		0,39	100
Tl		2,39	171
U	α	0,68	—
	β	1,80	—
V		5,30	1020
W		0,012	1
Zn		0,875	53
Zr		0,65	47

^a Pour les supraconducteurs de type II, le champ critique à température nulle indiqué est obtenu à partir d'une construction d'aires égales : l'aimantation en champ faible ($H < H_{c1}$) est extrapolée linéairement à un champ H_c choisi pour délimiter une aire égale à l'aire réelle sous la courbe d'aimantation.

^b À $T = 0$ (K).

Sources : B. W. Roberts, *Progr. Cryog.* **4**, 161 (1964) ; G. Gladstone, M. A. Jensen et J. R. Schrieffer, *Superconductivity*, R. D. Parks éd., Dekker, New York, 1969 ; *Handbook of Chemistry and Physics*, 55^e éd., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1974-1975.

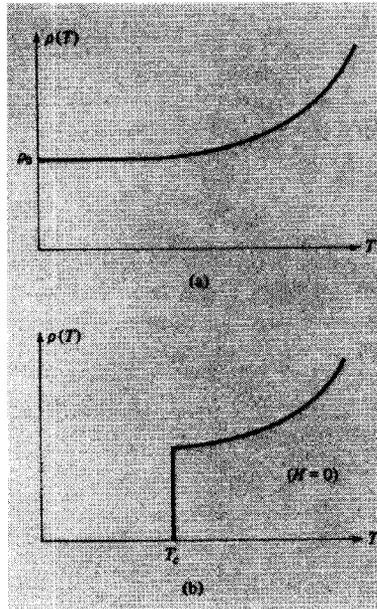


FIG. 34.1 – (a) Résistivité à basse température d'un métal normal ($\rho(T) = \rho_0 + BT^5$) contenant des impuretés non magnétiques. (b) Résistivité à basse température d'un supraconducteur (en champ magnétique nul) contenant des impuretés non magnétiques. À T_c , ρ chute de manière abrupte à zéro.

34.2 Courants persistants

La figure 34.1 présente la résistivité d'un métal supraconducteur en fonction de la température lorsqu'on franchit la température critique T_c . Au-dessus de T_c , la résistivité a la forme caractéristique d'un métal normal, $\rho(T) = \rho_0 + BT^5$, le terme constant provenant de la diffusion par les impuretés¹⁰ et les défauts, et le terme en T^5 provient de la diffusion des phonons. Au-dessous de T_c , ces mécanismes perdent le pouvoir de dégrader le courant électrique, et la résistivité chute de manière abrupte à zéro. Des courants peuvent s'écouler dans un supraconducteur sans dissipation discernable d'énergie¹¹. Il existe cependant quelques limitations.

10. Nous supposons qu'il n'existe aucune impureté magnétique ; voir page 820.

11. Lorsqu'Ampère avança pour la première fois que le magnétisme pouvait être compris en termes de courants électriques circulant dans des molécules individuelles, on lui objecta qu'on ne connaissait aucun courant qui ne circule sans dissipation. Ampère persista dans son point de vue et fut justifié par la théorie quantique qui permet des états moléculaires stationnaires dans lesquels circule un courant (voir chapitre 31). Un solide dans l'état supraconducteur se comporte comme une énorme molécule. La présence, dans un supraconducteur, d'un courant électrique sans dissipation est une manifestation macroscopique spectaculaire de la mécanique quantique.

1. La supraconductivité est détruite par application d'un champ magnétique suffisamment fort (voir plus bas).
2. Si le courant dépasse un « courant critique », l'état supraconducteur est détruit (effet Silsbee). L'intensité du courant critique (qui peut atteindre 100 A dans un fil de 1 mm) dépend de la nature et de la géométrie du spécimen, et est lié à la question de savoir si le champ magnétique, produit par le courant, dépasse le champ critique à la surface du supraconducteur¹².
3. Un supraconducteur bien au-dessous de sa température de transition répondra également sans dissipation à un champ électrique alternatif à condition que la fréquence ne soit pas trop grande. Le changement d'une réponse sans dissipation à une réponse normale se produit à une fréquence ω de l'ordre de Δ/\hbar , où Δ est le gap d'énergie.

34.3 Propriétés thermoélectriques

Dans l'approximation des électrons indépendants, les bons conducteurs électriques sont aussi de bons conducteurs de la chaleur, puisque les électrons de conduction transportent l'entropie ainsi que la charge électrique¹³. Les supraconducteurs, au contraire, sont de pauvres conducteurs thermiques (figure 34.2)¹⁴. Ils ne présentent également aucun effet Peltier ; autrement dit, un courant électrique à température uniforme dans un supraconducteur n'est pas accompagné par un courant thermique, comme ce serait le cas dans un métal. L'absence d'effet Peltier indique que les électrons qui participent au courant persistant ne transportent aucune entropie. Les faibles conductivités thermiques indiquent que, même lorsqu'un supraconducteur ne transporte aucun courant électrique, seule une fraction de ses électrons de conduction est capable de transporter de l'entropie¹⁵.

34.4 Propriétés magnétiques : diamagnétisme parfait

Un champ magnétique (à condition de ne pas être trop fort) ne peut pas pénétrer à l'intérieur d'un supraconducteur. Ceci est illustré de manière spectaculaire par l'effet Meissner-Ochsenfeld : si un métal normal dans un champ

12. Voir le problème 3.

13. Voir page 300.

14. Cette propriété est exploitée pour fabriquer des interrupteurs thermiques.

15. L'efficacité des phonons dans la conduction de la chaleur reste vraisemblablement intacte, mais c'est en général une contribution moins importante à la conductivité thermique que celle des électrons de conduction.

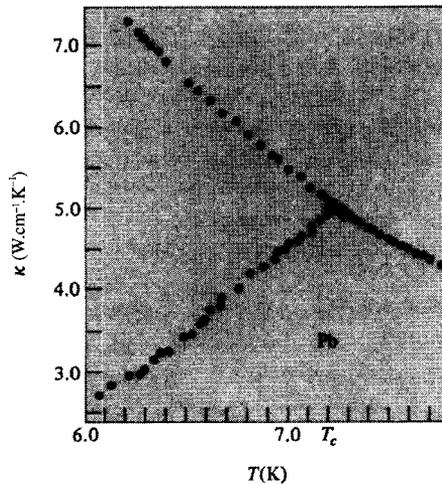


FIG. 34.2 – Conductivité thermique du plomb. Au-dessous de T_c , la courbe inférieure donne la conductivité thermique dans l'état supraconducteur, et la courbe supérieure, dans l'état normal. L'échantillon normal est produit au-dessous de T_c par application d'un champ magnétique qui, sinon, est supposé n'avoir aucun effet appréciable sur la conductivité thermique. (Reproduit avec la permission du National Research Council of Canada, d'après J. H. P. Watson et G. M. Graham, *Can. J. Phys.* **41**, 1738 (1963).)

magnétique¹⁶ est refroidi en dessous de sa température de transition supraconductrice, le flux magnétique est brutalement expulsé. Ainsi, la transition, lorsqu'elle a lieu dans un champ magnétique, est accompagnée par l'apparition de courants de surface d'intensité nécessaire pour annuler le champ magnétique à l'intérieur du spécimen.

Noter que ceci ne découle pas de la seule conductivité parfaite (c'est-à-dire $\sigma = \infty$), même si une conductivité parfaite implique une propriété quelque peu voisine : si un conducteur parfait, initialement en champ magnétique nul, est déplacé vers une région de champ non nul (ou bien si l'on établit le champ), alors la loi d'induction de Faraday donne naissance à des courants de Foucault qui annulent le champ magnétique à l'intérieur. Si, cependant, un champ magnétique s'établissait dans un conducteur parfait, son expulsion serait gênée de la même manière. Des courants de Foucault seraient engendrés par induction pour maintenir le champ si l'échantillon était déplacé dans une région sans champ (ou si le champ appliqué était coupé). Ainsi, une conductivité parfaite implique un champ magnétique indépendant du temps

16. Un métal normal n'est que faiblement paramagnétique ou diamagnétique (aucun métal ordonné magnétiquement n'est supraconducteur) et un champ magnétique appliqué peut le pénétrer.

à l'intérieur, mais ne peut rien dire sur la valeur que le champ doit prendre. Dans un supraconducteur, le champ est non seulement indépendant du temps mais aussi égal à zéro.

Nous examinerons la relation entre conductivité parfaite et effet Meissner de manière un peu plus quantitative dans notre étude de l'équation de London ci-après.

34.5 Propriétés magnétiques : champ critique

Considérons un supraconducteur à la température T au-dessous de sa température critique T_c . À mesure qu'un champ magnétique H s'établit, une certaine quantité d'énergie est dépensée pour établir le champ magnétique des courants d'écrantage qui annule le champ à l'intérieur du supraconducteur. Si le champ appliqué est suffisant, le spécimen aura avantage à retourner vers l'état normal, permettant au champ de pénétrer. Car, bien que l'état normal possède une énergie libre plus grande que l'état supraconducteur au-dessous de T_c en champ nul, pour des champs suffisamment élevés, cet accroissement d'énergie libre est plus que compensé par la diminution de l'énergie du champ magnétique qui se produit lorsque les courants d'écrantage disparaissent, et que le champ peut entrer dans le spécimen.

La manière avec laquelle la pénétration se produit à mesure que l'intensité du champ augmente dépend en général de la géométrie du spécimen. Cependant, pour les géométries les plus simples — des échantillons long, minces, de forme cylindrique avec leurs axes parallèles au champ magnétique appliqué — il existe deux sortes clairement distinguables de comportement.

Type I En dessous d'un *champ critique* $H_c(T)$ qui croît à mesure que T chute en dessous de T_c , il n'y a pas de pénétration de flux ; lorsque le champ appliqué dépasse $H_c(T)$, le spécimen dans son entier retourne à l'état normal et le champ pénètre parfaitement¹⁷. Le diagramme de phase qui en résulte dans le plan H - T est représenté sur la figure 34.3¹⁸. On décrit souvent ce type de pénétration du champ en traçant l'aimantation diamagnétique macroscopique M en fonction du champ appliqué H (figure 34.4a).

Type II En dessous d'un *champ critique plus faible* $H_{c1}(T)$, il n'y a aucune pénétration de flux ; lorsque le champ appliqué dépasse un *champ critique supérieur* $H_{c2}(T) > H_{c1}(T)$, le spécimen dans son entier retourne à l'état normal et le champ pénètre parfaitement. Lorsque l'intensité du champ appliqué est située entre $H_{c1}(T)$ et $H_{c2}(T)$, la pénétration du flux est partielle, et l'échantillon développe une structure microscopique relativement complexe dans les régions normales et supraconductrices, appelée *état mixte*¹⁹. La

17. Mis à part les petits effets diamagnétique et paramagnétique caractéristiques des métaux normaux.

18. Quelques conséquences thermodynamiques quantitatives de ce comportement sont explorées dans le problème 1.

19. À ne pas confondre avec l'*état intermédiaire*, une configuration qu'un supraconduc-

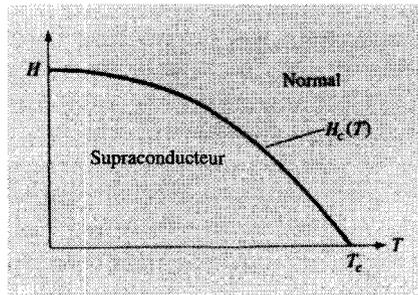


FIG. 34.3 – Limite de phase entre les états supraconducteur et normal d'un supraconducteur de type I dans le plan H - T . La limite est donnée par la courbe $H_c(T)$.

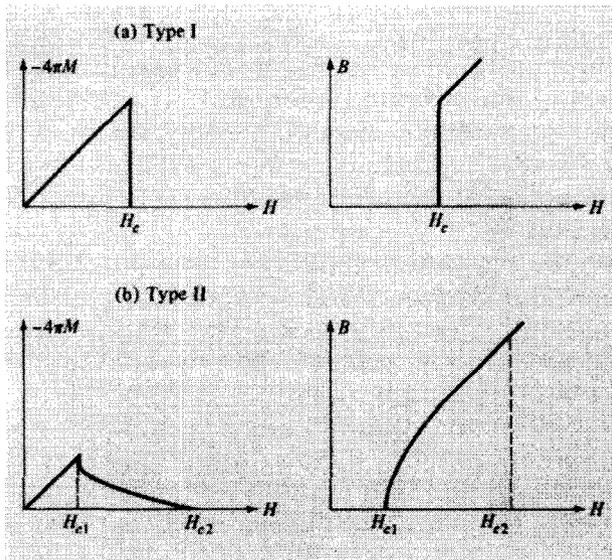


FIG. 34.4 – (a) Courbe d'aimantation d'un supraconducteur de type I. Au-dessous de H_c , aucun champ ne pénètre : $B = 0$ (ou $M = -H/4\pi$). (Voir note 30 pour la distinction entre B et H dans un supraconducteur.) (b) Courbe d'aimantation d'un supraconducteur de type II. Au-dessous de H_{c1} , le comportement est semblable au cas de type I. Entre H_{c1} et H_{c2} , M descend continûment vers zéro, et B croît continûment vers H .

courbe d'aimantation correspondant au comportement de type II est représentée sur la figure 34.4b.

teur de type I peut prendre lorsque sa forme est plus complexe que celle d'un cylindre parallèle au champ, et dans laquelle les régions macroscopiques supraconductrices et normales sont intercalées de manière à diminuer l'énergie du champ magnétique de plus que le coût en énergie libre des régions normales.

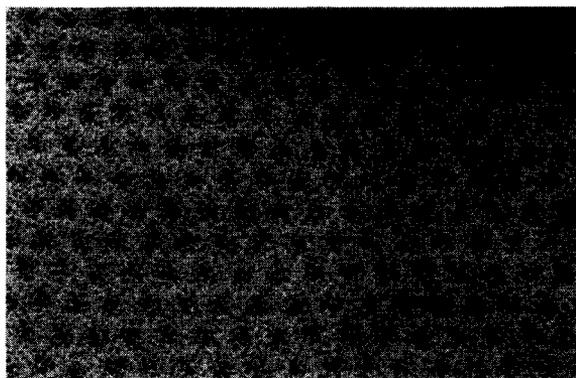


FIG. 34.5 – Réseau triangulaire de lignes de vortex émergeant à travers la surface d’une feuille supraconductrice de $\text{Pb}_{0,98}\text{In}_{0,02}$ dans un champ de 80 G normal à la surface. (Avec l’autorisation de J. Silcox et G. Dolan.) Les vortex sont révélés par la coagulation de fines particules ferromagnétiques. Les vortex voisins sont distants d’environ un demi-micron.

A. A. Abrikosov avança l’hypothèse, qui fut par la suite expérimentalement confirmée (figure 34.5), selon laquelle, dans l’état mixte, le champ pénètre partiellement l’échantillon sous forme de fins filaments de flux. À l’intérieur de chaque filament, le champ est élevé, et le matériau n’est pas supraconducteur. À l’extérieur du cœur des filaments, le matériau reste supraconducteur, et le champ diminue d’une manière déterminée par l’équation de London (voir plus bas). Autour de chaque filament circule un vortex (ou tourbillon) de courant d’écrantage²⁰.

Les champs critiques typiques dans les supraconducteurs de type I sont d’environ 10^2 G bien au-dessous de la température critique. Cependant, dans ce qu’on appelle les supraconducteurs de type II « durs », le champ critique supérieur peut atteindre 10^5 G, ce qui rend les matériaux de type II d’une importance pratique considérable dans la conception d’aimants à champ fort.

Les champs critiques à basse température des éléments supraconducteurs sont donnés dans la table 34.2.

34.6 Chaleur spécifique

À basse température, la chaleur spécifique d’un métal normal a la forme $AT+BT^3$, où le terme linéaire est dû aux excitations électroniques, et le terme cubique aux vibrations du réseau. Au-dessous de la température critique

20. Le terme de « vortex » est souvent utilisé pour faire référence aux filaments eux-mêmes, ainsi qu’à la structure du courant au voisinage de chaque filament. On peut montrer que le champ magnétique délimité par chaque vortex est égal au quantum de flux magnétique, $hc/2e$ (voir note 60).

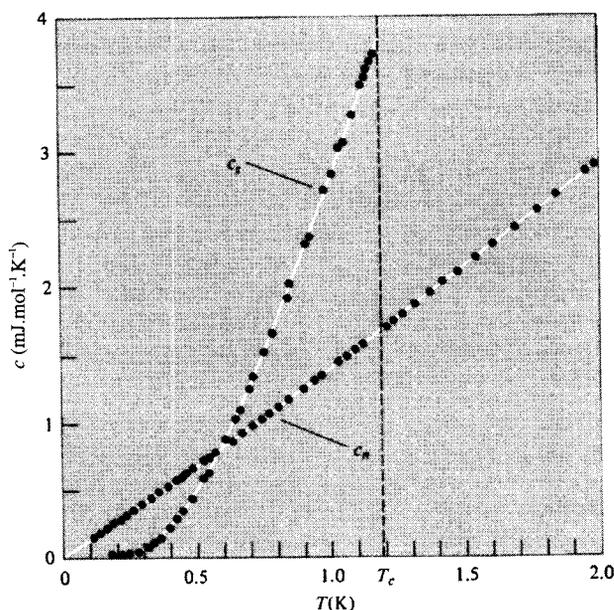


FIG. 34.6 – Chaleur spécifique à basse température de l'aluminium normal et supraconducteur. La phase normale est produite au-dessous de T_c par application d'un champ magnétique faible (300 G) qui détruit l'ordre supraconducteur mais n'a, autrement, qu'un effet négligeable sur la chaleur spécifique. La température de Debye est très haute dans l'aluminium, et ainsi la chaleur spécifique est dominée par la contribution électronique sur tout cet intervalle de température (comme on peut le constater à partir du fait que la courbe de l'état normal est très proche de la linéarité). La discontinuité en T_c s'accorde bien avec la prédiction théorique (34.22) $[c_s - c_n]/c_n = 1,43$. Bien au-dessous de T_c , c_s chute très en dessous de c_n , suggérant l'existence d'un gap d'énergie. (N. E. Phillips, *Phys. Rev.* **114**, 676 (1959).)

supraconductrice, ce comportement est considérablement altéré. À mesure que la température descend au-dessous de T_c (en champ magnétique nul), la chaleur spécifique passe brusquement à une valeur plus grande et décroît ensuite lentement, tombant en fin de compte bien en dessous de la valeur à laquelle on pourrait s'attendre pour un métal (figure 34.6). En appliquant un champ magnétique pour amener le métal vers l'état normal, on peut comparer les chaleurs spécifiques des états supraconducteur et normal en dessous de la température critique²¹. Une telle analyse révèle que, dans l'état supraconducteur, la contribution électronique linéaire à la chaleur spécifique est remplacée par un terme qui s'annule beaucoup plus rapidement aux très basses

21. La chaleur spécifique normale n'est pas affectée de manière appréciable par la présence d'un champ magnétique.

températures, ayant un comportement de basse température dominant de la forme $\exp(-\Delta/k_B T)$. C'est le comportement thermique caractéristique d'un système dont les niveaux excités sont séparés de l'état fondamental par un gap d'énergie 2Δ ²². La théorie (voir l'équation (34.19)) ainsi que l'expérience (voir table 34.3) indiquent que le gap d'énergie Δ est de l'ordre de $k_B T_c$.

34.7 Autres manifestations du gap d'énergie

Effet tunnel normal

Les électrons de conduction d'un métal normal et d'un métal supraconducteur peuvent être amenés à l'équilibre thermique les uns avec les autres en plaçant les métaux en contact si étroit qu'il ne sont séparés que par une couche mince isolante²³, que les électrons peuvent franchir par effet tunnel. À l'équilibre thermique, assez d'électrons sont passés d'un métal à l'autre pour que les potentiels chimiques des électrons dans les deux métaux soient égaux²⁴. Quand les deux métaux sont normaux, l'application d'une différence de potentiel augmente alors le potentiel chimique de l'un des métaux par rapport à l'autre, et d'autres électrons franchissent la couche isolante par effet tunnel. On observe que de tels « courants d'effet tunnel » au niveau d'une jonction entre métaux normaux obéissent à la loi d'Ohm. Cependant, lorsque l'un des métaux est un supraconducteur au-dessous de sa température critique, on n'observe aucun courant jusqu'à ce que le potentiel V atteigne une valeur seuil, $eV = \Delta$ (figure 34.7). La valeur de Δ est en bon accord avec la valeur obtenue à partir des mesures de chaleur spécifique à basse température, confirmant l'image d'un gap dans la densité des niveaux à un électron dans le supraconducteur. À mesure que la température s'élève vers T_c , la tension de seuil diminue²⁵, indiquant que le gap d'énergie lui-même diminue quand la température augmente.

Comportement électromagnétique dépendant de la fréquence

La réponse d'un métal à un rayonnement électromagnétique (par exemple, la transmission à travers des films minces ou la réflexion sur de gros échantillons) est déterminée par la conductivité dépendante de la fréquence. Elle dépend à son tour des mécanismes disponibles d'absorption d'énergie par les électrons de conduction à la fréquence donnée. Puisque le spectre d'excitation électronique dans l'état supraconducteur est caractérisé par un gap d'énergie Δ ,

22. Voir point 3, page 867.

23. Par exemple, la couche mince d'oxyde sur les surfaces des deux spécimens.

24. Voir page 429.

25. Le seuil devient également flou à cause de la présence d'électrons thermiquement excités qui requièrent moins d'énergie pour l'effet tunnel.

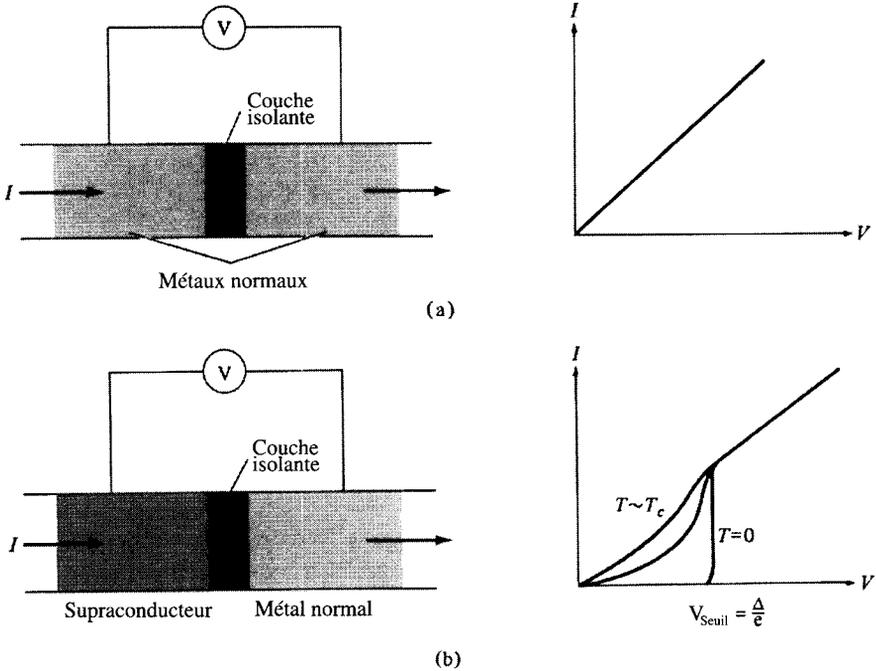


FIG. 34.7 – (a) Relation courant-tension pour l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante mince entre deux métaux. Pour des courants et des tensions faibles, la relation est linéaire. (b) Relation courant-tension pour l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante mince entre un métal supraconducteur et un métal normal. La relation dépend fortement de la température. À $T = 0$, il y a un seuil très marqué qui devient flou à des températures plus hautes en raison de l'excitation thermique des électrons à travers le gap d'énergie dans le supraconducteur.

on pourrait s'attendre à ce que la conductivité en courant alternatif diffère considérablement de sa forme d'état normal à des fréquences faibles comparées à Δ/\hbar , et qu'elle soit essentiellement la même dans les états supraconducteur et normal à des fréquences grandes comparées à Δ/\hbar . Sauf très près de la température critique (voir page 888), Δ/\hbar se situe typiquement dans l'intervalle entre les micro-ondes et l'infrarouge. Dans l'état supraconducteur, on observe un comportement de courant alternatif qui ne se distingue pas de celui de l'état normal à des fréquences optiques. Des déviations par rapport au comportement de l'état normal commencent à apparaître dans l'infrarouge, et ce n'est que dans le domaine des micro-ondes que se développe complètement le comportement de courant alternatif montrant pleinement le manque d'absorption électronique caractéristique d'un gap d'énergie.

Atténuation acoustique

Lorsqu'une onde sonore se propage dans un métal, les champs électriques microscopiques dus au déplacement des ions peuvent transmettre de l'énergie aux électrons proches du niveau de Fermi, retirant ainsi de l'énergie à l'onde²⁶. Bien en dessous de T_c , le taux d'atténuation est nettement plus bas dans un supraconducteur que dans un métal normal, comme on pourrait s'y attendre pour des ondes sonores, où $\hbar\omega < 2\Delta$.

34.8 Équation de London

F. London et H. London examinèrent les premiers, de manière quantitative, la propriété fondamentale selon laquelle un métal dans l'état supraconducteur n'admet aucun champ magnétique dans son intérieur²⁷. Leur analyse commence avec un modèle à deux fluides de Gorter et Casimir²⁸. La seule hypothèse cruciale de ce modèle que nous allons utiliser est que, dans un supraconducteur à une température $T < T_c$, seule une fraction $n_s(T)/n$ du nombre total d'électrons de conduction est capable de participer à un supercourant. La quantité $n_s(T)$ est appelée densité des électrons supraconducteurs. Elle approche la densité électronique totale n à mesure que T tombe bien au-dessous de T_c , mais elle chute à zéro quand T s'élève jusqu'à T_c . La fraction des électrons restante est supposée constituer un « fluide normal » de densité $n - n_s$ qui ne peut transporter de courant électrique sans dissipation normale. Le courant normal et le supercourant sont supposés s'écouler en parallèle ; puisque ce dernier s'écoule sans aucune résistance quelle qu'elle soit, il portera tout le courant induit par tout champ électrique transitoire faible, et les électrons normaux resteront complètement inertes. Les électrons normaux sont donc ignorés dans l'étude qui suit.

Supposons qu'un champ électrique s'établisse momentanément dans un supraconducteur. Les électrons supraconducteurs sont librement accélérés sans dissipation, de telle sorte que leur vitesse moyenne \mathbf{v}_s satisfait à²⁹

$$m \frac{d\mathbf{v}_s}{dt} = -e\mathbf{E} \quad (34.1)$$

Puisque la densité de courant transportée par ces électrons est égale à

26. Voir pages 325-328.

27. F. London et H. London, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A149**, 71 (1935), *Physica* **2**, 341 (1935) ; F. London, *Superfluids*, vol. 1, Wiley, New York, 1954, et Dover, New York, 1954.

28. Le modèle à deux fluides est également utilisé pour décrire l'hélium 4 superfluide, et est décrit dans les deux volumes de F. London, *Superfluids*, vol. 1 et 2, *Ibid.*

29. Tout le long de ce chapitre nous ignorons les effets de structure de bandes et décrivons les électrons avec une dynamique d'électrons libres.

$\mathbf{j} = -ev_s n_s$, l'équation (34.1) peut s'écrire

$$\frac{d}{dt}\mathbf{j} = \frac{n_s e^2}{m}\mathbf{E} \quad (34.2)$$

Noter que la transformée de Fourier de (34.2) donne la conductivité en courant alternatif ordinaire d'un gaz d'électrons de densité n_s dans le modèle de Drude, équation (1.29), lorsque le temps de relaxation τ devient infiniment grand :

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\omega) &= \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) \\ \sigma(\omega) &= i\frac{n_s e^2}{m\omega} \end{aligned} \quad (34.3)$$

La substitution de (34.2) dans la loi de Faraday de l'induction,

$$\nabla \wedge \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (34.4)$$

donne la relation suivante entre la densité de courant et le champ magnétique :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\nabla \wedge \mathbf{j} + \frac{n_s e^2}{mc}\mathbf{B}\right) = \mathbf{0} \quad (34.5)$$

Cette relation, combinée avec l'équation de Maxwell³⁰

$$\nabla \wedge \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j} \quad (34.6)$$

détermine les champs magnétiques et les densités de courant qui peuvent exister à l'intérieur d'un conducteur parfait.

Noter, en particulier, que tout champ statique \mathbf{B} détermine une densité de courant statique \mathbf{j} par l'intermédiaire de l'équation (34.6). Puisque tous \mathbf{B} et \mathbf{j} indépendants du temps sont des solutions triviales de (34.5), les deux équations sont cohérentes avec un champ magnétique statique arbitraire. Ceci est incompatible avec le comportement observé des supraconducteurs qui n'admettent aucun champ dans leur intérieur. F. London et H. London découvrirent que ce comportement caractéristique des supraconducteurs pouvait être obtenu en restreignant l'ensemble complet des solutions de (34.5) à celles qui obéissent à³¹

$$\nabla \wedge \mathbf{j} = -\frac{n_s e^2}{mc}\mathbf{B} \quad (34.7)$$

30. Nous supposons que la variation dans le temps est si faible que le courant de déplacement peut être négligé. Nous prenons également \mathbf{B} pour le champ dans (34.6) plutôt que \mathbf{H} ; la raison en est que \mathbf{j} représente le courant *microscopique* moyen qui s'écoule dans le supraconducteur. Le champ \mathbf{H} n'apparaîtrait que si nous représentions \mathbf{j} par une aimantation effective satisfaisant à $\text{rot } \mathbf{M} = \mathbf{j}/c$, et que si nous définissions \mathbf{H} de la manière habituelle par $\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M}$. Dans ce cas, l'équation (34.6) serait remplacée par l'équation $\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{0}$. Les définitions de \mathbf{H} et \mathbf{M} étant données, ceci constituerait une formulation équivalente.

31. C'est une relation locale : autrement dit, le courant au point \mathbf{r} est relié au champ au même point. A. B. Pippard a fait remarquer que, plus généralement, le courant en \mathbf{r}

qui est appelée équation de London. L'équation (34.5), qui caractérise tout milieu qui conduit l'électricité sans dissipation, requiert que $\text{rot } \mathbf{j} + (n_s e^2 / mc) \mathbf{B}$ soit indépendant du temps ; l'équation plus restrictive de London, qui caractérise spécifiquement les supraconducteurs et les distingue des simples « conducteurs parfaits », requiert en plus que cette valeur indépendante du temps soit nulle.

La raison pour laquelle on remplace (34.5) par l'équation de London plus restrictive est que cette dernière mène directement à l'effet Meissner³². Les équations (34.6) et (34.7) impliquent que

$$\begin{aligned}\nabla^2 \mathbf{B} &= \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \mathbf{B} \\ \nabla^2 \mathbf{j} &= \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \mathbf{j}.\end{aligned}\quad (34.8)$$

Ces équations, à leur tour, prédisent que les courants et les champs magnétiques dans les supraconducteurs ne peuvent exister qu'à l'intérieur d'une couche d'épaisseur Λ sous la surface, où Λ , appelée profondeur de pénétration de London, est donnée par³³

$$\Lambda = \left(\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{1/2} = 41,9 \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{n}{n_s} \right)^{1/2} \text{ \AA}.\quad (34.9)$$

Ainsi, l'équation de London implique l'effet Meissner, en même temps qu'une représentation spécifique des courants de surface qui écrantent le champ appliqué. Ces courants apparaissent à l'intérieur d'une couche surfacique

devrait être déterminé par le champ dans un voisinage du point \mathbf{r} d'après une relation de la forme

$$\nabla \wedge \mathbf{j}(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r}' K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{B}(\mathbf{r}')$$

où le noyau $K(\mathbf{r})$ n'est appréciable que pour r inférieur à une longueur ξ_0 . La distance ξ_0 est l'une des longueurs fondamentales qui caractérisent un supraconducteur, toutes celles-ci étant, malheureusement, indifféremment appelées « longueurs de cohérence ». Dans les matériaux purs bien au-dessous de la température critique, toutes ces longueurs de cohérence sont les mêmes, mais près de T_c ou dans des matériaux de faible libre parcours moyen d'impureté, la « longueur de cohérence » peut varier d'un contexte à un autre. Nous éviterons cette confusion des longueurs de cohérence en restreignant nos commentaires à leur importance dans le cas des matériaux purs à basse température, où toutes ces longueurs s'accordent. Il s'avère que, dans de tels cas, le critère qui permet de connaître le type d'un supraconducteur est de savoir si la longueur de cohérence est petite (type I) ou grande (type II) devant la profondeur de pénétration de London Λ (Éq. (34.9)).

32. Nous verrons plus bas que l'équation de London est également suggérée par certains aspects de l'ordre électronique microscopique.

33. Considérons, par exemple, le cas d'un supraconducteur semi-infini occupant le demi-espace $x > 0$. L'équation (34.8) implique alors que les solutions physiques décroissent exponentiellement

$$B(x) = B(0)e^{-x/\Lambda}$$

D'autres géométries sont explorées dans le problème 2.

d'épaisseur 10^2 – 10^3 Å (bien au-dessous de T_c — l'épaisseur peut être beaucoup plus grande près de la température critique, où n_s approche zéro). À l'intérieur de cette couche de surface, le champ tombe continûment à zéro. Ces prédictions sont confirmées par le fait que la pénétration du champ n'est pas complète dans un film supraconducteur aussi mince ou plus mince que la profondeur de pénétration Λ .

34.9 Théorie microscopique : aspects qualitatifs

La théorie microscopique de la supraconductivité a été avancée par Bardeen, Cooper et Schrieffer en 1957³⁴. Dans une large étude comme la nôtre, nous ne pouvons pas développer le formalisme nécessaire à une description adéquate de leur théorie, et nous ne pouvons décrire que d'une manière qualitative les principes physiques sous-jacents ainsi que les prédictions théoriques majeures.

La théorie de la supraconductivité requiert, pour commencer, une interaction *attractive* entre électrons au voisinage de la surface de Fermi. Bien que l'interaction électrostatique soit répulsive, le mouvement des ions peut « sur-écranter » l'interaction de Coulomb, menant à une attraction³⁵. Nous avons décrit cette possibilité au chapitre 26, où nous avons trouvé, dans un modèle simple, que permettre aux ions de se déplacer en réponse aux mouvements des électrons conduisait à une interaction entre des électrons de vecteurs d'onde \mathbf{k} et \mathbf{k}' de la forme³⁶

$$v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{eff}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_0^2} \cdot \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} \quad (34.10)$$

où $\hbar\omega$ est la différence des énergies électroniques, k_0 est le vecteur d'onde de Thomas-Fermi (17.50), \mathbf{q} est la différence de vecteurs d'onde des électrons et $\omega_{\mathbf{q}}$ est la fréquence d'un phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} .

Ainsi, l'écranage par le mouvement des ions peut mener à une interaction attractive entre les électrons d'énergies suffisamment proches (séparées environ par $\hbar\omega_D$, qui est une mesure de l'énergie typique des phonons). Cette attraction³⁷ sous-tend la théorie de la supraconductivité.

34. J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957). La théorie est en général appelée théorie BCS.

35. Une preuve directe que le mouvement des ions joue un rôle dans l'établissement de la supraconductivité est fourni par l'*effet isotopique* : la température critique de différents isotopes d'un élément métallique donné varie d'un isotope à un autre, fréquemment (mais pas toujours) comme l'inverse de la racine carrée de la masse des ions. Le fait qu'il y ait une dépendance vis-à-vis de la masse des ions démontre que les ions ne peuvent pas seulement jouer un rôle statique dans la transition, mais doivent être dynamiquement impliqués.

36. Voir pages 622-624. Qu'une telle attraction soit possible et puisse être la source de la supraconductivité fut indiqué pour la première fois par H. Fröhlich.

37. Tout autre mécanisme menant à une interaction attractive entre électrons près de la surface de Fermi mènerait également à un état supraconducteur à température suffisamment basse. Cependant, aucun cas de supraconductivité due à d'autres mécanismes n'a été établi de manière convaincante dans les métaux.

