



CentraleSupélec

2ème Année d'Études

PHYSIQUE DE LA MATIÈRE

Pietro CORTONA

2020-2021

Table des matières

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

4.3.1	Système arbitraire	36
4.3.2	Cristal monoatomique	36
4.4	Vibrations d'un cristal monoatomique 1D	37
4.4.1	Équations du mouvement	37
4.4.2	Modes propres de vibration, relation de dispersion, vitesse du son	39
4.5	Vibrations d'un cristal monoatomique 3D	40
4.5.1	Équations du mouvement	40
4.5.2	Limite du continuum élastique	43
4.5.3	Polarisation des modes propres	43
4.6	Généralisation : cristaux avec plusieurs atomes par maille primitive	43
4.7	Quantification des niveaux énergétiques des modes normaux : les phonons	44
5	Chaleur spécifique : contribution des vibrations atomiques	47
5.1	Introduction	47
5.2	Énergie interne et chaleur spécifique : expressions générales	47
5.3	Chaleur spécifique à des températures élevées	49
5.4	Chaleur spécifique à basse température	49
5.5	Chaleur spécifique à des températures intermédiaires : le modèle de Debye	51
6	Électrons dans les métaux. Modèle du gaz d'électrons libres	55
6.1	Le modèle de Drude. Propriétés électriques des métaux	56
6.1.1	Introduction. Description du modèle	56
6.1.2	Conductivité électrique	56
6.2	Le modèle de Sommerfeld. Propriétés thermiques des solides	57
6.2.1	Introduction	57
6.2.2	Niveaux d'énergie d'un électron libre	57
6.2.3	Densité d'états. Condition aux limites périodique de Born-von Karman	58
6.2.4	Énergie de Fermi	59
6.2.5	Energie et capacité calorifique des électrons	59
6.2.6	Critique du modèle	61
7	Niveaux électroniques dans un potentiel périodique	63
7.1	Introduction	63
7.2	Propriétés générales	64
7.2.1	L'approximation des électrons indépendants	64
7.2.2	Les conditions aux limites	64
7.2.3	Théorème de Bloch	65
7.2.4	Démonstration du théorème de Bloch	65
7.2.5	L'équation (7.11) vue de près	66
7.2.6	Remplissage des bandes - Distinction métal/isolant	67
7.3	Modèle des électrons presque libres	68
7.3.1	Introduction - Modèle du réseau vide	68
7.3.2	Rappels sur la théorie des perturbations stationnaires des états non dégénérés	68
7.3.3	Application aux électrons presque libres	69
7.3.4	Calcul des niveaux d'énergie en présence de dégénérescence	70
7.3.5	Origine physique de la bande interdite	71
8	Conductivité électrique dans les métaux et les semi-conducteurs	73
8.1	Introduction	73
8.2	Conductivité électrique : modèle de Sommerfeld	73
8.2.1	Rappel : dynamique d'une particule libre	73
8.2.2	Conductivité dans le modèle de Sommerfeld	74
8.3	Dynamique des électrons en présence d'un potentiel périodique	74
8.3.1	Quasi-impulsion	74
8.3.2	Vitesse	75
8.3.3	Masse effective	75
8.3.4	Notion de trou	76
8.4	Semi-conducteurs	77

8.4.1	Loi d'action de masse	77
8.4.2	Semi-conducteur intrinsèque	79
8.4.3	Semi-conducteur extrinsèque	79
9	Défauts dans les cristaux	83
9.1	Introduction	83
9.2	Défauts ponctuels	83
9.2.1	Concentration des défauts (traitement simplifié)	83
9.3	Diffusion	85
9.3.1	Lois de Fick	85
9.3.2	Théorie microscopique de la diffusion	86

Chapitre 1

Structure des cristaux

1.1 Introduction

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

1.2 Réseau de Bravais

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

1.2.1 Définition

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

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

où les n_i sont des nombres entiers relatifs et les $\mathbf{a}_i$ sont trois vecteurs indépendants (donc non coplanaires). Ces vecteurs sont appelés *vecteurs primitifs*. On remarquera que, mis à part la demande d'indépendance linéaire, ils ne sont pas soumis à d'autres restrictions particulières. Notamment, ils ne sont pas nécessairement orthogonaux et leurs modules peuvent prendre des valeurs arbitraires¹.

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

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

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

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

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

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

1.2.2 Maille primitive

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

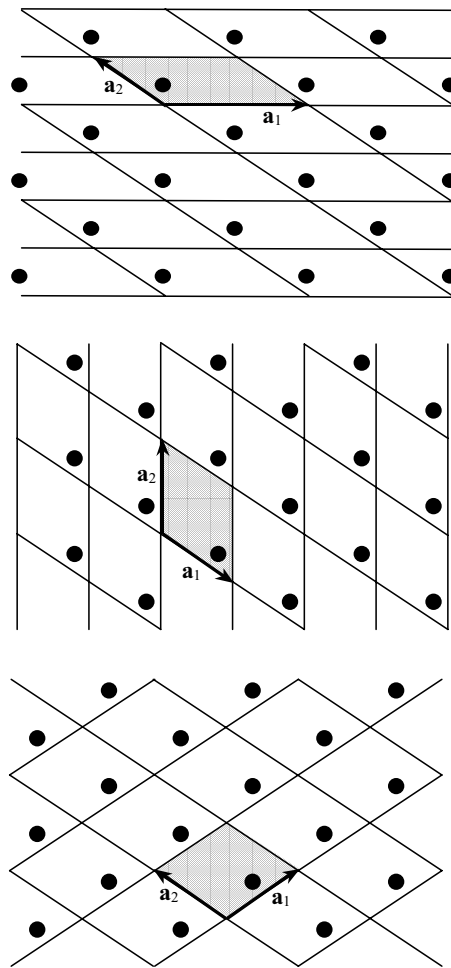


Figure 1.1 – Différents choix possibles d'une maille primitive et de vecteurs primitifs pour un réseau de Bravais à deux dimensions

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

1.2.3 Motifs

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

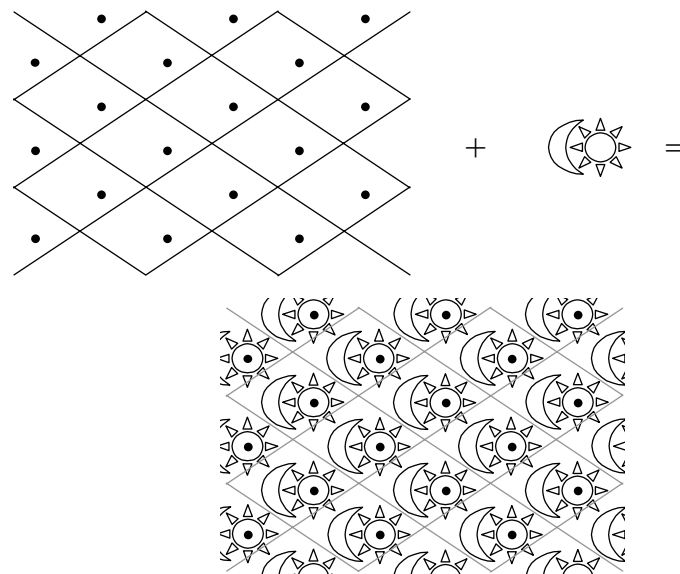


Figure 1.2 – Structure cristalline = réseau de Bravais + motif. Le motif (croissant de lune + soleil) est reproduit par translation. Sa position à l'intérieur d'une maille primitive est toujours la même et peut être choisie arbitrairement. Sur la figure, le nœud de la maille est situé au centre du soleil.

1.2.4 Coordonnées réduites

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

1.2.5 Procédure d'identification d'un réseau de Bravais

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

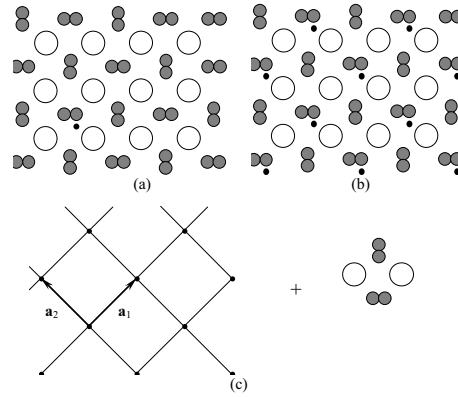


Figure 1.3 – Détermination du réseau de Bravais, de la maille primitive et du motif. (a) : réseau cristallin 2D contenant deux types d'atomes. Pour déterminer le réseau de Bravais, on place arbitrairement un nœud puis tous les autres nœuds qui lui sont équivalents. (b) : réseau de nœuds obtenu. (c) permet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

1.2.6 Maille de Wigner-Seitz

Pour définir la maille de Wigner-Seitz, on commence par considérer un nœud particulier du réseau de Bravais. La maille de Wigner-Seitz est alors, par définition, *le volume constitué des points qui sont plus proches de ce nœud que de tous les autres nœuds du réseau de Bravais*. Puisque, pour tout point de l'espace on peut définir un plus proche voisin parmi les points du réseau de Bravais, tout point appartient nécessairement à une maille de Wigner-Seitz². La maille de Wigner-Seitz permet donc de remplir tout l'espace. Une propriété remarquable de cette maille est de posséder toutes les symétries du réseau de Bravais. Cela résulte du fait qu'elle est définie sans faire référence à aucun vecteur particulier.

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

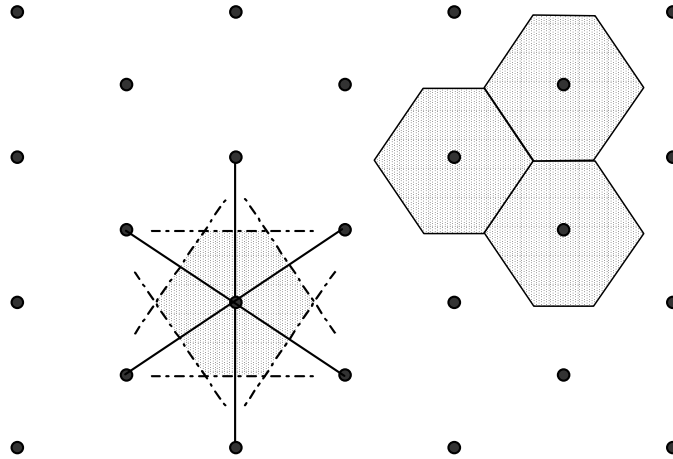


Figure 1.4 – Construction de la maille de Wigner-Seitz pour un réseau 2D. La maille de Wigner-Seitz permet aussi de paver le plan et sa forme reflète les symétries du réseau de Bravais.

1.2.7 Maille primitive et maille conventionnelle

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

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

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

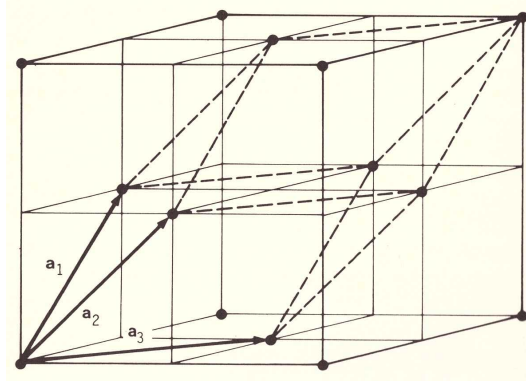


Figure 1.5 – Maille conventionnelle (cube) et maille primitive (rhomboèdre) d'un réseau cubique faces centrées.

1.3 Réseau Réciproque

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

1.3.1 Définition

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

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

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

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

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

On a alors :

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

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

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

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

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

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

L'Eq. (1.6) est satisfaite si :

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

m étant un entier quelconque. Puisque

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

on obtient :

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

où les l_i sont des entiers relatifs arbitraires. Si l'on définit :

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

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

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

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

En conclusion :

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

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

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

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

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

1.3.2 Propriétés du réseau réciproque

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

1.3.3 Zone de Brillouin

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

1.3.4 Plans réticulaires, réseau réciproque et indices de Miller

Plans réticulaires et réseau réciproque

On peut définir des plans dans le réseau de Bravais, appelés plans réticulaires, de la façon suivante. Considérons trois points non alignés du réseau de Bravais. On peut, à l'aide de ces trois points, définir

deux vecteurs qui déterminent un plan. De par les propriétés du réseau de Bravais, sur ce plan se trouve un nombre infini de nœuds : il s'agit, en fait, d'un réseau de Bravais 2D. Etant donné un réseau 3D, il est possible de trouver un très grand nombre de plans réticulaires ayant des orientations différentes³. L'un des intérêts du réseau réciproque est de permettre de repérer aisément les différents plans du réseau de direct.

