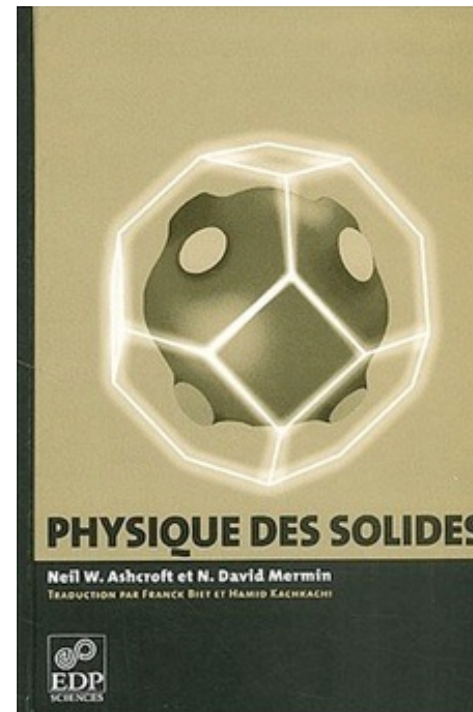
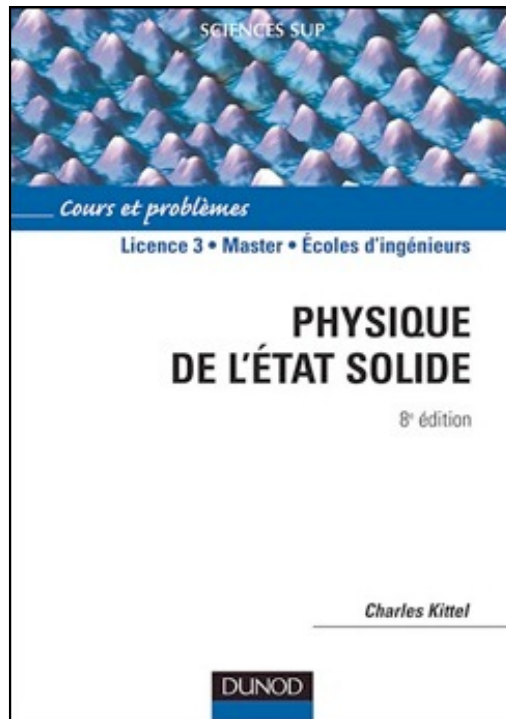