Étant donné que les électrons dont les énergies diffèrent de $O(\hbar\omega_D)$ peuvent subir une attraction, la possibilité apparaît que de tels électrons puissent former des paires liées³⁸. Ceci pourrait apparaître douteux, puisqu'à trois dimensions, deux particules doivent interagir avec une certaine force minimale pour former un état lié; une condition à laquelle l'interaction effective relativement limitée serait peu susceptible de satisfaire. Cependant, Cooper³⁹ soutint que cette possibilité, apparemment peu plausible, était rendue tout à fait probable par l'influence des $N - 2$ électrons restants sur la paire en interaction par le principe d'exclusion de Pauli.

Cooper considéra le problème de deux électrons avec une interaction attractive qui serait beaucoup trop faible pour les lier s'ils étaient isolés. Il démontra cependant qu'en présence d'une sphère de Fermi d'électrons supplémentaires⁴⁰ le principe d'exclusion de Pauli modifie radicalement le problème à deux électrons de telle sorte qu'un état lié peut exister, aussi faible que soit l'interaction. Mise à part l'indication du fait que l'attraction ne devait pas nécessairement posséder d'intensité minimale pour lier une paire, le calcul de Cooper indiquait, aussi, comment la température de transition supraconductrice pouvait être si basse comparée à toutes les autres températures caractéristiques d'un solide. Ceci découlait de la forme de sa solution qui donnait une énergie de liaison très petite comparée à l'énergie potentielle d'attraction lorsque cette attraction était petite.

L'argument de Cooper s'applique à une seule paire d'électrons en présence d'une distribution de Fermi normale d'électrons supplémentaires. La théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer fit un pas supplémentaire essentiel en construisant un état fondamental dans lequel *tous* les électrons forment des paires. C'est une extension considérable du modèle de Cooper car chaque électron joue maintenant deux rôles : il fournit la restriction nécessaire sur les vecteurs d'onde permis (via le principe d'exclusion) qui rend possible la formation d'autres paires en dépit de la faiblesse de l'attraction ; en même temps, l'électron lui-même participe à l'une de ces paires liées.

L'approximation BCS de la fonction d'onde de l'état fondamental électronique peut être décrite comme suit : groupons les N électrons de conduction en $N/2$ paires⁴¹ et décrivons chaque paire par une fonction d'onde d'état lié $\phi(\mathbf{r}s, \mathbf{r}'s')$, où \mathbf{r} est la position de l'électron et s son nombre quantique de spin. Considérons alors la fonction d'onde à N électrons qui est simplement

38. Plus généralement, on peut étudier la possibilité que n électrons se lient ensemble, mais la faible interaction et le principe d'exclusion de Pauli font que le cas $n = 2$ est le plus prometteur.

39. L. N. Cooper, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956).

40. La distribution de Fermi dégénérée d'électrons supplémentaires n'était censée jouer aucun autre rôle que celui d'interdire que deux électrons occupent des niveaux de vecteurs d'onde inférieurs à k_F . Ainsi, le calcul de Cooper était fondamentalement un calcul à deux électrons, mis à part que l'analyse était restreinte aux états construits à partir des niveaux à un électron, desquels avaient été exclues toutes les ondes planes de vecteurs d'onde inférieurs à k_F . Voir le problème 4.

41. L'électron impair (si N est impair) n'est d'aucune importance à la limite d'un grand système.

le produit de $N/2$ telles fonctions d'onde à deux électrons *identiques* :

$$\Psi(\mathbf{r}_1s_1, \dots, \mathbf{r}_Ns_N) = \phi(\mathbf{r}_1s_1, \mathbf{r}_2s_2) \dots \phi(\mathbf{r}_{N-1}s_{N-1}, \mathbf{r}_Ns_N) \quad (34.11)$$

Elle décrit un état dans lequel tous les électrons sont liés, en paires, dans des états à deux électrons identiques. Cependant, il lui manque la symétrie requise par le principe de Pauli. Pour construire un état qui change de signe à chaque fois que les coordonnées de spin et spatiales de deux électrons quelconques sont échangées, nous devons antisymétriser l'état (34.11). Ceci nous conduit à l'état fondamental BCS⁴² :

$$\Psi_{\text{BCS}} = \mathcal{A}\Psi \quad (34.12)$$

Il pourrait sembler surprenant que l'état (34.12) satisfasse au principe de Pauli même si toutes les fonctions d'onde des paires ϕ qui y apparaissent sont identiques. En effet, si nous avons construit un état produit analogue à (34.11) à partir de N niveaux à *un* électron identiques, l'antisymétrisation qui suivrait l'annulerait. L'exigence fondamentale de l'antisymétrie implique qu'aucun niveau à un électron ne soit doublement occupé lorsque les états sont des produits antisymétrisés de niveaux à un électron. Cependant, la condition d'antisymétrie n'implique pas une restriction correspondante sur l'occupation de niveaux à deux électrons dans des états qui sont des produits antisymétrisés de niveaux à deux électrons⁴³.

On peut démontrer que si l'état (34.12) est pris comme état d'essai dans une estimation variationnelle de l'énergie de l'état fondamental, le choix optimal pour ϕ doit alors conduire à une énergie plus basse que le meilleur choix de déterminants de Slater (c'est-à-dire la meilleure fonction d'essai à électrons indépendants) pour toute interaction attractive, aussi faible soit-elle.

Dans la théorie BCS, les fonctions d'onde des paires ϕ sont des états singulets⁴⁴ ; autrement dit, les deux électrons dans la paire ont des spins opposés et la partie orbitale de la fonction d'onde, $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, est symétrique. Si l'état de paire est choisi invariant par translation (en ignorant des complications

42. L'antisymétriseur \mathcal{A} ajoute simplement à la fonction sur laquelle il agit chacune des $N! - 1$ autres fonctions obtenues par toutes les permutations possibles des arguments, multipliées par $+1$ ou -1 selon que la permutation est construite à partir d'un nombre pair ou impair d'échanges.

43. C'est pourquoi une paire de fermions peut se comporter statistiquement comme un boson. En effet, si l'énergie de liaison de chaque paire était si forte que la taille de la paire était petite comparée à la distance interparticulaire r_s , l'état fondamental consisterait alors en $N/2$ bosons, tous condensés dans le même niveau à deux électrons. Comme nous le verrons, cependant, la taille d'une paire de Cooper est grande comparée à r_s , et il peut être extrêmement trompeur d'envisager les paires de Cooper comme des bosons indépendants.

44. Si les états des paires constituaient des triplets (spin 1), ceci impliquerait des propriétés magnétiques caractéristiques qui ne sont pas observées. Des appariements de triplets ont cependant été observés dans l'hélium 3 liquide, un liquide de Fermi dégénéré qui a de nombreuses ressemblances avec le gaz d'électrons dans un métal. Voir, par exemple, *Nobel Symposium 24, Collective Properties of Physical Systems*, B. Lundqvist et S. Lundqvist éd., Academic Press, New York, 1973, pages 84-120.

possibles dues au potentiel périodique du réseau) de telle sorte que $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ soit de la forme $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, on peut alors écrire :

$$\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} \quad (34.13)$$

Ainsi, χ peut être vue comme une superposition de produits de niveaux à un électron dans chaque terme desquels les électrons de vecteurs d'onde égaux et opposés sont appariés⁴⁵.

Un résultat du calcul des variations de Ψ_{BCS} montre que la portée spatiale ξ_0 de la fonction d'onde des paires⁴⁶ est très grande comparée à la distance entre les électrons r_s . Une estimation grossière de ξ_0 peut être construite comme suit : la fonction d'onde de paire $\phi(\mathbf{r})$ est vraisemblablement une superposition de niveaux à un électron d'énergies situées dans un intervalle de largeur $O(\Delta)$ autour de \mathcal{E}_F , puisqu'à l'extérieur de cet intervalle d'énergie, des expériences d'effet tunnel indiquent que la densité de niveaux à un électron est peu altérée par rapport à la forme qu'elle possède dans un métal normal. L'incertitude sur la quantité de mouvement des niveaux à un électron constituant l'état de paire est donc fixée par la condition

$$\Delta = \delta\mathcal{E} = \delta \left(\frac{p^2}{2m} \right) = \left(\frac{p_F}{m} \right) \delta p \approx v_F \delta p \quad (34.14)$$

La portée spatiale de $\phi(\mathbf{r})$ est ainsi de l'ordre de

$$\xi_0 \sim \frac{\hbar}{\delta p} \sim \frac{\hbar v_F}{\Delta} \sim \frac{1}{k_F} \frac{\mathcal{E}_F}{\Delta} \quad (34.15)$$

Puisque \mathcal{E}_F vaut typiquement 10^3 - 10^4 fois Δ , et k_F est de l'ordre de 10^8 cm^{-1} , ξ_0 vaut typiquement 10^3 \AA .

Ainsi, à l'intérieur d'une région occupée par toute paire donnée, on trouvera les centres de nombreuses paires (des millions, ou plus). C'est un aspect essentiel de l'état supraconducteur : les paires ne peuvent pas être envisagées comme des particules indépendantes, mais sont spatialement emboîtées d'une manière très complexe qui est essentielle à la stabilité de l'état.

La description ci-dessus résume les aspects essentiels de l'état fondamental d'un supraconducteur. Pour décrire les états excités, ou les propriétés

45. On insiste souvent sur cet aspect de l'état fondamental, et l'on dit que des électrons de spins et de vecteurs d'onde opposés sont liés dans les paires. Ceci n'est pas plus (ou moins) exact que d'affirmer que tout état lié de deux particules identiques invariant par translation les apparie avec des quantités de mouvement égales et opposées ; autrement dit, cette affirmation attire correctement l'attention sur le fait que la quantité de mouvement totale de la paire liée est nulle, mais détourné trompeusement l'attention du fait que l'état est une superposition de telles paires, et est donc localisé dans les coordonnées de position relative (au contraire d'un unique produit d'ondes planes).

46. Dans les supraconducteurs purs bien en dessous de T_c , elle s'avère être la même que la longueur de cohérence décrite dans la note 31. Elle est donc désignée par le même symbole.

thermiques ou de transport d'un supraconducteur, il faut recourir à des formalismes plus sophistiqués. Nous ne nous y engagerons pas ici, sauf pour insister sur le fait que l'image physique sous-jacente reste celle d'un système d'électrons appariés. Dans des processus hors d'équilibre, l'état de paire peut être plus complexe. À température non nulle, une fraction des paires est thermiquement dissociée, et la densité d'électrons supraconducteurs n_s est déterminée par la fraction qui reste appariée. De plus, en raison de la nature autocohérente complexe de l'appariement, la dissociation thermique de certaines des paires à température non nulle entraîne une dépendance en température des propriétés caractéristiques des paires qui restent liées (par exemple, la portée de la fonction de paire). À mesure que T s'élève vers T_c , toutes les paires se dissocient, et l'état fondamental revient continûment à l'état fondamental normal de l'approximation des électrons indépendants.

34.10 Prédictions quantitatives de la théorie microscopique élémentaire

Dans sa forme la plus simple, la théorie BCS fait deux simplifications importantes dans l'hamiltonien de base qui décrit les électrons de conduction.

1. Les électrons de conduction sont traités dans l'approximation des électrons libres ; les effets de structure de bandes sont ignorés.
2. L'interaction attractive relativement complexe⁴⁷ (34.10) entre électrons près de l'énergie de Fermi est encore simplifiée en une interaction effective V . L'élément de matrice de V entre un état à deux électrons de vecteurs d'onde électroniques \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 , et un autre de vecteurs d'onde \mathbf{k}_3 et \mathbf{k}_4 , dans un volume Ω est pris égal à

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | V | \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4 \rangle &= -V_0/\Omega, \text{ quand } \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4 \\ &|\mathcal{E}(\mathbf{k}_i) - \mathcal{E}_F| < \hbar\omega, \quad i = 1, \dots, 4 \\ &= 0, \text{ sinon} \end{aligned} \quad (34.16)$$

La restriction sur les vecteurs d'onde est nécessaire pour tout potentiel invariant par translation ; l'aspect significatif de l'interaction (34.16) est l'attraction subie à chaque fois que les quatre énergies électroniques sont dans un intervalle de largeur égale à une quantité $\hbar\omega$ (habituellement prise de l'ordre de $\hbar\omega_D$) autour de l'énergie de Fermi.

L'équation (34.16) est une simplification grossière de l'interaction réelle, et tout résultat dépendant de ses aspects détaillés doit être envisagé avec suspicion. Heureusement, la théorie prédit de nombreuses relations à partir

47. Il ne faut pas oublier que même l'équation (34.10) constitue une représentation relativement grossière de l'interaction dynamique détaillée induite entre les électrons par les phonons. Dans ce qu'on appelle les supraconducteurs à couplage fort (voir plus bas), même l'équation (34.10) est inadéquate.

desquelles les deux paramètres phénoménologiques V_0 et $\hbar\omega$ sont absents. Ces relations sont relativement bien suivies par une large classe de supraconducteurs, avec certaines exceptions notables (telles que le plomb et le mercure). Même ces exceptions, appelées « supraconducteurs à couplage fort », ont pu être ramenées de manière convaincante dans le cadre plus général de la théorie BCS, à condition d'abandonner les simplifications inhérentes à l'interaction approximative (34.16), ainsi que certaines autres représentations trop simples de l'effet des phonons⁴⁸.

À partir de l'hamiltonien type (34.16), la théorie BCS donne les prédictions d'équilibres majeures suivantes.

Température critique

En champ magnétique nul, l'ordre supraconducteur s'établit à une température critique donnée par

$$k_B T_c = 1,13 \hbar\omega e^{-1/N_0 V_0} \quad (34.17)$$

où N_0 est la densité des niveaux électroniques pour une seule population de spin dans le métal normal⁴⁹ et ω et V_0 sont les paramètres de l'hamiltonien type (34.16). En raison de la dépendance exponentielle, le couplage effectif V_0 ne peut être déterminé assez précisément pour permettre des calculs très précis de la température critique à partir de (34.17). Cependant, cette même dépendance exponentielle rend compte des températures critiques très basses (typiquement d'un à trois ordres de grandeurs au-dessous de la température de Debye), car bien que $\hbar\omega$ soit de l'ordre de $k_B \Theta_D$, la forte dépendance vis-à-vis de $N_0 V_0$ peut conduire à l'intervalle observé des températures critiques avec $N_0 V_0$ compris entre 0,1 et 0,5, c'est-à-dire avec $V_0 n$ compris⁵⁰ entre $0,1 \mathcal{E}_F$ et $0,5 \mathcal{E}_F$. Notons également que, aussi faible que soit le couplage V_0 , la théorie prédit une transition, bien que la température de transition (34.17) soit si basse qu'elle peut être inobservable.

48. Dans la théorie des supraconducteurs à couplage fort, on traite le système électron-phonon complet, sans essayer d'éliminer dès le début les phonons en faveur d'une interaction effective de la forme (34.16), ou même (34.10). Par conséquent, l'interaction entre les électrons est plus compliquée et n'est plus instantanée mais retardée. De plus, les durées de vie dues à la diffusion électron-phonon des niveaux électroniques dans un intervalle de largeur $\hbar\omega_D$ à partir du niveau de Fermi peuvent être si courtes que la représentation des niveaux à un électron bien définis à partir desquels les paires se forment nécessite également une modification.

49. La quantité N_0 est simplement égale à $g(\mathcal{E}_F)/2$. Cette notation pour la densité de niveaux est largement utilisée dans la littérature relative à la supraconductivité.

50. La quantité N_0 est de l'ordre de n/\mathcal{E}_F . Voir l'équation (2.65).

TAB. 34.3 – Valeurs mesurées^a de $2\Delta(0)/k_B T_c$.

Élément	$2\Delta(0)/k_B T_c$
Al	3,4
Cd	3,2
Hg (α)	4,6
In	3,6
Nb	3,8
Pb	4,3
Sn	3,5
Ta	3,6
Tl	3,6
V	3,4
Zn	3,2

^a $\Delta(0)$ est mesuré dans des expériences d'effet tunnel. Notons que la valeur BCS de ce rapport est 3,53. La plupart des valeurs présentées sont données avec une incertitude de $\pm 0,1$.

Source : R. Mersevey et B. B. Schwartz, *Superconductivity*, R. D. Parks éd., Dekker, New York, 1969.

Gap d'énergie

Une formule similaire à (34.17) est prédite pour le gap d'énergie à température nulle :

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega e^{-1/N_0 V_0} \quad (34.18)$$

Le rapport de (34.18) à (34.17) donne une formule fondamentale indépendante des paramètres phénoménologiques :

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1,76 \quad (34.19)$$

Ce résultat est vérifié par un grand nombre de supraconducteurs avec une précision de 10 % (table 34.3). Ceux pour lesquels cette relation n'est pas vérifiée (par exemple, le plomb et le mercure où l'écart est proche de 30 %) tendent aussi à dévier systématiquement des autres prédictions de la théorie, et peuvent en être rapprochés en utilisant l'analyse plus élaborée de la théorie du couplage fort.

La théorie élémentaire prédit aussi que, près de la température critique (en champ nul), le gap d'énergie disparaît selon la loi universelle⁵¹

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1,74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}, \quad T \approx T_c \quad (34.20)$$

Champ critique

La prédiction BCS élémentaire pour $H_c(T)$ est souvent exprimée en termes de la déviation par rapport à la loi empirique⁵² :

$$\frac{H_c(T)}{H_c(0)} \approx 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \quad (34.21)$$

La quantité $[H_c(T)/H_c(0)] - [1 - (T/T_c)^2]$ est représentée pour plusieurs supraconducteurs sur la figure 34.8, avec la prédiction BCS. Le départ est petit dans tous les cas, mais notons que les supraconducteurs à couplage fort, le plomb et le mercure, dévient plus que les autres.

Chaleur spécifique

À la température critique (en champ magnétique nul), la théorie BCS élémentaire prédit une discontinuité dans la chaleur spécifique qui peut également être mise sous une forme indépendante des paramètres de l'hamiltonien (34.16)⁵³ :

$$\left. \frac{c_s - c_n}{c_n} \right|_{T_c} = 1,43 \quad (34.22)$$

L'accord de cette prédiction avec l'expérience est bon à 10 % près à nouveau, sauf pour les supraconducteurs à couplage fort (table 34.4).

51. L'équation (34.20) est un résultat caractéristique de la théorie de champ moyen (voir la prédiction de cette théorie selon laquelle l'aimantation spontanée s'annule comme $(T_c - T)^{1/2}$, chapitre 33, problème 6). On sait que la théorie de champ moyen est fautive pour les corps ferromagnétiques au voisinage de la température critique. Vraisemblablement, elle échoue aussi suffisamment près de T_c dans les supraconducteurs, mais des arguments ont été avancés selon lesquels la région dans laquelle la théorie de champ moyen n'est plus correcte est extrêmement petite (typiquement $(T_c - T)/T_c \approx 10^{-8}$). Les supraconducteurs fournissent un exemple rare de transition de phase qui soit bien décrit par une théorie de champ moyen près du point critique.

52. La prédiction BCS peut à nouveau être mise sous forme indépendante des paramètres. À basse température, on a $H_c(T)/H_c(0) \approx 1 - 1,06(T/T_c)^2$, alors que près de T_c , on a $H_c(T)/H_c(0) = 1,74[1 - (T/T_c)]$.

53. Une discontinuité dans la chaleur spécifique à T_c constitue également un résultat caractéristique d'une théorie de champ moyen. La chaleur spécifique diverge vraisemblablement très près de T_c .

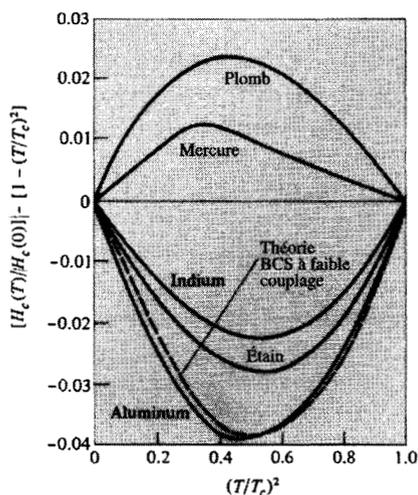


FIG. 34.8 – Déviation de la relation empirique grossière $[H_c(T)/H_c(0)] \approx 1 - [T/T_c]^2$ mesurée dans plusieurs métaux et prédite par la théorie BCS simple. Les déviations par rapport à la prédiction BCS sont plus prononcées dans les supraconducteurs à « couplage fort », le plomb et le mercure. (J. C. Swihart *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 106 (1965).)

TAB. 34.4 – Valeurs mesurées du rapport^a $[(c_s - c_n)/c_n]_{T_c}$.

Élément	$\left[\frac{c_s - c_n}{c_n} \right]_{T_c}$
Al	1,4
Cd	1,4
Ga	1,4
Hg	2,4
In	1,7
La (HCP)	1,5
Nb	1,9
Pb	2,7
Sn	1,6
Ta	1,6
Tl	1,5
V	1,5
Zn	1,3

^a La prédiction BCS simple est $[(c_s - c_n)/c_n]_{T_c} = 1,43$.

Source : R. Mersevey et B. B. Schwartz, *Superconductivity*, R. D. Parks éd., Dekker, New York, 1969.

La chaleur spécifique électronique à basse température peut également être mise sous une forme indépendante des paramètres,

$$\frac{c_s}{\gamma T_c} = 1,34 \left(\frac{\Delta(0)}{T} \right)^{3/2} e^{-\Delta(0)/T} \quad (34.23)$$

où γ est le coefficient du terme linéaire dans la chaleur spécifique d'un métal dans l'état normal (Éq. (2.80)). Noter la chute exponentielle sur une échelle déterminée par le gap d'énergie $\Delta(0)$.

34.11 Théorie microscopique et effet Meissner

En présence d'un champ magnétique, des courants diamagnétiques vont circuler dans un métal à l'état d'équilibre, qu'il soit normal ou supraconducteur, bien que les courants soient beaucoup plus grands dans un supraconducteur. Dans un modèle d'électrons libres, le courant est déterminé, au premier ordre dans le champ, par une équation de la forme⁵⁴

$$\nabla \wedge \mathbf{j} = - \int d\mathbf{r}' K(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{B}(\mathbf{r}') \quad (34.24)$$

S'il s'avère que le noyau $K(\mathbf{r})$ satisfait à

$$\int d\mathbf{r} K(\mathbf{r}) = K_0 \neq 0 \quad (34.25)$$

alors, à la limite des champs magnétiques variant lentement sur la portée de $K(\mathbf{r})$, l'équation (34.24) se réduit à

$$\nabla \wedge \mathbf{j}(\mathbf{r}) = -K_0 \mathbf{B}(\mathbf{r}) \quad (34.26)$$

qui n'est rien d'autre que l'équation de London (34.7), avec n_s donné par

$$n_s = \frac{mc}{e^2} K_0 \quad (34.27)$$

Puisque l'équation de London implique l'effet Meissner, on en déduit que, dans des métaux normaux, la constante K_0 doit être nulle. Pour démontrer que la théorie BCS implique l'effet Meissner, on calcule le noyau $K(\mathbf{r})$ dans le champ appliqué par la théorie des perturbations, et l'on vérifie explicitement que $K_0 \neq 0$.

La démonstration réelle du fait que $K_0 \neq 0$ est une application relativement complexe de la théorie BCS. Cependant, une explication plus intuitive de l'équation de London a été avancée pour la première fois par les London eux-mêmes. Cette explication peut être rendue un peu plus contraignante

54. C'est le même noyau K que celui mentionné dans la note 31.

par une théorie phénoménologique due à V. L. Ginzburg et L. D. Landau⁵⁵, qui, bien que proposée sept ans avant la théorie BCS, peut être tout à fait naturellement décrite en termes de certaines des notions fondamentales de la théorie microscopique.

34.12 Théorie de Ginzburg-Landau

Ginzburg et Landau ont affirmé que l'état supraconducteur pouvait être caractérisé par un « paramètre d'ordre » complexe $\psi(\mathbf{r})$ qui s'annule au-dessus de T_c et dont le module mesure le degré d'ordre supraconducteur à la position \mathbf{r} au-dessous de T_c ⁵⁶. Du point de vue de la théorie BCS, le paramètre d'ordre peut être envisagé comme une fonction d'onde à une particule décrivant la position du centre de masse d'une paire de Cooper. Puisque toutes les paires de Cooper sont dans le même état à deux électrons, une seule fonction suffit. Parce que le paramètre d'ordre ne se réfère pas à la coordonnée relative des deux électrons dans la paire, la description d'un supraconducteur en termes de $\psi(\mathbf{r})$ n'est valable que pour des phénomènes qui varient lentement à l'échelle⁵⁷ des dimensions de la paire.

Dans l'état fondamental du supraconducteur, chaque paire est dans un état invariant par translation qui ne dépend pas des coordonnées du centre de masse ; autrement dit, le paramètre d'ordre est une constante. Il développe une structure intéressante lorsque des courants circulent, ou lorsqu'un champ est appliqué. Une hypothèse fondamentale de la théorie de Ginzburg-Landau est que le courant qui circule dans un supraconducteur caractérisé par le paramètre d'ordre $\psi(\mathbf{r})$ en présence d'un champ magnétique donné par le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ s'obtient par la formule de mécanique quantique ordinaire pour le courant dû à une particule de charge $-2e$ et de masse $2m$ (c'est-à-dire la paire de Cooper) décrite par une fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$, à savoir

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{2m} \left[\psi^* \left\{ \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{2e}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right\} + \left\{ \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{2e}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right\}^* \psi \right]. \quad (34.28)$$

L'équation de London (34.7) découle de (34.28), à condition de supposer également que le paramètre d'ordre $\psi = |\psi| e^{i\phi}$ varie spatialement de manière

55. V. L. Ginzburg et L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950).

56. Il faut garder à l'esprit l'analogie avec un corps ferromagnétique de Heisenberg, où le paramètre d'ordre peut être vu comme la valeur moyenne du spin local $\mathbf{s}(\mathbf{r})$. Au-dessus de T_c , $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ s'annule ; au-dessous, il donne la valeur locale de l'aimantation spontanée. Dans l'état fondamental, $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ est indépendant de \mathbf{r} (et, de même, dans un supraconducteur uniforme qui ne transporte pas de courant, $\psi(\mathbf{r})$ est constant). Cependant, on peut considérer des configurations plus compliquées du corps ferromagnétique dans lesquelles, par exemple, l'aimantation est contrainte par des champs appliqués de pointer dans différentes directions aux deux extrémités d'une barre. Un $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ qui dépend de la position est aussi utile dans l'investigation de la structure des domaines. De manière similaire, un $\psi(\mathbf{r})$ dépendant de la position sert à examiner les configurations transportant des courants dans les supraconducteurs.

57. Bien au-dessous de T_c , c'est la longueur ξ_0 décrite page 885.

significative par l'intermédiaire de la phase ϕ et non du module $|\psi|$. Puisque le module du paramètre d'ordre mesure le degré d'ordre supraconducteur, cette hypothèse restreint l'étude à des perturbations dans lesquelles la densité de paires de Cooper n'est pas altérée de manière appréciable par rapport à sa valeur uniforme d'équilibre thermique. Ceci devrait être le cas dans des phénomènes dans lesquels les paires peuvent s'écouler, mais non s'accumuler ou être détruites⁵⁸.

Cette hypothèse faite, la relation (34.28) pour le courant se simplifie en

$$\mathbf{j} = - \left[\frac{2e^2}{mc} \mathbf{A} + \frac{e\hbar}{m} \nabla\phi \right] |\psi|^2 \quad (34.29)$$

Puisque le rotationnel de tout gradient s'annule, et puisque $|\psi|^2$ est essentiellement constant, on en déduit immédiatement l'équation de London (34.7) à condition que l'on identifie la densité superfluide n_s avec $2|\psi|^2$, ce qui est raisonnable au vu de l'interprétation de ψ en tant que fonction d'onde caractérisant des particules de charge $2e$.

34.13 Quantification du flux

L'équation (34.29) a une conséquence encore plus frappante que l'équation de London. Considérons un supraconducteur en forme d'anneau (figure 34.9). Si nous intégrons (34.29) sur un chemin très profond dans le matériau supraconducteur entourant le trou de l'anneau, alors, puisque des courants notables ne peuvent circuler qu'au voisinage de la surface du supraconducteur, on trouve que

$$0 = \oint \mathbf{j} \cdot d\boldsymbol{\ell} = \oint \left(\frac{2e^2}{mc} \mathbf{A} + \frac{e\hbar}{m} \nabla\phi \right) \cdot d\boldsymbol{\ell} \quad (34.30)$$

Le théorème de Stokes donne

$$\int \mathbf{A} \cdot d\boldsymbol{\ell} = \int \nabla \wedge \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S} = \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \Phi \quad (34.31)$$

où Φ est le flux qui traverse l'anneau⁵⁹. De plus, puisque le paramètre d'ordre est une fonction uniforme, sa phase doit changer de 2π fois un entier n lorsque

58. Plus généralement, lorsque le degré d'ordre supraconducteur possède une variation spatiale significative, il faut utiliser une seconde équation de Ginzburg-Landau en conjonction avec (34.28) pour déterminer à la fois ψ et le courant. La seconde équation relie le taux de variation spatiale du paramètre d'ordre au potentiel vecteur, et n'est pas sans ressembler (dans une certaine mesure) à l'équation de Schrödinger à une particule. L'utilisation de l'ensemble complet des équations de Ginzburg-Landau est essentielle, par exemple, pour décrire les vortex dans les supraconducteurs de type II, car, dans leur cœur, le module du paramètre d'ordre chute rapidement à zéro, laissant une région dans laquelle le flux magnétique est appréciable.

59. Puisque le champ magnétique ne peut pas pénétrer le matériau supraconducteur, le flux ainsi délimité ne dépendra pas du choix du chemin, tant que ce dernier est situé profondément dans le matériau.

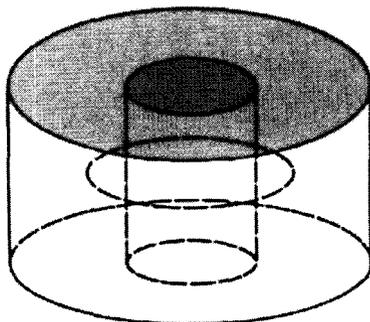


FIG. 34.9 – Un anneau de matériau supraconducteur, montrant un chemin encerclant l'ouverture et situé bien à l'intérieur du supraconducteur.

l'anneau est encerclé :

$$\oint \nabla \phi \cdot d\ell = \Delta \phi = 2\pi n \quad (34.32)$$

En combinant ces résultats, on en conclut que le flux magnétique délimité par l'anneau doit être quantifié :

$$|\Phi| = \frac{nhc}{2e} = n\Phi_0 \quad (34.33)$$

La quantité $\Phi_0 = hc/2e = 2,0679 \cdot 10^{-7} \text{ G.cm}^2$ est appelée fluxoïde, ou quantum de flux. La quantification du flux a été observée et est l'une des preuves les plus irréfutables de la validité d'une description d'un supraconducteur en termes d'un paramètre d'ordre complexe⁶⁰.

34.14 Théorie microscopique et courants persistants

La propriété éponyme des supraconducteurs est malheureusement l'une des plus difficiles à extraire de la théorie microscopique. En un sens, une conductivité parfaite découle de l'effet Meissner, car des courants macroscopiques doivent circuler sans dissipation pour écranter des champs magnétiques macroscopiques à l'équilibre. En effet, l'obtention microscopique directe des courants persistants est semblable à celle de l'effet Meissner. On calcule au premier ordre le courant induit par un champ électrique, et l'on démontre

60. B. S. Deaver et W. M. Fairbank, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 43 (1961) ; R. Doll et M. Näbauer, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 51 (1961). La théorie de Ginzburg-Landau prédit également, et des expériences sont venues le confirmer, que chaque vortex dans un supraconducteur de type II contient un seul quantum de flux magnétique.

qu'il existe une partie dans la conductivité en courant alternatif ayant la forme (34.3) propre à un gaz d'électrons sans dissipation. Pour cela, il suffit de prouver⁶¹ que

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \omega \operatorname{Im} \sigma(\omega) \neq 0 \quad (34.34)$$

La valeur de la constante non nulle détermine, par comparaison avec (34.3), la valeur de la densité d'électrons supraconducteurs n_s .

Démontrer que (34.34) est vraie, est plus compliqué que de démontrer la condition (34.25) pour l'effet Meissner, car il est essentiel d'inclure les effets de la diffusion : s'il n'y avait pas de diffusion, n'importe quel métal obéirait à (34.34), mais, même en l'absence de diffusion, un calcul de diamagnétisme dans un métal normal ne révèle aucun effet Meissner. Cependant, le calcul a été réalisé⁶² et la valeur de n_s , déduite de la conductivité à basse fréquence, s'accorde avec celle déduite du calcul de l'effet Meissner. Le calcul est malheureusement très formel et ne fournit aucune explication intuitive du fait remarquable qu'aucun des mécanismes habituels de diffusion n'est efficace pour dégrader le courant dès lors qu'il s'est établi dans un métal supraconducteur. Une explication intuitive est au moins suggérée par la ligne de raisonnement suivante⁶³.

Supposons que nous utilisions un champ électrique pour établir un courant dans un métal et, qu'ensuite, nous supprimions le champ et que nous nous demandions comment le courant peut disparaître. Dans un métal normal, le courant peut être dégradé un électron à la fois ; autrement dit, les processus de diffusion peuvent réduire la quantité de mouvement totale du système électronique par une série de collisions d'électrons individuels avec des impuretés, des phonons, des imperfections, etc., chacune d'elle, en moyenne, ramenant la distribution de quantité de mouvement vers sa forme d'équilibre, dans laquelle le courant total est nul. Lorsqu'un courant est établi dans un supraconducteur, toutes les paires de Cooper se déplacent ensemble : l'unique état à deux électrons qui décrit chacune des paires est un état de centre de masse de

61. L'équation (34.34) est similaire dans sa structure à la condition (34.25) pour l'effet Meissner. L'intégrale sur tout l'espace du noyau K est égale à la limite en $k = 0$ de sa transformée de Fourier spatiale. Dans les deux cas, on doit établir qu'une certaine fonction de réponse électromagnétique ne s'annule pas, à une limite appropriée de grande longueur d'onde ou de petite fréquence.

62. Voir, par exemple, A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov et I. E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1963, pp. 334-341.

63. Un certain nombre d'arguments « intuitifs » ont été fournis sur cette question, beaucoup d'entre eux sont faux. Il existe, par exemple, un argument (fondé sur un vieil argument de Landau relatif à l'explication de la superfluidité dans ^4He) qui prétend déduire les courants persistants de l'existence d'un gap d'énergie dans le spectre d'excitation à un électron. Mais ceci explique simplement pourquoi les courants ne peuvent être dégradés par des excitations à un électron, laissant ouverte la possibilité d'une dégradation du courant par une paire. L'argument que nous indiquons ici peut se retrouver sous de nombreuses apparences, associées aux notions de « rigidité de la fonction d'onde », d'« ordre non diagonal à longue portée », ou encore de « cohérence de phase à longue portée ».

quantité de mouvement non nulle⁶⁴. On pourrait s'attendre à ce qu'un tel courant puisse être dégradé par des collisions à une paire, analogues aux collisions à un électron dans un métal normal, dans lequel des paires individuelles voient la quantité de mouvement de leur centre de masse ramenée à zéro par les collisions. Une telle suggestion, cependant, ne prend pas en compte l'interdépendance délicate entre les paires⁶⁵. Le fait que toutes les autres paires existent et sont décrites par des fonctions d'onde de paires identiques est essentiel à la stabilité de l'état de paire. Ainsi, on ne peut pas changer les fonctions d'onde de paires individuellement sans détruire complètement l'état apparié, avec un coût énorme en énergie libre.

La transition de dégradation du courant qui est moins coûteuse en énergie libre dépend, en général, de la géométrie du spécimen, mais elle requiert d'habitude la destruction des paires dans une certaine portion macroscopique de l'échantillon. De tels processus sont possibles, mais le coût en énergie libre est en général si grand que la durée de vie du supercourant est infinie sur toute échelle de temps pratique⁶⁶.