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

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

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

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

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

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

on a :

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

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

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

Indices de Miller

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

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

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

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

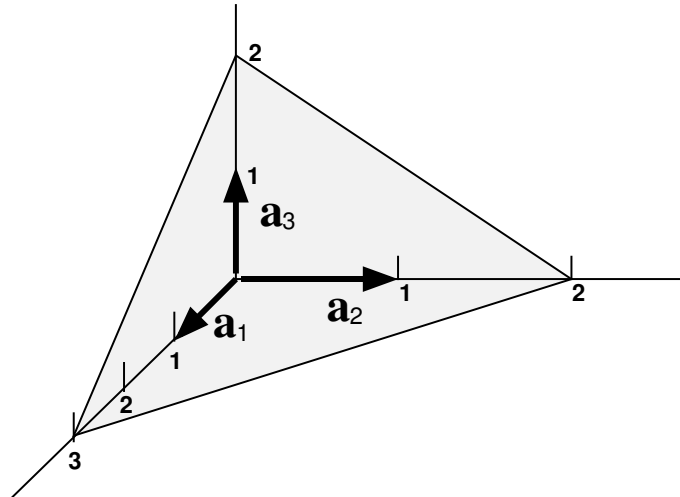


Figure 1.6 – Indices de Miller. Ce plan coupe les axes (a_1, a_2, a_3) en $3, 2, 2$.

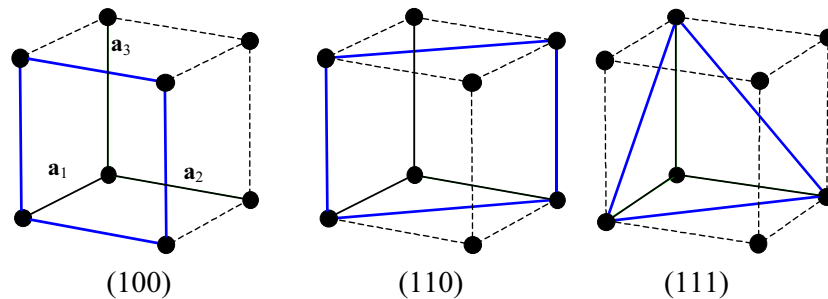


Figure 1.7 – Indices de Miller de quelques plans importants d'un cristal cubique.

1.4 Notions de symétrie et de classification des structures cristallines

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

Bien évidemment, dans la plupart des cas, un cristal possède aussi d'autres éléments de symétrie : rotations autour d'un axe donné, plans de réflexion, inversion, etc. L'ensemble des opérations de symétrie d'un objet quelconque constitue un *groupe* au sens mathématique⁴. L'ensemble de toutes les opérations de symétrie d'un cristal donné s'appelle le *groupe d'espace* du cristal.

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

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

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

est décrite par sept groupes cristallographiques. On parle de **7 systèmes cristallins**, appelés triclinique, monoclinique, orthorhombique, tétragonal, cubique, trigonal et hexagonal. Ils sont représentés sur la figure 1.9.

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

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

Points clés

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

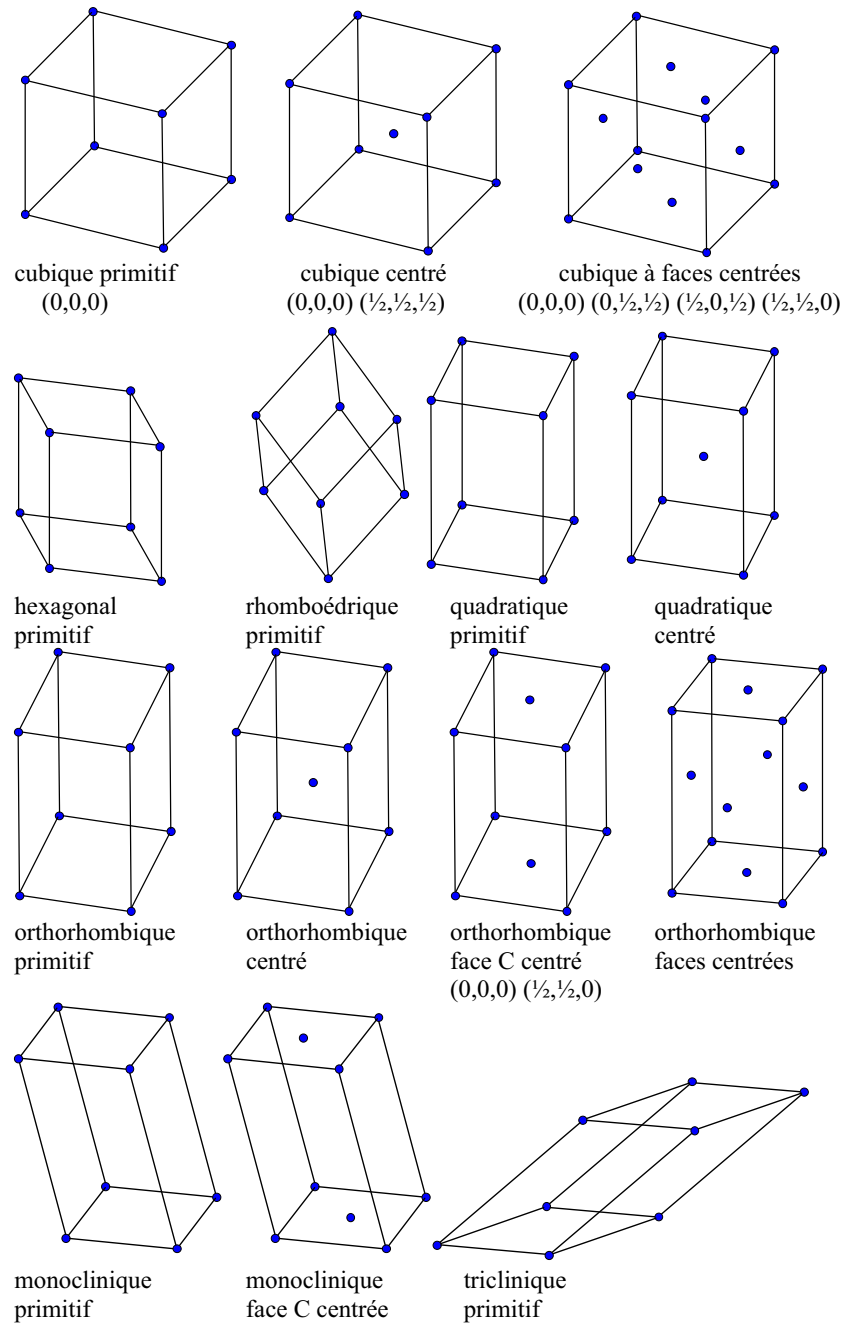


Figure 1.8 – Les 14 réseaux de Bravais. Quand la maille est primitive, le nœud est placé à l'origine $(0,0,0)$. Une maille est dite centrée quand elle contient aussi un nœud à la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Une maille est dite à faces centrées quand elle contient aussi des nœuds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

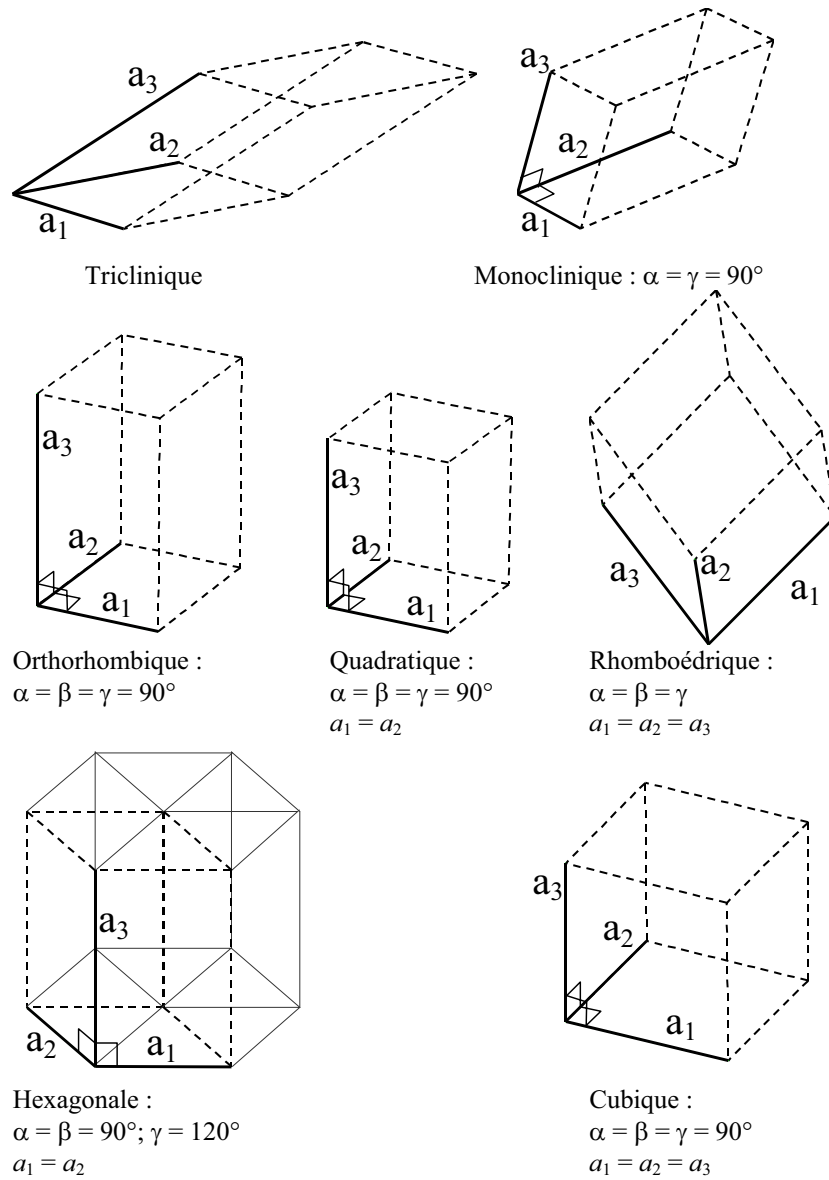


Figure 1.9 – Les 7 systèmes cristallins. Une maille est définie par la donnée des normes a_1, a_2, a_3 des 3 vecteurs de translation et les angles $\alpha = (\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$, $\beta = (\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1)$ et $\gamma = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$.

Compléments du chapitre 1

1A Complément A : Quelques exemples de structures cristallines

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

http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/Structure.html

Une remarque concernant la nomenclature : la lettre A signifie que le cristal contient un seul type d'atomes ; B indique que deux types d'atomes sont présents en proportions égales (structures XY) ; C que le cristal contient deux types d'atomes et qu'une des deux espèces est deux fois plus nombreuse que l'autre (structures XY_2) ; D est utilisé pour les structures X_mY_n ; etc.