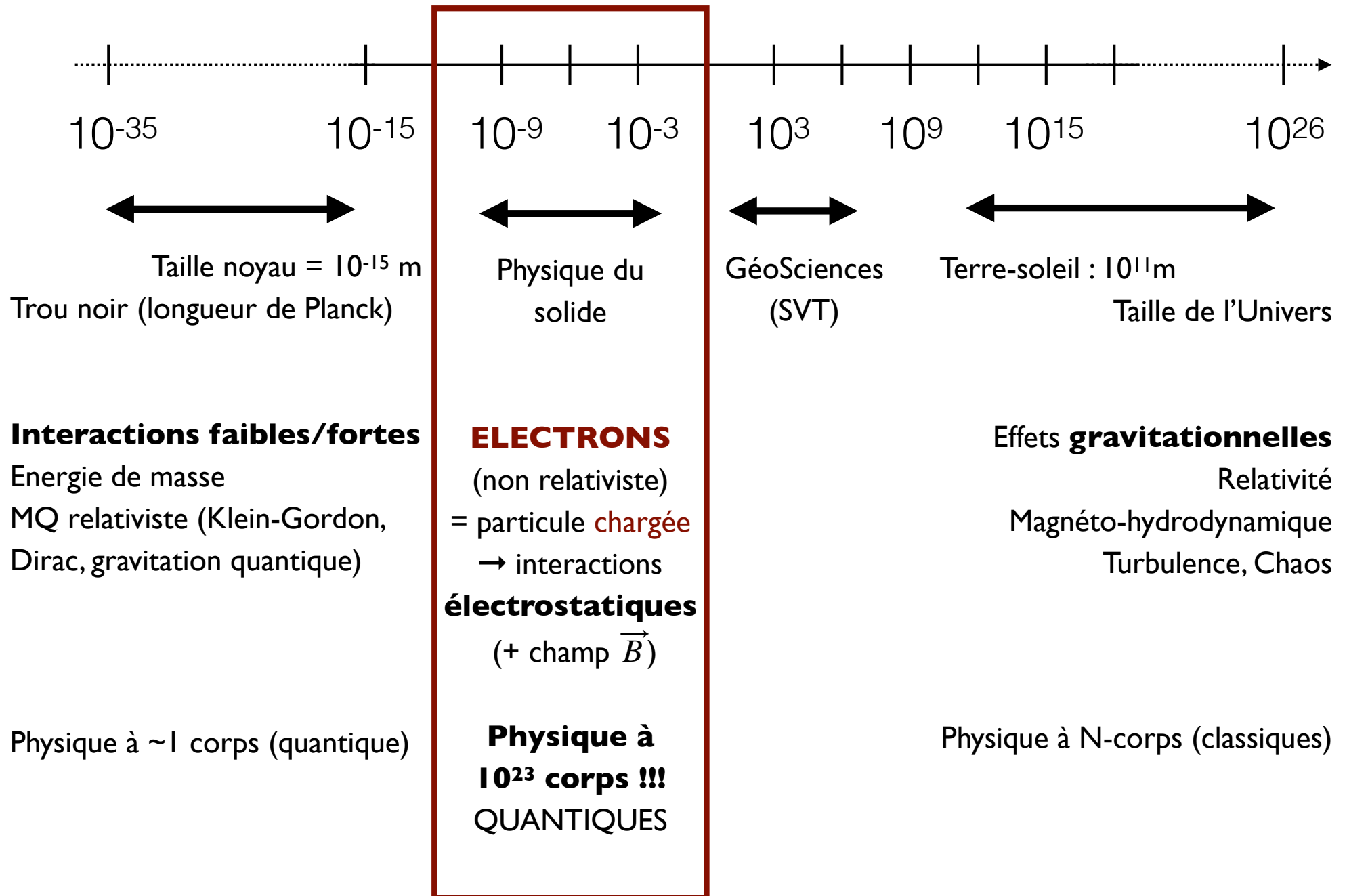
Physique du solide

11 cours (**T.Klein**) + 9TDs (A.Pourret, P.Spathis, P.Toulemonde,)
thierry.klein@neel.cnrs.fr [thierry-klein.fr]

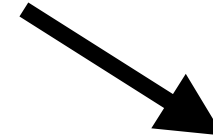
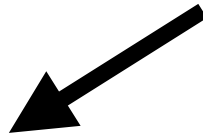
Ce cours (et les suivants) est basé sur un des deux ouvrages suivants :



+ Polycopié Hervé Cercellier sur moodle



La physique du solide c'est



comprendre le monde qui nous entoure

pourquoi les miroirs sont-ils réfléchissants,
les aimants « collent-ils », certains matériaux
conduisent-ils le courant et d'autres pas,
pourquoi les solides sont-ils *solides* ?...

De grandes questions fondamentales

états quantiques critiques (intrication)
supraconductivité non conventionnelle,
fractionalisation spin/charge, particules
« exotiques » (Dirac, Majorana) etc...

Propriétés
OPTIQUES

Propriétés
MAGNETIQUES

Propriétés
ELECTRONIQUES

Propriétés
THERMIQUES

L3

L'objectif de ce cours : **MI-S7**
sera d'**introduire le formalisme**
permettant de mieux
comprendre les solides.

Ces concepts et (propriétés
associées) seront **approfondies**
en **MI-S8**
et les questions ouvertes en **M2**.

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \sum_R -\frac{Ze^2}{|r_i - R|} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{2|r_i - r_j|} \right)$$

Energie cinétique

Interactions electron-ion

Interactions électrons-électrons

atome d'hydrogène (L3)

états localisés = couches : $E_n = -E_0/n^2$

Les électrons des couches internes restent localisées mais ceux des couches externes peuvent se *déplacer* dans le solide

= électrons itinérants \Rightarrow états **délocalisés**

Insoluble !

corrélations : **seconde quantification**

(Physique à N-corps quantique)

à l'origine de tous les effets *exotiques* (et souvent incompris) de la matière

$$\equiv \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m^*} \longrightarrow E(k)$$

m* = masse effective

GAZ de FERMI

LIQUIDE de FERMI

SI

solide 1

S2

solide 2

S3-MQ

solide 3 : Physique à N-corps

Physique des
Semi-conducteurs

états quantiques
de la matière

Pré-requis

(Electromagnétisme I, II et Introduction à la physique du solide)

Mécanique quantique (L3 et S7)

Physique statistique (S7 et voir S8)

mais aussi : analyse fonctionnelle et algèbre linéaire,...

Physique du Solide 1 : de l'atome au solide

1. Le gaz quantique d'électrons (4C/4TDs)

- A. Liaison liante/anti-liante → notion de bandes. Masse effective.
- B. Niveau de Fermi, densité d'états.
- C. Développement de Sommerfeld. Quelques propriétés Physique.

2. Cohésion, vibrations (3.5C/2TDs)

- A. (Courts) rappels de cristallographie.
- B. Cohésion des solides.
- C. Phonons (définition et relation de dispersion).

3. Magnétisme (3.5C/2TDs)

- A. Rappels phénoménologiques.
- B. Réponse linéaire, magnétisme localisé/itinérant.
- C. Interactions, ordres magnétiques.

Solide IIa (électrons de Bloch) $\Rightarrow 24hC/TD$

1. Electrons dans un potentiel périodique

Réseau réciproque et théorème de Bloch. Relation de dispersion, notions de DFT (introduction à la topologie)

2. Propriétés électroniques et thermiques

Métaux/Isolants (incl. Anderson + Mott), conductivité électrique (phonons, spin) et thermique (+ effet Seebeck)

Solide IIb (Ordres et Instabilités) $\Rightarrow 12hC/TD + 16hTPs$

1. Ordres électroniques et magnétiques

Interaction électron-phonon, notions de supraconductivité. Oscillations quantiques.