34.15 Effet tunnel pour les supercourants ; effets Josephson

Nous avons décrit (page 877) le passage par effet tunnel d'électrons individuels d'un métal supraconducteur à un métal normal à travers une mince barrière isolante, et avons indiqué comment les mesures du courant d'effet tunnel donnent des informations sur la densité de niveaux à un électron dans le supraconducteur. On peut également faire des mesures de courant d'effet tunnel lorsque les deux métaux sont supraconducteurs, et les résultats sont bien reproduits en supposant que les deux métaux ont des densités de niveaux à un électron de la forme prédite par la théorie BCS (figure 34.10). En 1962, Josephson⁶⁷ prédit qu'en plus de cet « effet tunnel normal » des électrons individuels, le courant d'effet tunnel transporté par les électrons appariés devrait posséder une autre composante : à condition que la barrière ne

64. Le fait qu'un supercourant soit très bien décrit en considérant tous les électrons appariés comme occupant un seul état quantique est confirmé par l'absence d'effets thermoélectriques dans un supraconducteur (voir page 871). Si un supercourant ressemblait au flot désordonné des électrons qui constitue un courant dans un métal normal, il y aurait alors un courant thermique d'accompagnement (effet Peltier).

65. Se rappeler (page 885) qu'à l'intérieur du rayon d'une paire donnée se trouvent les centres de millions d'autres paires.

66. Ainsi, en principe, les états transportant des supercourants ne sont que métastables. Pour des géométries bien choisies (c'est-à-dire des spécimens qui sont très petits sur une ou plusieurs dimensions spatiales), les fluctuations nécessaires pour détruire un supercourant ne sont pas improbables, et l'on peut observer le déclin du « courant persistant ». Une image microscopique très séduisante d'un tel processus a été proposée par V. Ambegaokar et J. S. Langer, *Phys. Rev.* **164**, 498 (1967).

67. B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1**, 251 (1962). Voir aussi les articles de Josephson et Mercereau dans *Superconductivity*, R. D. Parks, éd., Dekker, New York, 1969.

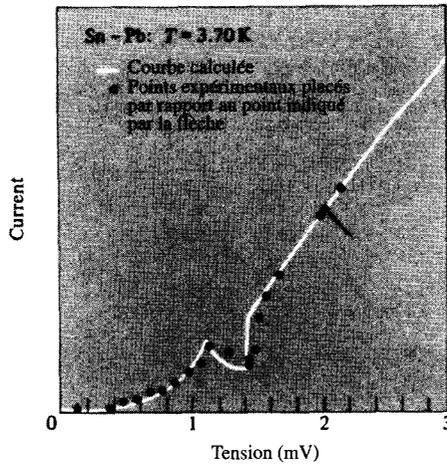


FIG. 34.10 – Courant d'effet tunnel normal entre deux supraconducteurs (étain et plomb). La courbe représente la prédiction de la théorie BCS. (S. Shapiro *et al.*, *IBM J. Res. Develop.* **6**, 34 (1962).)

soit pas trop épaisse, les paires d'électrons peuvent franchir la jonction d'un supraconducteur à l'autre sans se dissocier.

Une conséquence immédiate de cette observation est qu'un supercourant de paires devrait circuler à travers la jonction en l'absence de tout champ électrique appliqué (effet Josephson en courant continu). Puisque les deux supraconducteurs sont faiblement couplés (autrement dit, puisque les électrons appariés doivent franchir une barrière de matériau non supraconducteur), le courant d'effet tunnel typique au travers de la jonction est beaucoup plus faible que les courants critiques typiques dans les spécimens seuls.

Josephson prédit un certain nombre d'effets supplémentaires en supposant que l'ordre supraconducteur sur les deux côtés de la jonction pouvait être décrit par un unique paramètre d'ordre $\psi(\mathbf{r})$. Il a montré que le courant d'effet tunnel serait déterminé par la variation de phase du paramètre d'ordre à travers la jonction. De plus, en utilisant l'invariance de jauge pour relier la phase du paramètre d'ordre à la valeur d'un potentiel vecteur appliqué, il a pu montrer que le courant d'effet tunnel dépendrait de manière sensible de tout champ magnétique présent dans la jonction. Plus précisément, le courant d'effet tunnel en présence d'un champ magnétique doit avoir la forme

$$I = I_0 \frac{\sin \pi \Phi / \Phi_0}{\pi \Phi / \Phi_0} \quad (34.35)$$

où Φ est le flux magnétique total dans la jonction, Φ_0 est le quantum de flux $hc/2e$, et I_0 dépend de la température et de la structure de la jonction, mais pas du champ magnétique. De tels effets furent observés par la suite

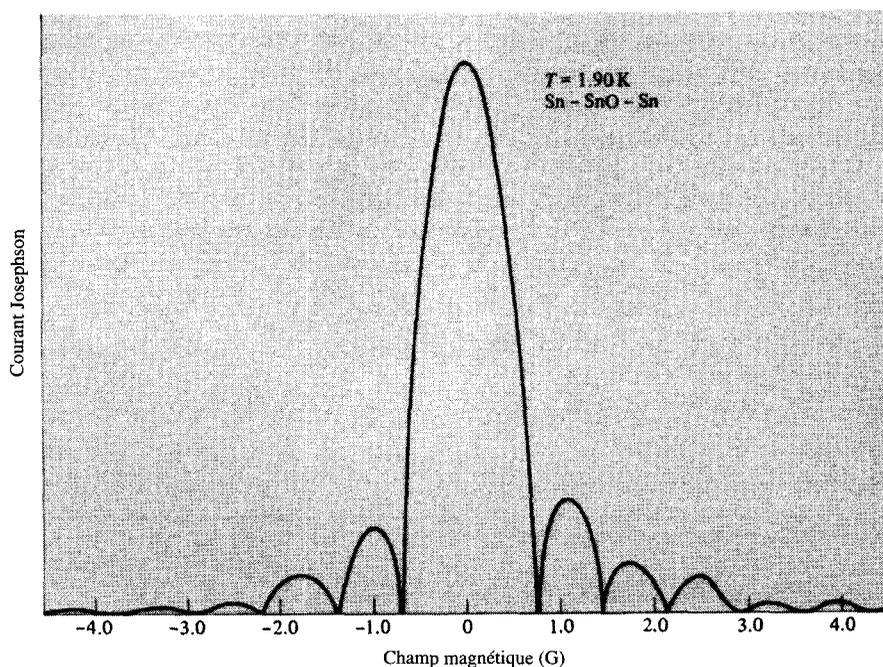


FIG. 34.11 – Courant d'effet tunnel Josephson en fonction du champ magnétique dans une jonction Sn-SnO-Sn. (R. C. Jaklevic, cité dans James E. Mercereau, *Superconductivity*, vol. 1, R. D. Parks, éd., Dekker, New York, 1969, p. 393.)

(figure 34.11), fournissant ainsi une confirmation supplémentaire impressionnante de la validité fondamentale de la description de l'état supraconducteur en termes du paramètre d'ordre, et justifiant l'application hautement imaginative de la théorie par Josephson⁶⁸.

Des considérations similaires menèrent Josephson à prédire que, si un potentiel électrique continu était appliqué sur une telle jonction, le supercourant induit oscillerait (l'effet Josephson alternatif) avec une pulsation

$$\omega_J = \frac{2eV}{\hbar} \quad (34.36)$$

Ce résultat remarquable — selon lequel le champ électrique continu doit engendrer un courant alternatif — n'a pas seulement été observé, mais est maintenant à la base de techniques très précises de mesure de tensions et de la valeur de la constante fondamentale e/\hbar ⁶⁹.

68. La valeur du quantum de flux est extrêmement petite, rendant l'effet d'une importance pratique en tant que procédé hautement sensible de mesure des intensités de champs magnétiques.

69. W. H. Parker *et al.*, *Phys. Rev.* **177**, 639 (1969).

Il est juste que ce volume se termine par cette étude sommaire et cruellement incomplète de la supraconductivité. Les théories riches et hautement originales, à la fois microscopiques et phénoménologiques, qui se sont développées avec succès pendant les deux dernières décennies pour venir à bout des phénomènes liés aux supraconducteurs, indiquent la santé fondamentale et les promesses futures de la théorie contemporaine des solides. En dépit de la nouveauté et, parfois, de la complexité rebutante des concepts sur lesquels la théorie de la supraconductivité est fondée, il ne faut pas oublier qu'elle repose sur de larges fondations qui s'étendent sur presque tous les domaines importants de la théorie des solides que nous avons examinés dans les chapitres précédents. Dans aucun autre sujet on ne retrouve les deux branches fondamentales de la physique des solides — la dynamique des électrons et les vibrations des ions du réseau — si intimement amalgamées, avec des conséquences si spectaculaires.

34.16 Problèmes

1. Thermodynamique de l'état supraconducteur

L'état d'équilibre d'un supraconducteur dans un champ magnétique uniforme est déterminé par la température T et l'intensité du champ H . (Supposer que la pression est fixée, et que le supraconducteur est un long cylindre parallèle au champ, de telle sorte que les effets de désaimantation soient sans importance.) L'identité thermodynamique s'écrit en termes de l'énergie libre de Gibbs G :

$$dG = -SdT - \mathcal{M}dH \quad (34.37)$$

où S est l'entropie et \mathcal{M} le moment magnétique total ($\mathcal{M} = MV$, où M est l'aimantation). La limite de phase entre les états supraconducteur et normal dans le plan H - T est donnée par la courbe de champ critique, $H_c(T)$ (figure 34.3).

(a) Dédurre, du fait que G est continue à la limite de phase, que

$$\frac{dH_c(T)}{dT} = -\frac{S_n - S_s}{\mathcal{M}_s - \mathcal{M}_n} \quad (34.38)$$

(où les indices s et n indiquent les valeurs dans les phases supraconductrice et normale, respectivement).

(b) En utilisant le fait que l'état supraconducteur présente un diamagnétisme parfait ($B = 0$), alors que l'état normal a un diamagnétisme négligeable ($M \approx 0$), montrer, à partir de (34.38), que la discontinuité de l'entropie à la limite de phase est

$$S_n - S_s = -\frac{V}{4\pi} H_c \frac{dH_c}{dT} \quad (34.39)$$

et ainsi que la chaleur latente, quand la transition a lieu dans un champ, est

$$Q = -TV \frac{H_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT} \quad (34.40)$$

(c) Montrer que, lorsque la transition se produit en champ nul (c'est-à-dire au point critique), il y a une discontinuité de la chaleur spécifique donnée par

$$(c_p)_n - (c_p)_s = -\frac{T}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \quad (34.41)$$

2. Équation de London pour une plaque supraconductrice

Considérons une plaque supraconductrice infinie bordée par deux plans parallèles perpendiculaires à l'axe des y en $y = \pm d$. Appliquons un champ magnétique uniforme d'intensité H_0 le long de l'axe des z .

(a) En prenant, comme condition aux limites, que la composante parallèle de \mathbf{B} soit continue à la surface, déduire de l'équation de London (34.7) et de l'équation de Maxwell (34.6) qu'à l'intérieur du supraconducteur

$$\mathbf{B} = B(y)\hat{\mathbf{z}}, \quad B(y) = H_0 \frac{\text{ch}(y/\Lambda)}{\text{ch}(d/\Lambda)} \quad (34.42)$$

(b) Montrer que la densité de courant diamagnétique qui circule à l'équilibre est

$$\mathbf{j} = j(y)\hat{\mathbf{x}}, \quad j(y) = \frac{c}{4\pi\Lambda} H_0 \frac{\text{sh}(y/\Lambda)}{\text{ch}(d/\Lambda)}$$

(c) L'aimantation en un point situé à l'intérieur de la plaque est $\mathbf{M}(y) = (\mathbf{B}(y) - \mathbf{H}_0)/4\pi$. Montrer que l'aimantation moyenne (sur l'épaisseur de la plaque) est

$$\overline{M} = -\frac{H_0}{4\pi} \left(1 - \frac{\Lambda}{d} \text{th} \frac{d}{\Lambda} \right) \quad (34.43)$$

et donner la forme limite de la susceptibilité lorsque la plaque est épaisse ($d \gg \Lambda$), et mince ($d \ll \Lambda$).

3. Courant critique dans un fil cylindrique

Un courant de I ampères circule dans un fil cylindrique supraconducteur de rayon r cm. Montrer que lorsque le champ produit par le courant immédiatement à l'extérieur du fil est H_c (en gauss), alors

$$I = 5rH_c \quad (34.44)$$

4. Le problème de Cooper

Considérons une paire d'électrons dans un état singulet décrit par la fonction d'onde spatiale symétrique

$$\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \chi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (34.45)$$

Dans la représentation en quantité de mouvement, l'équation de Schrödinger a la forme

$$\left(E - 2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \chi(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \chi(\mathbf{k}') \quad (34.46)$$

Nous supposons que deux électrons interagissent en présence d'un gaz dégénéré d'électrons libres, dont l'existence n'est ressentie que par le principe d'exclusion : les niveaux électroniques avec $k < k_F$ sont interdits à chacun des deux électrons, donnant la contrainte :

$$\chi(\mathbf{k}) = 0, \quad k < k_F \quad (34.47)$$

Nous prenons pour l'interaction de la paire la forme attractive simple (Éq. (34.16)) :

$$\begin{aligned} V(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) &\equiv -V, \quad \mathcal{E}_F \leq \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} \leq \mathcal{E}_F + \hbar\omega, \quad i = 1, 2 \\ &= 0, \quad \text{sinon} \end{aligned} \quad (34.48)$$

et cherchons une solution d'état lié de l'équation de Schrödinger (34.46) compatible avec la contrainte (34.47). Puisque nous ne considérons que des niveaux à un électron qui, en l'absence d'attraction, ont des énergies en excès de $2\mathcal{E}_F$, un état lié sera un état d'énergie E inférieure à $2\mathcal{E}_F$, et l'énergie de liaison sera

$$\Delta = 2\mathcal{E}_F - E \quad (34.49)$$

(a) Montrer qu'un état lié d'énergie E existe à condition que

$$1 = V \int_{\mathcal{E}_F}^{\mathcal{E}_F + \hbar\omega} \frac{N(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{2\mathcal{E} - E} \quad (34.50)$$

où $N(\mathcal{E})$ est la densité des niveaux à un électron de spin donné.

(b) Montrer que l'équation (34.50) possède une solution avec $E < 2\mathcal{E}_F$ pour un V arbitrairement petit, à condition que $N(\mathcal{E}_F) \neq 0$. (Noter le rôle crucial joué par le principe d'exclusion : si la borne inférieure n'était pas \mathcal{E}_F mais 0, alors, puisque $N(0) = 0$, il n'y aurait *pas* de solution pour un couplage arbitrairement faible.)

(c) En supposant que $N(\mathcal{E})$ diffère de manière négligeable de $N(\mathcal{E}_F)$ dans l'intervalle $\mathcal{E}_F < \mathcal{E} < \mathcal{E}_F + \hbar\omega$, montrer que l'énergie de liaison est donnée par

$$\Delta = 2\hbar\omega \frac{e^{-2/N(\mathcal{E}_F)V}}{1 - e^{-2/N(\mathcal{E}_F)V}} \quad (34.51)$$

ou, à la limite de couplage faible :

$$\Delta = 2\hbar\omega e^{-2/N(\mathcal{E}_F)V} \quad (34.52)$$

Appendice A

Résumé des relations numériques importantes de la théorie des électrons libres des métaux

Nous regroupons ici les résultats de la théorie des électrons libres des chapitres 1 et 2 qui sont utiles pour réaliser des estimations grossières des propriétés métalliques. Nous utilisons les valeurs suivantes des constantes fondamentales¹ :

Charge de l'électron :	$e = 1,602\ 19 \times 10^{-19}$ coulomb
	$= 4,803\ 24 \times 10^{-10}$ esu
Vitesse de la lumière :	$c = 2,997\ 925 \times 10^{10}$ cm.s ⁻¹
Constante de Planck :	$h = 6,626\ 2 \times 10^{-27}$ erg.s
	$h/2\pi = \hbar = 1,054\ 59 \times 10^{-27}$ erg.s
Masse de l'électron :	$m = 9,109\ 5 \times 10^{-28}$ g
Constante de Boltzmann :	$k_B = 1,380\ 7 \times 10^{-16}$ erg/K
	$= 0,861\ 7 \times 10^{-4}$ eV/K
Rayon de Bohr :	$\hbar^2/me^2 = a_0 = 0,529\ 177 \text{ \AA}$
Rydberg :	$e^2/2a_0 = 13,605\ 8$ eV
Électron-volt :	$1 \text{ eV} = 1,602\ 19 \times 10^{-12}$ erg
	$= 1,160\ 4 \times 10^4$ K

1. B. N. Taylor, W. H. Parker et D. N. Langenberg, *Rev. Mod. Phys.* **41**, 375 (1969). Nous citons les valeurs avec une précision beaucoup plus grande qu'il n'est nécessaire pour une utilisation dans les calculs d'électrons libres.

Gaz de Fermi idéal

$$k_F = [3,63 \text{ \AA}^{-1}] \times [r_s/a_0]^{-1} \quad (2.23)$$

$$v_F = [4,20 \times 10^8 \text{ cm/s}] \times [r_s/a_0]^{-1} \quad (2.24)$$

$$\mathcal{E}_F = [50,1 \text{ eV}] \times [r_s/a_0]^{-2} \quad (2.26)$$

$$T_F = [58,2 \times 10^4 \text{ K}] \times [r_s/a_0]^{-2} \quad (2.33)$$

La quantité r_s (Éq. (1.2)) est donnée pour quelques métaux choisis dans la table 1.1 et est numériquement donnée par

$$\frac{r_s}{a_0} = 5,44[n_{22}]^{-1/3}$$

où la densité électronique est $n = n_{22} \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Temps de relaxation et libre parcours moyen

$$\tau = [2,2 \times 10^{-15} \text{ s}] \times [(r_s/a_0)^3/\rho_\mu] \quad (1.8)$$

$$l = [92 \text{ \AA}] \times [(r_s/a_0)^2/\rho_\mu] \quad (2.91)$$

Ici, ρ_μ est la résistivité en micro-ohm.centimètres, donnée pour quelques métaux choisis dans la table 1.2.

Fréquence cyclotron

$$\nu_c = \omega_c/2\pi = 2,80 H \times 10^6 \text{ Hz} \quad (1.22)$$

$$\hbar\omega_c = 1,16 H \times 10^{-8} \text{ eV}$$

$$= 1,34 H \times 10^{-4} \text{ K}$$

Ici, $\omega_c = eH/mc$ (éq.(1.18)) et H (ci-dessus) est le champ magnétique en gauss.

Fréquence de plasma

$$\nu_P = \omega_P/2\pi = [11,4 \times 10^{15} \text{ Hz}] \times (r_s/a_0)^{-3/2} \quad (1.40)$$

$$\hbar\omega_P = [47,1 \text{ eV}] \times (r_s/a_0)^{-3/2}$$

Ici, $\omega_P = [4\pi ne^2/m]^{1/2}$ (Éq. (1.38)).

Appendice B

Le potentiel chimique

On pense¹ que, à la limite d'un grand système, l'énergie libre de Helmholtz par unité de volume approche une fonction continue de la densité et de la température :

$$\lim_{\substack{N, V \rightarrow \infty \\ N/V \rightarrow n}} \frac{1}{V} F(N, V, T) = f(n, T) \quad (\text{B.1})$$

ou, avec une excellente approximation pour de grands N et V ,

$$F(N, V, T) = V f(n, T) \quad (\text{B.2})$$

Puisque (Éq. (2.45)) le potentiel chimique est défini par

$$\mu = F(N + 1, V, T) - F(N, V, T) \quad (\text{B.3})$$

on a, pour un grand système

$$\mu = V \left[f \left(\frac{N+1}{V}, T \right) - f \left(\frac{N}{V}, T \right) \right] = V \left[f \left(n + \frac{1}{V}, T \right) - f(n, T) \right] \\ \xrightarrow{V \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial f}{\partial n} \right)_T \quad (\text{B.4})$$

La pression est donnée par $P = -(\partial F / \partial V)_T$, que (B.2) et (B.4) réduisent à $P = -f + \mu n$. Puisque $F = U - TS$, où U est l'énergie interne et S l'entropie, il s'ensuit que le potentiel chimique est simplement égal à l'énergie libre de Gibbs par particule :

$$\mu = \frac{G}{N}, \quad G = U - TS + PV \quad (\text{B.5})$$

1. On peut le prouver dans de nombreux cas. Voir, par exemple, J. L. Lebowitz et E. H. Lieb, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 631 (1969).

Puisque $T = (\partial u / \partial s)_n$ (où la densité d'énergie $u = U/V$ et la densité d'entropie $s = S/V$ sont définies de la même manière que la densité d'énergie libre f en (B.1)), il découle de (B.4) que μ peut également être écrit sous les formes

$$\mu = \left(\frac{\partial u}{\partial n} \right)_s \quad (\text{B.6})$$

ou

$$\mu = -T \left(\frac{\partial s}{\partial n} \right)_u \quad (\text{B.7})$$

Appendice C

Le développement de Sommerfeld

Le développement de Sommerfeld s'applique aux intégrales de la forme

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} H(\mathcal{E})f(\mathcal{E}), \quad f(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mu)/k_B T} + 1} \quad (\text{C.1})$$

où $H(\mathcal{E})$ s'annule quand $\mathcal{E} \rightarrow -\infty$ et ne diverge pas plus rapidement qu'une puissance de \mathcal{E} quand $\mathcal{E} \rightarrow +\infty$. Si l'on définit

$$K(\mathcal{E}) = \int_{-\infty}^{\mathcal{E}} H(\mathcal{E}')d\mathcal{E}' \quad (\text{C.2})$$

de telle sorte que

$$H(\mathcal{E}) = \frac{dK(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} \quad (\text{C.3})$$

on peut alors intégrer par parties¹ dans (C.1) pour obtenir

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\mathcal{E})f(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \int_{-\infty}^{\infty} K(\mathcal{E}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) d\mathcal{E} \quad (\text{C.4})$$

Puisque f ne se distingue pas de zéro quand \mathcal{E} vaut plus que quelques $k_B T$ de plus que μ , ni de l'unité quand \mathcal{E} vaut plus que quelques $k_B T$ de moins que μ , sa dérivée par rapport à \mathcal{E} ne sera appréciable que dans un intervalle de quelques $k_B T$ autour de μ . À condition que H ne soit pas singulière et ne varie pas trop rapidement au voisinage de $\mathcal{E} = \mu$, il est tout à fait raisonnable d'évaluer (C.4) en développant $K(\mathcal{E})$ en série de Taylor autour de $\mathcal{E} = \mu$, dans l'attente que seuls les premiers termes seront importants :

$$K(\mathcal{E}) = K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(\mathcal{E} - \mu)^n}{n!} \right] \left[\frac{d^n K(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}^n} \right]_{\mathcal{E}=\mu} \quad (\text{C.5})$$

1. Le terme intégré disparaît en $+\infty$ car la fonction de Fermi s'annule plus rapidement que K ne diverge, et en $-\infty$ car la fonction de Fermi approche l'unité pendant que K approche zéro.

Lorsqu'on substitue (C.5) dans (C.4), le terme dominant donne simplement $K(\mu)$, puisque

$$\int_{-\infty}^{\infty} (-\partial f / \partial \mathcal{E}) d\mathcal{E} = 1$$

De plus, puisque $\partial f / \partial \mathcal{E}$ est une fonction paire de $\mathcal{E} - \mu$, seuls les termes avec n pair dans (C.5) contribueront à (C.4), et si nous réexprimons K en termes de la fonction originale H par l'intermédiaire de (C.2), on trouve :

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) = \int_{-\infty}^{\mu} H(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\mathcal{E} - \mu)^{2n}}{(2n)!} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}} \right) d\mathcal{E} \frac{d^{2n-1}}{d\mathcal{E}^{2n-1}} H(\mathcal{E}) \Big|_{\mathcal{E}=\mu} \quad (\text{C.6})$$

Finalement, en faisant la substitution $(\mathcal{E} - \mu)/k_B T = x$, on trouve que

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\mathcal{E} H(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) = \int_{-\infty}^{\mu} H(\mathcal{E}) d\mathcal{E} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (k_B T)^{2n} \frac{d^{2n-1}}{d\mathcal{E}^{2n-1}} H(\mathcal{E}) \Big|_{\mathcal{E}=\mu} \quad (\text{C.7})$$

où les a_n sont des nombres sans dimension donnés par

$$a_n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!} \left(-\frac{d}{dx} \frac{1}{e^x + 1} \right) dx \quad (\text{C.8})$$

Par des manipulations élémentaires, on peut également montrer que

$$a_n = 2 \left(1 - \frac{1}{2^{2n}} + \frac{1}{3^{2n}} - \frac{1}{4^{2n}} + \frac{1}{5^{2n}} - \dots \right) \quad (\text{C.9})$$

Cette expression s'écrit habituellement en termes de la fonction zêta de Riemann, $\zeta(n)$, par

$$a_n = \left(2 - \frac{1}{2^{2(n-1)}} \right) \zeta(2n) \quad (\text{C.10})$$

où

$$\zeta(n) = 1 + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \frac{1}{4^n} + \dots \quad (\text{C.11})$$

Pour les quelques premiers n , $\zeta(2n)$ prend les valeurs²

$$\zeta(2n) = 2^{2n-1} \frac{\pi^{2n}}{(2n)!} B_n \quad (\text{C.12})$$

2. Voir, par exemple, E. Jahnke et F. Emde, *Tables of functions*, 4^e édition, Dover, New York, 1945, p. 272.

où les B_n sont les nombres de Bernoulli, et

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}, \quad B_5 = \frac{5}{66} \quad (\text{C.13})$$

Dans la plupart des calculs pratiques de la physique des métaux, on a rarement besoin de connaître plus que $\zeta(2) = \pi^2/6$, et jamais au-delà de $\zeta(4) = \pi^4/90$. Néanmoins, si l'on voulait poursuivre le développement de Sommerfeld (2.70) au-delà de $n = 5$ (et donc après les valeurs de B_n indiquées dans la liste (C.13)), lorsque $2n$ est aussi grand que 12, les a_n peuvent être évalués avec une précision de cinq chiffres en ne retenant que les deux premiers termes de la série alternée (C.9).

Appendice D

Développement en ondes planes des fonctions périodiques à plus d'une dimension

Nous commençons par l'observation générale selon laquelle les ondes planes $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ forment un ensemble complet de fonctions sur lequel toute fonction (soumise à des conditions de régularité appropriées) peut être développée¹. Si une fonction $f(\mathbf{r})$ possède la périodicité du réseau, c'est-à-dire, si $f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r})$ pour tout \mathbf{r} et tout \mathbf{R} du réseau de Bravais, alors seules des ondes planes ayant la périodicité du réseau de Bravais peuvent apparaître dans le développement. Puisque l'ensemble des vecteurs d'onde des ondes planes ayant la périodicité du réseau est simplement le réseau réciproque, une fonction périodique dans le réseau direct aura un développement en ondes planes de la forme

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} f_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{D.1})$$

où la somme porte sur tous les vecteurs \mathbf{K} du réseau réciproque.

Les coefficients de Fourier $f_{\mathbf{K}}$ sont donnés par

$$f_{\mathbf{K}} = \frac{1}{v} \int_C d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \quad (\text{D.2})$$

où l'intégrale porte sur toute maille primitive du réseau direct C , et v est le volume de la maille primitive. Ce résultat s'obtient en multipliant (D.1) par

1. Aucune tentative de rigueur mathématique n'est faite ici. À trois dimensions, les subtilités mathématiques ne sont pas plus difficiles qu'à une, puisque la fonction peut être considérée une variable à la fois. Notre objectif est plus de regrouper des relations et de fixer les notations : autrement dit, d'exprimer de manière la plus compacte les formules de base des séries de Fourier à trois dimensions, sans se soucier de leur démonstration rigoureuse.

$e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}/v$ et en intégrant sur la maille primitive C , à condition² que l'on puisse montrer que

$$\int_C d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 0 \quad (\text{D.3})$$

pour tout vecteur du réseau réciproque non nul \mathbf{K} .

Pour établir (D.3), notons simplement que, puisque $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ possède la périodicité du réseau (\mathbf{K} étant un vecteur du réseau réciproque) son intégrale sur une maille primitive est indépendante du choix de cette maille³. En particulier, elle ne changera pas si nous translatons la maille primitive C d'un vecteur \mathbf{d} (qui n'est pas nécessairement un vecteur du réseau de Bravais). Cependant, l'intégrale sur la maille translatée C' peut s'écrire comme l'intégrale de $e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{d})}$ sur la maille originale. Ainsi,

$$\int_{C'} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{d})} = \int_{C'} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = \int_C d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{D.4})$$

ou

$$(e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{d}} - 1) \int_C d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 0 \quad (\text{D.5})$$

Puisque $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{d}} - 1$ ne peut s'annuler pour un \mathbf{d} arbitraire que si \mathbf{K} lui-même s'annule, ceci établit (D.3) pour un \mathbf{K} non nul.

Ces formules ont plusieurs sortes d'application. Elles peuvent être appliquées directement aux fonctions ayant la périodicité d'un réseau de Bravais cristallin dans l'espace réel. Elles peuvent aussi être appliquées à des fonctions périodiques dans l'espace des k avec la périodicité du réseau réciproque. Dans ce cas, en notant que le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct et que le volume d'une maille primitive du réseau réciproque est $(2\pi)^3/v$, on peut transcrire (D.1) et (D.2) en

$$\phi(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{+i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{R}} \quad (\text{D.6})$$

pour toute $\phi(\mathbf{k})$ ayant la périodicité du réseau réciproque ($\phi(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \phi(\mathbf{k})$ pour tout \mathbf{k} et tout vecteur du réseau réciproque \mathbf{K}), où la somme porte sur tous les vecteurs du réseau direct \mathbf{R} et

$$\phi_{\mathbf{R}} = v \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} \phi(\mathbf{k}) \quad (\text{D.7})$$

2. Le choix de la maille est sans conséquence, puisque l'intégrand est périodique. Le fait que l'intégrale d'une fonction périodique sur une maille primitive ne dépende pas du choix des mailles se voit facilement si l'on se souvient que toute maille primitive peut être coupée en morceaux et réassemblée en une autre, en translatant ces morceaux par des vecteurs du réseau de Bravais. Mais, translater une fonction périodique par un vecteur du réseau de Bravais la laisse inchangée.

3. Nous ignorons des difficultés éventuelles dues à l'échange de l'ordre d'intégration et de sommation.

où v est le volume de la maille primitive du réseau direct, et l'intégrale porte sur une maille primitive du réseau réciproque (telle que la première zone de Brillouin).

Une autre application importante s'adresse aux fonctions de l'espace réel dont la périodicité est celle imposée par la condition aux limites de Born-von Karman (Éq. (8.22)) :

$$f(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = f(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{D.8})$$

De telles fonctions sont périodiques sur un réseau de Bravais très grand (et non physique) engendré par les trois vecteurs primitifs $N_i \mathbf{a}_i$, $i = 1, 2, 3$. Le réseau réciproque de ce réseau a pour vecteurs primitifs \mathbf{b}_i/N_i où les \mathbf{b}_i sont reliés aux \mathbf{a}_i par l'équation (5.3). Un vecteur de ce réseau réciproque est de la forme

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i, \quad m_i \text{ entier} \quad (\text{D.9})$$

Puisque le volume de la maille primitive associée à la périodicité de Born-von Karman est le volume V du cristal tout entier, (D.1) et (D.2) deviennent maintenant

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{D.10})$$

pour tout f satisfaisant à la condition aux limites de Born-von Karman (D.8), où la somme porte sur tous les \mathbf{k} de la forme (D.9) et

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \quad (\text{D.11})$$

où l'intégrale est évaluée sur tout le cristal. Notons également l'analogie de (D.3) :

$$\int_V d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 0 \quad (\text{D.12})$$

pour tout \mathbf{k} de la forme (D.9) différent de 0.

Appendice E

Vitesse et masse effective des électrons de Bloch

On peut évaluer les dérivées $\partial\mathcal{E}_n/\partial k_i$ et $\partial^2\mathcal{E}_n/\partial k_i\partial k_j$ en remarquant que ce sont les coefficients des termes linéaire et quadratique en \mathbf{q} dans le développement

$$\mathcal{E}_n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) = \mathcal{E}_n(\mathbf{k}) + \sum_i \frac{\partial\mathcal{E}_n}{\partial k_i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2\mathcal{E}_n}{\partial k_i\partial k_j} q_i q_j + O(q^3) \quad (\text{E.1})$$

Puisque, cependant, $\mathcal{E}_n(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ est la valeur propre de $H_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ (éq.(8.48)), on peut calculer les termes requis à partir de la relation

$$H_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = H_{\mathbf{k}} + \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q} \cdot \left(\frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} q^2 \quad (\text{E.2})$$

comme un exercice de la théorie des perturbations.

La théorie des perturbations affirme que si $H = H_0 + V$ et que les vecteurs propres normalisés et les valeurs propres de H_0 sont

$$H_0\psi_n = E_n^0\psi_n \quad (\text{E.3})$$

alors, au second ordre en V , les valeurs propres correspondantes de H sont

$$E_n = E_n^0 + \int d\mathbf{r} \psi_n^* V \psi_n + \sum_{n' \neq n} \frac{|\int d\mathbf{r} \psi_n^* V \psi_{n'}|^2}{(E_n^0 - E_{n'}^0)} + \dots \quad (\text{E.4})$$

Pour calculer au premier ordre en \mathbf{q} , nous n'avons besoin de garder que le terme linéaire en \mathbf{q} dans (E.2) et de l'insérer dans le terme du premier ordre de (E.4). De cette manière, on trouve que

$$\sum_i \frac{\partial\mathcal{E}_n}{\partial k_i} q_i = \sum_i \int d\mathbf{r} u_{n\mathbf{k}}^* \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right)_i q_i u_{n\mathbf{k}} \quad (\text{E.5})$$

(où les intégrations portent soit sur une maille primitive soit sur le cristal tout entier, selon que l'intégrale de normalisation $\int d\mathbf{r} |u_{n\mathbf{k}}|^2$ vaut l'unité sur une

maille primitive ou sur le cristal tout entier). Donc

$$\frac{\partial \mathcal{E}_n}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \int d\mathbf{r} u_{n\mathbf{k}}^* \left(\frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right) u_{n\mathbf{k}} \quad (\text{E.6})$$

Si nous exprimons ce résultat en termes de fonctions de Bloch $\psi_{n\mathbf{k}}$, *via* (8.3), on peut l'écrire sous la forme

$$\frac{\partial \mathcal{E}_n}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \int d\mathbf{r} \psi_{n\mathbf{k}}^* \frac{1}{i} \nabla \psi_{n\mathbf{k}} \quad (\text{E.7})$$

Puisque $(1/m)(\hbar/i)\nabla$ est l'opérateur vitesse¹, ceci établit que $(1/\hbar)(\partial \mathcal{E}_n(\mathbf{k})/\partial \mathbf{k})$ est la vitesse moyenne d'un électron dans le niveau de Bloch donné par n, \mathbf{k} .

Pour calculer $\partial^2 \mathcal{E}_n / \partial k_i \partial k_j$, on a besoin de $\mathcal{E}_n(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ au second ordre en q . Les équations (E.2) et (E.4) donnent²

$$\sum_{ij} \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_n}{\partial k_i \partial k_j} q_i q_j = \frac{\hbar^2}{2m} q^2 + \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \int d\mathbf{r} u_{n\mathbf{k}}^* \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q} \cdot \left(\frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right) u_{n'\mathbf{k}} \right|^2}{\mathcal{E}_{n\mathbf{k}} - \mathcal{E}_{n'\mathbf{k}}} \quad (\text{E.8})$$

En utilisant à nouveau (8.3), on peut exprimer (E.8) en termes de fonctions de Bloch :

$$\sum_{ij} \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}_n}{\partial k_i \partial k_j} q_i q_j = \frac{\hbar^2}{2m} q^2 + \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \langle n\mathbf{k} | \frac{\hbar^2}{mi} \mathbf{q} \cdot \nabla | n'\mathbf{k} \rangle \right|^2}{\mathcal{E}_{n\mathbf{k}} - \mathcal{E}_{n'\mathbf{k}}} \quad (\text{E.9})$$

où nous avons utilisé la notation :

$$\int d\mathbf{r} \psi_{n\mathbf{k}}^* X \psi_{n'\mathbf{k}} = \langle n\mathbf{k} | X | n'\mathbf{k} \rangle \quad (\text{E.10})$$

Par conséquent,

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}_n(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{\hbar^2}{m} \delta_{ij} + \left(\frac{\hbar^2}{m} \right)^2 \times \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n\mathbf{k} | \frac{1}{i} \nabla_i | n'\mathbf{k} \rangle \langle n'\mathbf{k} | \frac{1}{i} \nabla_j | n\mathbf{k} \rangle + \langle n\mathbf{k} | \frac{1}{i} \nabla_j | n'\mathbf{k} \rangle \langle n'\mathbf{k} | \frac{1}{i} \nabla_i | n\mathbf{k} \rangle}{\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_{n'}(\mathbf{k})} \quad (\text{E.11})$$

La quantité au membre de droite de (E.11) (multipliée par un facteur $1/\hbar^2$) est le « tenseur de masse effective » inverse (page 272) et la formule (E.11) est souvent appelée « théorème de la masse effective ».