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

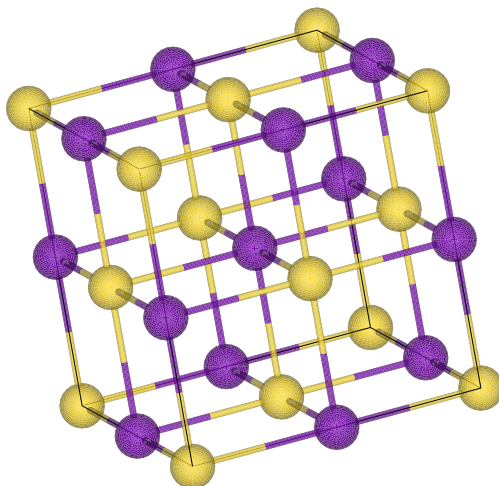


Figure 1.10 – Structure B1, couramment appelée “Structure NaCl”

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

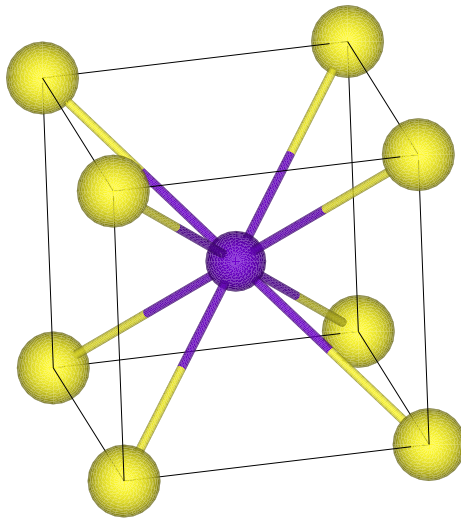


Figure 1.11 – Structure B2, couramment appelée “Structure CsCl”

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

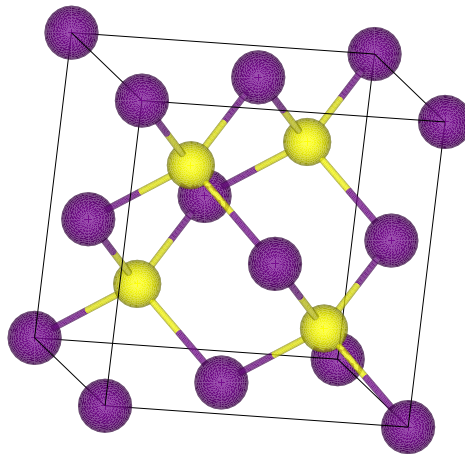


Figure 1.12 – Structure B3, couramment appelée “Structure Zinc blende”

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

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

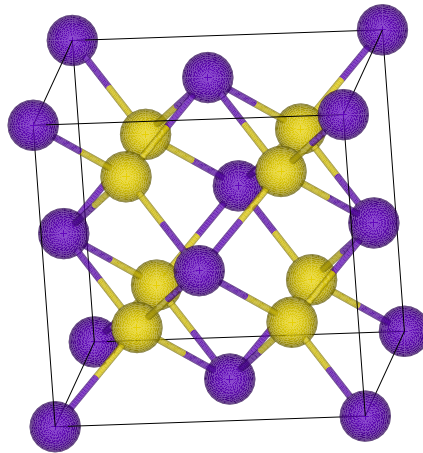


Figure 1.13 – *Structure C1, couramment appelée “Structure Fluorite”*

Chapitre 2

Diffusion - Diffraction

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

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

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

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

2.1 Diffusion simple par un ensemble de diffuseurs

2.1.1 Introduction

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

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

2.1.2 Champ diffusé par un diffuseur ponctuel

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

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

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

2.1.3 Champ diffusé par un ensemble de diffuseurs ponctuels

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

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

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

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

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

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

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

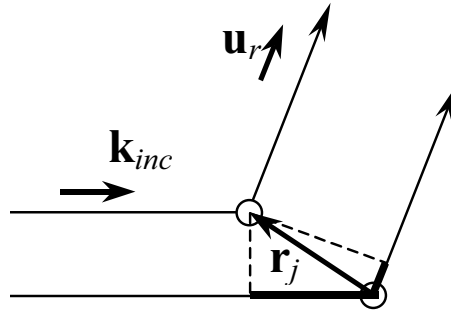


Figure 2.1 – Champ diffusé par le j -ème diffuseur. La différence de marche apparente sur la figure se traduit par des interférences des champs diffusés par les différents diffuseurs. Il en résulte que l'amplitude du champ diffusé dépend de la direction d'observation ainsi que de la structure du milieu.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.4 Diffusion par un atome. Facteur de forme atomique

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

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

où l'amplitude $f_{at}(\mathbf{q})$, qui s'appelle facteur de forme atomique², est donnée par

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

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

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

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

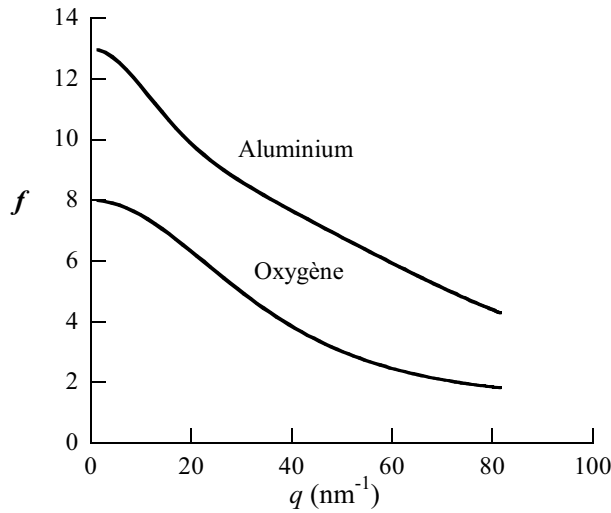


Figure 2.2 – Facteur de forme atomique d'un atome d'oxygène et d'un atome d'aluminium. Notons qu'en $q = 0$, on a $f = Z$.

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

2. Il est parfois appelé facteur de diffusion atomique.

au cas quantique se fait en remplaçant la somme sur la distribution discrète de charges par une intégrale sur tout l'espace³

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

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

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

2.2 Détermination d'une structure par diffraction de rayons X

2.2.1 Diffraction par un cristal : formulation de von Laue

La discussion de la section précédente s'applique non seulement aux atomes, mais également à tout système de taille finie dont les diffuseurs élémentaires sont les électrons. Un cristal peut toujours être considéré comme un arrangement périodique de diffuseurs ayant une taille finie, chaque diffuseur étant constitué par un motif du cristal⁴. Le facteur de forme d'un motif est appelé **facteur de structure**. On le note généralement par F . On verra ci-dessous que, tandis que le facteur de forme atomique est une fonction continue de $\mathbf{q}$, F est non nul seulement pour des valeurs discrètes du vecteur de diffusion. C'est pour cette raison qu'en général on parle *du* facteur de forme atomique, tandis qu'on emploie le pluriel pour *les* facteurs de structure.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2.2 Diffraction par un cristal : formulation de Bragg

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

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

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

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

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

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

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

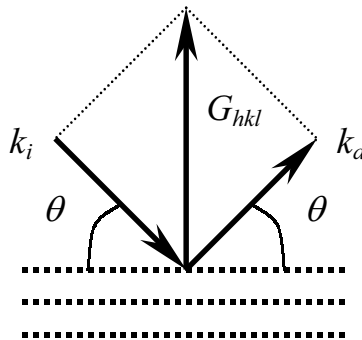


Figure 2.3 – Illustration de la loi de Bragg vectorielle reliant les vecteurs d'onde incident, diffracté et le vecteur du réseau réciproque $\mathbf{G}$ normal aux plans réticulaires sur lesquels se produit la réflexion.

2.2.3 Facteur de structure en termes de facteurs de forme atomiques

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

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

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

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

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

On obtient ainsi :

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

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

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

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

Points clés

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

Chapitre 3

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

3.1 Introduction

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

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

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

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

3.2 Fonctions d'onde électroniques

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

3.2.1 Fonctions d'onde électroniques à une dimension

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

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

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

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

Considérons les vecteurs q_l appartenant à la première Zone de Brillouin du cristal infini et notons-les k_n :

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

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

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

Si l'on pose :

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

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

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

On aboutit alors au résultat suivant :

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

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

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

3.2.2 Fonctions d'onde électroniques à deux ou trois dimensions

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2.3 Fonctions de Bloch

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

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

s'appellent fonctions de Bloch.

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

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

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

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

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

Par conséquent,

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

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

Définition 2 Les fonctions telles que :

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

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

3.2.4 Deux propriétés des fonctions de Bloch

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La seconde est la suivante :

Deux fonctions de Bloch ayant les vecteurs d'onde $\mathbf{k}_1$ et $\mathbf{k}_2$ dont la différence n'est pas un vecteur du réseau réciproque ($\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1 \neq \mathbf{G}$) sont orthogonales.

Démonstration :

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

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

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

Remarque : les vecteurs d'onde des fonctions de Bloch dans l'équation (3.14) appartiennent à la première Zone de Brillouin. Leur différence n'est donc pas un vecteur du réseau réciproque. Par conséquent, ces fonctions de Bloch sont orthogonales.

3.3 Vibrations du réseau cristallin

3.3.1 Cristal monoatomique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

où

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

Il s'ensuit que :

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

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

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

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

3.3.2 Cristal polyatomique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Points clés

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

Chapitre 4

Vibrations du réseau cristallin : les phonons

4.1 Introduction

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

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

4.2 L'approximation harmonique

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

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

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

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

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

où :

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

4.3 Approximation harmonique : propriétés de symétrie

4.3.1 Système arbitraire

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

Propriété 1 :

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

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

Propriété 2 :

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

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

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

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

4.3.2 Cristal monoatomique

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

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

Si l'on pose :

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

la troisième propriété est la suivante :

Propriété 3 :

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

Il s'agit d'une conséquence du fait que tout réseau de Bravais est symétrique par inversion ($I : \mathbf{R} \mapsto -\mathbf{R}$)¹. L'augmentation d'énergie due au déplacement de l'atome n de $\mathbf{u}_n$ et de l'atome m de $\mathbf{u}_m$ doit alors être égale à celle qu'on obtient si l'on déplace l'atome $-n$ de $-\mathbf{u}_n$ et l'atome $-m$ de $-\mathbf{u}_m$:

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

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

1. Nous utilisons ici I pour indiquer l'opérateur inversion. Il s'agit de la notation courante en théorie des groupes, où l'identité est indiquée par E .

Propriétés 4 et 5 :

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

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

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

Cela implique :

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

et, puisque W est symétrique :

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

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

4.4 Vibrations d'un cristal monoatomique 1D

4.4.1 Équations du mouvement

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

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

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

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

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

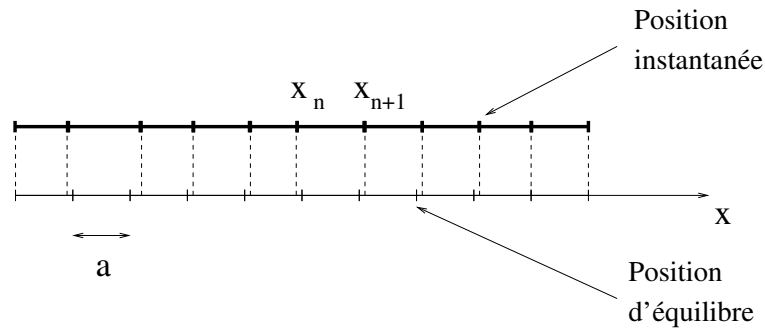


Figure 4.1 – *Cristal 1D.* Ici le cristal a été orienté selon l'axe x . On a ainsi : $R_n \equiv X_n$, $r_n \equiv x_n$.

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

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

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

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

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

que l'on peut réécrire de la façon suivante :

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

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

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

En remplaçant l'Eq. (4.20) dans l'Eq. (4.18), on obtient :

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

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

ce qui implique :

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

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

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

où

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

en ayant posé $n = 0$. La quantité $D(k)$ est réelle (puisque $W_{0,m}$ est réelle) et positive². Elle est appelée **matrice dynamique**. Dans le cas présent il s'agit juste d'un nombre, le terme "matrice" deviendra justifié lorsqu'on sera en dimension supérieure à 1 ou lorsqu'on aura plus d'un atome par maille primitive.

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

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

où

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Modes propres (modes normaux) de vibration

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

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

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

Relation de dispersion

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

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

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

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

Puisque (propriété 2) :

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

Nous avons :

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

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

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

Limite du continuum élastique, vitesse de propagation du son

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

Quand la longueur d'onde devient grande, $k \rightarrow 0$. On a alors³ :

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

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

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

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

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

Cristal avec interactions entre les seuls plus proches voisins

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

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

et pour la vitesse du son :

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

Le graphe de la relation de dispersion est représenté sur la figure 4.2⁴. (Les abscisses sont en unités de $1/a$, les ordonnées en unités de $2\sqrt{-\frac{W_{0,1}}{M}}$.)

4.5 Vibrations d'un cristal monoatomique 3D

4.5.1 Équations du mouvement

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

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

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

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

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

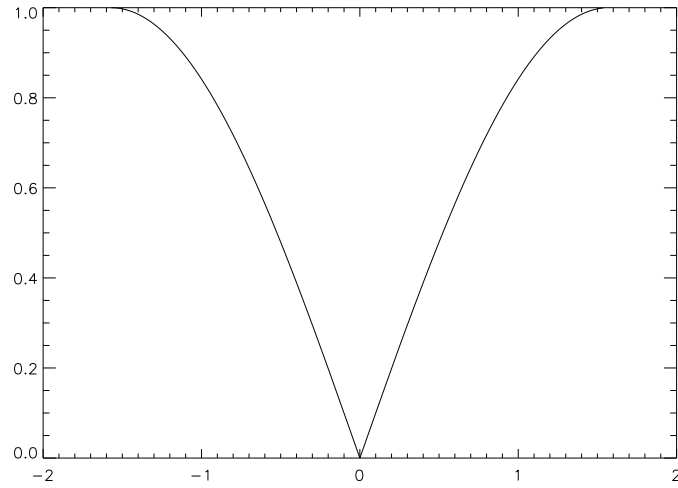


Figure 4.2 – Relation de dispersion lorsque seules les interactions entre plus proches voisins sont non négligeables (Eq. (4.38)).

qu'on peut éventuellement réécrire de la façon suivante⁵ :

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

Les équations du mouvement deviennent :

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

Cherchons des modes normaux ayant la forme :

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

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

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

Comme dans le cas 1D, cette équation est la même pour toutes les valeurs de n . On pose $n = 0$ et on introduit la *matrice dynamique* $D(\mathbf{k})$:

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

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

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

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

5. La propriété 2 implique que :

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

ce qui montre que :

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

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

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

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

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

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

Un exemple de relation de dispersion pour un cristal monoatomique réel (le plomb) est représenté sur la figure 4.3.

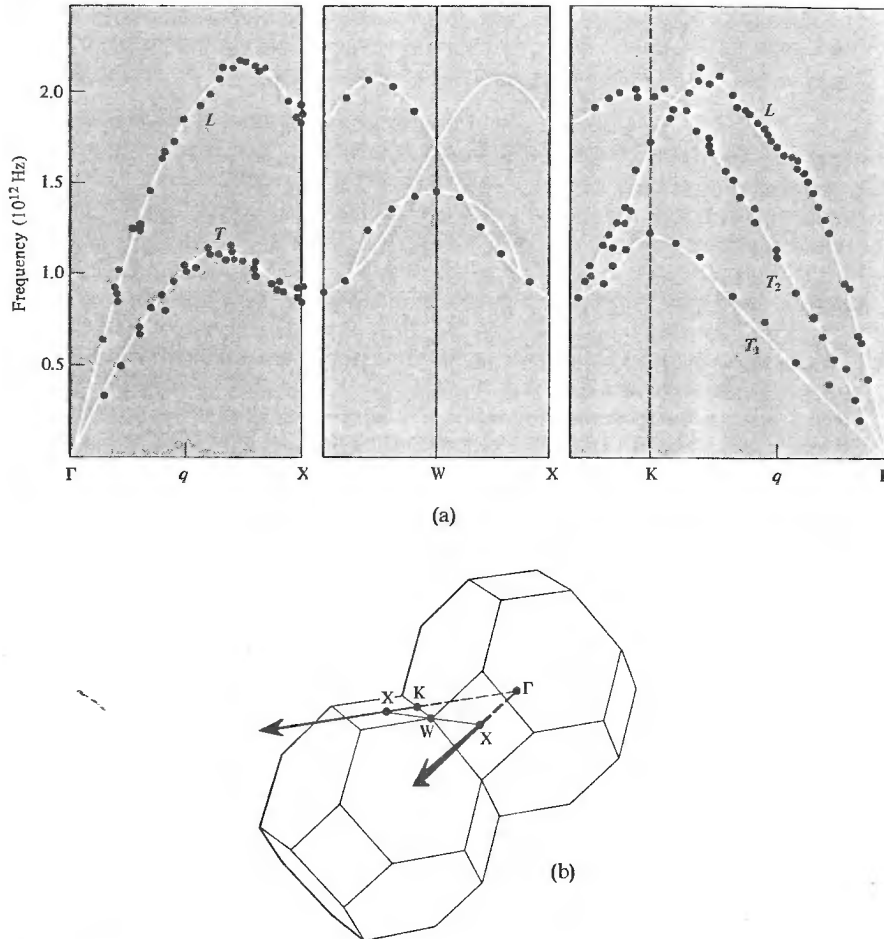


Figure 4.3 – Relation de dispersion du plomb (copie d'une figure du chap. 22 de l'ouvrage d'Ashcroft et Mermin, *Solid State Physics*). Le réseau cristallin du plomb est CFC.

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

4.5.2 Limite du continuum élastique

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

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

Ceci montre que $D(\mathbf{k})$ est réelle comme nous l'avions anticipé. Dans la limite de grande longueur d'onde, on a :

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

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

On peut alors écrire :

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

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

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

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

4.5.3 Polarisation des modes propres

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

4.6 Généralisation : cristaux avec plusieurs atomes par maille primitive

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

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

La même chose se vérifie en trois dimension, seulement chaque atome contribuera avec trois branches au lieu d'une.

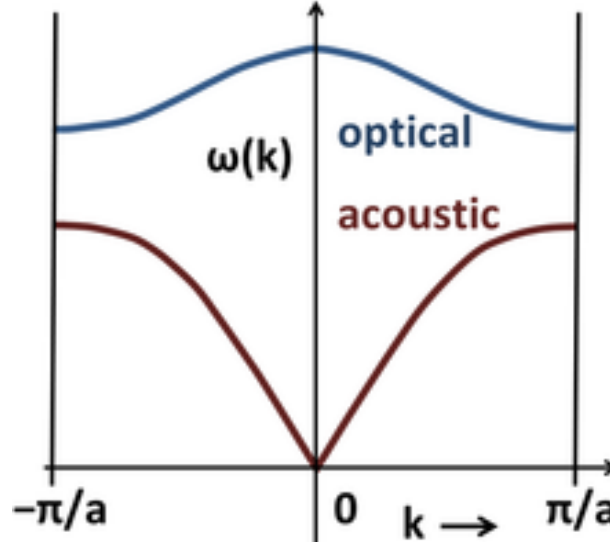


Figure 4.4 – Relation de dispersion dans le cas d'un cristal diatomique 1D.

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

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

branches acoustiques, les autres (pour une raison qui sera discutée en TD) *branches optiques*.

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

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

4.7 Quantification des niveaux énergétiques des modes normaux : les phonons

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

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

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

harmoniques de fréquences $\omega_s(\mathbf{k})$, $s = 1, \dots, n$. Les niveaux énergétiques du cristal seront alors donnés par :

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

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

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

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

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

Points clés

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

Chapitre 5

Chaleur spécifique : contribution des vibrations atomiques

5.1 Introduction

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

5.2 Énergie interne et chaleur spécifique : expressions générales

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

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

où la fonction partition Z est donnée par :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On peut ensuite calculer $\bar{E}$:

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

En conclusion, **l'énergie interne d'un cristal à la température T** est donnée (en approximation harmonique) par :

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

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

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

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

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

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

5.3 Chaleur spécifique à des températures élevées

Cette situation limite est définie par la condition :

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

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

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

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

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

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

On obtient ainsi :

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

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

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

5.4 Chaleur spécifique à basse température

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

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

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

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

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

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

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

L'expression de la chaleur spécifique devient ainsi :

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

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

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

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

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

Puisque :

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

si l'on pose :

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

on arrive au résultat final :

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

Remarques

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

5.5 Chaleur spécifique à des températures intermédiaires : le modèle de Debye

La chaleur spécifique à une température quelconque s'obtient en calculant l'intégrale dans l'éq. 5.12, ce qui demande la connaissance détaillée de la relation de dispersion $\omega_s(\mathbf{k})$.

Une façon approchée, mais très utile, de contourner cette difficulté et de déterminer la chaleur spécifique en fonction de la température consiste à utiliser le modèle de Debye. Dans ce modèle on fait les deux approximations suivantes :

- La relation de dispersion $\omega_s(\mathbf{k})$ est remplacée par trois branches identiques et linéaires : $\omega_s(\mathbf{k}) \rightarrow ck$ (deux branches en 2D, une en 1D).
- L'intégration sur la première Zone de Brillouin est remplacée par l'intégration sur une sphère de rayon k_D ("**vecteur d'onde de Debye**") tel que le nombre de points k à l'intérieur de la sphère est identique au nombre total de modes normaux.

La deuxième hypothèse fait que le volume de la sphère de Debye est identique à celui de la première Zone de Brillouin V_{ZB} si le cristal est monoatomique et est égal à nV_{ZB} si le cristal a n atomes dans la maille primitive.

La détermination de k_D est simple. Puisque les vecteurs d'onde des modes normaux sont distribués d'une façon uniforme avec une densité $V/(2\pi)^3$ on a :

$$\frac{4}{3} \pi k_D^3 \times \frac{V}{(2\pi)^3} = nN \quad (5.20)$$

où N est le nombre de mailles primitives du cristal. Ceci donne :

$$k_D = \left(6\pi^2 \frac{nN}{V} \right)^{1/3} \quad (5.21)$$

En plus du vecteur d'onde de Debye, on définit la **pulsation de Debye** ω_D et la température de Debye ϑ_D :

$$\boxed{\omega_D = ck_D} \quad \boxed{\vartheta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}} \quad (5.22)$$

On vient de voir que le vecteur d'onde de Debye est lié à la densité du cristal. La pulsation et la température de Debye ont également une interprétation physique : la pulsation de Debye est (dans le cadre du modèle) la pulsation de vibration maximale du cristal ; la température de Debye est la température en dessous de laquelle les modes de vibration de fréquences plus élevées commencent à être "gelés".

Avec les approximations mentionnées ci-dessus, l'intégrale 5.12 devient :

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar}{(2\pi)^3} \int_{\text{Sphère de Debye}} \frac{ck}{e^{\beta\hbar ck} - 1} d\mathbf{k} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{k^3}{e^{\beta\hbar ck} - 1} dk \quad (5.23)$$

Après quelques calculs cela donne :

$$\boxed{c_V = 9k_B \frac{nN}{V} \left(\frac{T}{\vartheta_D} \right)^3 \int_0^{\vartheta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx} \quad (5.24)$$

Cette expression donne la contribution des vibrations du réseau cristallin à la chaleur spécifique à toute température¹ en fonction d'une caractéristique physique du cristal (le nombre d'atomes par unité de volume) et d'un paramètre du modèle (la température de Debye ϑ_D ou, d'une façon équivalente, c).

1. Si le cristal est un isolant il s'agit de la seule contribution. S'il s'agit d'un conducteur il y a aussi une contribution électronique. Cette dernière contribution sera étudiée dans le prochain chapitre.

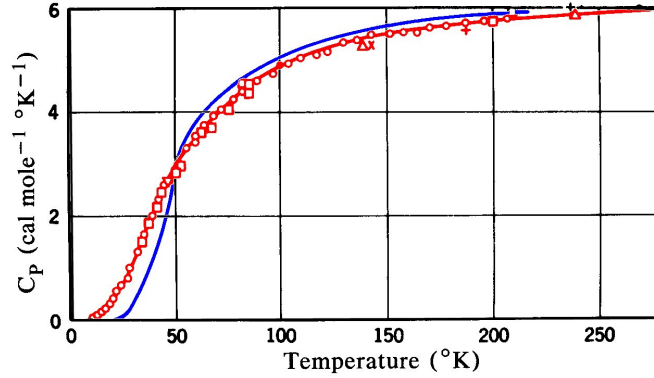


Figure 5.1 – Chaleur spécifique de Debye (en rouge) et d'Einstein (en bleu) en fonction de la température après ajustement des températures de Debye et d'Einstein aux données expérimentales pour l'argent. ($^{\circ}K$ est une ancienne notation aujourd'hui abandonnée pour indiquer les kelvins.)

La fig. 5.1 montre l'allure de la chaleur spécifique de Debye en fonction de la température. On constate que l'ajustement de ϑ_D permet d'obtenir un accord excellent avec les données expérimentales, ce qui n'est pas le cas du modèle d'Einstein (également montré dans la figure) dont les caractéristiques seront analysées en TD.