1. L'opérateur vitesse est $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt = (1/i\hbar)[\mathbf{r}, H] = \mathbf{p}/m = \hbar \nabla / mi$.

2. Le premier terme au membre de droite de (E.8) vient de l'insertion du terme du second ordre de $H_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ (Éq. E.4) dans le terme du premier ordre de la formule de la théorie des perturbations (Éq. (E.4)). Le second terme vient de l'insertion du terme du premier ordre de $H_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ dans le terme du second ordre dans la formule de la théorie des perturbations.

Appendice F

Quelques identités liées à l'analyse de Fourier des systèmes périodiques

Pour obtenir les formules d'inversion de Fourier, il suffit d'établir l'identité

$$\boxed{\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = N\delta_{\mathbf{k},\mathbf{0}}} \quad (\text{F.1})$$

où \mathbf{R} parcourt tous les N sites du réseau de Bravais

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i, \quad 0 \leq n_i < N_i, \quad N_1 N_2 N_3 = N \quad (\text{F.2})$$

et \mathbf{k} est un vecteur quelconque de la première zone de Brillouin compatible avec la condition aux limites de Born-von Karman adaptée aux N points spécifiés par (F.2).

L'identité se prouve simplement en remarquant que, puisque \mathbf{k} est compatible avec la condition aux limites périodiques de Born-von Karman, la valeur de la somme dans (F.1) est inchangée si chaque \mathbf{R} est déplacé d'un même \mathbf{R}_0 , où \mathbf{R}_0 est lui-même un vecteur quelconque de la forme (F.2) :

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{R}_0)} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad (\text{F.3})$$

Par conséquent, la somme doit s'annuler à moins que $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} = 1$, pour tout \mathbf{R}_0 de la forme (F.2), c'est-à-dire, pour tous les vecteurs \mathbf{R}_0 du réseau de Bravais. Ce n'est possible que si \mathbf{k} est un vecteur du réseau réciproque. Mais $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ est le seul vecteur du réseau réciproque dans la première zone de Brillouin¹.

1. Si \mathbf{k} n'est pas restreint à la première zone, la somme dans (F.1) s'annulera donc à moins que \mathbf{k} soit un vecteur du réseau réciproque \mathbf{K} , auquel cas elle sera égale à N .

Ainsi, le membre de gauche de (F.1) s'annule si $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$, et est trivialement égal à N , lorsque $\mathbf{k} = \mathbf{0}$.

Une proche parente de cette identité, et d'importance similaire, est

$$\boxed{\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = N\delta_{\mathbf{R},\mathbf{0}}} \quad (\text{F.4})$$

où \mathbf{R} est un vecteur quelconque de la forme (F.2), et la somme sur \mathbf{k} porte sur tous les sites de la première zone de Brillouin compatibles avec la condition aux limites de Born-von Karman. La somme dans (F.4) ne change pas si tous les \mathbf{k} sont translatés d'un même vecteur \mathbf{k}_0 de la première zone et compatible avec la condition aux limites périodiques de Born-von Karman, car la maille primitive construite en décalant la première zone toute entière de \mathbf{k}_0 , peut être réassemblée en la première en décalant les morceaux adéquats par des vecteurs du réseau réciproque. Puisqu'aucun terme de la forme $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ ne change lorsque \mathbf{k} est décalé par un vecteur du réseau réciproque, la somme sur la zone décalée est identique à la somme sur la zone originale. Ainsi :

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}_0)\cdot\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad (\text{F.5})$$

et la somme au membre de gauche de (F.4) doit donc s'annuler à moins que $e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{R}}$ ne soit égal à l'unité pour tout \mathbf{k}_0 compatible avec la condition aux limites de Born-von Karman. Le seul \mathbf{R} de la forme (F.2) pour lequel ceci est possible est $\mathbf{R} = \mathbf{0}$. Et quand $\mathbf{R} = \mathbf{0}$, la somme dans (F.4) est trivialement égale à N .

Appendice G

Principe variationnel pour l'équation de Schrödinger

Nous voulons montrer que la fonctionnelle $E[\psi]$ (Éq. (11.17)) est rendue stationnaire sur toutes les fonctions différentiables ψ satisfaisant à la condition de Bloch de vecteur d'onde \mathbf{k} , par la fonction $\psi_{\mathbf{k}}$ qui satisfait à l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{\mathbf{k}} + U(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}} \quad (\text{G.1})$$

Par là, nous voulons dire ce qui suit : soit ψ proche de l'un des $\psi_{\mathbf{k}}$, de telle sorte que

$$\psi = \psi_{\mathbf{k}} + \delta\psi \quad (\text{G.2})$$

où $\delta\psi$ est petit. Supposons que ψ satisfasse à la condition de Bloch de vecteur d'onde \mathbf{k} , de sorte que $\delta\psi$ la satisfasse également. Alors

$$E[\psi] = E[\psi_{\mathbf{k}}] + O(\delta\psi)^2 \quad (\text{G.3})$$

Pour conserver une notation simple dans la démonstration, il est pratique de définir

$$F[\phi, \chi] = \int d\mathbf{r} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla\phi^* \cdot \nabla\chi + U(\mathbf{r})\phi^*\chi \right) \quad (\text{G.4})$$

et d'utiliser la notation standard

$$(\phi, \chi) = \int d\mathbf{r} \phi^*\chi \quad (\text{G.5})$$

Notons que $E[\psi]$ est alors donné par

$$E[\psi] = \frac{F[\psi, \psi]}{(\psi, \psi)} \quad (\text{G.6})$$

Le principe variationnel découle directement du fait que

$$\begin{aligned} F[\phi, \psi_{\mathbf{k}}] &= \mathcal{E}_{\mathbf{k}}(\phi, \psi_{\mathbf{k}}) \\ F[\psi_{\mathbf{k}}, \phi] &= \mathcal{E}_{\mathbf{k}}(\psi_{\mathbf{k}}, \phi) \end{aligned} \quad (\text{G.7})$$

pour un ϕ arbitraire satisfaisant à la condition de Bloch de vecteur d'onde \mathbf{k} . La raison en est que la condition de Bloch requiert que les intégrandes dans (G.7) aient la périodicité du réseau. Par conséquent, on peut utiliser les formules d'intégration par parties de l'appendice I pour transférer les deux gradients sur $\psi_{\mathbf{k}}$; (G.7) découle alors immédiatement du fait que $\psi_{\mathbf{k}}$ satisfait à l'équation de Schrödinger (G.1).

On peut maintenant écrire

$$\begin{aligned} F[\psi, \psi] &= F[\psi_{\mathbf{k}} + \delta\psi, \psi_{\mathbf{k}} + \delta\psi] \\ &= F[\psi_{\mathbf{k}}, \psi_{\mathbf{k}}] + F[\delta\psi, \psi_{\mathbf{k}}] + F[\psi_{\mathbf{k}}, \delta\psi] + O(\delta\psi)^2 \\ &= \mathcal{E}_{\mathbf{k}}\{(\psi_{\mathbf{k}}, \psi_{\mathbf{k}}) + (\psi_{\mathbf{k}}, \delta\psi) + (\delta\psi, \psi_{\mathbf{k}})\} + O(\delta\psi)^2 \end{aligned} \quad (\text{G.8})$$

De plus,

$$(\psi, \psi) = (\psi_{\mathbf{k}}, \psi_{\mathbf{k}}) + (\psi_{\mathbf{k}}, \delta\psi) + (\delta\psi, \psi_{\mathbf{k}}) + O(\delta\psi)^2 \quad (\text{G.9})$$

En divisant (G.8) par (G.9), on a

$$E[\psi] = \frac{F[\psi, \psi]}{(\psi, \psi)} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}} + O(\delta\psi)^2 \quad (\text{G.10})$$

ce qui établit le principe variationnel. (Le fait que $E[\psi_{\mathbf{k}}] = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ découle immédiatement de (G.10) en posant $\delta\psi$ égal à zéro.)

Remarquons que rien dans la démonstration ne requiert que ψ ait une dérivée première continue.

Appendice H

Formulation hamiltonienne des équations semi-classiques du mouvement et théorème de Liouville

Les équations du mouvement semi-classiques (12.6a) et (12.6b) peuvent être écrites sous la forme canonique hamiltonienne

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}} \quad (\text{H.1})$$

où l'hamiltonien pour des électrons dans la n^{e} bande est

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \varepsilon_n \left(\frac{1}{\hbar} \left[\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right] \right) - e\phi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{H.2})$$

les champs sont donnés en termes des potentiels scalaire et vectoriel par

$$\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}, \quad \mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (\text{H.3})$$

et la variable \mathbf{k} qui apparaît dans (12.6a) et (12.6b) est définie par

$$\hbar \mathbf{k} = \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{H.4})$$

Vérifier que (12.6a) et (12.6b) découlent de (H.1) par (H.4) est un exercice de différentiation relativement compliqué, mais conceptuellement direct (comme dans le cas des électrons libres).

Remarquons que le moment cristallin canonique (la variable qui joue le rôle de la quantité de mouvement canonique dans la formulation hamiltonienne) n'est pas $\hbar \mathbf{k}$, mais (d'après l'Éq. (H.4))

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{H.5})$$

Puisque les équations semi-classiques pour chaque bande possèdent la forme hamiltonienne canonique, le théorème de Liouville¹ implique que des régions de l'espace rp à six dimensions évoluent dans le temps de manière à préserver leur volume. Puisque, cependant, \mathbf{k} ne diffère de \mathbf{p} que par l'addition d'un vecteur qui ne dépend pas de \mathbf{p} , toute région de l'espace rp possède le même volume que la région correspondante de l'espace² rk . Ceci établit le théorème de Liouville dans la forme utilisée dans les chapitres 12 et 13.

1. La preuve ne dépend que des équations du mouvement ayant la forme (H.1). Voir, par exemple, Keith R. Symon, *Mechanics*, 3^e édition, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1971, p. 395.

2. Formellement, le jacobien $\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})/\partial(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ est égal à l'unité.

Appendice I

Théorème de Green pour les fonctions périodiques

Si $u(\mathbf{r})$ et $v(\mathbf{r})$ possèdent toutes les deux la périodicité du réseau de Bravais¹, alors on a les identités suivantes pour des intégrales prises sur une maille primitive C :

$$\int_C d\mathbf{r} u \nabla v = - \int_C d\mathbf{r} v \nabla u \quad (\text{I.1})$$

$$\int_C d\mathbf{r} u \nabla^2 v = \int_C d\mathbf{r} v \nabla^2 u \quad (\text{I.2})$$

que l'on peut prouver comme suit :

Soit $f(\mathbf{r})$ une fonction quelconque possédant la périodicité du réseau de Bravais. Puisque C est une maille primitive, l'intégrale

$$I(\mathbf{r}') = \int_C d\mathbf{r} f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \quad (\text{I.3})$$

est indépendante de \mathbf{r}' . Donc, en particulier,

$$\nabla' I(\mathbf{r}') = \int_C d\mathbf{r} \nabla' f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = \int_C d\mathbf{r} \nabla f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = 0 \quad (\text{I.4})$$

$$\nabla'^2 I(\mathbf{r}') = \int_C d\mathbf{r} \nabla'^2 f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = \int_C d\mathbf{r} \nabla^2 f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = 0 \quad (\text{I.5})$$

En les évaluant en $\mathbf{r}' = \mathbf{0}$, on trouve que toute fonction périodique f satisfait

1. Nous utilisons une notation d'espace réel, bien que le théorème, bien sûr, soit également valable pour des fonctions périodiques dans l'espace des k .

à

$$\int_C \mathbf{dr} \nabla f(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{I.6})$$

$$\int_C \mathbf{dr} \nabla^2 f(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{I.7})$$

L'équation (I.1) découle directement de (I.6) appliquée au cas où $f = uv$. Pour obtenir (I.2), on prend $f = uv$ dans (I.7) pour trouver

$$\int_C \mathbf{dr} (\nabla^2 u)v + \int_C \mathbf{dr} u(\nabla^2 v) + 2 \int_C \mathbf{dr} \nabla u \cdot \nabla v = 0 \quad (\text{I.8})$$

On peut appliquer (I.1) au dernier terme de (I.8) en prenant pour les deux fonctions périodiques de (I.1) v et les composantes du gradient de u . Ceci donne

$$2 \int_C \mathbf{dr} \nabla u \cdot \nabla v = -2 \int_C \mathbf{dr} u \nabla^2 v \quad (\text{I.9})$$

ce qui réduit (I.8) à (I.2).

Appendice J

Conditions d'absence de transitions interbandes en champ électrique ou magnétique uniforme

Les théories des ruptures électrique et magnétique qui sous-tendent les conditions (12.8) et (12.9) sont très complexes. Dans cet appendice, nous présentons quelques procédés très rudimentaires permettant de comprendre ces conditions.

À la limite de potentiel périodique infiniment petit, la rupture électrique se produit à chaque fois que le vecteur d'onde d'un électron franchit un plan de Bragg (page 260). Lorsque le potentiel périodique est faible, mais non nul, on peut se demander pourquoi on pourrait s'attendre à ce que la rupture se produise, et quelle doit être l'intensité du potentiel pour que cette possibilité soit exclue.

Dans un potentiel faible, les points proches des plans de Bragg sont caractérisés par une grande courbure de $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ (voir, par exemple, la figure 9.3). Par conséquent, près d'un plan de Bragg, une petite incertitude sur le vecteur d'onde peut engendrer une grande incertitude sur la vitesse, puisque

$$\Delta v(\mathbf{k}) = \frac{\partial v}{\partial \mathbf{k}} \cdot \Delta \mathbf{k} \approx \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2} \right) \Delta k \quad (\text{J.1})$$

Pour que le modèle semi-classique reste valable, l'incertitude sur la vitesse doit rester petite comparée à une vitesse électronique typique v_F . Ceci donne une borne supérieure sur Δk :

$$\Delta k \ll \frac{\hbar v_F}{\partial^2 \mathcal{E} / \partial k^2} \quad (\text{J.2})$$

Puisque le potentiel périodique est faible, on peut estimer la valeur maximale de $\partial^2 \mathcal{E} / \partial k^2$ en dérivant le résultat des électrons presque libres (9.26) dans une direction normale au plan de Bragg, et en évaluant le résultat sur le plan :

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2} \approx \frac{(\hbar^2 \mathbf{K} / m)^2}{|U_{\mathbf{K}}|} \quad (\text{J.3})$$

Puisque $\hbar K / m \approx v_F$, et $\mathcal{E}_{\text{gap}} \approx |U_k|$ (voir Éq. (9.27)), l'équation (J.2) devient

$$\Delta k \ll \frac{\mathcal{E}_{\text{gap}}}{\hbar v_F} \quad (\text{J.4})$$

ce qui donne une borne inférieure pour l'incertitude de la position de l'électron,

$$\Delta x \sim \frac{1}{\Delta k} \gg \frac{\hbar v_F}{\mathcal{E}_{\text{gap}}} \quad (\text{J.5})$$

Une conséquence de cette incertitude sur la position est que l'énergie potentielle de l'électron dans un champ appliqué est connue avec une précision de

$$e\Delta\phi = eE\Delta x \gg \frac{eE\hbar v_F}{\mathcal{E}_{\text{gap}}} \quad (\text{J.6})$$

Appendice K

Propriétés optiques des solides

Considérons une onde plane électromagnétique de pulsation ω se propageant dans la direction de l'axe z dans un milieu de conductivité $\sigma(\omega)$ et de constante diélectrique¹ $\epsilon^0(\omega)$. (Nous ignorons dans cette étude le cas des milieux magnétiques, en faisant l'hypothèse que la perméabilité magnétique μ est égale à l'unité ; autrement dit, nous prenons \mathbf{B} égal à \mathbf{H} dans les équations de Maxwell.) Si l'on définit $\mathbf{D}(z, \omega)$, $\mathbf{E}(z, \omega)$ et $\mathbf{j}(z, \omega)$ de la manière habituelle :

$$\mathbf{j}(z, t) = \text{Re}[\mathbf{j}(z, \omega)e^{-i\omega t}], \quad \text{etc.} \quad (\text{K.1})$$

le déplacement électrique et la densité de courant sont alors reliés au champ électrique par :

$$\mathbf{j}(z, \omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(z, \omega) ; \quad \mathbf{D}(z, \omega) = \epsilon^0(\omega)\mathbf{E}(z, \omega) \quad (\text{K.2})$$

Hypothèse de localité

L'équation (K.2) est une relation locale : autrement dit, le courant ou le déplacement en un point est entièrement déterminé par la valeur du champ électrique en ce même point. Cette hypothèse est valable (voir pages 18-20) à condition que la variation spatiale des champs soit petite comparée au libre parcours moyen des électrons dans le milieu. Dès que les champs ont été calculés en supposant la localité, l'hypothèse est facilement vérifiée et est valable aux fréquences optiques.

Hypothèse d'isotropie

Pour simplifier, on suppose que le milieu est suffisamment simple pour que $\sigma_{ij}(\omega) = \sigma(\omega)\delta_{ij}$, $\epsilon^0_{ij}(\omega) = \epsilon^0(\omega)\delta_{ij}$; autrement dit, \mathbf{D} et \mathbf{j} sont parallèles à \mathbf{E} .

1. Nous utilisons les unités gaussiennes, dans lesquelles la constante diélectrique du vide est égale à l'unité. ϵ^0 désigne la constante diélectrique du milieu.

Ceci sera vrai, par exemple, dans tout cristal de symétrie cubique ou dans un spécimen polycristallin. Pour étudier les cristaux biréfringents, l'hypothèse doit être abandonnée.

Nature conventionnelle de la distinction entre $\epsilon^0(\omega)$ et $\sigma(\omega)$

La constante diélectrique et la conductivité entrent dans la détermination des propriétés optiques d'un solide seulement par la combinaison :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^0(\omega) + \frac{4\pi i \sigma(\omega)}{\omega} \quad (\text{K.3})$$

Par conséquent, on est libre de redéfinir ϵ^0 en lui ajoutant une fonction arbitraire de la fréquence, à condition d'effectuer une redéfinition correspondante de σ de telle sorte que la combinaison (K.3) soit préservée :

$$\epsilon^0(\omega) \rightarrow \epsilon^0(\omega) + \delta\epsilon(\omega), \quad \sigma(\omega) \rightarrow \sigma(\omega) - \frac{\omega}{4\pi i} \delta\epsilon(\omega) \quad (\text{K.4})$$

La liberté de ce choix reflète une véritable ambiguïté dans les définitions physiques de ϵ^0 et σ qui décrivent des processus physiques distincts seulement dans le cas des courants continus, où σ décrit les « charges libres » (celles qui peuvent se déplacer librement sur des distances arbitraires en réponse à un champ constant) et ϵ^0 décrit les « charges liées » (celles qui sont liées aux positions d'équilibre et seulement étirées vers de nouvelles positions d'équilibre par le champ ; voir figure K.1).

Dans le cas d'un champ alternatif, la distinction devient floue. Les charges libres ne se déplacent pas arbitrairement loin mais oscillent avec la fréquence du champ, alors que les charges liées ne restent plus au repos sur de nouvelles positions d'équilibre mais oscillent également à la fréquence du champ.

Si la fréquence du champ est suffisamment basse ($\omega \ll 1/\tau$), la distinction peut encore être préservée, mais plutôt sur d'autres bases : les vitesses des charges libres répondront en phase avec le champ (autrement dit, $\sigma(\omega)$ sera essentiellement réelle) alors que les vitesses des charges liées ne répondront pas en phase avec le champ (autrement dit, $\epsilon^0(\omega)$ sera essentiellement réelle). À des fréquences plus élevées, cette distinction disparaît : les charges libres peuvent posséder une assez grande réponse sans rapport de phase (en effet, dans les métaux, aux fréquences optiques, $\sigma(\omega)$ est essentiellement imaginaire) et les charges liées peuvent avoir une réponse en phase considérable (qui peut ou non être présente aux fréquences optiques, selon le matériau).

Ainsi, à haute fréquence, la distinction entre charges libres et liées (et donc entre $\sigma(\omega)$ et $\epsilon^0(\omega)$) est entièrement conventionnelle. Dans l'étude des métaux, au moins deux conventions différentes sont largement utilisées.

1. σ est réservée à la réponse des électrons dans des bandes partiellement remplies (c'est-à-dire, aux électrons de conduction) et ϵ^0 décrit

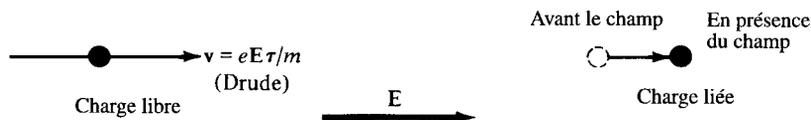


FIG. K.1 – Réponse des charges « libres » et « liées » à un champ électrique constant. La charge libre se déplace tant que le champ agit, mais la charge liée est contrainte par des forces de rappel et ne peut être déplacée (« polarisée ») que vers une nouvelle position d'équilibre.

la réponse des électrons dans des bandes complètement remplies (par exemple, les électrons de cœur)².

2. La réponse de tous les électrons (de cœur et conduction) est regroupée en une seule constante diélectrique,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^0(\omega) + \frac{4\pi i \sigma(\omega)}{\omega} \tag{K.5}$$

où $\epsilon(\omega)$ inclut maintenant les contributions des bandes à la fois remplies et partiellement remplies au courant. Cette convention permet aux théories optiques des métaux d'utiliser la même notation que celle utilisée pour les isolants, où, par convention universelle, toute charge est considérée liée.

Réflexivité

Lorsqu'une onde plane incidente dans le vide tombe normalement sur un milieu de constante diélectrique ϵ (au sens de l'Éq. (K.5)), la fraction r de la puissance réfléchi (la réflexivité) est donnée par³

$$r = \frac{|E^r|^2}{|E^i|^2} = \left| \frac{1 - \kappa}{1 + \kappa} \right|^2 = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2} \tag{K.6}$$

où

$$\kappa = \sqrt{\epsilon}, \quad n = \text{Re}\kappa, \quad k = \text{Im}\kappa \tag{K.7}$$

2. Du point de vue de la théorie semi-classique des chapitres 12 et 13, les bandes remplies sont inertes et ne répondent pas aux champs. Cependant, des corrections à la théorie semi-classique prédisent une certaine polarisation de cœur.

3. Ce résultat est prouvé dans la plupart des ouvrages d'électromagnétisme. Voir, par exemple, L. D. Landau et E. M. Lifschitz, *Electrodynamique des milieux continus*, Mir, 1990, p. 423. Les quantités E^i et E^r sont les amplitudes des champs électriques incident et réfléchi. La racine carrée dans (K.7) est celle donnant un n non négatif.

Détermination de $\epsilon(\omega)$ à partir de la réflectivité mesurée

Pour déterminer n et k (et donc $\epsilon = (n + ik)^2$) à partir de la réflectivité (K.6), il faut plus d'informations. On suit deux approches.

1. On exploite le fait que n et k sont reliés par les relations de Kramers-Kronig⁴ :

$$n(\omega) = 1 + P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{k(\omega')}{\omega' - \omega}, \quad k(\omega) = -P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{n(\omega') - 1}{\omega' - \omega} \quad (\text{K.8})$$

Chacune de ces relations, ajoutée à la connaissance de $r(\omega)$ à *toutes* les fréquences, permet, en principe, de séparer les valeurs de $n(\omega)$ et $k(\omega)$. En pratique, l'analyse numérique peut être extrêmement compliquée, et la méthode a le désavantage de nécessiter des mesures à des fréquences suffisantes pour donner des extrapolations fiables de tout le domaine de fréquence, comme l'exige (K.8).

2. On peut utiliser la généralisation de (K.6) à des angles d'incidence différents de 90° ⁵. On obtient alors une seconde expression pour la réflectivité avec un angle d'incidence θ , faisant intervenir θ , $n(\omega)$, $k(\omega)$, et la polarisation du rayonnement incident. En comparant ceci avec la réflectivité mesurée pour un angle θ , on obtient une seconde équation avec $n(\omega)$, et $k(\omega)$, et ces derniers peuvent être alors extraits.

Relation entre ϵ et l'absorption interbandes dans un métal

Dans un métal, la polarisation de cœur conduit généralement à une contribution réelle à ϵ^0 , et l'équation (K.5) donne, pour la partie imaginaire,

$$\text{Im} \epsilon = \frac{4\pi}{\omega} \text{Re} \sigma \quad (\text{K.9})$$

Dans la théorie semi-classique, la conductivité en courant alternatif (13.34) possède une partie réelle seulement en vertu des collisions. En l'absence de collisions, la conductivité semi-classique est purement imaginaire et ϵ entièrement réelle, signifiant qu'il n'y a aucune dissipation d'énergie électromagnétique à l'intérieur du métal. Si, cependant, on utilise la correction du résultat

4. Landau et Lifschitz, *op. cit.*, p. 404. (Le « P » désigne la partie principale de l'intégrale.)

5. *Ibid.*, pp. 422-426.

semi-classique (13.37), la conductivité prend alors une partie réelle même en l'absence de collisions, et l'on trouve que⁶

$$\text{Im}\epsilon = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{nn'} D_{nn'}(\mathbf{k}) \delta\left(\frac{\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_{n'}(\mathbf{k})}{\hbar} - \omega\right) \quad (\text{K.10})$$

où

$$D_{nn'}(\mathbf{k}) = \frac{f(\mathcal{E}_{n'}(\mathbf{k})) - f(\mathcal{E}_n(\mathbf{k}))}{\mathcal{E}_n(\mathbf{k}) - \mathcal{E}_{n'}(\mathbf{k})} \frac{1}{3} \sum_i |\langle n\mathbf{k} | v_i | n'\mathbf{k} \rangle|^2 \quad (\text{K.11})$$

La quantité $D_{nn'}(\mathbf{k})$ est non négative, et négligeable (quand $k_B T \ll \mathcal{E}_F$) à moins que l'une des paires de niveaux $n\mathbf{k}$, $n'\mathbf{k}$ soit occupée et l'autre inoccupée. Donc, la contribution supplémentaire à la partie réelle (absorbante) de la conductivité apparaît chaque fois que $\hbar\omega$ est égal à la différence d'énergie entre deux niveaux de même \mathbf{k} , l'un occupé l'autre vide. C'est précisément la condition pour une absorption interbandes suggérée par les arguments intuitifs concernant les photons (voir page 346).

6. Nous prenons le cas particulier d'un métal de symétrie cubique. La fréquence qui apparaît au dénominateur de (13.37) doit être évaluée à la limite d'une partie imaginaire infiniment petite η , et avec l'identité :

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im} \frac{1}{x + i\eta} = -\pi\delta(x)$$

Appendice L

Théorie quantique du cristal harmonique

Nous commençons par résumer la théorie quantique d'un unique oscillateur harmonique (à une dimension) d'hamiltonien

$$h = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \quad (\text{L.1})$$

La structure de cet hamiltonien se simplifie en définissant l'opérateur d'« annihilation »

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}q + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}p \quad (\text{L.2})$$

et son adjoint, l'opérateur de « création »

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}q - i\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}p \quad (\text{L.3})$$

Les relations de commutation canoniques $[q, p] = i\hbar$ impliquent que

$$[a, a^\dagger] = 1 \quad (\text{L.4})$$

Si l'hamiltonien est exprimé en termes de a et a^\dagger plutôt que q et p , il prend la forme simple :

$$h = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{L.5})$$

Il n'est pas difficile de montrer¹ que les relations de commutation (L.4) impliquent que les valeurs propres de (L.5) sont de la forme $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, où

1. Voir, par exemple, D. Park, *Introduction to the Quantum Theory*, McGraw-Hill, New York, 1964, p. 110.

$n = 0, 1, 2, \dots$. Si l'état fondamental de h est désigné par $|0\rangle$, alors le n^e état excité $|n\rangle$ est

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle \quad (\text{L.6})$$

et satisfait à

$$a^\dagger a |n\rangle = n |n\rangle, \quad h |n\rangle = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega |n\rangle \quad (\text{L.7})$$

Les éléments de matrice de a et a^\dagger dans cet ensemble complet d'états sont donnés par :

$$\begin{aligned} \langle n' | a | n \rangle &= 0, & n' \neq n - 1 \\ \langle n - 1 | a | n \rangle &= \sqrt{n} \\ \langle n' | a^\dagger | n \rangle &= \langle n | a | n' \rangle \end{aligned} \quad (\text{L.8})$$

Tous ces résultats découlent de manière directe des équations (L.4) et (L.5).

La procédure dans le cas d'un cristal harmonique est similaire. L'hamiltonien est maintenant donné par l'équation (23.2)². Soient $\omega_s(\mathbf{k})$ et $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})$ la fréquence et le vecteur de polarisation du mode normal classique de polarisation s et de vecteur d'onde \mathbf{k} , comme décrit page 522. Par analogie avec (L.2), nous définissons³ maintenant l'opérateur d'« annihilation de phonons »

$$a_{\mathbf{k}s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \left[\sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right] \quad (\text{L.9})$$

et son adjoint, l'opérateur de « création de phonons »

$$a_{\mathbf{k}s}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \cdot \left[\sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}} \mathbf{u}(\mathbf{R}) - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \right] \quad (\text{L.10})$$

Les relations de commutation canoniques

$$\begin{aligned} [u_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] &= i\hbar \delta_{\mu\nu} \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \\ [u_\mu(\mathbf{R}), u_\nu(\mathbf{R}')] &= [P_\mu(\mathbf{R}), P_\nu(\mathbf{R}')] = 0 \end{aligned} \quad (\text{L.11})$$

2. Nous résumons la démonstration seulement pour des réseaux de Bravais monoatomiques, indiquant plus bas comment généraliser les conclusions à un motif polyatomique.

3. Si $\omega_s(\mathbf{k}) = 0$, cette définition est incorrecte. Le problème survient pour seulement trois des N modes normaux (les modes acoustiques $\mathbf{k} = \mathbf{0}$) et peut habituellement être ignoré. C'est un reflet du fait que les trois degrés de liberté associés aux translations du cristal tout entier ne peuvent être décrits comme des degrés de liberté d'un oscillateur. Ce n'est que dans des problèmes dans lesquels on désire considérer les translations du cristal dans son entier, ou la quantité de mouvement totale du cristal, qu'il devient important de traiter ces degrés de liberté correctement. Le problème est discuté plus avant dans l'appendice M.

l'identité⁴

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \begin{cases} 0, & \text{si } \mathbf{k} \text{ n'est pas un vecteur du réseau réciproque} \\ N, & \text{si } \mathbf{k} \text{ est un vecteur du réseau réciproque} \end{cases} \quad (\text{L.12})$$

et l'orthonormalité des vecteurs polarisation (Éq. (22.61)) donnent les relations de commutation

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{k}s}, a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger] &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'} \\ [a_{\mathbf{k}s}, a_{\mathbf{k}'s'}] &= [a_{\mathbf{k}s}^\dagger, a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger] = 0 \end{aligned} \quad (\text{L.13})$$

qui sont analogues à (L.4).

On peut inverser (L.9) pour exprimer les positions et quantités de mouvement originales en termes des $a_{\mathbf{k}s}$ et $a_{\mathbf{k}s}^\dagger$:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}} (a_{\mathbf{k}s} + a_{-\mathbf{k}s}^\dagger) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) &= \frac{-i}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}{2}} (a_{\mathbf{k}s} - a_{-\mathbf{k}s}^\dagger) \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \end{aligned} \quad (\text{L.14})$$

L'équation (L.14) peut être vérifiée par substitution directe de (L.9) et (L.10), et en utilisant la « relation de fermeture » qui est valable pour tout ensemble complet de vecteurs orthogonaux réels,

$$\sum_{s=1}^3 [\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})]_\mu [\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k})]_\nu = \delta_{\mu\nu} \quad (\text{L.15})$$

avec l'identité^{4,5}

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 0, \quad \mathbf{R} \neq \mathbf{0} \quad (\text{L.16})$$

On peut exprimer l'hamiltonien harmonique en termes de nouvelles variables d'oscillateur en substituant (L.14) dans (23.2). Si l'identité (L.16) et l'orthonormalité des vecteurs de polarisation de \mathbf{k} donné sont utilisées, on peut montrer que l'énergie cinétique est donnée par :

$$\frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{P}(\mathbf{R})^2 = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) (a_{\mathbf{k}s} - a_{-\mathbf{k}s}^\dagger)(a_{\mathbf{k}s}^\dagger - a_{-\mathbf{k}s}) \quad (\text{L.17})$$

4. Voir l'appendice F.

5. On a aussi utilisé le fait que, dans un réseau de Bravais monoatomique, $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega_s(-\mathbf{k})$, et $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) = \boldsymbol{\epsilon}_s(-\mathbf{k})$.

L'énergie potentielle prend une structure similaire lorsqu'on exploite le fait que les vecteurs de polarisation sont vecteurs propres de la matrice dynamique $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ (voir (22.57)) :

$$U = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k})(a_{\mathbf{k}s} + a_{-\mathbf{k}s}^\dagger)(a_{-\mathbf{k}s} + a_{\mathbf{k}s}^\dagger) \quad (\text{L.18})$$

En les additionnant, on trouve que

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k})(a_{\mathbf{k}s}a_{\mathbf{k}s}^\dagger + a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s}) \quad (\text{L.19})$$

ou, en utilisant les relations de commutation (L.13)

$$H = \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \left(a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{L.20})$$

Ce n'est rien d'autre que la somme des $3N$ hamiltoniens d'oscillateurs indépendants, un pour chaque vecteur d'onde et chaque polarisation. Lorsqu'un hamiltonien se décompose en une somme de sous-hamiltoniens qui commutent entre eux, ses états propres sont simplement tous les produits des états propres de chacun des sous-hamiltoniens, et les valeurs propres correspondantes sont la somme des valeurs propres individuelles des sous-hamiltoniens. On peut donc spécifier un état propre de H en donnant un ensemble de $3N$ nombres quantiques $n_{\mathbf{k}s}$, un pour chacun des $3N$ hamiltoniens d'oscillateurs indépendants $\hbar\omega_s(\mathbf{k})(a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2})$. L'énergie d'un tel état est simplement

$$E = \sum_{\mathbf{k}s} \left(n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \quad (\text{L.21})$$

Dans de nombreuses applications (telles que celles du chapitre 23), il est nécessaire de connaître seulement la forme (L.21) des valeurs propres de H . Cependant, dans des problèmes faisant intervenir l'interaction des vibrations du réseau avec un rayonnement extérieur ou entre elles (c'est-à-dire, dans des problèmes où des termes anharmoniques sont importants), il est essentiel d'utiliser les relations (L.14), car c'est en termes des \mathbf{u} et des \mathbf{P} que les interactions physiques s'expriment simplement, mais ce sont les a et les a^\dagger qui possèdent des éléments de matrice simples sur les états harmoniques stationnaires.

Une procédure similaire est utilisée pour transformer l'hamiltonien d'un réseau à motif polyatomique. Nous ne donnons ici que le résultat.