Le modèle de Debye donne le comportement correct à basse température (celle-ci est une différence marquante par rapport au modèle d'Einstein). On voit en effet que lorsque $T \rightarrow 0$, $c_v \propto T^3$, puisque la limite supérieure de l'intégrale devient $+\infty$ et l'intégrale tend à une constante. On peut même s'arranger pour que le modèle devienne exact dans cette situation limite. Pour vérifier cela il est pratique de revenir à l'expression suivante :

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{k^3}{e^{\beta\hbar ck} - 1} dk \quad (5.25)$$

On a :

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2\pi^2} \frac{1}{\beta^4 \hbar^3 c^3} \int_0^{\beta\hbar ck_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \int_0^{\vartheta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (5.26)$$

Dans la limite $T \rightarrow 0$, l'intégrale tend à $\pi^4/15$. On obtient donc :

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\pi^2}{10} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} = \frac{2}{5} \pi^2 k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \quad (5.27)$$

qui est identique à l'éq. 5.19 à condition de choisir c en accord avec l'éq. 5.18 :

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int_{\text{toutes les directions}} \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{[c_s(\hat{\mathbf{k}})]^3} \quad (5.28)$$

L'éq. 5.27 peut se réécrire en termes de température de Debye. Pour cela il suffit de se rappeler que :

$$\hbar ck_D = \hbar \omega_D = k_B \vartheta_D \Rightarrow c = \frac{k_B \vartheta_D}{\hbar k_D} \quad (5.29)$$

$$6\pi^2 \frac{nN}{V} = k_D^3 \quad (5.30)$$

On obtient ainsi :

$$c_V = \frac{12}{5} \pi^4 k_B \frac{nN}{V} \left(\frac{T}{\vartheta_D} \right)^3 \quad (5.31)$$

Cette dernière équation nous montre que la température de Debye peut être déterminée par des mesures de chaleur spécifique à basse température. Alternativement, il est possible de se servir de l'équation 5.27 pour

	F	Cl	Br	I
Li	730	422	—	—
Na	492	321	224	164
K	336	231	173	131
Rb	—	165	131	103

Table 5.1 – Températures de Debye en K de la plupart des halogénures alcalins (*J. T. Lewis et al., Phys. Rev. 161, 877 (1967)*). Ces valeurs ont été obtenues à partir de mesures de chaleur spécifique à basse température en utilisant l'éq. 5.31 à l'exception de NaF, KF et NaBr, pour lesquels ϑ_D a été déduite à partir de mesures de constantes élastiques à l'aide des équations 5.28 et 5.29. Quand les deux type de mesures sont disponibles, les résultats sont en accord à quelques pour cent près.

remonter à la chaleur spécifique à partir de mesures de la vitesse de propagation du son ou des constantes élastiques² à basse température.

Les températures de Debye de plusieurs halogénures alcalins sont reportées dans le tableau 5.1. On remarque que ces valeurs de ϑ_D ne sont pas petites par rapport à la température ambiante. Dans plusieurs cas sont même supérieures. Cela explique pourquoi dans bien de cas la théorie classique ne permet pas d'évaluer correctement la chaleur spécifique d'un cristal : le traitement quantique est nécessaire non seulement aux températures très basses, mais même à la température ambiante !

Points clés

- ❶ Expressions générales de l'énergie interne et de la chaleur spécifique.
- ❷ Limites de haute et basse température.
- ❸ Loi de Dulong et Petit.
- ❹ Modèle de Debye.

2. La vitesse de propagation du son et les valeurs des constantes élastiques sont liées.

Chapitre 6

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

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

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

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

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

Le cours suivant sera consacré à une description plus fine de la structure électronique.

6.1 Le modèle de Drude. Propriétés électriques des métaux

6.1.1 Introduction. Description du modèle

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

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

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

6.1.2 Conductivité électrique

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

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

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

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

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

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

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

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

Dans cette expression, la masse et la charge sont connues ainsi que n , le nombre d'électrons de valence par unité de volume. On peut donc estimer le temps τ en effectuant une mesure de résistance électrique¹. L'ordre

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

de grandeur de ce temps est la dizaine de femtosecondes ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{ s}$). On trouve expérimentalement 19 fs pour du cuivre et 28 fs pour de l'argent. La démarche de Drude fut alors d'évaluer la distance moyenne parcourue entre deux collisions. Il supposa, ce qui est incorrect comme on le verra plus loin, que le théorème d'équipartition de l'énergie s'applique de sorte que $1/2 m\mathbf{v}^2 = 3/2 kT$. Pour une température de 300 K, on trouve alors une vitesse de $6,4 \times 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Cela conduit à des libres parcours moyens de 1,3 nm pour un temps τ de 20 fs. Cet ordre de grandeur suggère que les collisions sont dues aux chocs avec les atomes du réseau. Ce résultat est plausible mais ne résiste pas à une analyse plus poussée. Un premier argument contre cette interprétation est, par exemple, le fait qu'à une température de 73 K, le temps τ passe de 19 fs à 210 fs pour le cuivre et de 28 fs à 200 fs pour l'argent. Cette dépendance du temps de collision par rapport à la température n'est pas compatible avec une origine associée à des collisions électron-atome ou électron-impureté. Si l'origine des collisions n'est pas précisée dans ce modèle, il n'en demeure pas moins qu'il permet de rendre compte de la loi d'Ohm et introduit un paramètre qui permet de caractériser la plupart des matériaux. De plus, il permet de rendre compte correctement de l'effet Hall et qualitativement de la conductivité thermique ainsi que des propriétés de conduction électrique en régime dépendant du temps et des propriétés optiques.

6.2 Le modèle de Sommerfeld. Propriétés thermiques des solides

6.2.1 Introduction

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

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

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

6.2.2 Niveaux d'énergie d'un électron libre

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

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

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

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

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

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

de sorte que la fonction d'onde s'écrit $\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$. Un état électronique est donc caractérisé par un vecteur d'onde $\mathbf{k}$, une énergie $\hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$, un état de spin et une fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$. Les états d'énergie fixée sont dégénérés puisqu'il existe plusieurs vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ ayant le même module

et donc la même énergie. Pour pouvoir effectuer un calcul de l'énergie du système, il va falloir sommer sur tous les états du système. Il faut donc connaître la densité d'états du système.

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

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

Calcul de la densité d'états pour une particule libre

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

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

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

Pour le cas particulier à une dimension, on a :

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

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

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

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

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

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

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

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

Cette façon de compter peut sembler artificielle. D'une part, on considère une forme particulière : un parallélépipède, d'autre part, on périodise le cristal. On peut comprendre intuitivement que la forme n'influe pas sur le nombre d'états pourvu que le nombre d'états soit très grand, la forme exacte du cristal n'étant alors qu'un effet de bord. La démonstration rigoureuse sort du cadre de ce cours. Le deuxième aspect *a priori* surprenant est la condition de périodicité de Born - von Karman. En fait, le résultat ainsi obtenu

est strictement le même que celui qu'on trouve en raisonnant sur un cristal fini. L'intérêt de raisonner avec la condition de Born - von Karman est qu'il est souvent plus pratique de travailler avec des solutions qui sont des ondes planes propagatives qu'avec des ondes stationnaires. Le résultat (6.12) fournit la densité d'états dans l'espace des k . En prenant en compte la dégénérescence de spin et en utilisant la relation de dispersion qui relie le vecteur d'onde à l'énergie (6.6), on retrouve la densité d'états (6.8).

6.2.4 Énergie de Fermi

La conséquence du principe d'exclusion de Pauli est d'interdire aux électrons de n'occuper que les niveaux de plus basse énergie. De ce fait, l'énergie totale du système augmente considérablement. On appelle énergie de Fermi E_F l'énergie de l'électron le plus énergétique à température nulle. Pour trouver cette valeur, il suffit d'écrire que le système de volume $\mathcal{V}$ contient N électrons. Cela conduit à²

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

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

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

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

Les ordres de grandeur caractérisant les électrons au niveau de Fermi sont assez surprenants. Pour les exprimer, on note que le seul paramètre dépendant du matériau est le rapport $N/\mathcal{V}$. Il est plus commode d'introduire le rayon r_S d'une sphère de volume égal à $\mathcal{V}/N$ et de l'exprimer en fonction du rayon de l'atome de Bohr $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529$ angströms. Pour la plupart des métaux, le rapport r_S/a_0 varie entre 2 et 6. Exprimé dans ces unités, le vecteur d'onde de Fermi vaut

$$k_F = \frac{3,63}{r_S/a_0} 10^{10} \text{ m}^{-1}, \quad (6.16)$$

l'énergie de Fermi vaut

$$E_F = \frac{50,1}{(r_S/a_0)^2} \text{ eV}, \quad (6.17)$$

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

$$v_F = \frac{4,2}{r_S/a_0} 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (6.18)$$

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

6.2.5 Énergie et capacité calorifique des électrons

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

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

Estimation de la capacité calorifique

Nous avons signalé plus haut que la capacité calorifique mesurée expérimentalement est environ 100 fois plus faible que celle que prédit un calcul basé sur l'équipartition de l'énergie. La raison est la suivante. Pour qu'un électron puisse participer à la capacité calorifique, il faut qu'il puisse recevoir de l'énergie. Lorsque la température est de l'ordre de 300 K, l'ordre de grandeur typique de l'énergie que l'électron peut recevoir est environ kT avec $T = 300$ K. Cette énergie est très faible si on la compare à l'énergie de Fermi qui est de l'ordre de 10^4 K. Il en résulte que les électrons occupant les niveaux fondamentaux ne peuvent pas être excités car il n'y a pas d'états libres susceptibles de les accueillir. De ce fait, seuls les électrons situés au voisinage du niveau de Fermi peuvent participer. On peut alors faire une estimation de la capacité calorifique. Un électron donne une contribution de $3k/2$. Les électrons susceptibles de participer sont ceux qui sont situés au voisinage du niveau de Fermi sur une largeur de l'ordre de kT , soit $g(E_F)kT$. La capacité calorifique résultante est alors d'environ $c_v = \frac{3}{2}g(E_F)k^2T$. On voit que la capacité calorifique varie linéairement avec la température. Le résultat exact à l'ordre 2 en kT/E_F est donné par

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

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

Calcul de la capacité calorifique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Par dérivation par rapport à T , on retrouve le résultat annoncé dans l'Eq. (6.19) donnant la capacité calorifique.

6.2.6 Critique du modèle

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

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

En outre :

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

Points clés

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

Chapitre 7

Niveaux électroniques dans un potentiel périodique

7.1 Introduction

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

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

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

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

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

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

7.2 Propriétés générales

7.2.1 L'approximation des électrons indépendants

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

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

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

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

7.2.2 Les conditions aux limites

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

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

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

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

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

7.2.3 Théorème de Bloch

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

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

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

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

7.2.4 Démonstration du théorème de Bloch

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La démonstration du théorème de Bloch est ainsi terminée.

7.2.5 L'équation (7.11) vue de près

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

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

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

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

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

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

7.2.6 Remplissage des bandes - Distinction métal/isolant

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

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

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

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

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

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

7.3 Modèle des électrons presque libres

7.3.1 Introduction - Modèle du réseau vide

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

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

Les solutions de l'équation de Schrödinger imperturbée

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

sont évidemment des ondes planes. Si l'on adopte la même géométrie que nous avons utilisée dans le cas général (vecteurs primitifs $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, nombre de mailles primitives pour les conditions aux limites de BvK donné par $N = N_1N_2N_3$), les vecteurs d'onde admissibles sont les $\mathbf{q}$ qu'on a introduits dans le chapitre 3 et les énergies correspondantes sont $\hbar^2q^2/2m$. Les fonctions d'onde normalisées dans le volume $\mathcal{V} = Nv$ du cristal sont données par :

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

La relation de dispersion est un paraboloïde qui s'étend dans tout l'espace réciproque. Il s'agit de la représentation des bandes d'énergie du cristal à l'ordre zéro de la théorie des perturbations **en représentation de zone étendue**. Afin d'obtenir une représentation de zone réduite, il faudrait découper le paraboloïde en morceaux et ramener chaque morceau dans la première Zone de Brillouin en effectuant une translation correspondant à un vecteur du réseau réciproque. Cette procédure est appelée **modèle du réseau vide**. *Ce modèle n'est donc rien d'autre que la représentation de zone réduite des bandes d'énergies du cristal à l'ordre zéro de la théorie des perturbations.*

Lorsqu'on apporte les corrections perturbatives, chaque énergie en résulte légèrement modifiée. Avant de voir comment on calcule les modifications à apporter à la relation de dispersion, rappelons d'abord quelques résultats de la théorie des perturbations.