Les définitions (L.9) et (L.10) (qui maintenant définissent les $a_{\mathbf{k}s}$ et $a_{\mathbf{k}s}^\dagger$ pour $s = 1, \dots, 3p$, où p est le nombre d'ions dans le motif) restent valables

à condition de faire les remplacements

$$\begin{aligned}
 \mathbf{u}(\mathbf{R}) &\rightarrow \mathbf{u}^i(\mathbf{R}) \\
 \mathbf{P}(\mathbf{R}) &\rightarrow \mathbf{P}^i(\mathbf{R}) \\
 M &\rightarrow M^i \\
 \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) &\rightarrow \sqrt{M^i} \boldsymbol{\epsilon}_s^i(\mathbf{k}) \text{ dans (L.9)} \\
 \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) &\rightarrow \sqrt{M^i} \boldsymbol{\epsilon}_s^i(\mathbf{k})^* \text{ dans (L.10)}
 \end{aligned}
 \tag{L.22}$$

et de sommer sur l'indice i (qui spécifie le type d'ion du motif). Les $\boldsymbol{\epsilon}_s^i(\mathbf{k})$ sont maintenant les vecteurs de polarisation des modes normaux classiques définis dans l'équation (22.67), qui obéissent à la relation d'orthonormalité (22.68), à la relation de fermeture

$$\sum_{s=1}^3 [\boldsymbol{\epsilon}_s^i(\mathbf{k})^*]_{\mu} [\boldsymbol{\epsilon}_s^j(\mathbf{k})]_{\nu} = \frac{1}{M^i} \delta_{ij} \delta_{\mu\nu}
 \tag{L.23}$$

et à la condition⁶

$$\boldsymbol{\epsilon}_s^i(-\mathbf{k}) = \boldsymbol{\epsilon}_s^i(\mathbf{k})^*
 \tag{L.24}$$

Les formules d'inversion (L.14) restent valables à condition que les remplacements⁷ spécifiés dans (L.22) soient faits, et que les relations de commutations (L.13) et la forme (L.20) de l'hamiltonien harmonique soient inchangées.

6. Avec la condition $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega_s(-\mathbf{k})$, elle est valable de manière tout à fait générale. Cependant, dans le cas polyatomique, les vecteurs de polarisation ne sont pas, en général, réels.

7. La première des deux prescriptions pour les vecteurs de polarisation doit être utilisée en généralisant les deux équations (L.14).

Appendice M

Conservation du moment cristallin

À toute symétrie d'un hamiltonien est associée une loi de conservation. L'hamiltonien d'un cristal possède une symétrie, voisine de la symétrie de translation du réseau de Bravais, qui conduit à une loi de conservation très générale appelée conservation du *moment cristallin*. Considérons l'hamiltonien :

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi[\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{R}' - \mathbf{u}(\mathbf{R}')] \\ & + \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \\ & + \sum_{\mathbf{R}, i} w_i(\mathbf{r}_i - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R})) \end{aligned} \quad (\text{M.1})$$

Les deux premiers termes constituent l'hamiltonien des cœurs ioniques. Notez que nous n'avons pas fait l'approximation harmonique¹, mais que nous avons représenté l'interaction ion-ion par une somme générale de potentiels de paires². Les deux termes suivants sont les hamiltoniens de n particules supplémentaires, et le dernier terme donne l'interaction de ces particules avec les ions. Pour conserver un caractère général à l'étude, nous ne spécifions pas la nature des n particules, bien que les possibilités suivantes soient intéressantes :

1. Nous allons cependant introduire des opérateurs définis en termes des opérateurs de phonons a et a^\dagger (appendice L). Ils ne seront pas définis si le système diffère d'un cristal harmonique de réseau de Bravais $\{\mathbf{R}\}$ au point d'être dans un espace de Hilbert complètement différent. Ainsi, bien que la procédure que nous allons suivre a un sens formel pour tout système (par exemple, un liquide, ou un cristal de réseau de Bravais différent de celui spécifié par $\{\mathbf{R}\}$), les conclusions ne peuvent être raisonnablement appliquées qu'au cas d'un cristal de réseau de Bravais $\{\mathbf{R}\}$.

2. Même l'hypothèse d'interactions entre paires n'est pas nécessaire. Elle est faite seulement pour donner à H une forme concrète qui ne soit pas trop complexe pour obscurcir l'argument.

1. Si $n = 0$, on étudie un cristal isolant isolé.
2. Si $n = 1$, on peut appliquer l'étude à la diffusion d'une seule particule, disons un neutron, par un cristal isolant.
3. Si l'on désire étudier un métal isolé, on peut prendre pour les n particules les électrons de conduction ($n \approx 10^{23}$), auquel cas, tous les m_i seraient égaux à la masse de l'électron m et les $v_{ij}(\mathbf{r})$ seraient tous la même fonction de \mathbf{r} .
4. On choisit les n particules comme étant les électrons de conduction et une particule extérieure incidente, si l'on veut étudier la diffusion des neutrons par un métal.

Notons que l'hamiltonien (M.1) est invariant par la translation uniforme :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i &\rightarrow \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_0, \quad i = 1, \dots, n \\ \mathbf{u}(\mathbf{R}) &\rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R}) + \mathbf{r}_0, \quad \text{pour tout } \mathbf{R} \end{aligned} \quad (\text{M.2})$$

Cette symétrie familière mène à la conservation de la *quantité de mouvement totale* des ions et des particules, et n'est pas la symétrie qui nous intéresse. La conservation du *moment cristallin* provient du fait que lorsque le vecteur de translation \mathbf{r}_0 est un vecteur \mathbf{R}_0 du réseau de Bravais, il est alors possible de simuler la translation des ions par une simple permutation des variables ioniques ; autrement dit, l'hamiltonien (M.1) est également invariant sous la transformation :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i &\rightarrow \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_0, \quad i = 1, \dots, n \\ \mathbf{u}(\mathbf{R}) &\rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0), \quad P(\mathbf{R}) \rightarrow P(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0), \quad \text{pour tout } \mathbf{R} \end{aligned} \quad (\text{M.3})$$

comme on peut le vérifier par substitution directe dans (M.1).

Pour insister sur la différence entre la symétrie (M.2) (avec $\mathbf{r}_0 = \mathbf{R}_0$) et la symétrie (M.3), considérons les deux termes suivants qui brisent la symétrie et que l'on peut ajouter à l'hamiltonien (M.1) :

1. On peut ajouter un terme :

$$\frac{1}{2} K \sum_{\mathbf{R}} [\mathbf{u}(\mathbf{R})]^2 \quad (\text{M.4})$$

qui lie chaque ion à sa position d'équilibre par un ressort harmonique. Ce terme détruit la symétrie de translation (M.2) de l'hamiltonien, et la quantité de mouvement n'est pas conservée en sa présence. Cependant, le terme (M.4) est invariant par la symétrie de permutation (M.3), et son ajout ne détruit pas la conservation du moment cristallin.

2. Supposons, d'autre part, que nous modifions l'hamiltonien (M.1) de manière à maintenir la symétrie de translation mais à détruire la symétrie de

permutation. On peut, par exemple, donner à chaque ion une masse différente, en remplaçant le terme d'énergie cinétique de l'ion par :

$$\sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{R})^2}{2M(\mathbf{R})} \quad (\text{M.5})$$

L'hamiltonien qui en résulte continuera d'être invariant par les translations spatiales (M.2) et ainsi la quantité de mouvement totale sera encore conservée. Cependant, il ne sera plus invariant par la permutation (M.3), et le moment cristallin ne sera pas conservé.

Des deux lois de conservation, la conservation du moment cristallin est de loin la plus importante. En pratique, les cristaux ne sont pas libres de reculer dans leur entier, et même s'ils l'étaient, les changements minuscules de la quantité de mouvement totale du cristal tout entier produits par la diffusion d'un seul neutron seraient impossibles à mesurer directement.

Démonstration de la loi de conservation

Pour obtenir la loi de conservation qu'implique la symétrie (M.3), nous devons décrire les opérateurs quantiques qui produisent cette transformation. Cette partie de la transformation qui affecte les coordonnées des particules, $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_0$, est effectuée par l'opérateur de translation des particules $T_{\mathbf{R}_0}$ (voir chapitre 8). Le fait que cet opérateur puisse s'écrire comme une transformation unitaire faisant intervenir l'opérateur de quantité de mouvement totale des particules est un résultat fondamental de la mécanique quantique³ :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_0 &= T_{\mathbf{R}_0} \mathbf{r}_i T_{\mathbf{R}_0}^{-1} = e^{(i/\hbar)\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}_0} \mathbf{r}_i e^{-(i/\hbar)\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}_0} \\ \mathbf{P} &= \sum_{i=1}^n \mathbf{P}_i \end{aligned} \quad (\text{M.6})$$

De plus, il nous faut l'opérateur qui produit la transformation (M.3) sur les variables ioniques. La conservation du moment cristallin prend une forme simple essentiellement car cette transformation possède une structure très proche de celle de l'équation (M.6) :

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) &= \mathcal{I}_{\mathbf{R}_0} \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}^{-1} = e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} \mathbf{u}(\mathbf{R}) e^{-i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) \rightarrow \mathbf{P}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) &= \mathcal{I}_{\mathbf{R}_0} \mathbf{P}(\mathbf{R}) \mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}^{-1} = e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} \mathbf{P}(\mathbf{R}) e^{-i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} \end{aligned} \quad (\text{M.7})$$

L'opérateur \mathcal{K} est sans rapport avec l'opérateur de quantité de mouvement totale $\mathbf{P} = \sum \mathbf{P}(\mathbf{R})$ pour les ions, mais est spécifié⁴ en prenant les états propres

3. Voir, par exemple, K. Gottfried, *Quantum Mechanics*, vol. 1, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1966, p. 245.

4. Un opérateur est défini en donnant un ensemble complet d'états propres et les valeurs propres correspondantes, puisque tout état peut s'écrire comme une combinaison linéaire

de \mathcal{K} comme étant les états propres de la partie harmonique de l'hamiltonien ion-ion, et ses valeurs propres dans un état de nombre d'occupation de phonon $n_{\mathbf{k}s}$ donné par

$$\mathcal{K} |\{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle = \left(\sum_{\mathbf{k}s} \mathbf{k} n_{\mathbf{k}s} \right) |\{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle \quad (\text{M.8})$$

Pour vérifier que l'opérateur \mathcal{K} défini par (M.8) produit bien la transformation (M.7), nous devons utiliser la représentation (L.14) qui donne $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ et $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ en termes des opérateurs de création et d'annihilation d'oscillateurs pour chaque mode normal :

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}} (a_{\mathbf{k}s} + a_{-\mathbf{k}s}^\dagger) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \quad (\text{M.9})$$

(Nous ne considérons explicitement que $\mathbf{u}(\mathbf{R})$. L'argument pour $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ est virtuellement le même.) Puisque les seuls opérateurs dans (M.9) sont $a_{\mathbf{k}s}$ et $a_{-\mathbf{k}s}^\dagger$, on a

$$e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} \mathbf{u}(\mathbf{R}) e^{-i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}} (e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s} e^{-i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} + e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} a_{-\mathbf{k}s}^\dagger e^{-i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) \quad (\text{M.10})$$

Nous aurons donc établi (M.7) lorsque nous aurons prouvé que

$$\begin{aligned} e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s} e^{-i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s} \\ e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} a_{-\mathbf{k}s}^\dagger e^{-i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} a_{-\mathbf{k}s}^\dagger \end{aligned} \quad (\text{M.11})$$

car la substitution de (M.11) dans (M.10) se réduit à la forme (M.9) avec \mathbf{R} remplacé par $\mathbf{R} - \mathbf{R}_0$.

Les deux résultats dans (M.11) découleront si l'on peut établir l'unique identité :

$$e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}^\dagger e^{-i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}^\dagger \quad (\text{M.12})$$

car la première de (M.11) est simplement l'adjointe de (M.12) et la seconde s'obtient en faisant le changement $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$. L'équation (M.12) sera établie si l'on peut démontrer que les opérateurs aux deux membres de l'équation ont le même effet sur un ensemble complet d'états, car ils auront alors le

des états propres. Notons qu'ici apparaît l'hypothèse subtile selon laquelle le solide est en réalité cristallin avec un réseau de Bravais $\{\mathbf{R}\}$; dans le cas contraire, ses états ne pourraient pas s'écrire comme des combinaisons linéaires d'états propres d'un cristal harmonique de réseau de Bravais $\{\mathbf{R}\}$.

même effet sur toute combinaison linéaire d'états de l'ensemble complet et, ainsi, sur n'importe quel état. Nous choisissons à nouveau pour l'ensemble complet les états propres de l'hamiltonien harmonique. L'opérateur $a_{\mathbf{k}s}^\dagger$, étant un opérateur de création pour le mode normal $\mathbf{k}s$, il agit simplement sur un état avec un ensemble particulier de nombres d'occupation de phonons pour produire (à une constante de normalisation près) un état dans lequel le nombre d'occupation pour le mode normal $\mathbf{k}s$ est augmenté de un, et tous les autres nombres d'occupation restent les mêmes. Nous pouvons, pour commencer, écrire

$$e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}^\dagger e^{-i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} |\{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle = \exp\left(-i \sum_{\mathbf{k}'s} \mathbf{k}' n_{\mathbf{k}'s} \cdot \mathbf{R}_0\right) e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}^\dagger |\{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle \quad (\text{M.13})$$

qui exploite simplement (M.8). Puisque l'état $a_{\mathbf{k}s}^\dagger |\{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle$ diffère de $|\{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle$ seulement en ce que le nombre d'occupation du mode $\mathbf{k}s$ est augmenté de un, il sera également état propre de \mathcal{K} de valeur propre $\sum \mathbf{k}' n_{\mathbf{k}'s} + \mathbf{k}$. Donc, chaque terme dans la valeur propre de $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0}$ compense le terme correspondant dans la valeur propre de $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0}$ sauf pour le seul terme supplémentaire $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0}$, et l'on a

$$\exp\left(-i \sum_{\mathbf{k}'s} \mathbf{k}' n_{\mathbf{k}'s} \cdot \mathbf{R}_0\right) e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}^\dagger |\{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} a_{\mathbf{k}s}^\dagger |\{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle \quad (\text{M.14})$$

Les équations (M.14) et (M.13) établissent (M.12), et donc \mathcal{K} donne la transformation désirée. L'opérateur $\hbar\mathcal{K}$ est appelé opérateur de moment cristallin.

Applications

Nous illustrons le fonctionnement de la conservation du moment cristallin dans plusieurs cas.

1. Isolant isolé Si seuls les ions sont présents, alors l'invariance (M.3) implique que l'hamiltonien commute avec l'opérateur $e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0}$, puisque

$$e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} H(\{\mathbf{u}(\mathbf{R}), \mathbf{P}(\mathbf{R})\}) e^{-i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} = H(\{\mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0), \mathbf{P}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)\}) \equiv H \\ \text{ou } e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} H = H e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0} \quad (\text{M.15})$$

Ce qui signifie que l'opérateur $\mathcal{I}_{\mathbf{R}_0} = e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{R}_0}$ est une constante du mouvement ; autrement dit, si le cristal est dans un état propre de $\mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}$ à l'instant $t = 0$, il restera dans cet état propre à tous les instants suivants. En particulier, supposons que le cristal soit dans un état propre de l'hamiltonien harmonique à $t = 0$ avec des nombres d'occupation de phonons $n_{\mathbf{k}s}$. Puisque l'hamiltonien complet n'est pas harmonique, ce ne sera pas un état stationnaire. Cependant, la conservation du moment cristallin requiert qu'il reste un état propre de $\mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}$

pour tous les vecteurs du réseau de Bravais \mathbf{R}_0 . Ceci signifie que l'état aux instants futurs ne peut être qu'une combinaison linéaire d'états propres de l'hamiltonien harmonique avec des nombres d'occupation de phonons $n'_{\mathbf{k}s}$, menant à la même valeur propre de $\mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}$ que l'état original :

$$\exp(i \sum \mathbf{k}n'_{\mathbf{k}s} \cdot \mathbf{R}_0) = \exp(i \sum \mathbf{k}n_{\mathbf{k}s} \cdot \mathbf{R}_0) \quad (\text{M.16})$$

Puisque ceci doit être vrai pour des vecteurs du réseau de Bravais \mathbf{R}_0 arbitraires (les $\mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}$ commutent les uns avec les autres pour différents \mathbf{R}_0), on a

$$\exp\{i[\sum(\mathbf{k}n_{\mathbf{k}s} - \mathbf{k}n'_{\mathbf{k}s}) \cdot \mathbf{R}_0]\} = 1 \quad \text{pour tout } \mathbf{R}_0 \quad (\text{M.17})$$

ce qui nécessite que

$$\sum \mathbf{k}n_{\mathbf{k}s} = \sum \mathbf{k}n'_{\mathbf{k}s} + \text{vecteur du réseau réciproque} \quad (\text{M.18})$$

Ainsi, *le vecteur d'onde de phonon total dans un cristal anharmonique est conservé à un vecteur du réseau réciproque près.*

2. Diffusion d'un neutron par un isolant Supposons qu'au début de l'expérience, le cristal soit dans un état propre de l'hamiltonien harmonique avec des nombres d'occupation de phonons $n_{\mathbf{k}s}$ et que le neutron soit dans un état de quantité de mouvement \mathbf{p} , satisfaisant à :

$$T_{\mathbf{R}_0}\psi(\mathbf{r}) = e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_0}\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{c'est-à-dire } \psi(\mathbf{r}) = e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_0}) \quad (\text{M.19})$$

où $T_{\mathbf{R}_0}$ est l'opérateur de translation du neutron. L'invariance de l'hamiltonien ion-neutron total par (M.3) implique que le produit des opérateurs de translation du neutron et de permutation des ions commute avec H pour tout \mathbf{R}_0 :

$$[T_{\mathbf{R}_0}\mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}, H] = 0 \quad (\text{M.20})$$

Dans l'état initial Φ , on a :

$$T_{\mathbf{R}_0}\mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}\Phi = \exp[i(\mathbf{p}/\hbar + \sum \mathbf{k}n_{\mathbf{k}s}) \cdot \mathbf{R}_0]\Phi \quad (\text{M.21})$$

et les états suivants doivent donc continuer à être des états propres avec la même valeur propre. Ils peuvent donc être représentés par des combinaisons linéaires d'états dans lesquels le neutron a une quantité de mouvement \mathbf{p}' et le cristal des nombres d'occupation $n'_{\mathbf{k}s}$ avec la restriction

$$\mathbf{p}' + \hbar \sum \mathbf{k}n'_{\mathbf{k}s} = \mathbf{p} + \hbar \sum \mathbf{k}n_{\mathbf{k}s} + \hbar \times \text{un vecteur du réseau réciproque} \quad (\text{M.22})$$

Ainsi, *la variation de la quantité de mouvement du neutron doit être compensée par une variation du moment cristallin⁵ des phonons, à un vecteur du réseau réciproque multiplié par \hbar près.*

5. La valeur propre $\sum \mathbf{k}n_{\mathbf{k}s}$ de l'opérateur de moment cristallin $\hbar\mathcal{K}$ est appelée moment cristallin (voir page 562).

3. Métal isolé Si les particules sont les électrons de conduction, on peut alors considérer, à $t = 0$, un état dans lequel les électrons sont dans un ensemble spécifié de niveaux de Bloch. Mais chaque niveau de Bloch (voir Éq. (8.21)) est un état propre de l'opérateur de translation des électrons :

$$T_{\mathbf{R}_0} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{M.23})$$

Si, de plus, le cristal est dans un état propre de l'hamiltonien harmonique à $t = 0$, l'opérateur qui combine l'opérateur de translation des électrons et l'opérateur de permutation des ions $T_{\mathbf{R}_0} \mathcal{I}_{\mathbf{R}_0}$ aura alors la valeur propre

$$\exp[i(\mathbf{k}_e + \Sigma \mathbf{k}_{n\mathbf{k}_s}) \cdot \mathbf{R}_0], \quad (\text{M.24})$$

où \mathbf{k}_e est la somme des vecteurs d'onde électroniques de tous les niveaux de Bloch occupés (autrement dit, $\hbar \mathbf{k}_e$ est le moment cristallin électronique total). Puisque cet opérateur commute avec l'hamiltonien électron-ion, le métal doit rester dans un état propre à tous les instants qui suivent. Donc, *la variation du moment cristallin électronique total doit être compensée par une variation du moment cristallin ionique total à un vecteur du réseau réciproque près.*

4. Diffusion d'un neutron par un métal De la même manière, on peut déduire que *lorsque des neutrons sont diffusés par un métal, la variation de la quantité de mouvement des neutrons doit être compensée par une variation du moment cristallin total des électrons et des ions, à un vecteur du réseau réciproque multiplié par \hbar près.* Les neutrons cependant interagissent faiblement avec les électrons et, en pratique, c'est seulement le moment cristallin du réseau qui change. Ce cas est donc essentiellement le même que le cas 2. Notons, cependant, que les rayons X interagissent fortement avec les électrons, et ainsi une certaine quantité de moment cristallin peut être perdue au profit du système électronique dans la diffusion des rayons X.

Appendice N

Théorie de la diffusion des neutrons par un cristal

Considérons un neutron de quantité de mouvement \mathbf{p} diffusé par un cristal et émergeant avec une quantité de mouvement \mathbf{p}' . Nous supposons que les seuls degrés de liberté du cristal sont ceux associés au mouvement des ions, qu'avant la diffusion, les ions sont dans un état propre de l'hamiltonien du cristal avec une énergie E_i , et qu'après la diffusion, les ions sont dans un état propre de l'hamiltonien du cristal avec une énergie E_f . Nous allons décrire les états initial et final et les énergies du système composite neutron-ion comme suit :

Avant la diffusion :

$$\begin{aligned}\Psi_i &= \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\Phi_i, & \psi_{\mathbf{p}} &= \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \\ \mathcal{E}_i &= E_i + p^2/2M_n\end{aligned}$$

Après la diffusion :

$$\begin{aligned}\Psi_f &= \psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r})\Phi_f, & \psi_{\mathbf{p}'} &= \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}/\hbar} \\ \mathcal{E}_f &= E_f + p'^2/2M_n\end{aligned}\tag{N.1}$$

Il est pratique de définir les variables ω et \mathbf{q} en termes du gain d'énergie du neutron et du transfert de quantité de mouvement :

$$\begin{aligned}\hbar\omega &= \frac{p'^2}{2M_n} - \frac{p^2}{2M_n} \\ \hbar\mathbf{q} &= \mathbf{p}' - \mathbf{p}\end{aligned}\tag{N.2}$$

On décrit l'interaction neutron-ion par :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}(\mathbf{R})) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{R}} v_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r} - \mathbf{r}(\mathbf{R})]} \quad (\text{N.3})$$

Puisque la portée de v est de l'ordre de 10^{-13} cm (dimension nucléaire typique), sa composante de Fourier variera sur une échelle de $k \approx 10^{13}$ cm $^{-1}$, et sera donc essentiellement indépendante de k pour des vecteurs d'onde de l'ordre de 10^8 cm $^{-1}$, intervalle raisonnable dans des expériences de mesure de spectres de phonons. La constante v_0 est conventionnellement écrite en termes d'une longueur a , appelée longueur de diffusion, définie de telle sorte que la section efficace totale de la diffusion d'un neutron par un unique ion isolé soit donnée, dans l'approximation de Born, par¹ $4\pi a^2$. L'équation (N.3) s'écrit ainsi

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2 a}{M_n V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r} - \mathbf{r}(\mathbf{R})]} \quad (\text{N.4})$$

La probabilité par unité de temps pour qu'un neutron soit diffusé de \mathbf{p} à \mathbf{p}' en vertu de son interaction avec les ions est presque toujours calculée avec la « règle d'or » de la théorie des perturbations dépendant du temps à l'ordre le plus bas² :

$$\begin{aligned} P &= \sum_f \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f) |(\Psi_i, V\Psi_f)|^2 \\ &= \sum_f \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \left| \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} (\Phi_i, V(\mathbf{r})\Phi_f) \right|^2 \\ &= \frac{(2\pi\hbar)^3}{(M_n V)^2} a^2 \sum_f \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \left| \sum_{\mathbf{R}} (\Phi_i, e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(\mathbf{R})} \Phi_f) \right|^2 \quad (\text{N.5}) \end{aligned}$$

Le taux de transition P est relié à la section efficace mesurée, $d\sigma/d\Omega dE$, par le fait que section efficace, taux de transition et flux de neutrons incidents,

1. On suppose que les noyaux sont de spin zéro et d'un seul isotope. En général, il faut considérer la possibilité d'une dépendance de a vis-à-vis de l'état nucléaire. Ceci conduit à deux types de termes dans la section efficace : un terme *cohérent* qui a la forme de la section efficace que nous obtenons plus bas, mais avec a remplacé par sa valeur moyenne, et une partie supplémentaire, appelée terme *incohérent*, qui n'a pas de dépendance frappante vis-à-vis de l'énergie et contribue, avec les processus multiphonons, au fond diffus.

2. Voir, par exemple, D. Park, *Introduction to the Quantum Theory*, McGraw-Hill, New York, 1964, p. 244. L'analyse des données de diffusion de neutrons repose lourdement sur l'utilisation de la théorie des perturbations à l'ordre le plus bas — c'est-à-dire sur l'approximation de Born. Aux ordres plus élevés, la théorie des perturbations produit ce que l'on appelle des corrections de *diffusions multiples*.

$j = (p/M_n) |\psi_{\mathbf{p}}|^2 = (1/V)(p/M_n)$ satisfont à³

$$\begin{aligned} j \frac{d\sigma}{d\Omega dE} d\Omega dE &= \frac{p}{M_n V} \frac{d\sigma}{d\Omega dE} d\Omega dE = \frac{PV d\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} \\ &= \frac{PV p'^2 dp' d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{PVM_n p' dE d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \end{aligned} \quad (\text{N.6})$$

Pour un état initial donné i (et tous les états finaux f compatibles avec la fonction δ qui assure la conservation de l'énergie), les équations (N.5) et (N.6) donnent

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE} = \frac{p'}{p} \frac{Na^2}{\hbar} S_i(\mathbf{q}, \omega) \quad (\text{N.7})$$

où

$$S_i(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_f \delta\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar} + \omega\right) \left| \sum_{\mathbf{R}} (\Phi_i, e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}(\mathbf{R})} \Phi_f) \right|^2 \quad (\text{N.8})$$

Pour évaluer S_i , on utilise la représentation

$$\delta(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \quad (\text{N.9})$$

et l'on remarque que tout opérateur A obéit à la relation $e^{i(E_f - E_i)t/\hbar} (\Phi_i, A\Phi_f) = (\Phi_f, A(t)\Phi_i)$, où $A(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}$. De plus, pour toute paire d'opérateurs A et B ,

$$\sum_f (\Phi_i, A\Phi_f)(\Phi_f, B\Phi_i) = (\Phi_i, AB\Phi_i) \quad (\text{N.10})$$

Donc

$$\begin{aligned} S_i(\mathbf{q}, \omega) &= \\ &= \frac{1}{N} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} (\Phi_i, \exp[i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}')] \exp[-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \Phi_i) \end{aligned} \quad (\text{N.11})$$

En général, le cristal est à l'équilibre thermique, et nous devons donc moyenner la section efficace pour un i donné sur la distribution de Maxwell-Boltzmann des états d'équilibre. Il nous faut donc remplacer S_i par sa moyenne thermique

$$\boxed{S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \langle \exp[i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}')] \exp[-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle} \quad (\text{N.12})$$

3. On utilise le fait qu'un élément de volume $d\mathbf{p}'$ contient $V d\mathbf{p}' / (2\pi\hbar)^3$ états de neutrons de spin donné. (L'argument est identique à celui donné au chapitre 2 pour les électrons.)

où

$$\langle A \rangle = \frac{\sum e^{-E_i/k_B T} (\Phi_i, A \Phi_i)}{\sum e^{-E_i/k_B T}} \quad (\text{N.13})$$

Finalement,

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega dE} = \frac{p'}{p} \frac{N a^2}{\hbar} S(\mathbf{q}, \omega)} \quad (\text{N.14})$$

$S(\mathbf{q}, \omega)$ est appelée *facteur de structure dynamique* du cristal et est entièrement déterminé par le cristal lui-même sans référence à une quelconque propriété des neutrons⁴. De plus, notre résultat (N.14) n'a pas exploité l'approximation harmonique, et est donc tout à fait général, s'appliquant même (avec les changements de notation appropriés) à la diffusion des neutrons par des liquides. Pour extraire les caractéristiques particulières de la diffusion des neutrons par un réseau d'ions, nous faisons maintenant l'approximation harmonique.

Dans un cristal harmonique, la position de tout ion à l'instant t est une fonction linéaire de la position et de la quantité de mouvement de tous les ions à l'instant zéro. On peut prouver⁵ cependant que si A et B sont des opérateurs linéaires en $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ et $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ du *cristal harmonique*, alors

$$\langle e^A e^B \rangle = e^{(1/2)\langle A^2 + 2AB + B^2 \rangle} \quad (\text{N.15})$$

Ce résultat est directement applicable à (N.12) :

$$\begin{aligned} & \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')] \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle = \\ & \exp\left(-\frac{1}{2}\langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')]^2 \rangle - \frac{1}{2}\langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]^2 \rangle + \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle\right) \end{aligned} \quad (\text{N.16})$$

Il peut encore être simplifié en observant que les produits d'opérateurs dépendent seulement des positions et des temps relatifs

$$\begin{aligned} \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')]^2 \rangle &= \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]^2 \rangle = \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{0})]^2 \rangle \equiv 2W \\ \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}')] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle &= \langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{0})] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}', t)] \rangle \end{aligned} \quad (\text{N.17})$$

et donc :

$$S(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} \exp(\langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{0})] [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle) \quad (\text{N.18})$$

4. C'est simplement la transformée de Fourier de la fonction de densité d'autocorrélation.

5. N. D. Mermin, *J. Math. Phys.* **7**, 1038 (1966) donne une démonstration particulièrement compacte.

L'équation (N.18) constitue une évaluation *exacte* de $S(\mathbf{q}, \omega)$, éq. (N.12), à condition que le cristal soit harmonique.

Dans le chapitre 24, nous avons classé les diffusions de neutrons selon le nombre, m , de phonons émis et/ou absorbés par le neutron. Si l'on développe l'exponentielle qui apparaît dans l'intégrande de s ,

$$\langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{0})][\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} (\langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{0})][\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle)^m \quad (\text{N.19})$$

on peut alors montrer que le m^{e} terme de ce développement donne précisément la contribution des processus à m phonons à la section efficace totale. Nous nous limiterons ici à montrer que les termes $m = 0$ et $m = 1$ donnent la structure des processus à zéro et un phonon du chapitre 24 que nous avons déduite sur des bases moins précises.

1. Contribution à zéro phonon ($m = 0$) Si l'exponentielle à l'extrême droite de (N.18) est remplacée par l'unité, alors la somme sur \mathbf{R} peut être évaluée avec l'équation (L.12), l'intégrale sur le temps se réduit à une fonction δ comme dans (N.9), et la contribution sans phonon à $S(\mathbf{q}, \omega)$ est simplement

$$S_{(0)}(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W} \delta(\omega) N \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{K}} \quad (\text{N.20})$$

La fonction δ impose que la diffusion soit élastique. En intégrant sur les énergies finales, on trouve

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int dE \frac{d\sigma}{d\Omega dE} = e^{-2W} (Na)^2 \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{K}} \quad (\text{N.21})$$

C'est précisément ce que l'on attend pour des neutrons ayant subi une réflexion de Bragg : la diffusion est élastique et se produit seulement pour des transferts de quantité de mouvement égaux à \hbar multiplié par un vecteur du réseau réciproque. Le fait que la diffusion de Bragg soit un processus cohérent est reflété par le fait que la section efficace est proportionnelle à N^2 multipliée par la section efficace d'un seul diffuseur a^2 , plutôt que simplement N fois la section efficace à un seul ion. Ainsi, les *amplitudes* (plutôt que les sections efficaces) se combinent additivement. L'effet des vibrations thermiques des ions autour de leurs positions d'équilibre est entièrement contenu dans le facteur e^{-2W} qui est appelé facteur de Debye-Waller. Puisque le déplacement ionique quadratique moyen de l'équilibre $\langle [\mathbf{u}(\mathbf{0})]^2 \rangle$ augmente avec la température, on trouve que les vibrations thermiques des ions diminuent l'intensité des pics de Bragg mais ne les éliminent pas complètement (comme on le craignait aux premiers jours de la diffusion des rayons X)⁶.

6. C'est la marque de l'ordre à longue portée qui persiste toujours dans un cristal réel.

2. Contribution à un phonon ($m = 1$) Pour évaluer la contribution à $d\sigma/d\Omega dE$ du terme $m = 1$ dans (N.19), il faut connaître la forme de

$$\langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{0})][\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)] \rangle \quad (\text{N.22})$$

Elle s'obtient facilement à partir de l'équation (L.14) et du fait que⁷

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}s}(t) &= a_{\mathbf{k}s} e^{-i\omega_s(\mathbf{k})t}, & a_{\mathbf{k}s}^\dagger(t) &= a_{\mathbf{k}s}^\dagger e^{i\omega_s(\mathbf{k})t} \\ \langle a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger a_{\mathbf{k}s} \rangle &= n_s(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'}, & \langle a_{\mathbf{k}s}^\dagger a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger \rangle &= 0 \\ \langle a_{\mathbf{k}s} a_{\mathbf{k}'s'}^\dagger \rangle &= [1 + n_s(\mathbf{k})] \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{ss'}, & \langle a_{\mathbf{k}s} a_{\mathbf{k}'s'} \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (\text{N.23})$$

On trouve alors

$$\begin{aligned} S_{(1)}(\mathbf{q}, \omega) &= e^{-2W} \\ &\times \sum_s \frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})} [\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{q})]^2 ([1 + n_s(\mathbf{q})] \delta[\omega + \omega_s(\mathbf{q})] + n_s(\mathbf{q}) \delta[\omega - \omega_s(\mathbf{q})]) \end{aligned} \quad (\text{N.24})$$

En substituant ce résultat dans (N.14), on trouve que la section efficace à un phonon est :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega dE} &= N e^{-2W} \frac{p'}{p} a^2 \\ &\times \sum_s \frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})} [\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{q})]^2 ([1 + n_s(\mathbf{q})] \delta[\omega + \omega_s(\mathbf{q})] + n_s(\mathbf{q}) \delta[\omega - \omega_s(\mathbf{q})]) \end{aligned} \quad (\text{N.25})$$

Notons que cette expression s'annule, à moins que les lois de conservation à un phonon (24.9) ou (24.10) soient satisfaites ; ainsi, en tant que fonction de l'énergie, $d\sigma/d\Omega dE$ est une série de pics de fonctions δ aux énergies finales des neutrons permises.

Cette structure permet de distinguer les processus à un phonon de tous les autres termes dans le développement multiphonons de S ou de la section efficace, termes dont on peut montrer que ce sont tous des fonctions continues de l'énergie finale des neutrons. Notons que l'intensité des pics à un phonon est également modulée par le même facteur de Debye-Waller qui diminue l'intensité des pics de Bragg. Notons également le facteur $[\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{q})]^2$, qui permet d'extraire des informations exactes concernant les vecteurs de polarisation des phonons. Finalement, les facteurs thermiques $n_s(\mathbf{q})$ et $1 + n_s(\mathbf{q})$ correspondent à des processus dans lesquels des phonons sont respectivement absorbés ou émis. Ces facteurs sont typiques des processus faisant intervenir

7. Ici, comme dans (23.10), $n_s(\mathbf{q})$ est le facteur d'occupation de Bose-Einstein pour des phonons dans le mode s , de vecteur d'onde \mathbf{q} et d'énergie $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$.

la création ou l'absorption de particules de Bose-Einstein, et indiquent (ce qui est raisonnable) qu'à très basse température, les processus dans lesquels les phonons sont émis sont dominants (lorsqu'ils sont permis par les lois de conservation).

Application à la diffraction des rayons X

À côté du facteur $(p'/p)a^2$, particulier à la dynamique des neutrons, la section efficace de diffusion inélastique des rayons X devrait avoir exactement la même forme que (N.14). Cependant, on ne peut généralement pas résoudre les petites pertes d'énergie (petites comparées aux énergies des rayons X) ou les gains qui se produisent dans les processus à un phonon, et il faut donc en réalité intégrer la section efficace sur toutes les énergies finales :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \int d\omega S(\mathbf{q}, \omega) \propto e^{-2W} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \exp(\langle [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{0})][\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{R})] \rangle) \quad (\text{N.26})$$

Ce résultat est relié simplement à notre discussion de la diffraction des rayons X du chapitre 6, dans laquelle nous nous étions basés sur un modèle statique. Dans ce chapitre, nous avons trouvé que la diffraction par un réseau de Bravais monoatomique était proportionnelle à un facteur :

$$\left| \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \right|^2 \quad (\text{N.27})$$

L'équation (N.26) généralise ce résultat en permettant aux ions de se déplacer de leurs positions d'équilibre, $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$, et en prenant une moyenne thermique d'équilibre sur les configurations ioniques.