7.3.2 Rappels sur la théorie des perturbations stationnaires des états non dégénérés

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La correction d'ordre 2 est :

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

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

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

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

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

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

7.3.3 Application aux électrons presque libres

La correction au premier ordre de l'énergie (non dégénérée) d'un état de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ s'écrit :

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

Cette correction est la valeur moyenne du potentiel dans une maille primitive du cristal et prend la même valeur pour tous les états. Il s'agit donc d'un décalage du zéro d'énergie. On choisit généralement $V_{\mathbf{G}=0} = 0$.

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

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

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

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{q}_m}^{(0)} | V | \psi_{\mathbf{q}_n}^{(0)} \rangle &= \frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{q}_m \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}_n \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \int e^{i(\mathbf{q}_n + \mathbf{G} - \mathbf{q}_m) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{q}_n, (\mathbf{q}_m - \mathbf{G})} \end{aligned} \quad (7.27)$$

En ayant redéfini le zéro de l'énergie d'une façon telle que : $E_{\mathbf{q}}^{(1)} = V_{\mathbf{G}=0} = 0$, la correction à l'énergie est d'ordre 2 et est donnée par :

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

En pratique, cela signifie que les énergies changent très peu et que la relation de dispersion est très proche du paraboloïde qui décrit les énergies imperturbées.

Ceci est valable quand les conditions d'applicabilité de la théorie que nous avons utilisée sont remplies. Ce n'est certainement pas le cas lorsque $E_{\mathbf{q}}^{(0)} \cong E_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}^{(0)}$, c'est-à-dire lorsqu'on est en présence de dégénérescence ou quasi-dégénérescence. Il est facile de visualiser les situations pour lesquelles cela se produit :

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

En se rappelant que $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{G}'$, où $\mathbf{k} \in$ Zone de Brillouin et $\mathbf{G}'$ est un vecteur du réseau réciproque, la condition ci-dessus peut se réécrire de la façon suivante :

$$|\mathbf{k} - \mathbf{G}'| = |\mathbf{k} - \mathbf{G}''|$$

où $\mathbf{G}'' = \mathbf{G}' - \mathbf{G}$. Cela implique qu'on a dégénérescence quand le point $\mathbf{k}$ se trouve à la même distance de deux ou de plusieurs nœuds du réseau réciproque. Considérons le cas simple $\mathbf{G}' = \mathbf{0}$. On a alors dégénérescence lorsque $\mathbf{k}$ repère un point qui se trouve sur un plan perpendiculaire à $\mathbf{G}''$ et situé à mi-distance entre l'origine du réseau réciproque et le nœud repéré par $\mathbf{G}''$. Il s'agit donc d'un point qui se trouve sur la surface de la Zone de Brillouin. En 3D, on peut avoir intersection de plusieurs de ces plans, ce qui donne lieu à des dégénérescences supérieures à deux. En 1D, on a au plus une double dégénérescence, ce qui se vérifie lorsque $\mathbf{k}$ coïncide avec l'origine ou se trouve sur le bord de la Zone de Brillouin.

Dans ce qui suit, nous allons considérer le cas 1D. Le cas 3D sera analysé en TD.

7.3.4 Calcul des niveaux d'énergie en présence de dégénérescence

La théorie des perturbations des états dégénérés nous dit qu'il faut *diagonaliser le Hamiltonien de perturbation dans le sous-espace sous-tendu par les états dégénérés*. Les fonctions propres qu'on obtient ainsi sont les "bonnes fonctions d'onde imperturbées"¹ et les valeurs propres sont les corrections (du premier ordre) à apporter à l'énergie.²

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

Comme nous l'avons anticipé, la condition $|k - G'| \simeq |k - G''|$ est remplie quand $|k| \simeq 0$ ou quand $|k| \simeq \pm\pi/a$. Dans une telle situation il faut utiliser la théorie des perturbations pour les états dégénérés pour déterminer la correction du premier ordre à apporter à l'énergie. Obtenir cette correction et l'ajouter à l'énergie imperturbée est équivalent à résoudre l'Eq. (7.11) en limitant la somme à la seule valeur de $\mathbf{G}''$ pour laquelle $|\mathbf{k} - \mathbf{G}'| \simeq |\mathbf{q} - \mathbf{G}''|$:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\hbar^2(k - G')^2}{2m} - E \right] c_{k-G'} + V_{G''-G'} c_{k-G''} &= 0 \\ \left[\frac{\hbar^2(k - G'')^2}{2m} - E \right] c_{k-G''} + V_{G'-G''} c_{k-G'} &= 0 \end{aligned} \quad (7.29)$$

Ce système admet des solutions non nulles si :

$$\left[\frac{\hbar^2(k - G')^2}{2m} - E \right] \left[\frac{\hbar^2(k - G'')^2}{2m} - E \right] c_{k-G''} - |V_{G''-G'}|^2 = 0 \quad (7.30)$$

où on a utilisé le fait que $V_{-G} = V_G^*$, puisque le potentiel est réel.

Considérons d'abord le cas $k = 0$. Les énergies imperturbées sont :

$$E_0^{(0)} = 0, \quad E_1^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{\pm 1}^2, \quad \dots, \quad E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{\pm n}^2, \quad \dots \quad (7.31)$$

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

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

On a alors : $G'' = -G' = G_n$ et $G'' - G' = 2G_n = G_{2n}$. L'Eq. (7.30) devient :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} G_n^2 - E_n \right]^2 - |V_{G_{2n}}|^2 = 0 \quad (7.32)$$

ce qui donne (pour $n > 0$) :

$$E_{n\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} G_n^2 \pm |V_{G_{2n}}| \quad (7.33)$$

On remarque que la dégénérescence a été levée et que la différence d'énergie entre les deux niveaux est $2|V_{G_{2n}}|$.

D'une façon similaire, au bord de la Zone de Brillouin, par exemple pour $k = G_1/2 = \pi/a$, les énergies imperturbées sont :

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_1}{2} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_1}{2} - G_1 \right)^2 \\ E_1^{(0)} &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_1}{2} - G_{-1} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_1}{2} - G_2 \right)^2 \\ &\vdots \\ E_n^{(0)} &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_1}{2} - G_{-n} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_1}{2} - G_{(n+1)} \right)^2 \\ &\vdots \end{aligned} \quad (7.34)$$

L'Eq. (7.30) devient :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(G_n + \frac{G_1}{2} \right)^2 - E_n \right]^2 - |V_{G_{(2n+1)}}|^2 = 0 \quad (7.35)$$

ce qui donne :

$$E_{n\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(G_n + \frac{G_1}{2} \right)^2 \pm |V_{G_{(2n+1)}}| \quad (7.36)$$

Notamment, lorsque $n = 0$ (première énergie) on a :

$$E_{0\pm} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2 \pm |V_{G_1}| \quad (7.37)$$

Les deux niveaux ne sont plus dégénérés, mais présentent une différence d'énergie égale à $2|V_{G_1}|$.

Si on regarde l'allure générale de la relation de dispersion reportée sur la fig. 7.1, on s'aperçoit que cette levée de dégénérescence correspond à l'apparition de bandes interdites dans le spectre d'énergie.

7.3.5 Origine physique de la bande interdite

Considérons les deux énergies obtenues pour k sur le bord de la Zone de Brillouin (Eq. (7.37)). Si le cristal est monoatomique, il est aisé de montrer que V_{G_1} est réel et négatif. Le fonction d'onde associée à E_{0-} a alors la forme :

$$\psi_- \propto e^{i\frac{G_1}{2}x} + e^{-i\frac{G_1}{2}x} = 2 \cos \left(\frac{\pi x}{a} \right) \quad (7.38)$$

et celle associée à E_{0+} :

$$\psi_+ \propto e^{i\frac{G_1}{2}x} - e^{-i\frac{G_1}{2}x} = 2i \sin \left(\frac{\pi x}{a} \right) \quad (7.39)$$

Les densités de probabilité de présence correspondantes sont :

$$\rho_- \propto \cos^2 \left(\frac{\pi x}{a} \right) \quad (7.40)$$

$$\rho_+ \propto \sin^2 \left(\frac{\pi x}{a} \right) \quad (7.41)$$

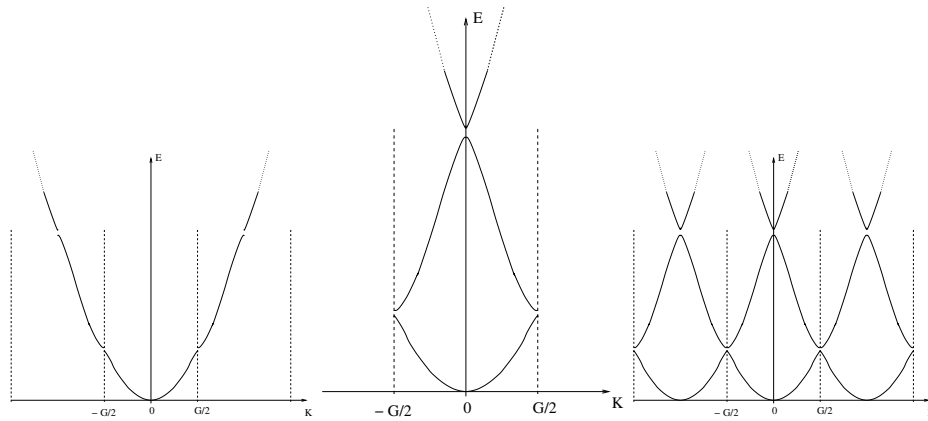


Figure 7.1 – Relation de dispersion. a) Schéma de zone étendue, b) schéma de zone réduite, c) schéma de zone périodique

La première est grande en proximité des noyaux atomiques, tandis que la seconde a un maximum dans la région interstitielle. Il s'ensuit que l'énergie potentielle moyenne d'un électron occupant l'orbitale ψ_- est inférieure (plus grande en valeur absolue) à celle d'un électron dans l'orbitale ψ_+ . Par contre, l'énergie cinétique moyenne de ces deux électrons est la même (vérifiez-le...). C'est donc la différence d'énergie potentielle moyenne qui explique l'écart entre E_{0+} et E_{0-} .

Points clés

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

Chapitre 8

Conductivité électrique dans les métaux et les semi-conducteurs

8.1 Introduction

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

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

8.2 Conductivité électrique : modèle de Sommerfeld

8.2.1 Rappel : dynamique d'une particule libre

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8.2.2 Conductivité dans le modèle de Sommerfeld

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

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

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

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

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

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

8.3 Dynamique des électrons en présence d'un potentiel périodique

8.3.1 Quasi-impulsion

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

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

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

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

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

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

8.3.2 Vitesse

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

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

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

8.3.3 Masse effective

Supposons d'appliquer une force $\mathbf{F}$ à un électron de Bloch². Puisque la force fournit un travail, l'énergie de l'électron est modifiée :

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

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

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

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

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

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

En termes de composantes, on a :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8.3.4 Notion de trou

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

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

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

Propriétés du trou

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8.4 Semi-conducteurs

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

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

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

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

8.4.1 Loi d'action de masse

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

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

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

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

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

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

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

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

Lorsque cette condition est satisfaite, on dit que le semi-conducteur est *non dégénéré*.

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

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

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

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

On obtient ainsi les expressions de n et p suivantes :

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

où on a posé :

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

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

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

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

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

La loi d'action de masse affirme donc que :

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

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

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

Dans cette expression, la dépendance par rapport à la température apparaît de façon explicite. Le facteur W dépend du système à travers les masses effectives m_e^* et m_t^* .

8.4.2 Semi-conducteur intrinsèque

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

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

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

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

On en déduit l'expression du potentiel chimique :

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

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

8.4.3 Semi-conducteur extrinsèque

Donneurs et accepteurs

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

Niveaux d'impureté

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

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

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

donneurs) sont proches de E_c sur l'échelle de $k_B T$ lorsque T est de l'ordre de la température ambiante. Cela est dû à deux facteurs : d'une part, il faut remplacer la masse de l'électron par la masse effective ; d'autre part, il faut tenir compte du fait que le milieu dans lequel se trouve notre "hydrogénoïde" n'est pas le vide, mais plutôt le semi-conducteur. Il faut alors remplacer la constante diélectrique du vide ε_0 par $\varepsilon_r \varepsilon_0$, où ε_r est la constante diélectrique relative du semi-conducteur ($\varepsilon_r \sim 10$). Compte tenu du fait que pour l'atome d'hydrogène on a :

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

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

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

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

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

Semi-conducteur de type n

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

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

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

Semi-conducteur de type p

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

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

Points clés

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

Chapitre 9

Défauts dans les cristaux

9.1 Introduction

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

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

Il est commode de classer les défauts cristallins en fonction de leur taille. On trouve ainsi des défauts ponctuels, à une dimension (dislocations), à deux dimensions (joints de grain, sous-joints, surfaces), voire à trois dimensions (micro-cavités, précipités, . . .). Nous nous limiterons ici à considérer les défauts ponctuels et à étudier le phénomène lié de la diffusion atomique.

9.2 Défauts ponctuels

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

- lacune : c'est l'absence d'un atome d'un site normalement occupé ;
- interstitiel : c'est au contraire un atome en excès qui occupe un site normalement vide (interstice entre les atomes du réseau) ;
- impureté : présence à l'intérieur du cristal d'un atome étranger. Cet atome peut remplacer un des atomes du cristal (impureté de substitution) ou être localisé dans un site interstitiel (impureté interstitielle).

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

9.2.1 Concentration des défauts (traitement simplifié)

Un défaut induit une augmentation de l'énergie interne U du cristal d'une quantité E_f appelée énergie de formation, mais il augmente aussi l'entropie S en modifiant la configuration du cristal, puisqu'il peut être placé à différents endroits. La configuration stable est celle qui minimise l'énergie libre $F = U - TS$ et celle-ci s'obtient pour une certaine concentration en défauts : à l'équilibre thermique, le cristal n'est pas exempt de défauts.

Lacunes dans un cristal monoatomique

Si N est le nombre de sites du réseau et n le nombre de lacunes, la contribution à l'entropie due à ces dernières est : $S = k_B \ln \Omega$, où Ω est le nombre de façons de choisir n sites vacants parmi les N .

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

n est petit devant N , mais suffisamment grand pour qu'on puisse appliquer la formule de Stirling¹ :

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

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

En minimisant F grâce à $\frac{\partial F}{\partial n} = 0$, il vient : $\ln \frac{n}{N-n} = -\frac{E_f}{k_B T} \Rightarrow \frac{n}{N-n} = \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)$.

Puisque $n \ll N$, $\frac{n}{N-n} \approx \frac{n}{N} = c$. Finalement on a :

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

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

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

Remarque : En réalité, puisque les conditions expérimentales usuelles sont pression et température fixées, le potentiel thermodynamique qu'il aurait fallu minimiser pour trouver la concentration d'équilibre n'est pas F , mais l'énergie libre de Gibbs $G = U + pV - TS$. Cependant les changements de volume en jeu sont petits, ce qui implique que la différence entre les résultats finaux obtenus par les deux procédures sont négligeables. Un traitement plus rigoureux qui fait usage de G au lieu de F , peut être trouvé dans le chapitre 30 de l'ouvrage *Solid State Physics* d'Ashcroft et Mermin.

Interstitials dans un cristal monoatomique

La concentration des atomes interstitiels se calcule exactement de la même façon que dans le cas des lacunes, N étant ici le nombre de sites interstitiels disponibles. Dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées, par exemple, les sites interstitiels constituent aussi un réseau cfc décalé par rapport à celui des atomes du cristal de la moitié de l'arête du cube. La différence marquante par rapport au cas de lacunes est que E_f est en général beaucoup plus grande, ce qui implique une concentration de défauts beaucoup plus faible. Ceci à l'équilibre et pour des cristaux monoatomiques. Dans le cas des solides pluri-atomiques cela peut ne plus être vrai, en particulier lorsque les proportions stœchiométriques ne sont pas respectées. Un nombre important d'atomes interstitiels peut également exister en situation de non équilibre, par exemple dans des solides qui ont été soumis à irradiation (c'est le cas des cuves des réacteurs nucléaires).

Lacunes dans des cristaux ioniques

Quand les cristaux sont pluri-atomiques, disons diatomiques pour simplifier, en général on a un transfert de charge d'un atome vers l'autre. Lorsqu'une lacune se produit, ce n'est donc pas un atome qui est absent mais un ion. Si les lacunes présentes correspondaient toutes à des ions du même type, le cristal serait

1. Si $N \gg 1$, alors $\ln N! \approx N \ln N - N$

fortement chargé et l'énergie de Coulomb associée serait très grande. C'est pour éviter cela, c'est-à-dire pour sauvegarder la neutralité locale, que les lacunes dans un solide ionique se produisent par paires, une lacune cationique et une lacune anionique. Le bi-lacunes de ce type s'appellent *paires de Schottky*. La détermination de la concentration en fonction des énergies de formation E_{fc} et E_{fa} des lacunes cationiques et anioniques se fait de la même façon que dans le cas monoatomique. Il faudra juste tenir compte de la contrainte $n_a = n_c$. Cette détermination est laissée aux élèves en tant qu'exercice.

Paires de Frenkel et centres F

La formation de bi-lacunes n'est nullement la seule façon de créer des défauts tout en garantissant la neutralité locale. Il est également possible la formation de paires de Frenkel, c'est-à-dire une lacune et un interstitiel du même type d'ion. Une autre possibilité est la formation de centres colorés, appelés également centres F (de l'allemand *Farbzentrum*). Un centre coloré est constitué d'une lacune anionique dans laquelle est piégé un électron. Ce dernier se trouve ainsi dans un puits de potentiel dont il occupe un des niveaux énergétiques et peut effectuer des transitions d'un niveau à un autre en interagissant avec la radiation électromagnétique. Comme la différence d'énergie entre les niveaux du puits correspond souvent à l'énergie des photons dans le domaine du visible, la présence des centres F a comme conséquence la coloration de solides qui seraient, en leur absence, transparents.

9.3 Diffusion

La présence des défauts permet la migration des atomes à l'intérieur d'un solide, ce qui est à l'origine de phénomènes tels que la conductivité ionique. En métallurgie on utilise le processus d'"annealing" (recuit en français, c'est-à-dire l'augmentation progressive et contrôlée de la température suivie par un refroidissement également progressif et contrôlé) afin de favoriser cette migration et obtenir l'homogénéisation d'un alliage.

Au niveau macroscopique, la diffusion est décrite par deux équations différentielles introduites par A. Fick en 1855. Ces équations ne s'appliquent pas seulement dans le cas des solides, mais décrivent aussi le processus de diffusion dans les liquides ou les gaz.

9.3.1 Lois de Fick

Première équation de Fick

Considérons des atomes de type A à l'intérieur d'un cristal constitué pas des atome de type B. Si la distribution des atomes A n'est pas uniforme, on observe un déplacement de matière qui tend à homogénéiser le composé. Ce déplacement est décrit par la première loi de Fick :

$$\mathbf{J} = -D \nabla c \quad (9.4)$$

Dans cette équation, $\mathbf{J}$ et c sont respectivement le flux et la concentration des atomes de type A, tandis que D (dont cette équation est la définition) s'appelle **coefficient de diffusion**². Les unités qu'on utilise pour la concentration peuvent être variées. Dans le cas considéré ici, par exemple, on peut utiliser le nombre d'atomes par unité de volume ou la masse par unité de volume. Ailleurs il pourra s'agir d'une quantité sans dimensions. Les unités (et la définition) de flux changent en conséquence : si on exprime c en nombre d'atomes par unité de volume, alors le flux est donné par le nombre d'atome qui traverse dans l'unité de temps une surface unitaire perpendiculaire à ∇c . Quoi qu'il en soit, les dimensions de D sont $[L^2]/[t]$.

2. Nous nous limitons ici aux solides isotropes. S'il s'agit d'un cristal, on a isotropie pour les cristaux cubiques. Dans le cas anisotrope, D est un tenseur.

Deuxième équation de Fick

La deuxième équation de Fick permet de déterminer la variation de la concentration avec le temps. Il s'agit tout simplement d'une loi de conservation (de la masse dans le cas présent) :

$$\boxed{-\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \mathbf{J}} \quad (9.5)$$

En exprimant $\mathbf{J}$ à l'aide de la première équation de Fick on obtient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) \quad (9.6)$$

Si D est indépendant de la position on a finalement :

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c} \quad (9.7)$$

Solution des équations de Fick

Les équations de Fick peuvent se résoudre dans de nombreux cas particuliers. Dans la suite de ce chapitre il nous sera utile de connaître la solution de la deuxième équation de Fick dans le cas suivant :

à l'instant $t = 0$ une quantité Q d'atomes se trouve à l'origine à l'intérieur d'un milieu. On veut connaître la distribution des atomes à l'instant t en sachant que le coefficient de diffusion de ces atomes dans ce milieu est D . On trouve que la distribution est la suivante :

$$c(r, t) = \frac{B}{\sqrt{t^3}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (9.8)$$

où B est donné par :

$$B = \frac{Q}{\sqrt{(4\pi D)^3}} \quad (9.9)$$

Pour vérifier cela, il suffit d'intégrer $c(r, t)$ sur tout l'espace pour s'assurer que l'intégrale donne Q pour n'importe quel valeur de t et remplacer ensuite dans l'équation (9.7), pour vérifier qu'il s'agit bien d'une solution. On remarquera aussi que lorsque $t \rightarrow 0$, $c(r, t) \rightarrow Q \times \delta(\mathbf{r})$.

Cela implique que si un atome à l'instant $t = 0$ est à l'origine, la densité de probabilité $p(r)$ de le trouver à distance r à l'instant t est donnée par :

$$p(r) = 4\pi r^2 \frac{B}{\sqrt{t^3}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) / Q = \frac{1}{\sqrt{4\pi(Dt)^3}} r^2 \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (9.10)$$

La connaissance de cette probabilité nous permet de calculer la distance quadratique moyenne parcourue par l'atome au temps t :

$$\overline{r^2} = \int_0^\infty r^2 p(r) dr = \frac{1}{\sqrt{4\pi(Dt)^3}} \int_0^\infty r^4 \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) dr \quad (9.11)$$

Après quelques calculs on trouve :

$$\boxed{\overline{r^2} = 6Dt} \quad (9.12)$$

9.3.2 Théorie microscopique de la diffusion

Il est bien connu que des particules en suspension dans un liquide ou dans un gaz effectuent des mouvements aléatoires connus sous le nom de *mouvements Browniens*. Ce sont ces mouvements aléatoires qui conduisent à l'homogénéisation du mélange lorsqu'on ajoute à un liquide une petite quantité d'un liquide différent. Le temps nécessaire à l'homogénéisation (qui peut être très long) dépend de la nature des deux liquides. Ces mouvements Browniens peuvent être considérés comme une "marche à hasard" et le problème se pose d'évaluer la distance parcourue en moyenne par une particule au bout d'un temps t . Plus précisément, puisque dans bien de cas cette distance vaut 0 étant donné le caractère aléatoire des mouvements, il s'agira d'évaluer la distance quadratique moyenne parcourue. Nous allons aborder ce problème avant de voir comment cela est relié à la diffusion dans les solides.

Marche à hasard

Considérons une particule (à l'origine à $t = 0$) qui effectue n déplacements décrits par les vecteurs $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$. Au bout de ces déplacements, sa position est donnée par :

$$\mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \quad (9.13)$$

et le déplacement quadratique moyen par :

$$R_n^2 = \sum_{i,j=1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j = \sum_{i=1}^n r_i^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \quad (9.14)$$

Ceci pour une particule. Si maintenant nous prenons la moyenne sur beaucoup de particules et si le milieu dans lequel elles se déplacent est tel que la probabilité d'un déplacement $\mathbf{r}_i$ est identique à celle d'un déplacement $-\mathbf{r}_i$, la dernière somme dans l'équation ci-dessus vaut zéro et nous avons :

$$\overline{R_n^2} = \sum_{i=1}^n \overline{r_i^2} \quad (9.15)$$

Si la distance quadratique moyenne parcourue à chaque pas est la même (indiquons-là par r^2), nous aboutissons à la **relation d'Einstein** :

$$\boxed{\overline{R_n^2} = nr^2} \quad (9.16)$$

En introduisant le nombre moyen de déplacements par unité de temps $\Gamma = n/t$, nous avons ainsi la distance quadratique moyenne parcourue au temps t :

$$\overline{R_n^2} = \Gamma r^2 t \quad (9.17)$$

Si maintenant nous comparons avec le même résultat obtenu au moyen des équations de Fick, nous obtenons l'expression du coefficient de diffusion suivante :

$$\boxed{D = \frac{1}{6} \Gamma r^2} \quad (9.18)$$

Par conséquent, afin de déterminer le coefficient de diffusion des particules du soluté dans un solvant donné, il faudra pouvoir calculer le nombre moyen de déplacements de ces particules par unité de temps et la distance quadratique moyenne parcourue lors d'un de ces déplacements.