Faire le développement multiphonons dans (N.26) donnera les intégrales de fréquences des termes individuels du développement multiphonons que nous avons réalisé dans le cas des neutrons. Le terme sans phonon continue de donner les pics de Bragg, diminués du facteur de Debye-Waller — un aspect de l'intensité des pics de Bragg qui n'avait pas été pris en compte dans notre étude du chapitre 6. Le terme à un phonon donne une section efficace de diffusion proportionnelle à

$$\int d\omega S_{(1)}(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W} \sum_s \frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})} (\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{q}))^2 \coth \frac{1}{2} \beta \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \quad (\text{N.28})$$

où \mathbf{q} est la variation du vecteur d'onde des rayons X. Puisque la variation d'énergie du photon est minuscule, \mathbf{q} est entièrement déterminé par l'énergie du rayon X incident et la direction d'observation. La contribution à (N.28) des termes provenant des diverses branches du spectre des phonons peut être extraite en faisant l'expérience à plusieurs valeurs de \mathbf{q} différant par un vecteur du réseau réciproque. Cependant, le problème majeur est de distinguer la

contribution (N.28) des processus à un phonon de la section efficace de diffusion totale, de la contribution des termes multiphonons, puisque la structure caractéristique des termes à un phonon repose entièrement sur leur dépendance singulière en énergie, qui se perd dès que l'intégrale sur ω a été réalisée. En pratique, on ne peut pas mieux faire que d'essayer d'estimer la contribution multiphonons à partir du résultat général (N.26). Ou bien, on peut travailler à des températures si basses, et des transferts de quantité de mouvement q suffisamment petits, pour que le développement (N.19) converge rapidement. Si le cristal était strictement classique, ceci serait toujours possible, puisque les déviations de l'équilibre des ions s'annuleraient à mesure que $T \rightarrow 0$. Malheureusement, les vibrations ioniques de point zéro sont présentes même à $T = 0$, et il y a donc une limite intrinsèque à la vitesse de convergence du développement multiphonons.

Appendice O

Termes anharmoniques et processus à n phonons

Un terme anharmonique de degré n dans les déplacements ioniques \mathbf{u} peut être écrit en termes d'opérateurs de création et d'annihilation des modes normaux a et a^\dagger , grâce à l'équation (L.14). Un tel terme consistera en combinaisons linéaires de produits contenant m opérateurs d'annihilation $a_{\mathbf{k}_1 s_1}, \dots, a_{\mathbf{k}_m s_m}$, et $n - m$ opérateurs de création, $a_{\mathbf{k}_{m+1} s_{m+1}}^\dagger, \dots, a_{\mathbf{k}_n s_n}^\dagger$ ($0 \leq m \leq n$). Chaque produit, lorsqu'il agit sur un état caractérisé par un ensemble défini de nombres d'occupation de phonons, produit un état dans lequel les $n_{\mathbf{k}s}$ sont tous inchangés, sauf lorsque $\mathbf{k}s = \mathbf{k}_1 s_1, \dots, \mathbf{k}_m s_m$, auquel cas ils sont réduits de un, ou augmentés de un lorsque $\mathbf{k}s = \mathbf{k}_{m+1} s_{m+1}, \dots, \mathbf{k}_n s_n$. Ainsi, le terme anharmonique de degré n possède des éléments de matrice non nuls seulement entre des états dans lesquels n nombres d'occupation de phonons diffèrent¹.

1. La plus grande majorité des termes dans le développement de tout terme anharmonique aura tous ses $\mathbf{k}_i s_i$ différents, à moins que le cristal ne soit microscopiquement petit. Des termes dans lesquels le nombre d'occupation d'un mode normal donné change de deux ou plus donnent une contribution négligeable à la limite d'un grand cristal.

Appendice P

Évaluation du facteur de Landé g

Prenons le produit vectoriel des deux membres de (31.34) avec $\langle JLSJ'_z | \mathbf{J} | JLSJ_z \rangle$ et sommons sur J'_z à J fixé. Puisque les éléments de matrice de \mathbf{J} s'annulent entre des états de valeurs de J différentes, on peut aussi sommer sur tous les états de l'espace à $(2L+1)(2S+1)$ dimensions à L et S donnés. En ayant remarqué ceci, cependant, on peut utiliser la relation de fermeture

$$\sum_{J'_z} |JLSJ'_z\rangle \langle JLSJ'_z| = \mathbf{1} \quad (\text{P.1})$$

pour remplacer les sommes de produits d'éléments de matrice par des éléments de matrice de produits d'opérateurs :

$$\langle JLSJ_z | (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) \cdot \mathbf{J} | JLSJ_z \rangle = g(JLS) \langle JLSJ_z | \mathbf{J}^2 | JLSJ_z \rangle \quad (\text{P.2})$$

Observons maintenant simplement que les identités entre opérateurs :

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{J} - \mathbf{L})^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}$$

$$\mathbf{L}^2 = (\mathbf{J} - \mathbf{S})^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}$$

$$\langle JLSJ_z | \left\{ \begin{array}{c} \mathbf{J}^2 \\ \mathbf{L}^2 \\ \mathbf{S}^2 \end{array} \right\} | JLSJ_z \rangle = \left\{ \begin{array}{c} J(J+1) \\ L(L+1) \\ S(S+1) \end{array} \right\} \quad (\text{P.3})$$

permettent d'évaluer (P.2) :

$$\begin{aligned} g(JLS)J(J+1) &= \langle JLSJ_z | (\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}) | JLSJ_z \rangle + g_0 \langle JLSJ_z | (\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) | JLSJ_z \rangle \\ &= \frac{1}{2} [J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)] \\ &\quad + \frac{g_0}{2} [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] \end{aligned} \quad (\text{P.4})$$

qui est équivalent au résultat (31.37) cité dans le texte.

Index

A

- a_0 , voir Bohr (rayon de)
- Absorption infrarouge et rayon résiduel, 657
 - dans les supraconducteurs, 878
- Accepteur (impureté), 688, voir aussi
 - Impuretés ; Jonction $p-n$;
 - Semi-conducteurs
- Acoustique (mode), voir Modes acoustiques
- Adiabatique (approximation), 505
 - justification analytique, 632
 - dans les métaux, 613
- Affinité électronique, 451
- Aimantation, 768
- Aimantation spontanée, 802, 828, voir aussi
 - Ferrimagnétisme ; Ferromagnétisme
 - forme à basse température dans le modèle de Heisenberg, 843
 - théorie de champ moyen, 854
 - forme générale de champ moyen, 854
 - singularité au point critique, 833
- Alcalino-terreux, 353
- Alcalins (métaux)
 - chaleur spécifique, table, 56
 - cohésion, 486, 491
 - conductivités thermiques, table, 25
 - constantes de Hall, 17
 - constantes de réseau, table, 82
 - densité et taille de l'ion, 491
 - modules de compression, table, 45
 - paramagnétisme de Pauli, 792
 - paramètres d'électrons libres, table, 42
 - potentiels d'ionisation, 465
 - propriétés optiques, 22
 - résistivités, table, 10
 - transparence dans l'ultraviolet, 21
- Alcalins (métaux)
 - configurations atomiques, 336
 - densité d'électrons de conduction, table, 5
 - structure de bandes et surface de Fermi, 336
- Alliages
 - désordonnés, 367, 697
 - magnétiques dilués, 818
 - ordonnés, 367
 - stœchiométriques, 367
- Amorphes (solides), 70
 - diffraction des rayons X, 111
 - propriétés thermiques anormales, 602
- Anderson (modèle d'), 820
- Anharmoniques (termes), 502, 581
 - et chaleur spécifique à haute température, 510, 541
 - et conductivité thermique, 591
 - et conservation du moment cristallin, 595
 - et constantes élastiques, 582
 - et diffusion des phonons, 592
 - et dilatation thermique, 584
 - et largeurs à un phonon, 567
 - et modes mous, 664
 - et paramètres de Grüneisen, 608
 - et processus à n phonons, 955
 - et processus umklapp, 599
 - et propriétés thermodynamiques, 584
 - et résonance reststrahl, 657
 - second son, 604
 - termes cubiques et lois de conservation, 584, 609
 - instabilité, 583, 607
 - transitions résultant des —, 593
 - termes cubiques et quartiques, 583, 594
- Anion, 450
- Anisotropie (énergie d'), 859
- Anisotropie magnétique
 - axes faciles et difficiles, 860
 - énergie, 859
 - et formation des domaines, 859
 - et hamiltonien de spin, 812
 - et ondes de spin, 844, 863
- Annihilation (opérateur d'), pour les phonons, 934
- Anti-Stokes (composante), 573
- Antiferromagnétisme
 - susceptibilité, 835
- Antiferromagnétisme, 802, 828
 - chaîne linéaire (solution de Bethe), 839
 - pour des électrons libres, 816
 - énergie de l'état fondamental, 839, 862
 - modèle de Heisenberg, 839
 - dans le modèle de Hubbard, 818
 - susceptibilité, 857
 - table, 831
 - théorie de champ moyen, 857, 863

- Antiant (état), 809
 Antimorphe d'un centre coloré, 746
 APW, *voir* OPA
 Atténuation ultrasonore, 328
 dans les supraconducteurs, 879
 Avogadro (nombre d') (N_A), 4, 55
 Axe hélicoïdal, 148
- B**
- Bande (indice de), 158, 165
 pour des électrons presque libres, 180
 Bande (largeur de)
 d comparée à *s*, 363
 à une dimension, 176
 pour des électrons libres dans
 l'approximation de Hartree-Fock,
 398
 dans la méthode des liaisons fortes, 216
 Bande *d*, 213
 dans les métaux de transition, 363
 dans les métaux nobles, 340
 Bande d'énergie, 167, *voir aussi* Bande
 interdite ; Bande ; Densité de
 niveaux
 Bande de conduction
 due aux impuretés, 697
 dans les métaux, 265
 dans les semi-conducteurs, 670
 Bande de valence
 fonction d'onde, 230
 comparées à celles de cœur, 232
 dans les semi-conducteurs, 670
 Bande *f*, 365
 Bande interdite, 168
 au niveau des plans de Bragg, 191, 204
 dans les isolants, 670
 dans les semi-conducteurs, 669
 dépendance en température, 674
 mesure, 674
 table, 675
 à une dimension, 176
 Bande *p*, 213
 de liaisons fortes dans des réseaux
 cubiques simples et à faces
 centrées, 224
 Bande *s*, 213
 de liaisons fortes dans un réseau cubique
 à faces centrées, 214
 Bandes
 "courbure", 709
 et niveaux atomiques, 216
 partiellement remplies, 266
 remplies, 263, 297
 Bandes (répulsion des), 183
 Bandes (structure de), 167, *voir aussi* Bloch
 (électrons de) ; Densité de niveaux ;
 Fermi (surface de)
 à une dimension, 173
 et distinction entre isolants et métaux,
 266
 et ferromagnétisme, 817
 halogénures alcalins, 452
 de quelques métaux choisis, 335
 méthodes de calcul, 227, *voir aussi* Elec-
 trons presque libres (approxima-
 tion des) ; Liaisons fortes
 (méthode des)
 méthode cellulaire, 232
 méthode de la fonction de Green (KKR),
 241
 OPA (ondes planes augmentées), 238
 OPO (ondes planes orthogonalisées),
 245
 pseudopotentiel, 248
 de semi-conducteurs choisis, 677
 Bandes de valence
 dans les métaux, 230
 Bardeen, Cooper, Schrieffer (théorie de), 882,
 voir aussi Cooper (paires de) ;
 Supraconductivité
 de la chaleur spécifique, 889
 chaleur spécifique à basse température,
 891
 champ critique, 889
 et courants persistants, 894
 et effet Meissner, 891
 état fondamental, 884
 états excités, 885
 gap d'énergie, 888
 interaction effective, 886
 et paires de Cooper, 883
 température critique, 887
 BCS, *voir* Bardeen, Cooper, Schrieffer
 (théorie de)
 Bilan détaillé, 382
 Biréfringence, 928
 Blende (structure de la), 89, 96
 composés possédant la —, *table*, 96
 et cristaux III-V, 460
 et cristaux ioniques II-VI, 459
 facteur de structure, 128
 relation avec la structure de la wurzite,
 459
 Blocage du moment cinétique orbital, 784
 Bloch (électrons de), *voir aussi* Bande
 interdite ; Bande (structure de) ;
 Densité de niveaux ; Masse effec-
 tive ; Fermi (surface de) ; Elec-
 trons presque libres ; Semi-classique
 (modèle) ; Liaisons fortes
 au niveau des surfaces, 438, 441
 dans un champ électrique statique, 266
 et collisions avec le réseau statique, 255,
 496
 dynamique, 253
 et électrons libres, 253
 masse effective (dynamique), 271

- orbites dans un champ magnétique, 273
 - période, 277
 - quantification, 321
 - théorème de la masse effective, 915
 - trous, 269
 - de type *s* et *p*, 189
 - à une dimension, 173, 189
 - vecteur d'onde, 161, 164
 - vitesse, 167, 915
 - Bloch (loi de — en T^3), 628
 - Bloch (loi de — en $T^{3/2}$), 844
 - Bloch (parois de), 858
 - Bloch (théorème de), 158
 - et niveaux de surface, 438
 - première démonstration, 158
 - seconde démonstration, 162
 - Bohm-Staver (relation de), 614
 - Bohr (magnéton de), voir Magnéton
 - Bohr (rayon de), a_0 , 4
 - des niveaux d'impuretés dans un semi-conducteur, 691
 - valeur numérique précise, 903
 - Bohr-van Leeuwen (théorème de), 770
 - Boltzmann (constante de), k_B , 27
 - valeur numérique précise, 903
 - Boltzmann (distribution de), voir Maxwell-Boltzmann (distribution de)
 - Boltzmann (équation de), 377, voir aussi Temps de relaxation (approximation du)
 - démonstration de l'approximation du temps de relaxation pour la diffusion élastique et isotrope par des impuretés, 385
 - et lois de conservation, 388
 - principe variationnel, 389
 - solution dans l'approximation du temps de relaxation, 380
 - Born-Mayer (potentiel de), 484
 - Born-Oppenheimer (méthode de), voir Adiabatique (approximation)
 - Born-von Karman (conditions aux limites de), voir Conditions aux limites
 - Bose-Einstein (condensation de), 42
 - Bose-Einstein (distribution de), 540
 - Bragg
 - condition de, 112
 - équivalence avec la formulation de Laue, 116
 - formulation de — de la diffraction des rayons X, 112
 - Bragg (pics de), 112, 563
 - et facteur de Debye-Waller, 951
 - et réflexions magnétiques, 832
 - Bragg (plan de), 116
 - et électrons presque libres, 185
 - Bragg (réflexion de), 118
 - ordre, 112
 - Bravais (réseau de), 74, voir aussi Systèmes cristallins ; Réseau réciproque
 - angles de rotation permis, 142, 152
 - et cristaux finis, 76
 - définitions, 74, 82
 - énumération des types, 135
 - cubique à faces centrées, 78
 - cubique centré, 77
 - cubique simple, 75
 - hexagonal simple, 90, 140
 - monoclinique centré, 139
 - monoclinique simple, 138
 - orthorhombique à bases centrées, 138
 - orthorhombique à faces centrées, 138
 - orthorhombique centré, 138
 - orthorhombique simple, 137
 - tétragonal centré, 136
 - tétragonal simple, 135
 - triclinique, 139
 - trigonal, 140
 - groupes de symétrie, 132, 133, 136
 - nombre de —, 141
 - opération de symétrie, 132, 141
 - origine du nom, 135
 - et positions moyennes d'un système dynamique, 501
 - et symétrie d'inversion, 151
 - symétries autres que celles de translation, 131
 - usage du terme, 80
 - Brillouin (diffusion), 498, 573
 - image classique, 575
 - Brillouin (fonctions de), 781
 - Brillouin (première zone de), 103
 - des réseaux cubiques centrés et à faces centrées, 104
 - et schéma des zones répétées, 169
 - Brillouin (zones de — d'ordre supérieur) en tant que mailles primitives, 194
 - Brillouin (zones de — d'ordre supérieur), 192, 204
 - pour un réseau carré, 194, 206
 - des réseaux cubiques centrés et à faces centrées, 197
 - Burgers (vecteur de), 756
- ## C
- c* (axe)
 - dans les systèmes hexagonaux, 90
 - dans les systèmes tétragonaux, 136
 - c/a* (rapport)
 - réseau réciproque hexagonal, 102
 - table pour les éléments de structure hexagonale compacte, 90
 - valeur idéale, 92
 - Casimir (limite de), 602
 - Cation, 450
 - Cellulaire (méthode), 232
 - difficultés, 236
 - Centres colorés, 743

- centre F , 745
- centre F_A , 747
- centre H , 747
- centre M , 746
- centre R , 746
- centre V_K , 747
- largeur de la raie d'absorption optique, 746
- Chaîne linéaire, 512
 - diatomique, 534
 - interactions entre m plus proches voisins, 532
 - à motif, 515
 - et paramètre de Grüneisen, 608
- Chaleur spécifique (électronique)
 - comparée à celle du réseau, 633
 - terme cubique, 633
- Chaleur spécifique (électronique)
 - comparée à celle du réseau, 551
 - et densité de niveaux, 54
 - différence entre — à pression et à volume constant, 55
 - échec de la théorie classique, 27
 - dans les supraconducteurs, 875
 - à basse température, 891
 - et champ critique, 900
 - discontinuités mesurées, 890
 - à la transition, 889
 - terme cubique, 63, 67
 - terme linéaire, 54, 55, 67
 - correction de phonons, 621
 - théorie d'électrons libres, 49, 53
 - table, 57
- Chaleur spécifique (réseau)
 - comparée à celle des électrons, 633
- Chaleur spécifique (réseau), 495, *voir aussi*
 - Dulong et Petit, 539
 - comparé au modèle de Debye, 548
 - graphe, 551
 - comparaison entre — à volume constant et à pression constante, 587
 - comparaison entre — à volume constant et à pression constante, 508
 - comparée à celle des électrons, 551
 - comparée à la chaleur spécifique magnétique, 798
 - à d dimensions, 557
 - pour une dispersion non linéaire (petits k), 557
 - échec de la théorie classique, 506
 - forme de basse température, 537, 542
 - forme de haute température, 541, 556
 - forme générale dans l'approximation harmonique, 541
 - modèle d'Einstein, 548
 - modèle de Debye, 544
 - formule d'interpolation, 546
- Chaleur spécifique magnétique
 - comparée à celle du réseau, 798
 - singularité au point critique, 835
- Chambers (intégrales de chemin de), 293
- Champ coercitif, 860
- Champ cristallin (décomposition due au), 784
- Champ critique, *voir aussi* Meissner (effet) ; Supraconductivité
 - et chaleur latente, 900
 - et discontinuité de la chaleur spécifique, 900
 - dans les supraconducteurs de type I, 873
 - dans les supraconducteurs de type II, 873
- Champ critique (H_c), 873
 - inférieur (H_{c1}), 873
 - supérieur (H_{c2}), 873
- Champ électrique
 - macroscopique, 637
 - d'un réseau de dipôles, 665
 - d'une sphère uniformément polarisée, 644, 665
- Champ local, 642
- Champ moyen (théorie de), 852
 - aimantation spontanée à basse température, 855
 - comparaison des températures critiques, 856
 - critique, 853
 - loi de Curie-Weiss, 856
 - près du point critique, 853
 - solution graphique pour l'aimantation spontanée, 854
 - susceptibilité, 856, 864
 - validité dans les transitions supraconductrices, 889
- Champ thermoélectrique, 29
- Charge de l'électron, convention de signe, 3
- Charges libres et charges liées, 636
- Charges libres et charges liées, 928
- Charges spatiales (effet de — dans l'émission thermoionique), 433
- Charrue avant les bœufs, 107
- Chlorure de césium (structure du), 94
 - composés possédant la —, table, 95
 - dans les halogénures alcalins, 450
- Chlorure de sodium (structure du), 94
 - facteur de structure, 129
 - dans les halogénures alcalins, 450
 - table des composés ayant la —, 94
- Cisaillement (contrainte de), 754
- Cisaillement (déformation de), 754
- Classique (limite), 58
- Clausius-Mossotti (relation de), 646
 - orthographe, 646
- Code spectroscopique, 777
- Cœurs ioniques, *voir aussi* Répulsion cœur-cœur ; Electrons de cœur, 443
- Cohésion
 - dans les cristaux covalents, 485

- dans les métaux à électrons libres, 486, 491
 - dans les solides de gaz nobles, 472, 477
- Cohésion (énergie de), 469
 - des cristaux ioniques, 477
 - table, 482
 - des gaz nobles solides, 476
 - table, 476
- Collision (terme de), 379
- Collisions, *voir aussi* Temps de relaxation ; Temps de relaxation (approximation du) ; Diffusion d'électrons de Bloch, 255
 - effet sur la distribution hors équilibre, 375
 - électron-phonon, 624
 - et équilibre thermique, 7, 291
 - avec des impuretés magnétiques, 820
 - avec des impuretés non magnétiques (élastiques), 380
 - dans le modèle de Drude, 6
 - entre phonons, 595, *voir aussi* Anharmoniques (termes) ; Second son
 - probabilité, 374
 - sources, 256, 373
- Compacité, 98
- Compensés (matériaux), 282
 - constante de Hall, 287
 - magnétorésistance, 282, 287
- Compressibilité, adiabatique et isotherme, 587, *voir aussi* Module de compression
- Compton (diffusion), 573
- Conditions aux limites, 36
 - de Born-von Karman
 - pour des électrons de Bloch, 160
 - pour des électrons libres, 37
 - pour des ondes de spin, 841
 - de Born-von Karman
 - pour une chaîne linéaire, 512
 - dans la méthode des liaisons fortes, 210
 - pour un gaz d'électrons libres, 36
 - au niveau des surfaces, 439
- Conduction ionique, 742
- Conductivité (tenseur de), 286
 - dans les systèmes cubiques, 297
 - dans les systèmes hexagonaux, 308
- Conductivité électrique en courant alternatif
 - et constante diélectrique, 930
 - aux longueurs d'onde finies, 309
 - dans le modèle de Drude, 19, 67
 - dans le modèle semi-classique, 299
 - non locale, 20
 - quantique, 300
 - et réflectivité, 930
 - et transitions interbandes, 300
- Conductivité électrique en courant continu
 - et aire de la surface de Fermi, 309
 - dans les alliages désordonnés, 368
 - anisotropie, 66, 297
 - et bande interdite d'un semi-conducteur intrinsèque, 676
 - dans un champ magnétique uniforme, 308, 311
 - conversion d'unités, 9
 - dans un cristal parfait, 256
 - des cristaux ioniques, 742
 - dépendance en température, 66, 496, 628, 671
 - formule de Drude, 8
 - et impuretés dans les semi-conducteurs, 672
 - loi de Bloch en T^5 , 628
 - minimum de résistance, 820
 - dans le modèle semi-classique, 296
 - parfaite et supraconductivité, 872, 881
 - des semi-conducteurs, 671
 - et trous, 297
 - et vibrations du réseau, 624
 - et vibrations du réseau, 497
- Conductivité thermique
 - dans le modèle de Sommerfeld, 60
- Conductivité thermique d'un métal, 23, *voir aussi* Wiedemann-Franz (loi de)
 - comparée à celle des isolants, 24
 - formule de Drude, 27
 - table, 25
- Conductivité thermique des isolants, 591
 - à basse température, 598
 - comparée à celle des métaux, 24, 592
 - à haute température, 597
 - infinie dans l'approximation harmonique, 592
 - infinie sans processus umklapp, 601
 - limite de Casimir, 602
 - et processus umklapp, 601
 - et vibrations du réseau, 497
- Conductivité thermique des métaux
 - comparée à celle des isolants, 592
 - dans le modèle semi-classique, 300
 - des supraconducteurs, 871
- Constante de réseau, 85
 - table
 - cristaux orthorhombiques, 151
 - cristaux tétragonaux, 150
 - réseau de Bravais cubique à faces centrées, 81
 - structure du chlorure de césium, 95
 - structure du chlorure de sodium, 94
 - structure du diamant, 89
 - structure hexagonale compacte, 90
- Constantes élastiques, 531
- Constantes de diffusion, 718
- Constantes de raideur élastiques, 531
- Contact (potentiel de), *voir* Potentiel de contact
- Continuité littéraire, 748
- Cooper (paires de), 883

- calcul grossier, 901
- et bosons, 884
- taille, 884, 885
- Coordination (nombre de), 82
- Corps noir, 554
- Corrélation (énergie de), 400, *voir aussi*
 - Interaction électron-électron
- Corrélation (longueur de), 851
- Corrélation de spin (fonction de), 841
 - et loi d'échelle près de la température critique, 851
 - forme à haute température, 847
- Correspondance (principe de), 321
- Coulomb (potentiel de), *voir aussi* Interaction à longue portée ; Ecrantage
 - "colle" des solides, 448
 - constante de Madelung, 481
 - et contrainte sur la concentration des défauts, 739
 - écranté, 406
 - et effets de surface, 422
 - et énergie de cohésion des cristaux ioniques, 478
 - et modes optiques dans les cristaux ioniques, 651
 - et plasma ionique, 613
 - et sommes de réseau, 478
 - transformée de Fourier, 397, 418
- Courant de dérive, 718
- Courant de diffusion, 718
- Courant de génération, 714, *voir aussi*
 - Jonction $p-n$
 - formule, 721, 729
- Courant de recombinaison, 715, *voir aussi*
 - Jonction $p-n$
- Courant de saturation, *voir* Saturation
- Courants persistants, 866, *voir aussi*
 - Supraconductivité, 870
 - théorie, 894
- Création (opérateur de), pour les phonons, 934
- Cristal polaire, 662
- Cristal tournant (méthode du), 120
 - construction d'Ewald, 120
- Cristallinité (critère de), 73
- Cristaux (structure des), 87
 - détermination par diffraction des rayons X, 111
 - détermination par diffusion de neutrons, 563
 - diamant, 89
 - table, 90
 - pérovskite, 664
 - structure de l'étain blanc, 151
 - structure de la blende, 89, 96
 - table, 96
 - structure du chlorure de césium, 94
 - table, 95
 - structure du chlorure de sodium, 94
 - table, 95
 - structure hexagonale compacte, 90
 - table, 90
 - wurzite, 459
- Cristaux covalents, 446, 460
 - comparés aux cristaux ioniques, 461
 - constante diélectrique, 659
 - distribution de charge électronique, 447
 - polarisabilité, 657
 - semi-conducteurs, 673
- Cristaux ioniques, 448, *voir aussi* Halogénures alcalins ; Rayons ioniques ; Couleur
 - centres colorés, 743
 - comparés aux cristaux covalents, 461
 - conductivité, 742
 - énergie de cohésion, 477
 - énergie de Madelung, 478
 - I-VII (halogénures alcalins), 450
 - II-VI, 457
 - III-V (mixtes et covalents), 460
 - modèle en couches, 650, 654
 - modes optiques, 651
 - propriétés optiques, 655
 - réflectivité, 657
 - reststrahl, 657
 - stabilité de la structure cristalline, 490
- Cristaux moléculaires, 446
- Cristaux moléculaires, *voir aussi* Gaz nobles solides
 - convention d'utilisation du terme, 446
 - interaction intermoléculaire, 462, 472
 - liaison, 472
- Critique (point), *voir* Point critique
- Croissance des cristaux, 759
- Cubique (système cristallin), 135
 - nomenclature des groupes ponctuels, 147
 - table, 142, 143
 - relation avec le système trigonal, 140
- Cubique à faces centrées (réseau de Bravais), 78
 - bandes p de liaisons fortes, 224
 - bandes s de liaisons fortes, 214
 - compacité, 98
 - éléments, 81
 - maille conventionnelle, 88
 - maille de Wigner-Seitz, 87
 - niveaux d'électrons libres, 191
 - nombre de coordination, 82
 - première zone de Brillouin, 104
 - nomenclature des points de symétrie, 217
 - relation avec le réseau tétragonal centré, 137
 - réseau réciproque, 102
 - sommes de réseau, 475
 - et sphères compactes, 93
 - et structure hexagonale compacte, 92
 - surface de Fermi d'électrons libres, 197

vecteurs primitifs, 80
 vecteurs primitifs du réseau réciproque, 102
 zones de Brillouin d'ordre supérieur, 195
 Cubique centré (réseau de Bravais), 77
 compacité, 98
 éléments., 82
 maille conventionnelle, 88
 maille de Wigner-Seitz, 87
 nombre de coordination, 82
 première zone de Brillouin, 104
 relation avec le réseau de Bravais tétra-gonal centré, 137
 en tant que réseau cubique simple avec facteur de structure, 124
 réseau réciproque, 102
 sommes de réseau, 475
 vecteurs primitifs, 78
 zones de Brillouin d'ordre supérieur, 195
 Cubique simple (réseau de Bravais), 75
 compacité, 98
 exemples pris parmi les éléments, 80
 nombre de coordination, 82
 réseau réciproque, 102
 sommes de réseau, 475
 Curie (loi de), *voir aussi* Susceptibilité
 corrections, 845
 à partir du développement à haute tem-pérature, 798
 pour des ions libres, 781
 et nombre de magnétons de Bohr effectif
 table pour des ions de terres rares, 783
 et nombre effectif de magnétons de Bohr, 782
 table pour des ions de métaux de transition, 784
 pour des solides, 782
 Curie (température de), *voir* Température critique ferroélectrique et magnétique
 Curie-Weiss (loi de), 849, 856
 Cyclotron (fréquence), 17
 formules numériques, 18, 904
 dans les semi-conducteurs, 680
 Cyclotron (masse), 277, *voir aussi* Masse effective, 286
 dans les métaux, 329
 dans les semi-conducteurs, 680
 Cyclotron (résonance), *voir* Résonance cyclotron

D

Défauts d'empilement, 762
 de Boer (paramètre de), 489
 table, 490
 de Broglie (longueur d'onde de), 38

relation numérique pour l'énergie des électrons, 435
 de Haas-van Alphen (effet), 314
 et densité de niveaux, 322
 et diffusion, 324
 et élargissement thermique, 324
 dans les halogénures alcalins, 337
 mesure, 315
 dans les métaux de transition, 363
 dans les métaux nobles, 342
 quantification de l'aire de l'orbite, 321
 et spin de l'électron, 324
 taille minimale du spécimen, 320
 et uniformité du champ, 333
 Debye (fréquence de), ω_D , 545
 Debye (fréquence de), ω_D
 comparée à l'énergie de Fermi, 633
 Debye (modèle de — pour le spectre des pho-nons), 544, *voir aussi* Chaleur spécifique (réseau), 554
 densité de niveaux, 553
 formule d'interpolation pour la chaleur spécifique, 546
 graphe, 547
 table, 548
 et modèle d'Einstein, 548
 paramètre de Grüneisen, 588
 Debye (température de), Θ_D , 545
 Debye (température de), Θ_D
 dépendance en température, 547
 d'éléments sélectionnés, 549
 des halogénures alcalins, 546
 Debye (unité), 666
 Debye (vecteur d'onde de —), k_D , 545
 relation avec le vecteur d'onde de Fermi, 545
 Debye, loi en T^3 , 544, *voir aussi* Chaleur spécifique (réseau)
 Debye-Hückel (théorie de), 406
 de la zone d'appauvrissement, 730
 Debye-Scherrer (méthode de), *voir* Poudres (méthode des)
 Debye-Waller (facteur de), 579, 951
 Décomposition due au champ cristallin, 784
 Défauts dans les cristaux, 735, *voir aussi*
 Centres colorés ; Dislocations
 centres colorés, 743
 et conductivité dans les cristaux ioniques, 742
 défauts d'empilement, 762
 défauts de surface, 761
 dislocations, 752
 de Frenkel, 740
 et impuretés magnétiques, 820
 interstitiels, 736, 739
 joints de grain, 762
 mélange des types de Schottky et de Frenkel, 763
 et neutralité de la charge, 739

- ponctuels, linéaires et de surface, 735
 et processus d'aimantation, 860
 recuit, 741
 de Schottky, 736
 en tant que source de diffusion, 256, 373
 thermodynamique des défauts linéaires
 et de surface, 740
 thermodynamique des défauts ponctuels,
 736, 763
- Déformation (tenseur de), 529
- Densité de charge
 dans les halogénures alcalins, 452
 à la surface d'un cristal, 427
- Densité de courant
 électrique, 7
 thermique, 301
- Densité de modes normaux, *voir* Densité de
 niveaux (phonons)
- Densité de niveaux (espace des k), 39, 161
- Densité de niveaux (phonons), 552
 dans le modèle d'Einstein, 554
 dans le modèle de Debye, 554
- Densité de niveaux électroniques
 et chaleur spécifique, 54
 correction de phonon, 621
 à deux dimensions, 62
 électrons de Bloch, 169, 177
 électrons libres, 50
 dans les métaux de terres rares, 365
 dans les métaux de transition, 365
 dans un modèle d'électrons presque libres
 à deux bandes, 202
 et paramagnétisme de Pauli, 788, 791
 dans les semi-conducteurs, 684, 699
 graphe pour le cas impur, 692
 graphe pour le cas pur, 687
 singularités dans un champ magnétique
fort, 322
 singularités de van Hove, 172, 178
 et spin de l'électron, 169
- Densité de spin, 830
- Densité électronique, 4
 et classification des solides, 443
 dans les cristaux covalents, 447
 dans les cristaux ioniques, 452
 table, 5
- Densités de porteurs de charge dans les semi-
 conducteurs, 682, 692, 700
 extrinsèques, 686
 génération thermique, 719
 intrinsèques, 685
 dans une jonction p - n à l'équilibre, graphe,
 712
 dans une jonction p - n hors équilibre, graphe,
 712
 minoritaires, 710, 714, 724
 dépendance vis-à-vis de la position,
 727
- Déplacement chimique, 793
- Déplacement de phase, 175
- Déplacement électrique, 637, 645
- Dépolarisation (facteur de), 644
- Dérive (termes de), 380
- Dérive (vitesse de — en champs croisés), 278
- Désaimantation (facteurs de), 860
- Désaimantation adiabatique, 786, 798
- Diamagnétisme, *voir aussi* de Haas-van
 Alphen (effet) ; Susceptibilité
 atomique (de Larmor), 773
 dans les cristaux ioniques, 773
 dans les gaz nobles solides, 773
 comparé au magnétisme des électrons
 de conduction dans les métaux,
 797
 comparé au paramagnétisme de loi
 de Curie, 797
 de Landau, 792
 parfait (effet Meissner), 867, 871
 dans les semi-conducteurs dopés, 794
- Diamant (structure), 89
 angle entre liaisons, 97
 compacité, 98
 facteur de structure, 124
 et inversion, 151
 table des éléments possédant
 la structure du —, 90
- Diélectrique (constante), *voir aussi*
 Polarizabilité
 relation de Clausius-Mossotti, 646
 et conductivité, 928
 dans les cristaux covalents, 659
 dans les cristaux ioniques, 653
 et réflectivité, 930
 des ferroélectriques, 663
 forme quantique, 931
 d'un gaz d'électrons, 402
 Drude, 20
 Lindhard, 408, 419
 Thomas-Fermi, 403
 des halogénures alcalins, 659
 hautes fréquences, 651
 et indice de réfraction, 636
 relation de Lyddane-Sachs-Teller, 653
 d'un métal, 615
 et modes optiques, 653
 des semi-conducteurs, 690
- Diffraction d'électrons de basse énergie, 434
- Diffusion, *voir aussi* Anharmoniques (termes) ;
 Brillouin (diffusion) ; Collisions ;
 Diffusion des neutrons ; Raman
 (diffusion) ; Temps de relaxation ;
 Temps de relaxation (approxima-
 tion du) ; Rayons X (diffraction
 des)
 et courants persistants, 895
 électron-électron, 6, 410
 électron-phonon, 624
 par des impuretés magnétiques, 820

- inélastique et échec de la loi de Wiedemann-Franz, 382
- isotrope et élastique par des impuretés, 380
- phonon-phonon, 593
- sources de la — des électrons, 373
- vers l'avant (à petit angle) et dépendance en température de la résistivité, 627
- Diffusion (constantes de), 718
- Diffusion (longueur de), 721, 948
- Diffusion (région de — dans une jonction $p-n$), 723
- Diffusion des neutrons, 498, 560, 947
 - cohérente, 560, 948
 - et détermination de la structure cristalline, 563, 951
 - et diffusion à deux phonons, 565
 - diffusion à un phonon, 564, 952
 - diffusion à zéro phonon, 563, 951
 - et durée de vie des phonons, 567
 - et facteur de Debye-Waller, 579, 951
 - lois de conservation dans les processus à un phonon, 569
 - longueur de diffusion, 948
 - et moment cristallin, 562, 944, 945
 - et ondes de spin, 845
 - et ordre magnétique, 832
 - envisagée comme un phénomène ondulatoire, 575
 - et polarisation des phonons, 569, 952
 - réflexions magnétiques, 832
 - théorie générale, 947
- Dilatation thermique, 584, *voir aussi* Grüneisen (paramètre de)
 - et bande interdite des semi-conducteurs, 674
 - coefficient, 586
 - halogénures alcalins, table, 589
 - métaux, table, 591
 - dépendance en température, 587
 - et dépendance en volume des fréquences des modes normaux, 585
 - des métaux, 589
 - paramètre de Grüneisen, 587
- Direct (terme — dans l'équation de Hartree-Fock), 396
- Dislocations, 736, *voir aussi* Défauts dans les cristaux, 752
 - cas général, 755
 - coin, 755
 - et croissance des cristaux, 759
 - et défaut d'empilement, 761
 - densités, 755
 - et durcissement, 759
 - énergie élastique, 765
 - et glissement, 754, 755
 - et joints de grain, 762
 - et maillage, 761
 - observation, 761
 - et résistance mécanique des cristaux, 757
 - vecteur de Burgers, 756
 - vis, 755
- Dispersion (courbe de), 514, *voir aussi* Vibrations du réseau ; Phonons
 - pour une chaîne linéaire à motif, 517
 - d'une chaîne linéaire monoatomique
 - avec interaction entre plus proches voisins, 514
 - avec interaction entre les m plus proches voisins, 532
 - d'un réseau tridimensionnel à motif, 526
 - d'un réseau tridimensionnel monoatomique, 520
- Dispersion (relation de — Kramers-Kronig), 930
- Distribution, *voir aussi* Boltzmann (équation de) ; Fermi-Dirac (distribution de) ; Temps de relaxation (approximation du)
 - de Bose-Einstein, 540
 - des électrons à l'équilibre, 45
 - des électrons hors équilibre, 289
 - calcul dans l'approximation du temps de relaxation, 291
 - linéarisation, 296
 - de Fermi-Dirac, 34, 45
 - de Maxwell-Boltzmann, 33
 - des phonons, 540
 - taux de variation dû aux collisions, 375
 - dans l'approximation du temps de relaxation, 378
- Divalents (métaux), 353
- Domaines, 857
 - et énergie d'anisotropie, 859
 - et énergie dipolaire, 858
 - et parois de Bloch, 858
- Donneur (impureté), 688, *voir aussi* Impuretés dans les semi-conducteurs ; Jonction $p-n$; Semi-conducteurs
- Dopage des semi-conducteurs, 703
 - profil de dopage, 704
- Doppler (déplacement — d'ondes diffusées), 578
- Double couche, 426
- Drude (modèle de), 2
 - défauts provenant de la statistique classique, 28, 29, 33, 65
 - hypothèses de base du modèle, 4
- Dulong et Petit (loi de), 506, *voir aussi* Chaleur spécifique (réseau)
 - catastrophe de Rayleigh-Jeans, 555
 - corrections quantiques à haute température, 541, 556
 - échec, 510
- Durcissement, 759

E

- Échange (énergie d'), 397
 et cohésion dans les métaux, 487
- Échange (interaction d'), 810
 constantes de couplage, 813
 direct, indirect, itinérant et superéchange, 813
 indirect et métaux de terres rares, 818
- Échange (terme d'— dans l'équation de Hartree-Fock), 396
 approximation par un potentiel à un électron, 400
 écrantage, 409, 618
- Échange (terme d'— dans l'équation de Hartree-Fock)
 écrantage
 et magnétisme des électrons de conduction, 816
- Échange itinérant
 effets Josephson, 896
- Écrantage, 615, 618
 de l'approximation de Hartree-Fock, 409, 620
 et ferromagnétisme du gaz d'électrons, 816
 de l'interaction ion-ion, 613
 dans une jonction *p-n*, 730
 de Lindhard, 407
 potentiel de Coulomb écranté, 406
 oscillations, 407
 surécrantage, 619
 et supraconductivité, 882
 de Thomas-Fermi, 404
- Écrantage, 401
- Écrantage (courant d'), 875
- Einstein (modèle d'— pour le spectre des phonons), 548
 densité de niveaux, 554
 formule pour la chaleur spécifique, 550
 et modèle de Debye, 548
- Einstein (relation d')
 dans le cas dégénéré, 731
 obtention par la théorie cinétique, 731
- Einstein (relations d'), 718
- Einstein (température d'), Θ_E , 551
- Élargissement des niveaux atomiques en bandes, 216
- Élasticité (théorie de l'), 527, *voir aussi*
 Module de compression
 constantes d'élasticité, 529
 module élastique, 531
 nombre de — pour les sept systèmes cristallins, 530
 table pour les cristaux cubiques, 533
 et théorie des vibrations du réseau, 527
- Élasticité (théorie de)
 constantes élastiques
 et termes anharmoniques, 582
- Électron-volt (eV), 41
- Électron-volt (eV)
 facteurs de conversion précis, 903
- Électrons (densité), *voir* Densité électronique
- Électrons (diffraction des), *voir* Diffractions d'électrons
- Électrons de cœur, 443
 fonction d'onde, 230
 comparée à celle des électrons de valence, 230
- Électrons de cœur, 3
- Électrons de conduction, 3, 4, *voir aussi* Bloch (électrons de) ; Gaz d'électrons libres ; Electrons libres (approximation des) ; Electrons indépendants (approximation des)
- Électrons de valence, 3
 mystère, 67
 solution du mystère, 265
- Électrons indépendants (approximation des), 156, 228, *voir aussi* Interaction électron-électron ; Liquide de Fermi ; Hartree-Fock (équations de)
- échec
 dans les bandes de liaisons fortes partiellement remplies, 220
 dans le gaz d'électrons à basse densité, 817
 dans les métaux de terres rares, 366
 dans les problèmes magnétiques, 803, 806
 dans les supraconducteurs, 865
 justification, 409
 représentation des interactions électron-électron dans l'—, 391
- Électrons indépendants (approximation des)
 modèle de Drude, 2
- Électrons indépendants (approximation des), 6, 68
 et approximation des électrons libres, 6, 68
- Électrons libres (approximation des)
 approximation de Hartree-Fock, 397
 et cohésion dans les métaux, 486, 491
 constante diélectrique, 21, 402
 cristal de Wigner, 817
 défauts, 65
 densité d'énergie dans l'état fondamental, 399
 densité des électrons de conduction, 4
 en termes de k_F , 40
 table, 5
 diamagnétisme, 792
 et écrantage, 401
 énergie d'échange, 400
 énergie de corrélation, 400
 équation d'état, 44, 63
 et interaction entre électrons, 391
 limite de haute densité, 399

- liquide de Fermi, 409
 - et métaux alcalins, 336
 - module de compression, 44
 - niveaux dans un réseau cfc, 191
 - ondes de densité de spin, 816
 - paramagnétisme, 787
 - paramagnétisme
 - cas non dégénéré, 797
 - potentiel chimique, 53
 - propriétés de l'état fondamental, 35
 - quantification des niveaux dans un champ magnétique, 319, 333
 - Électrons libres (approximation des)
 - résumé des formules de base, 904
 - Électrons libres (approximation des), 6, 68
 - chaleur spécifique, 54
 - table, 57
 - densité d'énergie dans l'état fondamental
 - sans interaction, 43
 - thermique, 54
 - à deux dimensions, 62
 - modèle de Sommerfeld, 33
 - propriétés thermiques, 48
 - Électrons libres (approximation des)
 - et approximation des électrons indépendants, 6
 - Électrons presque libres (approximation des), 179
 - analogie avec les vibrations du réseau, 534
 - bandes de type s et p , 189
 - et couplage spin-orbite, 199
 - à une dimension, 189
 - énergies loin d'un plan de Bragg, 188
 - énergies près d'un plan de Bragg, 185, 201
 - facteur de structure géométrique, 196
 - illustrée pour quelques métaux choisis, 335
 - niveaux dans les schémas des zones étendues, répétées et réduites, 190
 - niveaux dans un réseau cfc, 191
 - relation avec la méthode des ondes planes orthogonalisées, 247
 - relation avec la méthode du pseudopotentiel, 248
 - et seuil optique interbandes
 - dans l'aluminium, 359
 - dans les métaux alcalins, 349
 - théorie des niveaux de surface, 441
 - et théorie des perturbations conventionnelles, 181
 - Électrostatique (approximation), 652, 653, 657
 - Émission thermoionique, 430
 - Empilement compact de sphères, 90
 - et autres structures, 93
 - compacité, 98
 - et structure cubique à faces centrées, 93
 - et structure hexagonale compacte, 92
 - Énergie libre de Gibbs, 899
 - Énergie libre de Helmholtz, 45, 470, 584
 - magnétique, 769
 - Entropie
 - absence dans les supraconducteurs, 871
 - courant d'—, 301
 - d'un gaz d'électrons libres, 62
 - génération d'—, 301
 - de la glace, 466
 - d'un système de spins, 786
 - Équation d'état des isolants, 584
 - Équilibre thermique
 - et collisions, 291
 - local, 290
 - Équilibre thermique
 - et collisions, 7
 - local, 7
 - Équipartition de l'énergie, 9
 - Équivalent mécanique de chaleur, 508
 - Espace des k , 38
 - densité de niveaux, 39, 161
 - Espace des phases, 264
 - Esthétisme, 478
 - Étain (gris et blanc), 359, 674
 - Étain blanc (structure de l'), 150
 - État mixte dans les supraconducteurs, 873
 - comparé à l'état intermédiaire, 873
 - Etingshausen (effet), 307
 - Ewald (construction d'), 118
 - pour la méthode de Laue, 119
 - pour la méthode des poudres, 121
 - pour la méthode du cristal tournant, 120
 - Ewald (sphère d'), 119
 - Exciton, 749
 - de Frenkel, 749
 - de Mott-Wannier, 752
 - Exclamation (point d'), 219, 260, 267, 345, 362, 479, 754
- ## F
- Facteur de forme atomique, 127
 - Facteur de structure, 123
 - dans l'approximation des électrons presque libres, 196
 - dynamique, 950
 - des métaux divalents hexagonaux, 354
 - pour le réseau de Bravais cc, 124
 - pour la structure de la blende, 129
 - pour la structure du chlorure de sodium, 129
 - pour la structure du diamant, 124
 - pour la structure hexagonale compacte, 129
 - Fermi (énergie de), *voir aussi* Potentiel chimique
 - des électrons de Bloch, 168

- pour des électrons libres, 40
 - table, 42
- et fréquence de Debye, 633
- et potentiel chimique, 49, 53, 683
- d'un semi-conducteur, 168, 683
- valeurs négatives, 425
- Fermi (fonction de), 49, *voir aussi* Fermi-Dirac (distribution de)
- Fermi (interaction de), 793
- Fermi (niveau de — d'un semi-conducteur), 683, *voir aussi* Potentiel chimique
- Fermi (quantité de mouvement de), 40
- Fermi (sphère de), 40
 - des métaux tétravalents cfc, 197
 - et métaux alcalins, 336
 - et métaux monovalents cc, 336
 - et métaux monovalents cfc, 342, 369
 - et métaux trivalents cfc, 357, 369
- Fermi (surface de), 167
 - de l'aluminium, 356
 - au niveau des plans de Bragg, 192
 - du béryllium, 355
 - branches, 168
 - construction d'électrons presque libres, 192, 201, 206
 - d'électrons libres, *voir* Fermi (sphère de)
 - extrême, 318
 - mesure, 313
 - des métaux alcalins, 338
 - des métaux nobles, 340
 - du plomb, 360
 - schéma des zones étendues, 189
 - schéma des zones réduites, 169
 - schéma des zones répétées, 169
- Fermi (température de), 44
 - table, 43
- Fermi (vecteur d'onde de), 40
 - et densité d'électrons libres, 40
 - en termes de r_s , 41
 - relation avec le vecteur d'onde de Debye, 545
 - table, 42
- Fermi (vitesse de), 41
 - table de valeurs d'électrons libres, 43
- Fermi-Dirac (distribution de), 34, 45
 - démonstration, 45
 - comparée à la distribution de Maxwell-Boltzmann, 34
 - dans l'émission thermoionique, 430
 - dans l'espace des vitesses, 34, 58
 - graphe, 34
 - limite classique, 63
- Ferrimagnétisme, 829, *voir aussi* Ordre magnétique
 - distinction avec le ferromagnétisme, 829, 849
 - susceptibilité, 849
 - table, 832
 - température critique (de Curie), 833
 - température critique (de Curie)
 - table, 832
 - théorie de champ moyen, 863
- Ferroélectricité, 662
 - table, 663
- Ferromagnétisme, 828, *voir aussi* Interactions magnétiques ; Ordre magnétique ; Aimantation spontanée
 - aimantation spontanée à basse température, 843
 - axes d'aimantation facile et difficile, 860
 - champ coercitif, 860
 - convention d'utilisation du terme, 801, 829
 - distinction avec le ferrimagnétisme, 829, 849
 - domaines, 857
 - et énergie d'anisotropie, 859
 - exposants critiques, 833
 - dans le gaz d'électrons libres, 814
 - hystérésis, 860
 - et interactions dipolaires, 804, 857
 - modèle de Heisenberg, 837
 - et ondes de spin, 840
 - processus d'aimantation, 860
 - et structure de bandes, 817
 - susceptibilité, 835, 848, 856
 - table, 831
 - température critique, 833
 - table, 831
 - et théorie de champ moyen, 852
- Fick (loi de), 718
- Floquet (théorème de), 158
- Flux magnétique (quantification du), 875, 894
- Fluxoïde, 894
- Fonction f , 416
- Fonctions d'onde atomique et distance interatomique dans le sodium, 209
 - du néon, comparées à celles du sodium, 445
- Force (constantes de), 506
- Fourier (loi de), 24
- Fourier (transformée de)
 - convention de notation, 402
 - formules d'inversion, 911
 - de l'interaction de Coulomb, 397, 418
 - de l'interaction de Coulomb écrantée, 406, 418
- Frankenheim, M. L. et énumération des réseaux de Bravais, 135, 140
- Frenkel (défauts de), 740
- Frenkel (défauts de), *voir aussi* Défauts dans les cristaux
- Frenkel (exciton de), 749
- Friedel (oscillations de), 408
- Fusion, 496

G

- Gantmakher (effets), 330
 Gap, *voir* Bande interdite
 Gap d'énergie (supraconductivité), 867
 Gap d'énergie (supraconductivité)
 et absorption d'énergie électromagnétique, 877
 et atténuation acoustique, 879
 BCS, relation avec T_c , 888
 et effet tunnel, 877
 et impuretés magnétiques, 867
 valeurs mesurées, 888
 Gaz classique
 comparé aux électrons d'un semi-conducteur non-dégénéré, 698
 comparé au gaz de phonons, 597, 601, 604
 propagation du son dans un —, 604
 Gaz d'électrons libres, 3, *voir aussi* Electrons libres (approximation des)
 et interactions magnétiques, 814
 Gaz nobles solides, 462, 472, *voir aussi* Hélium solide ; Cristaux moléculaires
 chaleurs spécifiques, 509
 module de compression, énergies de cohésion et distances entre plus proches voisins, table, 476
 mouvement de point zéro ionique, 476, 477
 paramètre de de Boer, 489
 paramètres de Lennard-Jones, 473
 polarisabilités, table, 649
 susceptibilités diamagnétiques, table, 774
 Gaz rares, *voir* Gaz nobles
 Génération de porteurs, 719, *voir aussi* Semi-conducteurs
 Ginzburg-Landau (théorie de), 892
 courant, 892
 et équation de London, 892
 et quantification du flux, 893
 et vortex, 893
 Glace, 465
 Glissement, 754
 Graphite (structure du), 361
 Green (méthode des fonctions de), 241
 comparaison avec la méthode des OPA, 244
 Green (techniques de fonctions de), 394
 et échange écranté, 409
 et phonons dans les métaux, 619
 et supraconductivité, 867
 et théorie du liquide de Fermi, 415
 Green (théorème de — pour les fonctions périodiques), 923
 Groupe de renormalisation, 836
 Groupes d'espace, 132
 équivalence de —, 135
 nombre, 140

- relation avec les groupes ponctuels et les réseaux de Bravais, 147
 symmorphiques, 148
 Groupes ponctuels cristallographiques, 134, *voir aussi* Systèmes cristallins, 140
 cubiques, 142, 143
 nombre, 140
 nomenclature de Schoenflies, 145
 nomenclature internationale, 146
 non cubiques, 144
 opérations, 142
 relation avec les systèmes cristallins, 140
 Grüneisen (loi de), *voir* Bloch (loi de — en T^5)
 Grüneisen (paramètre de), 587, *voir aussi* Dilatation thermique, 608
 des halogénures alcalins, table, 589
 dans le modèle de Debye, 588

H

- Habillés (ions), 613
 et constante diélectrique d'un métal, 615
 Hall (angle de), 17
 dans des matériaux à orbites ouvertes, 283
 Hall (champ de), 14
 Hall (constante de), 14
 en champ fort, dans le modèle semi-classique, 281
 dans un modèle à deux bandes, 287
 forme de Drude, 16
 oscillations quantiques en champ fort, 315
 signe, 14
 table, 17
 Hall (effet), 13
 dans l'aluminium, 16
 et densité des porteurs, 16, 281
 en champ fort, dans le modèle semi-classique, 279
 et signe des porteurs, 281
 dans les matériaux compensés, 287
 dans un modèle à deux bandes, 287
 dans le modèle de Drude, 13
 problèmes avec le modèle des électrons libres, 65
 dans les semi-conducteurs, 672
 et signe des porteurs, 16
 Hall (tension de), 13
 Halogénures alcalins, 450
 centres colorés, 744, 765
 conductivité, 742
 constante diélectrique, table, 659
 constantes de réseau, table, 94
 défauts, 740
 distances entre plus proches voisins, 485
 distribution de charge, 452

- énergie de cohésion, 477
 - table, 482
- fréquences des phonons optiques, table, 659
- modes optiques, 651, 655
- modules de compression, table, 485
- paramètres de Grüneisen, table, 589
- polarisabilités, table, 649
- rayons ioniques, 454
- structure de bandes, 453
- susceptibilités diamagnétiques, table, 774
- températures de Debye, table, 546
- Hamiltonien atomique, 208, 213
- Hamiltonien de spin, 810, *voir aussi*
 - Heisenberg (modèle de) ; Interactions magnétiques
- et interactions dipolaires, 811
- isotropie, 812
- Harmonique (approximation), 504, *voir aussi*
 - Anharmoniques (termes) ; Vibrations du réseau ; Phonons, 581
- appliquée aux vibrations du réseau, 502
- et conductivité thermique infinie, 592
- dépendance en volume des fréquences des modes normaux, 586
- distinguée de l'hypothèse des petites oscillations, 581
- échec, 582
- facteur de structure dynamique, 950
- forme générale, 505
- forme pour des potentiels de paires, 505
- et théorie des chaleurs spécifiques, 537
- théorie quantique, 933
- Hartree (équations de), 393, *voir aussi*
 - Potentiel périodique
- à partir du principe variationnel, 394
- Hartree-Fock (approximation de)
 - et ferromagnétisme des électrons libres, 814
 - et ondes de densité de spin, 816
 - susceptibilité de Pauli des électrons libres, 799
- Hartree-Fock (équations de), 396
 - approximation par un potentiel à un électron, 400
 - et chaleur spécifique, 401
 - pour des électrons libres, 397
 - et fonction f de Landau, 416
 - et « largeur de bande » d'électrons libres, 398
 - et masse effective, 400, 419
 - niveaux à un électron, 399
- Heisenberg (modèle de), 810, *voir aussi*
 - Interactions magnétiques ; Hamiltonien de spin
- absence d'ordre dans le — à une et deux dimensions, 844
- anisotrope, 863
- état fondamental antiferromagnétique, 839, 862
- état fondamental ferromagnétique, 837
- hamiltonien, 812
- ondes de spin antiferromagnétiques, 845
- ondes de spin ferromagnétiques, 840
- susceptibilité à haute température, 845
- Heitler-London (approximation de), 809, 823
 - formule pour la décomposition due à l'échange, 810
 - limitations, 809
 - et modèle de Hubbard de la molécule d'hydrogène, 823
- Hélicoïdal (axe), 148
- Hélicon (ondes), 31
- Hélium liquide (^3He) et appariement de triplets, 884
- Hélium solide
 - et approximation harmonique, 505
 - et diffusion des neutrons (^3He), 560
 - et hypothèse des petites oscillations, 582, 584
 - pathologique, 446
 - pression de solidification ($T = 0$), 472
 - et théorie des solides quantiques, 502
- Helmholtz (énergie libre de), *voir* Énergie libre de Helmholtz
- Hexagonal (système cristallin), 140
- Hexagonal simple (réseau de Bravais), 90, *voir aussi* Hexagonal compacte (structure)
 - relation avec le réseau orthorhombique, 140
 - relation avec le réseau trigonal, 147
- réseau réciproque, 102
- Hexagonale compacte (structure), 90
 - et couplage spin-orbite, 201
 - et électrons presque libres, 199
 - éléments, 90
 - et empilement de sphères, 91
 - facteur de structure, 129
 - rapport c/a idéal, 92
 - table, 90
 - et réseau cubique à faces centrées, 92
- Hubbard (modèle de), 820
- Hubbard (modèle de), 817
 - de la molécule d'hydrogène, 823
- Hund (règles de), 775
 - formule, 796
 - appliquées aux ions de terres rares, 783
 - appliquées aux ions des métaux de transition, 784
 - table, 778
- Hund-Mulliken (approximation de), 809
- Hybridation, 214
- Hydrogène (molécule d'), 804
 - dans le modèle de Hubbard, 817
- Hyperfine (interaction), 793
- Hystérésis (magnétique), 860

I

- Images (charges — et travail d'extraction), 429
- Improperes (opérations), 147
- Impuretés dans les semi-conducteurs, *voir aussi*
Semi-conducteurs
bande de conduction due aux impuretés, 697
et densité de porteurs de charge, 683, 686, 695, 700
importance, 672
niveaux, 700
table des énergies de liaison, 693
population des niveaux à l'équilibre thermique, 692
rayon de Bohr, 691
et résistivité (graphe), 673
- Impuretés, *voir aussi* Défauts dans les cristaux
et conductivité électrique, 256, 373
diffusion élastique par des —, 380
et effet Kondo, 820
magnétiques, 818
et supraconductivité sans gap, 867
- Impuretés dans les semi-conducteurs
donneur et accepteur, 688
dopage, 703
- Impuretés magnétiques
dans les métaux normaux, 818
dans les supraconducteurs, 867
- Indice de réfraction, *voir* Réfraction (indice de)
- Intégrales de recouvrement, 212
et largeur de bandes, 218
- Interactions à longue portée, *voir aussi*
Potentiel de Coulomb
et sommes de réseau, 478
et travail d'extraction, 422
et vibrations du réseau, 515, 524, 532
dans les cristaux ioniques, 651
dans les métaux, 613
- Interaction de contact (ou de Fermi, ou hyperfine), 793
- Interaction électron-électron
et méthode des liaisons fortes, 220
- Interaction électron-électron, *voir aussi*
Liquide de Fermi ; Hartree-Fock (équation de) ; Electrons indépendants (approximation des) ; Ecrantage, 391
approximation de Hartree, 886
approximation de Hartree-Fock, 397
diffusion, 6, 374, 410
durée de vie, 412
et énergie du fondamental du gaz d'électrons libres, 399
et liquide de Fermi, 409
dans le modèle de Drude, 2, 5
et modèle de Hubbard, 817
et paramagnétisme de Pauli, 799
par les phonons, 618
et potentiel périodique, 228, 391
et principe d'exclusion, 410
et structure magnétique, 801
et supraconductivité, 882
- Interaction électron-ion, *voir aussi* Potentiel périodique
et énergies de Fermi négatives, 425
dans le modèle de Drude, 6
- Interaction électron-neutron (magnétique), 560
- Interaction électron-phonon, 618, 622
constante de couplage, 624
et énergie à un électron, 620
et masse effective de l'électron, 621
et résistivité, 624
et supraconductivité, 882
et susceptibilité magnétique, 791
- Interaction ion-ion, "nue" et "habillée", 613
- Interactions dipolaires magnétiques, 803
facteurs de désaimantation, 860
et formation des domaines, 857
et interactions d'échange, 803
- Interaction électron-électron
et potentiel périodique, 156
- Interactions magnétiques, 801, *voir aussi*
Heisenberg (modèle de) ; Interactions dipolaires magnétiques ;
Ordre magnétique ; Hamiltonien de spin
convention sur l'usage du terme, 801
et couplage spin-orbite, 804
et désaimantation adiabatique, 787
dans le gaz d'électrons libres, 814
et minimum de résistance, 820
et modèle de Hubbard, 817
et moments locaux, 817
origine électrostatique, 803, 804
et principe de Pauli, 804
et règles de Hund, 775
dans un système à deux électrons, 804, 823
et théorie des bandes, 817
- Interstitiels, 736, 739, *voir aussi* Défauts dans les cristaux
- Inversion, 132, 142
- Inversion (symétrie d'), et coefficients de Fourier du potentiel périodique, 163
- Ion rigide (approximation de l'), 648
échec, 650, 654
- Ion, convention sur l'utilisation du terme, 493
- Ionisation (énergie d')
du cuivre comparée à celle du potassium, 342
des métaux alcalins et de l'hydrogène, 465

Ising (modèle d'), 850
 Ising (modèle d')
 et transition ordre-désordre, 367
 Isolants
 distinction avec les métaux, 67, 266, 670
 distinction avec les semi-conducteurs, 670
 Isotopique (effet), 882
 Itinérant (échange), 813

J

Jahn-Teller (théorème de), 786
 Joint de grains, 762
 Joint de torsion, 762
 Jonction, 703
 abrupte, 705
 biaisée, 706
 convention de signe, 713
 graduée, 705
 Jonction *p-n*
 courant de dérive, 718
 courant de diffusion, 718
 courant de saturation, 717, 723
 densité de charge
 hors équilibre, 726
 régions de diffusion
 champs à l'intérieur des —, 732
 régions homogènes, 723
 zone d'appauvrissement
 courants, 724
 courants, 732
 Jonction *p-n*, 704
 biais inverse, 723
 biais, convention de signe, 713
 chute de potentiel
 à l'équilibre, 707, 712
 hors équilibre, 713, 715
 courant de génération, 714, 722, 729
 courant de recombinaison, 715
 et courant de génération, 716
 courants de porteurs minoritaires, 728
 densités, 728
 courbe *I-V*, 717
 "courbure des bandes", 709
 densité de charge
 à l'équilibre, 712
 densités de porteurs
 à l'équilibre, 706
 graphe, 712
 hors équilibre, 724
 fabrication, 704
 redressement, 713, 723
 régions de diffusion, 723
 zone d'appauvrissement, 704, 723, 729
 à l'équilibre, 706
 taille à l'équilibre, 711
 taille hors équilibre, 714
 Jones (zones de), 199
 Joule (effet), 30

K

k_B , (constante de Boltzmann), 27
 valeur numérique précise, 903
 Kelvin (méthode de), 430
 k_F , 40, *voir aussi* Fermi (vecteur d'onde de)
 KKR, *voir* Korringa, Kohn et Rostoker
 Knight (déplacement de), 794
 Kohler (règle de), 312
 Kohn (anomalies de), 615
 Kondo (théorie de), 820
 Korringa, Kohn et Rostoker (méthode de),
 241
 comparaison avec la méthode des OPA,
 244
 Kramers (théorème de), 786
 Kramers-Kronig (relations de), 930
 Kronecker (symbole de), 101
 Kronig-Penney (modèle de), 177

L

Lacunes, 736, *voir aussi* Défauts dans les
 cristaux
 Landau (diamagnétisme de), *voir* Diamagné-
 tisme
 Landau (niveaux de — pour des électrons
 libres), 319
 Landau (tube de), 323
 Landé (facteur de), 780
 évaluation, 957
 Langevin (fonction de), 666
 Langevin (susceptibilité de), *voir aussi*
 Diamagnétisme, 773
 Larmor (diamagnétisme de), *voir*
 Diamagnétisme 773
 Lasers et mesure du spectre des phonons, 573
 Laue (condition de), 115
 Laue (formulation de — de la diffraction des
 rayons X), 113
 équivalence avec la formulation de Bragg,
 116
 et réseau réciproque, 113
 Laue (méthode de), 119
 construction d'Ewald, 119
 LCAO, *voir* Liaisons fortes
 LEED, *voir* Diffraction d'électrons de basse
 énergie
 Lennard-Jones (potentiel de), 472
 graphe, 474
 paramètres pour les gaz nobles, 473
 Liaison (énergie de), *voir* Cohésion
 Liaison (chimique), 448
 Liaison covalente, 449, 460, 658
 polarisabilité de liaison, 658
 Liaison hydrogène, 445, 449, 464
 et glace, 465
 Liaison ionique, 449, 461
 Liaison métallique, 449, 461

Liaisons fortes (méthode des), 208
 bandes p , 224
 bandes s , 214
 couplage spin-orbite, 220
 échec, 221, 808
 et métaux de transition, 363
 et méthode des électrons presque libres, 211
 dans les réseaux à motif, 219
 similarité avec la théorie des vibrations du réseau, 520
 transition de Mott, 221
 Liant (état), 809
 Libre parcours moyen dans les métaux, 9,
 voir aussi Temps de relaxation
 exprimé en termes de la résistivité, 60
 Limite classique, 58
 Lindhard (constante diélectrique de), *voir aussi*
 Diélectrique (constante); Ecran-
 tage
 Lindhard (constante diélectrique de), 407, 419
 comparée à celle de Thomas-Fermi, 404
 Liouville (théorème de), 264, 921
 et démonstration de l'équation de
 Boltzmann, 379
 Liquide de Fermi, 409
 diffusion électron-électron, 410
 fonction f , 416
 normal, 415
 quasi-particules, 414
 résumé, 417
 Localité (hypothèse de), 19, 328, 927
 Loi d'action de masse, 685
 Loi de Wiedemann-Franz, 382
 échec dans les diffusions inélastiques, 383
 Lois de conservation et approximation du temps
 de relaxation, 388
 London (équation de), 879
 appliquée à une plaque, 900
 et équation de Ginzburg-Landau, 892
 London (profondeur de pénétration de), 881
 Longueur de cohérence (supraconductrice),
 881
 et taille des paires de Cooper, 885
 Longueur de diffusion, 721, 948
 Lorentz (force de), 13
 Lorentz (nombres de)
 valeur théorique, 61
 Lorentz (relation de), 645
 Lorentz (théorie de — des métaux), 61, 698
 Lorentz-Lorenz (relation de), 646
 Lorenz (nombres de), 24, *voir aussi* Wiedemann-
 Franz (loi de)
 table, 25
 Lyddane-Sachs-Teller (relation de), 653
 dans les corps ferroélectriques, 664
 généralisation, 666
 et modes mous, 664

M

Maclage, 761
 Macle de déformation, 761
 Madelung (énergie de), 478
 Madelung (constante de), 480
 table, 481
 Magnétoacoustique (effet), 325
 Magnéton de Bohr, 770
 nombre effectif de, 783
 Magnétorésistance, 14
 longitudinale, 14
 dans des matériaux compensés, 282, 287
 des métaux nobles, 66, 344
 dans un modèle à deux bandes, 287
 et orbites ouvertes, 282
 problèmes avec la théorie des électrons
 libres, 66
 saturation, 282
 théorie de Drude, 13
 théorie semi-classique, 279
 transverse, 14
 Magnétostriction, 315
 Magnon, *voir* Ondes de spin
 Maille
 conventionnelle, 85
 de Wigner-Seitz, 85
 primitive, 82
 volume dans le réseau réciproque,
 103
 Martensitique (transformation)
 du lithium, 336
 du sodium, 98, 336
 Masse effective
 dans l'approximation de Hartree-Fock,
 400, 419
 chaleur spécifique, 286
 table, 57
 et conductivité électrique en courant continu,
 298
 contribution des phonons, 621, 633
 cyclotron (métaux), 277
 mesure, 329
 cyclotron (semi-conducteurs), 286, 677
 avec échange écranté, 409
 des semi-métaux, 362
 tenseur, 272, 677, 916
 théorème de la, 915
 des trous, 271
 Matrice dynamique, 523
 d'un cristal cubique à faces centrées, 535
 symétries, 521
 Matthiessen (règle de), 384, 390
 échec, 384
 Maxwell (équations de)
 dans le vide, 20
 électrostatique macroscopique, 636
 Maxwell-Boltzmann (distribution de), 33

- comparée à la distribution de Fermi-Dirac, 34
 graphe, 34
 et semi-conducteurs non-dégénérés, 698
- Meissner (effet), 871, *voir aussi* Supraconductivité ; Champ critique
 et équation de London, 881
 et théorie BCS, 891
- Mélange *s-d*, 214
- Métaux à électrons presque libres, *voir* Métaux simples
- Métaux de transition, 362
 chaleurs spécifiques, 67
 moment magnétique des ions des —, 785
- Métaux nobles
 chaleurs spécifiques, table, 56
 constantes de Hall, 17
 constantes de réseau, table, 81
 densité d'électrons de conduction, 5
 magnétorésistance, 66, 344
 modules de compression, table, 44
 orbites de trous, 346
 propriétés optiques, 350
 structure de bandes et surface de Fermi, 340
- Métaux simples, 179, 363
- Métaux, distingués des isolants, 67, 265, 669
- Méthode cellulaire, 232
- Microscope ionique de champ, 436
- Miller (indices de), 106
 dans les cristaux cubiques, 106
- Miroir (plan), 142
- Mobilité, 671, 718
- Modèle à deux fluides, 879
- Modèle en couches (cristaux ioniques), 650
- Modèle en couches (cristaux ioniques), 506, 654
- Modes acoustiques, 517, *voir aussi* Vibrations du réseau ; Phonons
 et motifs polyatomiques, 526
 par rapport aux modes optiques, 520
- Modes mous, 542
 dans les ferroélectriques, 664
- Modes normaux d'un cristal harmonique, 510, *voir aussi* Harmonique (approximation) ; Phonons ; Vibrations du réseau
- Modes optiques, 517, 526, *voir aussi* Vibrations du réseau ; Phonons
 par rapport aux modes acoustiques, 520
 dans les cristaux ioniques, 651
 diffusion Raman, 573
 modèles d'Einstein et de Debye, 548
- Module de compression, 44
 d'électrons libres, 44
 de quelques métaux, 45
 des halogénures alcalins, 483
 table, 485
 des gaz nobles solides, 477
- table, 476
- Mollwo (relation de), 764
- Moment cinétique (convention de notation), 771
- Moment cinétique orbital (blocage du), 784
- Moment cristallin, *voir aussi* Umklapp (processus)
 conservation
 dans la diffusion des neutrons, 562, 944, 945
 dans la diffusion électron-phonon, 626, 945
 dans la diffusion phonon-phonon, 595, 943
 dans la théorie semi-classique, 260
 des électrons, 165
 opérateur, 943
 et potentiel vecteur, 921
 et processus umklapp, 599
 et propriétés optiques des semi-conducteurs, 676
 et quantité de mouvement, 165, 260, 562, 939
 représentation classique de la conservation du —, 575
 théorie générale, 939
 et transitions interbandes, 348
- Moment dipolaire électrique, *voir* Ferroélectricité ; Polarisabilité ; Pyroélectricité
- Moment magnétique, *voir aussi* Susceptibilité
 définition classique, 795
 effectif, 780
 électronique, 770
 des ions de terres rares, 783
 des ions du groupe du fer, 784
 localisé, 818
 nombre de magnétons de Bohr effectif, 783
 nucléaire, 793
- Monoclinique (système cristallin), 138
- Monoclinique centré (réseau de Bravais), 139
- Motif (d'un réseau), 87
- Mott (transition de), 221
 dans le modèle de Hubbard, 817
- Mott-Wannier (exciton), 752
- Muffin-tin (potentiel de), 237
- Multiphonons (fond de), 567
- Multiphonons (processus), et termes anharmoniques, 953
- Multiplet, 777
- Multipolaire (développement), 423
- ## N
- N_a , 694
 N_c , 684
 n_c , 683