Mécanismes de diffusion dans les solides

Sans avoir la prétention de faire une liste complète de toutes les différentes possibilités, nous nous limiterons ici à mentionner deux mécanismes de diffusion très importants : le *mécanisme interstitiel* et le *mécanisme lacunaire*.

On dit qu'on a diffusion par un **mécanisme interstitiel** lorsqu'un atome passe d'un site interstitiel à un site interstitiel plus proche voisin sans déplacement permanent des atomes du cristal hôte. La figure 9.1 montre un exemple d'une telle diffusion. L'atome 1, situé sur un site interstitiel d'un cristal cubique faces centrées se déplace sur le site plus proche voisin 2. Le déplacement se fait sur la face (100) du cristal. Bien évidemment, d'autres déplacements équivalents à celui montré sont possibles. Il y en a 12 en tout, 4 sur chacune des faces (100), (010) et (001).

Lors du passage du site 1 au site 2 l'atome devra franchir une barrière de potentiel. L'origine de cette barrière est double : d'une part les atomes 3 et 4 sont plus proches voisins, tandis que ceux au milieu desquels se situe l'atome 1 sont seconds plus proches voisins. D'autre part, il est "intuitif" en observant la figure que les atomes 3 et 4 devront s'écarter un peu lors du passage de l'atome 1 : on aura donc une

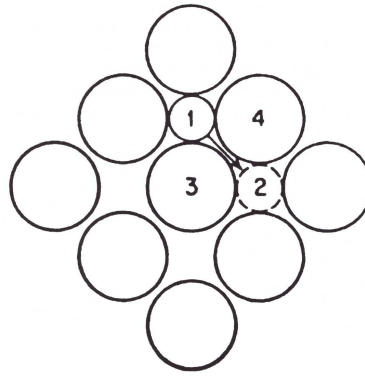


Figure 9.1 – Diffusion d'un atome interstitiel sur un plan (100) d'un réseau cfc.

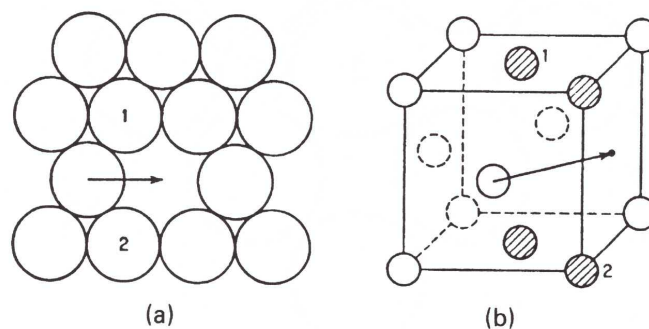


Figure 9.2 – Diffusion par mécanisme lacunaires sur un plan (111) (à gauche) et sur un plan (001) (à droite) d'un réseau cfc.

déformation locale (temporaire) du réseau avec un coût conséquent en énergie. C'est l'hauteur de cette barrière, que l'on peut appeler *énergie de migration* E_m , qui déterminera la probabilité avec laquelle le déplacement se fait.

Il s'agit du mécanisme typique de diffusion dans les alliages d'insertion, où les atomes du soluté se placent dans les interstices de la maille du solvant. Un exemple très important est celui du carbone dans du fer α ou γ (ce qui donne les aciers).³

On a diffusion par **mécanisme lacunaire** quand un atome se déplace pour occuper l'espace laissé libre par un atome vacant. Il s'agit du mécanisme à la base de l'auto-diffusion dans un cristal pur, mais, bien évidemment on peut le rencontrer dans bien d'autres cas, dans les alliages de substitution par exemple.

Deux exemples d'auto-diffusion par mécanisme lacunaire dans un cristal cfc sont montrés dans la fig. 9.2. Dans la partie (a) de la figure la diffusion se fait sur un plan (111) qui - rappelons-le - est un réseau de Bravais hexagonal 2D. La diffusion montrée dans la partie (b) de la figure peut indifféremment être considérée comme une diffusion sur le plan (001) ou entre deux plans (010). La figure montre aussi les atomes qui plus contribuent à la barrière que l'atome se déplaçant devra franchir (montrée schématiquement dans la fig. (9.3)).

Diffusion dans un cristal cubique faces centrées

Nous revenons ici à la détermination du coefficient de diffusion, dont l'expression a été donnée dans l'éq. (9.18). Dans un cristal les déplacements possibles à partir d'un site donné sont essentiellement sur les

3. Fer α est le fer sous des conditions thermodynamiques normales. Il est cubique centré et ferromagnétique. A pression ambiante cette phase existe jusqu'à 769 °C. Entre 769 et 910 °C on a toujours une phase cubique centrée mais paramagnétique. Autrefois on parlait de fer β , aujourd'hui on préfère parler de phase α jusqu'à 910 °C. Entre 910 et 1390 on a le fer γ , cubique faces centrées et paramagnétique. Entre 1390 et 1536 °C le fer est encore une fois cubique centré et paramagnétique, c'est la phase δ . Au delà de 1536 °C le fer est liquide.

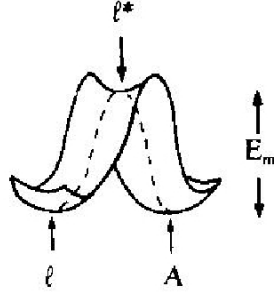


Figure 9.3 – Représentation schématisque de la barrière

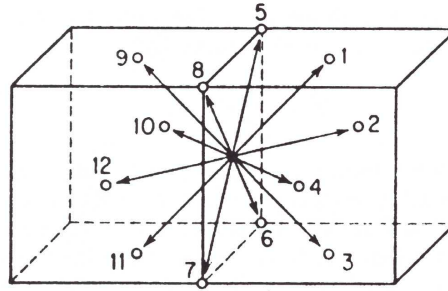


Figure 9.4 – Déplacements possibles d'une lacune (ou d'un atome interstitiel) dans un cristal cfc

sites plus proches voisins. La fig. (9.4) montre ces déplacements dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées. Il peut s'agir des déplacements d'une lacune ou bien d'une impureté interstitielle (rappelons que les sites interstitiels constituent aussi un réseau cfc). Quoiqu'il en soit, la distance parcourue lors de ces déplacements est la même : $a/\sqrt{2}$, où a est le paramètre de maille. Il s'ensuit que la distance quadratique moyenne r^2 qui apparaît dans l'éq. (9.18) vaut $a^2/2$:

$$D = \frac{1}{12} \Gamma a^2 \quad (9.19)$$

Il nous reste donc à déterminer Γ , le nombre de déplacements par unité de temps.

On peut considérer Γ comme le produit de trois termes : le nombre d'essais par unité de temps ν faits par la lacune ou l'impureté de passer sur un site voisin donné $\times$ la probabilité p_s qu'une tentative de "saut" soit couronnée de succès $\times$ le nombre de sites plus proches voisins. On a ainsi :

$$\Gamma = 12 \nu p_s \quad (9.20)$$

ce qui donne :

$$D = \nu a^2 p_s \quad (9.21)$$

Détermination de p_s

Considérons le processus de migration montré sur la fig. (9.5). Les parties (a) et (c) montrent les configurations initiale et finale respectivement. Dans la partie (b) est schématisée la configuration intermédiaire et dans la partie (d) la barrière à franchir. Comme précédemment nous allons appeler énergie de migration E_m l'hauteur de cette barrière. Par les méthodes de la physique statistique nous pouvons calculer le nombre de fois que cette configuration apparaît dans le cristal à la température T . Le calcul est identique à celui qui nous a permis de déterminer la concentration de lacunes et conduit donc au même résultat : $\exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)$. Cette expression exprime la probabilité qu'un atome situé en proximité d'une lacune se trouve dans la configuration intermédiaire : on peut l'identifier avec la probabilité de saut cherchée :

$$p_s = \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad (9.22)$$

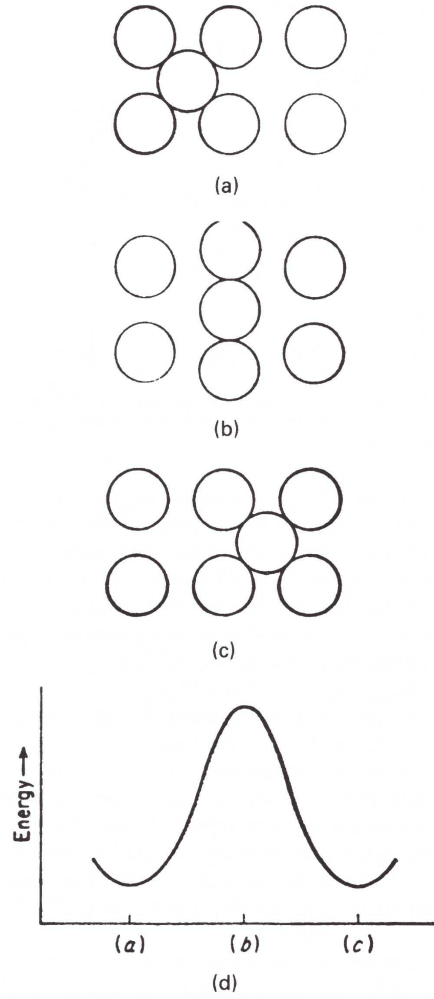


Figure 9.5 – Déplacements possibles d'une lacune (ou d'un atome interstitiel) dans un cristal cfc

Expression finale de D pour un réseau cfc

Nous sommes donc arrivés à l'expression suivante du coefficient de diffusion D :

$$D = \nu a^2 \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad (9.23)$$

Cette expression est valable pour la diffusion des lacunes ou des impuretés interstitielles. Elle ne l'est pas dans le cas de l'auto-diffusion. On peut penser que la diffusion d'une lacune dans un cristal pur soit un processus équivalent à celui de la diffusion des atomes du même cristal. En réalité il y a une différence marquante : à condition que la concentration des lacunes ne soit pas trop élevée, tous les sites à côté d'une lacune sont des sites où la migration de la lacune est possible. Ceci n'est pas le cas si on considère la migration des atomes du cristal, puisque dans la plupart des cas les sites voisins sont déjà occupés par d'autres atomes. La modification nécessaire des résultats qu'on vient d'obtenir est cependant immédiate : pour obtenir Γ il faudra multiplier pour un facteur ultérieur, la probabilité p_l que le site vers lequel la migration se fait soit une lacune :

$$\Gamma = 12 \nu p_s p_l \quad (9.24)$$

La probabilité p_l n'est rien d'autre que la concentration des lacunes. L'expression finale du coefficient d'auto-diffusion (dans un cristal cfc) est donc la suivante :

$$D_{auto} = \nu a^2 \exp\left(-\frac{E_m + E_f}{k_B T}\right) \quad (9.25)$$

Nous n'essayerons pas ici d'aborder le problème (très difficile) de l'évaluation de ν . D'une façon intuitive on comprend que la fréquence ν est liée aux vibrations des atomes autour des positions d'équilibre. Au même temps, un déplacement qui amène un atome de la position d'équilibre à la position de "col" est loin d'être une "petite" oscillation, donc les effets anharmoniques que nous avons négligés lors de notre étude des vibrations du réseau cristallin ne pourront pas être négligés ici.

Nous nous limitons à remarquer qu'une estimation de ν et/ou de Γ peut s'obtenir à partir de mesures du coefficient de diffusion. Par exemple, le coefficient de diffusion du carbone dans le fer à 900 °C, vaut approximativement 10^{-10} m²/s. Puisque a est de l'ordre de quelques Å, on obtient $\Gamma \sim 10^{10}$ /s. C'est-à-dire, le carbone change de site 10 milliards de fois par second. Beaucoup de métaux en proximité du point de fusion ont un coefficient d'auto-diffusion de l'ordre de 10^{-12} m²/s. Cela donne $\Gamma \sim 10^8$ /s : les atomes changent de place approximativement 100 millions de fois par second.

Points clés

- ❶ Lacunes, interstitiels, impuretés.
- ❷ Concentration des défauts à l'équilibre.
- ❸ Équations de Fick.
- ❹ Coefficient de diffusion.
- ❺ Théorie microscopique de la diffusion.