- N_d , 694
 n_d , 694
 n_i , 685
 Néel (température de), 833
 table, 831
 Nernst (effet), 307
 Neutron
 froid, 569
 groupes, 568
 interaction avec les électrons, 560, 832
 masse, 560
 relation énergie-quantité de mouvement, 560
 comparée à celle des photons, 561
 relation énergie-quantité de mouvement, 560
 Neutrons (diffusion des), voir Diffusion des neutrons
 Nid d'abeilles (réseau en), 76
 en tant que réseau à motif, 88
 et structure hexagonale compacte, 93
 Niveau de Fermi d'un semi-conducteur, 683
 Niveaux de Landau pour des électrons libres, 319
 Nomenclature des groupes ponctuels
 internationale, 146
 tables, 143, 144
 de Schoenflies, 145
 tables, 143, 144
 Normal (processus) (processus N), 599, voir aussi Umklapp (processus)
 et équilibre thermique, 599
 vis-à-vis des processus umklapp, 600
 Noyaux (taille des), 560
 Nus (ions), 613
- O**
- Ohm (loi d'), 7
 Ondes de spin, voir aussi Heisenberg (modèle de)
 dans les corps antiferromagnétiques, 844
 dans les corps ferromagnétiques, 840
 dans les corps ferromagnétiques et aimantation spontanée à basse température, 843
 et modèle de Heisenberg anisotrope, 844, 863
 observation des —, 845
 superposition des —, 842
 Ondes hélicon, 31
 Ondes planes, 38
 somme sur la première zone de Brillouin, 917
 Onsager (relations d'), 312
 OPA (ondes planes augmentées), 238
 comparée à la méthode des fonctions de Green (KKR), 244
 Opérateur de translation, voir Translation (opérateur de)
 Opérateurs de création et d'annihilation d'oscillateurs, 934
 OPO, ondes planes orthogonalisées, 245
 appliquée à quelques métaux, 335
 et approximation des électrons presque libres, 247
 et pseudopotentiel, 247
 Optique (mode), voir Modes optiques
 Optiques (propriétés), 344, 927
 des cristaux ioniques, 655
 diffusion Brillouin, 573
 diffusion Raman, 573
 et distinction entre constante diélectrique et conductivité, 928
 des métaux, 18, 344
 aluminium, 356
 et approximation des électrons indépendants, 410
 métaux alcalins, 349
 métaux nobles, 351
 des semi-conducteurs, 674
 Orbites, voir aussi Orbites extrêmes ; Semi-classique (modèle)
 d'électrons de Bloch dans un champ magnétique, 273
 ouvertes, 275
 et magnéto-résistance, 282
 dans les métaux nobles, 344
 période, 275
 quantification, 320
 relation entre les orbites dans l'espace des k et l'espace des r , 273
 de trous, 273
 Orbites extrêmes
 et densité de niveaux, 323
 et effet de Haas-van Alphen, 318, 323
 et effet Gantmakher, 330
 et effet magnétoacoustique, 325
 et résonance cyclotron, 329
 Ordre d'une réflexion de Bragg, 112
 relation avec la condition de Laue, 117
 Ordre magnétique, 802, 827, voir aussi Antiferromagnétisme ; Point critique ; Ferrimagnétisme ; Ferromagnétisme ; Heisenberg ; Interactions magnétiques ; Champ moyen ; Susceptibilité
 absence d'— dans le modèle de Heisenberg à une et deux dimensions, 844
 et diffusion des neutrons, 832
 modèle d'Ising, 850
 modèle de Heisenberg, 837
 point critique, 849
 et résonance magnétique nucléaire, 832
 température critique, 828
 et théorie de champ moyen, 852, 863

- types, 802, 828
- Ordre-désordre (transition), 367
- Orthorhombique (système cristallin), 137
exemples pris parmi les éléments, 151
- Orthorhombique à bases centrées (réseau de Bravais), 138
- Orthorhombique à faces centrées (réseau de Bravais), 138
- Oscillateur harmonique (quantique), 933
- Oscillation de plasma (plasmon), 22
de surface, 32
observation, 23
- ## P
- p_a , 694
- P_v , 684
- p_v , 683
- Paquet d'ondes
d'électrons, 255
de phonons, 592
- Paramagnétisme, 777, *voir aussi* loi de Curie ; Hund (règles de) ; Susceptibilité
- loi de Curie, 781
- de Van Vleck, 779
- comparé au diamagnétisme de Larmor, 797
- comparé au diamagnétisme des métaux, 797
- de Pauli, 787
corrections thermiques, 798
effet des interactions électron-électron, 798
effet des interactions électron-phonon, 791
table de susceptibilités, 792
- Paramètre d'ordre (supraconductivité), 892,
voir aussi Ginzburg-Landau (théorie de)
- analogie avec le ferromagnétisme, 892
- Pauli (matrices de), 795
- Pauli (paramagnétisme de), *voir* Paramagnétisme
- Pauli (principe d'exclusion de), 36, 395
diffusion électron-électron, 410
et diffusion par des impuretés, 382
et dynamique classique des électrons, 59
et état fondamental des électrons libres, 39
et impénétrabilité des ions, 450
et inertie des bandes remplies, 264
et interactions magnétiques, 804
et paires de Cooper, 901
et taux de diffusion des électrons, 371
- Peau (effet de — anormal), 328
- Peau (épaisseur de), 328, 333
- Peltier (coefficient de), 307
- Peltier (effet), 307
- absence dans les supraconducteurs, 304, 871
- Périodiques (fonctions)
développement en ondes planes, 911
théorème de Green, 923
- Pérovskite, 664
- Perturbations (théorie des)
et approximation des électrons presque libres, 181, 184
« $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ », 915
et niveaux électroniques dans un champ magnétique, 771
- Petites oscillations (approximation des), 501, 581
- Phase (déplacement de), 175
- Phase (transition de), 662
- Phonons, *voir aussi* Anharmoniques (termes) ; Moment cristallin ; Debye (modèle) ; Interaction électron-phonon ; Harmonique (approximation) ; Vibrations du réseau ; Polarisation ; Umklapp (processus)
- acoustiques, 517, 520, 526
- anomalies de Kohn, 615
- et bande interdite dans les semi-conducteurs, 674
- et chaleurs spécifiques, 539
- collisions entre —, 595
- comparés aux photons, 539, 554
- et conductivité thermique, 591
- constante diélectrique des métaux, 615
- création, destruction et diffusion, 593
- dans les cristaux ioniques, 636, 651
- densité d'énergie thermique, 540
- densité de niveaux, 552
- et densité de lacunes, 738, 763
- et dilatation thermique, 584, 589
- durées de vie, 569
- énergie comparée à celle des rayons X, 572
- comparés au gaz classique, 597, 601, 604
- interaction avec les électrons, 620
- et largeurs de raies des centres colorés, 746
- et masse effective des électrons, 620, 633
- mesure du spectre
par diffraction des rayons X, 953
par diffusion de la lumière, 573
par diffusion des neutrons, 559, 951
- dans les métaux, 611
- modèle d'Einstein, 548
- modèle d'Einstein du spectre, 554
- modèle de Debye, 544
- modèle de Debye du spectre, 554
- en tant que modes normaux quantiques, 539
- moment cristallin, 562, 939

- nombre moyen à l'équilibre thermique, 540
- nombres d'occupation, 561
- opérateurs de création et d'annihilation, 934
 - réseau à motif, 936
- optiques, 517, 519, 526
- paquets d'ondes, 592
- polarisation, 523, 535, 934, 937
 - et diffusion des neutrons, 569
- et pouvoir thermoélectrique, 306
- processus
 - à 0 phonon, 563, 951
 - à 1 phonon, 564, 952
 - à 2 phonons, 565
 - à n phonons, 955
- processus normaux, 599
- processus umklapp, 599
- et résistivité électrique, 624
- résumé des effets physiques majeurs, 494
- second son, 604
- et singularités de van Hove, 553
- et supraconductivité, 882
- et susceptibilité de Pauli, 791
- théorie quantique, 933
- et transitions interbandes, 348
- Photoconductivité, 672
- Photoélectrique (effet)
 - et approximation des électrons indépendants, 410
 - et mesure des travaux d'extraction, 430
 - et surface des solides, 422
- Photoexcitation, 682
- Photons
 - comparés aux phonons, 539, 554
 - relation énergie-quantité de mouvement, 560
 - comparée à celle des neutrons, 561
- Piézoélectricité, 662
- Plan de glissement, 148
- Plan miroir, 142
- Planck (loi du rayonnement de), 556
- Plans réticulaires, 104
 - conventions pour les désigner, 107
 - correspondance avec les vecteurs de réseau réciproque, 104
 - familles, 104
 - et indices de Miller, 106
- Plasma (fréquence de), 21
 - formules numériques, 904
 - ionique, 612
 - et propriétés optiques des métaux, 21, 344
- Plasmon, voir Oscillation de plasma
- Plastique (déformation), 752
- Poches d'électrons ou de trous, 196
- Point critique, 836, 849, voir aussi Champ moyen (théorie de)
 - équation d'état à loi d'échelle, 851
 - exposants, 833
 - modèle d'Ising à deux dimensions, 850
 - théorie de champ moyen, 863
 - loi d'échelle dans la fonction de corrélation, 851
 - théorie de champ moyen, 852, 863
- Point zéro (mouvement de — des ions)
 - contribution à la densité d'énergie thermique, 540
- Point zéro (mouvement de — des ions) et échec de la théorie classique des vibrations du réseau, 502
 - et paramètre de de Boer, 489
 - manifestation dans les gaz nobles solides, 476
- Poisson (distribution de), 30
- Polaire (cristal), 662
- Polarisabilité, 646, voir aussi Diélectrique (constante), 665
 - atomique, 646
 - et constante diélectrique (relation de Clausius-Mossotti), 646
 - des cristaux covalents, 657
 - de déplacement, 646, 648
 - des gaz nobles, 649
 - des ions alcalins, 649
 - des ions halogènes, 649
 - de liaison, 658
 - modèle en couches, 650
- Polarisation, 637
- Polarisation des vibrations du réseau, 522
 - longitudinale et transverse, 524
 - "strictes", 526
 - dans un réseau à motif, 526
 - et symétries du réseau, 535
- Polarisation des vibrations du réseau et diffusion des neutrons, 569, 952
 - relation de fermeture, 935
- Polaritons, 656
- Polaron, 748
- Polycristallin (état), 73
 - et diffraction des rayons X, 121
- Polyvalents (métaux), 353
 - structure de bandes
 - des métaux de transition, 362
 - des métaux simples, 353
 - des terres rares, 365
- Portée des fonctions d'onde atomiques, 208
- Porteurs (types de), 259
- Porteurs de charge majoritaires, 714
- Porteurs de charge minoritaires, 710, 714, voir aussi Jonction $p-n$; Semiconducteurs
- Porteurs minoritaires
 - courants, 728
 - dépendance vis-à-vis de la position des densités de —, 727
- Potentiel à un électron, 155, 228, 391

- effet de la surface, 422
 représentation de l'échange par un —
 , 400, *voir aussi* Hartree (équations de) ; Hartree-Fock (équations de) ; Potentiel périodique
- Potentiel chimique**, 47
 dépendance en température dans les métaux, 54
 et énergie de Fermi, 168, 683
 d'un gaz d'électrons à température nulle, 49
 local, 290
 dans un champ électrique alternatif, 309
 potentiel électrochimique, 305, 707
 potentiel quasi-chimique, 732
 d'un semi-conducteur intrinsèque, 686
 traitement thermodynamique, 905
- Potentiel de contact**, 429, *voir aussi* Travail d'extraction, 440
 mesure par la méthode de Kelvin, 430
- Potentiel électrochimique**, 305
 dans les semi-conducteurs, 707
- Potentiel périodique**, 156, *voir aussi* Hartree (équations de) ; Hartree-Fock (équations de) ; Bloch (électrons de), 228, 391
- Potentiel vecteur**
 et équations du mouvement semi-classiques, 921
 et magnétisme des électrons, 770
- Potentiels quasi-chimiques**, 732
- Poudres (méthode des)**, 121
- Principe variationnel**
 pour l'équation de Boltzmann, 389
 pour l'équation de Schrödinger, 919
- Problème à N corps**, 394
- Processus normal**, *voir* Normal (processus)
- Profondeur de pénétration de London**, 881, *voir aussi* London (équation de) ; Supraconductivité
- Prose (page d'une morne)**, 749
- Pseudopotentiel (méthode du)**, 248
 relation avec la méthode des électrons presque libres, 248
 relation avec la méthode des ondes planes orthogonalisées, 248
- Pyroélectriques (cristaux)**, 641, 659
 symétries, 662
- Q**
- Quadrupolaires (interactions — dans les cristaux de basse symétrie)**, 423
- Quantification des orbites**, 320
- Quantité de mouvement (conservation de la)**, et conservation du moment cristallin, 939, *voir aussi* Moment cristallin
- Quantum de flux magnétique ($hc/2e$)**, 875, 894
- Quasi-particules**, 414
- R**
- r_s , 4
 formule numérique, 904
 table, 5
- Raman (diffusion)**, 498, 573
 composantes Stokes et anti-Stokes, 573
 image classique, 575
- Rares (gaz)**, *voir* Gaz nobles
- Rayleigh-Jeans (catastrophe de)**, 555
- Rayon résiduel (*reststrahl*)**, 657
- Rayons covalents**, 459
- Rayons ioniques**, 454
 comparés aux distances entre plus proches voisins dans les métaux, 464
 dans les composés II-VI, 457
 table, 458
 dans les halogénures alcalins, 454
 table, 454
- Rayons X**
 émission de — mous et approximation des électrons indépendants, 410
 et mesure des largeurs de bandes, 398
- Rayons X (diffraction des)**, 111, 953
 condition de Bragg, 112
 construction d'Ewald, 118
 convention pour l'angle d'incidence, 112
 effet des vibrations du réseau, 953
 effet sur les vibrations du réseau, 498
 équivalence des formulations de Bragg et Laue, 116
 facteur de Debye-Waller, 951
 facteur de forme atomique, 127
 facteur de structure, 123
 fond de Compton, 573
 fond diffus, 111
 formulation de Bragg, 112
 formulation de Laue, 113
 méthode de Laue, 119
 méthode des poudres, 121
 méthode du cristal tournant, 120
 nature quasi élastique de la diffusion, 114
 pics de Bragg, 112
 point de vue particulière, 563
 réflexion de Bragg, 117
 et spectre des phonons, 572, 953
- Rayons X (énergies caractéristiques des)**, 111
 comparées à celles des phonons, 572
- Recombinaison (temps de)**, 720, 720
- Recouvrement (intégrales de)**, 212
 et largeur de bandes, 218
- Recouvrement de bandes**, 173, 266
- Recuit**, 741
- Redressement par une jonction p - n** , 713, 723

- Réfectivité
 et constante diélectrique complexe, 929
 et constante diélectrique réelle, 657
- Réflexion (coefficient de), pour une barrière de potentiel, 174
- Réflexion magnétique des neutrons, 832
- Réflexion par rapport à un plan, 132, 142
- Réflexion spéculaire, 112
- Réfraction (indice de), 636, *voir aussi*
 Diélectrique (constante)
 relations de Kramers-Kronig, 930
- Réfreddissement magnétique, 786, 798
- Relaxation (temps de), *voir* Temps de relaxation
- Renormalisation (groupe de), 836
- Répulsion cœur-cœur, 450, 471
 dans les cristaux ioniques, 481
 et phonons dans les métaux, 631
 et polarisabilité des cristaux ioniques, 649
 potentiel de Born-Mayer, 484
 dans le potentiel de Lennard-Jones, 472
- Réseau, 70, 89
- Réseau à motif, 87
 réseau réciproque, 100
- Réseau de Bravais monoatomique, 88
- Réseau direct, 100
- Réseau réciproque, 99, *voir aussi* Bravais (réseau de) ; Brillouin (zones de) ; Plans réticulaires
 construction des vecteurs de base, 100
 démonstration qu'il constitue un réseau de Bravais, 100
 du réseau réciproque, 101
 et indices de Miller, 106
 et réseau à motif, 100
 du réseau cubique à faces centrées, 102
 du réseau cubique centré, 102
 du réseau cubique simple, 102
 du réseau hexagonal simple, 102, 109
 du réseau trigonal, 109
 tiges (surface), 436
 volume de la maille primitive, 103, 109
- Réseau statique (approximation du), 70, 493
- Résistance (minimum de), 820
- Résistance électrique, 7, *voir aussi*
 Conductivité
- Résistance mécanique des cristaux, *voir aussi*
 Dislocations
 parfaits, 752
 réels, 757
- Résistivité, *voir aussi* Conductivité
 en courant continu, 7
 table, 10
 tenseur, 7
 dans un champ magnétique, 286
- Résistivité résiduelle, 820
- Résonance cyclotron
 dans les métaux, 329
 dans les semi-conducteurs, 329, 679
- Résonance magnétique nucléaire, 793
 et antiferromagnétisme, 832
- Reststrahl* (rayon résiduel), 657
- Rhomboédrique (système cristallin), *voir*
 Trigonal (système cristallin) 140
- Richardson-Dushman (équation de), 434
- Righi-Leduc (effet), 307
- Rotation, 142
 angles permis dans un réseau de Bravais, 142, 152
- Rotation-inversion, 142
- Rotation-réflexion, 142
- Rotations et énergie élastique, 529
- Rudermann-Kittel (oscillations de), 408
- Rupture électrique, 261
 conditions d'absence dans le modèle semi-classique, 260, 925
 et fonctions de Wannier, 223
 dans les semi-conducteurs hétérogènes, 706
- Rupture magnétique, 261
 conditions d'absence dans le modèle semi-classique, 260, 925
 et couplage spin-orbite, 261
 et fonctions de Wannier, 223
 dans les métaux divalents hexagonaux, 354
- Russel-Saunders (couplage de), 775
- Rydberg (Ry), 41
 valeur numérique précise, 903

S

- Saturation (aimantation de)
 et ferromagnétisme, 840
 et paramagnétisme, 782
- Saturation (courant de)
 dans l'émission thermoionique, 434
 dans une jonction p - n , 717, 723
- Schéma
 des zones étendues, 189
 des zones réduites, 169, 189
 des zones répétées, 169
- Schoenflies (nomenclature des groupes ponctuels cristallographiques, 145
 table, 144
- Schottky (défaut de), 736, *voir aussi*
 Défauts dans les cristaux
- Seebeck (effet), 29
 absence dans les supraconducteurs, 871, 896
- Semi-classique (modèle), 253, *voir aussi* Bloch (électrons de) ; Orbites
 et bandes remplies, 263
 dans un champ électrique statique, 266, 288
 dans un champ magnétique uniforme, 273
 conductivité en courant alternatif, 299
 conductivité en courant continu, 296

- dans un champ magnétique uniforme, 308, 311
 - et conductivité thermique, 300
 - et effet Hall, 279
 - et effets thermoélectriques, 305
 - équations du mouvement, 259
 - espace des phases, 264
 - et excitons, 750
 - formulation hamiltonienne, 921
 - limites de validité, 260, 299, 925, 930
 - et magnétorésistance, 279, 287
 - comparé au modèle des électrons libres, 253
 - et mouvement en champs perpendiculaires, 278
 - et niveaux d'impuretés dans les semi-conducteurs, 688
 - quantification des orbites, 319, 321
 - et semi-conducteurs hétérogènes, 705
 - échec possible, 706
 - théorème de Liouville, 264
 - théorie du transport, 289
 - et trous, 269
 - et types de porteurs, 259
- Semi-conducteurs, 669, 703
 - bande interdite, 669
 - dépendance en température, 675
 - mesure, 674
 - table, 675
 - bandes de conduction, 670
 - bandes de valence, 670
 - conductivité, 671
 - constante de diffusion, 718
 - dégénérés, 683
 - densité de niveaux, 670, 684, 699
 - avec impuretés, 692
 - densité de porteurs de charge, 682, 692, *voir aussi* Densité de porteurs de charge dans les semi-conducteurs, 700
 - diamagnétisme, 794
 - dopage, 703
 - exemples, 673
 - extrinsèques, 672
 - densité de porteurs de charge, 686
 - extrinsèques, 686
 - génération de porteurs, 719
 - impuretés, *voir* Impuretés dans les semi-conducteurs
 - intrinsèques, 672
 - densité de porteurs de charge, 682
 - intrinsèque, 168
 - intrinsèques, 685
 - et isolants, 670
 - jonction *p-n*, 704, *voir aussi* Jonction *p-n*
 - loi d'action de masse, 685
 - longueur de diffusion, 721
 - mobilité, 671
 - modèle semi-classique, 705
 - niveau de Fermi, 683
 - non dégénérés, 683
 - transport, 698
 - paramagnétisme, 794
 - photoconductivité, 672
 - polaires, 674
 - porteurs majoritaires, 714
 - porteurs minoritaires, 710, 714
 - potentiel électrochimique, 707
 - potentiel chimique, 683, 683, 686, 687
 - et énergie de Fermi, 168
 - pouvoir thermoélectrique, 671
 - propriétés optiques, 674
 - recombinaison des porteurs, 719
 - résistance, 670
 - graphe, 673
 - résonance cyclotron, 679
 - et semi-métaux, 360
 - structure de bandes, exemples, 677
 - antimoine d'indium, 678
 - germanium, 678
 - silicium, 677
 - temps de recombinaison, 720
 - de type *n*, 688
 - de type *p*, 688
- Semi-métaux, 360
 - chaleur spécifique, 363
 - masse effective, 362
 - et semi-conducteurs, 360
- Shubnikov-de Haas (effet), 315
- Silsbee (effet), 871
- Singulet (état), 805
 - différence d'énergie singulet-triplet, 806
- Slater (approximation de — du terme d'échange), 400
- Slater (déterminant de), 395
- Solides quantiques, 495, 502
- Sommerfeld (développement de), 52, 62, 907
- Sommerfeld (théorie des métaux de), 33, *voir aussi* Électrons libres (approximation des)
- Sommes de réseau
 - pour des potentiels de Coulomb, 479
 - table, 481
 - table, 475
- Son, *voir aussi* Élasticité (théorie de l')
 - dans un gaz classique, 604
 - en tant que limite de grande longueur d'onde des vibrations du réseau, 524
 - mécanique des milieux continus, 614
 - dans les métaux, 613
 - atténuation et surface de Fermi, 325
 - et supraconductivité, 879
 - relation de Bohm-Staver, 614
 - second, 604
- Sous-réseaux, 829, *voir aussi* Antiferromagnétisme, Ferrimagnétisme

- Spectroscopique (code), 777
- Spin (entropie de), 786
- Spin (hamiltonien de), *voir* Hamiltonien de spin
- Spin (ondes de densité de), 816
- Spin de l'électron, 39
- et densité de niveaux, 169
- Spin-orbite (couplage)
- et anisotropie magnétique, 859
- et interactions magnétiques, 804
- dans les métaux de structure hexagonale compacte, 199
- dans la méthode des liaisons fortes, 220
- Stefan-Boltzmann (loi de), 556
- Stokes (composante), 573
- Structure de bandes, *voir* Bandes (structure de)
- Superéchange, 813
- Supraconductivité
- longueur de cohérence, 881
- Supraconductivité, *voir aussi* Bardeen, Cooper, Schrieffer ; Cooper (paires de) ; Champ critique ; Gap d'énergie ; Ginzburg-Landau (théorie de) ; London (équation de) ; Courants persistants ; Tunnel (effet)
- et absorption dans le domaine des micro-ondes, 878
- et absorption infrarouge, 878
- appariement de triplets, 884
- et atténuation acoustique, 879
- chaleur latente dans un champ magnétique, 900
- chaleur spécifique
- à basse température, 891
- et champ critique, 900
- discontinuité, 889, 890
- et conductivité parfaite, 872, 881
- conductivité thermique, 871
- couplage fort, 887-890
- courant critique, 871
- dans un fil cylindrique, 900
- courbes d'aimantation, 874
- densité des électrons supraconducteurs, 879
- destruction par un champ appliqué, 871, *voir aussi* Champ critique
- diagramme de phase, 874
- diamagnétisme parfait, 867
- diamagnétisme parfait, 871
- effet isotopique, 882
- effet Meissner, 871, 881, 891
- effets Josephson, 896
- état fondamental, 884
- état intermédiaire, 873
- état mixte, 873
- différence avec l'état intermédiaire, 873
- longueur de cohérence, 885
- paramètre d'ordre, 892
- propriétés thermoélectriques, 871, 896
- quantification du flux, 875, 893
- sans gap, 867
- supraconducteurs durs, 875
- table d'éléments, 866
- température critique, 868
- table, 869
- thermodynamique, 899
- type I et type II, 873
- vortex, 875
- Suréchantage, 619
- Surface (correction de — au potentiel cristallin), 422
- Surface (niveaux de), 438
- et théorème de Bloch, 439
- théorie des électrons presque libres, 441
- Surface de Fermi, *voir* Fermi (surface de)
- Susceptibilité, *voir aussi* Point critique ; "Curie"
- atomique, 769, 777
- et champ moyen (loi de Curie-Weiss), 856
- d'un corps antiferromagnétique, 835, 836
- diamagnétique de Landau, 792
- diamagnétique de Larmor, 773
- des gaz nobles, table, 774
- des halogénures alcalins, table, 774
- d'ions à couche partiellement remplie, 777
- magnétique, 769
- molaire, 774
- paramagnétique de Pauli, 790
- singularité en T_c , 835
- à haute température (modèle de Heisenberg), 845
- et calcul de la température critique, 848
- Symétrie (opération de — d'un réseau de Bravais), 133
- Symmorphiques (groupes d'espace), 148
- Systèmes cristallins, 134
- cubique, 135
- et groupes ponctuels de réseaux de Bravais, 134, 136, 141
- hexagonal, 140
- hiérarchie, 141
- monoclinique, 138
- nombre, 140
- orthorhombique, 137
- tétraгонаl, 135
- triclinique, 139
- trigonal, 140
- Szigeti (charge de), 654

T

Taille (effets de), 330

- Température critique (supraconductrice), 868,
voir aussi Supraconductivité
 en champ magnétique, 868, 873
 prédiction BCS, 887
 table, 869
- Température critique ferroélectrique, 662,
voir aussi Ferroélectricité
 table, 663
- Température critique magnétique, 828, *voir
 aussi* Antiferromagnétisme ; Fer-
 rimagnétisme ; Ferromagnétisme ;
 Ordre magnétique, 833
 des corps antiferromagnétiques, table, 831
 des corps ferrimagnétiques, table, 832
 des corps ferromagnétiques, table, 831
 exacte et théorie de champ moyen, 856
 ferromagnétique et intensité de l'interaction
 dipolaire, 804
- Temps de recombinaison, 720, 720
- Temps de relaxation, 7
 dépendant de l'énergie, 61, 295
 dépendant de la position, 295
 collision, 718
 recombinaison, 720
 pour la diffusion élastique et isotrope des
 électrons par des impuretés, 387
 pour la diffusion électron-électron, 412
 pour la diffusion électron-phonon, 627
 et distribution de Poisson, 30
 généralisée, 293
 en fonction de la résistivité, 9
 table, 11
 pour les phonons, 595
 normal et umklapp, 606
 et probabilité de collision, 375
- Temps de relaxation (approximation du), 7,
 290, *voir aussi* Boltzmann
 (équation de) ; Collisions ; Diffu-
 sion
 comparée à une formulation plus
 générale, 378
 et conservation locale de la charge, 310
 critique de l'—, 371
 et fonction de distribution hors équilibre
 générale, 291
 et loi de Wiedemann-Franz, 382
 et lois de conservation, 388
 règle de Matthiessen, 384
 validité dans la diffusion élastique et
 isotrope par des impuretés, 385
- Termes spectroscopiques, 776
- Terres rares (ions de)
 métaux
 et échange indirect, 818
 structure de bandes, 365
 nombre de magnétons de Bohr effectif,
 783
- Tétragonal (système cristallin), 135
 exemples pris parmi les éléments, 150
- Tétragonal centré (réseau de Bravais), 136
 relation avec les réseaux cubiques
 centrés et à faces centrées, 137
- Tétravalents (métaux), 359
- Théorie cinétique des gaz
 appliquée aux métaux, 2
 appliquée aux phonons, 595, 604
- Théorie des champs (méthodes de), 394, 415,
 867
- Thermodynamique (troisième principe), 584
 et désaimantation adiabatique, 787
- Thermoélectrique (pouvoir), 29, 305
 échec de la théorie classique, 29
 et effet Peltier, 307
 et effet Thomson, 311
 dans le modèle semi-classique, 304
 dans les semi-conducteurs, 672, 698
 et signe des porteurs de charge, 306
 d'un supraconducteur, 871, 896
 dans les supraconducteurs, 304
 théorie d'électrons libres, 61
 et vibrations du réseau, 306
- Thermoélectriques (effets), 28, 31, 61, 300,
 310
 mesure, 304
 dans les supraconducteurs, 304, 871, 896
- Thermoionique (émission), 430
- Thermomagnétiques (effets), 307, 309
- Thomas-Fermi (méthode de), 404
 comparée à la méthode de Lindhard, 404,
 407
 constante diélectrique, 406
 non linéaire, *voir aussi* Diélectrique
 (constante) ; Écrantage, 405
 vecteur d'onde, 406
- Thomson (effet), 31, 307, 311
- Torsion (joint de), 762
- Trainage de phonons, 630
- Transition de phase, ordre d'une, 662, *voir
 aussi* Point critique ;
 Température critique
- Transition indirecte, 676
- Transition isolant-métal (Mott), 221, 817
- Transition optique
 directe, 676
 indirecte, 676
- Transition ordre-désordre, 367
- Transitions interbandes, 259
 conditions d'absence dans le modèle semi-
 classique, 260, 925
 et conductivité, 300
 et constante diélectrique, 930
 directes, 348
 indirectes, 348
 et recombinaison dans les semi-
 conducteurs, 720
 seuil, 348
- Translation (opérateur de), 158

en termes de l'opérateur de quantité de mouvement, 941
 Translation d'un réseau de Bravais, 81
 Transmission (coefficient de), pour une barrière de potentiel, 174
 Travail d'extraction, 422
 de surfaces non équivalentes, 426
 et émission thermoionique, 430
 et potentiels de contact, 429
 table, 435
 Triclinique (système cristallin), 139
 Trigonal (système cristallin), 140
 exemples pris parmi les éléments, 150
 relation avec le système cubique, 140
 relation avec le système hexagonal, 147
 Triplet d'états, 805
 différence d'énergie singulet-triplet, 806
 Triplets (appariement de), 884
 Trivalents (métaux), 355
 Trous, 269, *voir aussi* Semi-classique (modèle) ; Semi-conducteurs
 et conduction dans les semi-conducteurs, 670
 et conductivité en courant continu, 297
 et effet Hall, 281
 masse effective, 271
 et pouvoir thermoélectrique, 306
 Trous (orbites de), 273
 dans les métaux nobles, 346
 Trous (surface de), 197
 dans l'aluminium, 357
 dans le plomb, 360
 Tube de Landau, 323
 Tunnel (effet)
 interprétation du mouvement des électrons de Bloch, 219
 entre un métal normal et un supraconducteur, 877
 et gap d'énergie, 877
 entre supraconducteurs
 effets Josephson, 896
 normal, 896

U

Ultrasonore (atténuation), 328
 dans les supraconducteurs, 879
 Umklapp (processus), 599
 et choix de la maille primitive, 599
 et conductivité thermique, 601
 et conservation du moment cristallin, 599
 "gel", 599
 et processus normal, 599
 et résistivité électrique, 628
 et traînage de phonons, 631

V

Valence (bande de), *voir* Bande de valence

Valence (électrons de), *voir* Electrons de valence
 van der Waals (forces de), 462
 dans les cristaux ioniques, 478
 origine, 466
 et potentiel de Lennard-Jones, 472
 van Hove (singularités de)
 dans la densité de niveaux de phonons, 553, 557
 dans la densité de niveaux électroniques, 172, 177
 dans le modèle des électrons presque libres, 203
 van Leeuwen (théorème de), 319, 770
 Van Vleck (paramagnétisme de), *voir* Paramagnétisme
 Vecteurs d'onde (densité de), 39, 161
 Vecteurs primitifs, 74
 algorithme de construction, 98
 Vibrations du réseau, *voir aussi*
 Anharmoniques (termes) ; Moment cristallin ; Debye (modèle de) ; Harmonique (approximation) ; Phonons ; Polarisation
 anomalies de Kohn, 615
 approximation harmonique, 504
 branche acoustique, 517, 520, 526
 branche optique, 517, 519, 526
 et chaleur spécifique, 506, 539
 et constante diélectrique des métaux, 615
 dans les cristaux ioniques, 636, 651
 densité d'énergie thermique, 540
 densité de modes normaux, 552
 dépendance en volume des fréquences, 584
 détermination du spectre
 par diffraction des rayons X, 953
 par diffusion de neutrons, 559
 par diffusion des neutrons, 952
 détermination du spectre par diffusion de la lumière, 573
 et diffraction des rayons X, 953
 et diffusion des électrons, 256, 625
 et dilatation thermique, 584, 589
 et effets anharmoniques, 502, 581
 interaction du rayonnement avec les —, 559
 et interactions à longue portée, 524, 528, 532
 matrice dynamique, 523
 dans les métaux, 611
 relation de Bohm-Staver, 614
 relation de dispersion détaillée, 631
 modèle d'Einstein, 548
 modèle d'Einstein du spectre, 554
 modèle de Debye, 544
 modèle de Debye du spectre, 554
 moment cristallin, 574, 939

opérateur de création et d'annihilation, 934
 paquets d'ondes, 591
 polarisation, 523, 934, 937
 et pouvoir thermoélectrique, 306
 d'un réseau à motif à une dimension, 515
 d'un réseau de Bravais monoatomique à une dimension, 511
 d'un réseau de Bravais monoatomique tridimensionnel, 520, 535
 d'un réseau tridimensionnel à motif, 526
 et résistivité électrique, 373, 496, 624
 résumé des conséquences physiques majeures, 494
 et singularités de van Hove, 553
 et supraconductivité, 882
 théorie classique, 501
 et théorie de l'élasticité, 527
 théorie quantique, 537, 933
 Vitesse des électrons de Bloch, 167, 915
 dans le modèle des liaisons fortes, 219
 Voisins (plus proches), 82
 Voltmètre (ce qu'il mesure), 304
 Voronoy (polyèdre de), 86
 Vortex dans les supraconducteurs, 875
 et quantum de flux magnétique, 875
 et théorie de Ginzburg-Landau, 893

W

Wannier (fonctions de), 221
 relations d'orthogonalité, 225
 utilisation, 223
 Whiskers, 760

Wiedemann-Franz (loi de), 23, *voir aussi*
 Conductivité thermique des métaux ; Lorentz (nombre de)
 dans le modèle semi-classique, 304
 théorie classique, 27
 succès accidentel, 28, 60
 dans la théorie des électrons libres, 60
 Wigner (cristal de), 817
 Wigner-Eckart (théorème de), 779, 796
 Wigner-Seitz (maille de), 85
 algorithme de construction, 86
 à deux dimensions, 97
 du réseau de Bravais cubique à faces centrées, 86, 97
 du réseau de Bravais cubique centré, 86, 97
 du réseau réciproque, *voir* Brillouin (première zone de)
 Wronskien, 176
 Wurtzite (structure de la), 459

X

X (rayons), *voir* Rayons X

Y

Yukawa (potentiel de), 406

Z

Zone d'appauvrissement, 705, *voir aussi*
 Jonction *p-n*
 Zone large, 199