2. Etude expérimentale (en laboratoire) (2x8h=2 parmi 3)

A. Transition de Peirls et écrantage magnétique dans les supraconducteurs : **NEEL**

B. Effet Shubnikov–de Haas (masse effective) et effet Hall quantique : **PHELIQS**

C. Magnétisme (quantification du flux dans SQUID, transition para/ferromagnétique) : **LNCMI**

**Les effets de corrélations (interactions e/e, *liquide* de Fermi)
ne sont traités qu'en M2
= seconde quantification**

Chap.1

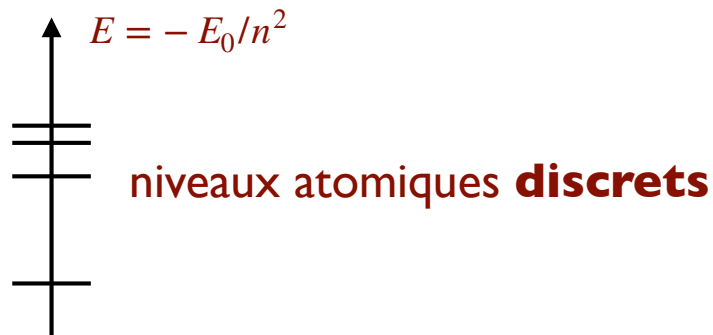
Le gaz électronique quantique

A. Liaisons liantes et antiliantes, notion de bandes

On sait que

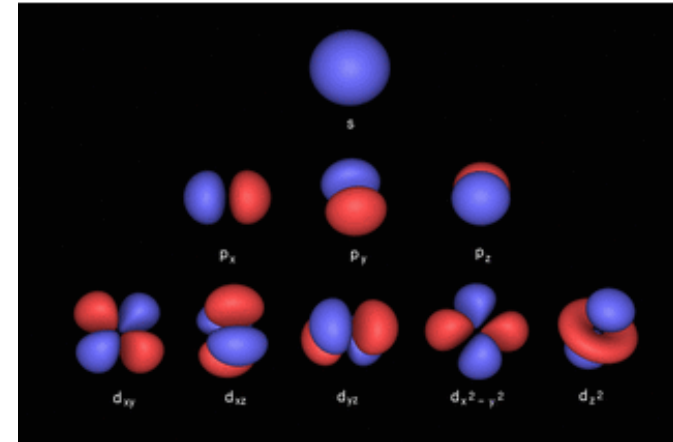
pour des **électrons liés** \Rightarrow **orbitales atomiques**

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|r|}$$



Distribution parabolique **continue**

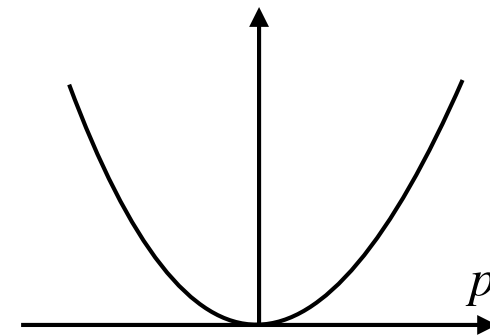
et les fonctions d'onde sont des **ondes planes**



et s'ils sont **libres**,

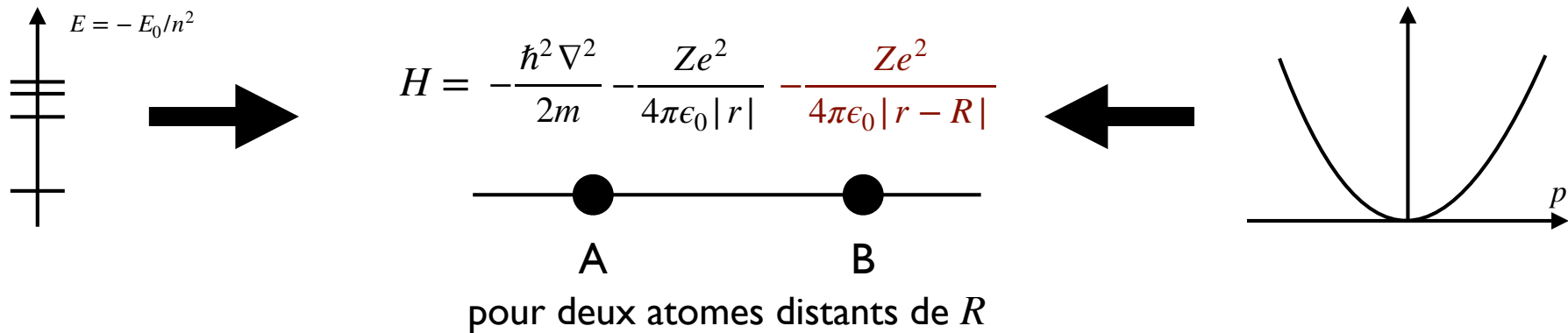
l'énergie (cinétique) est simplement :

$$H = \frac{p^2}{2m}$$



Dans un solide, les **électrons de coeur** (couches profondes) restent fortement liés mais ceux des couches supérieures (peu liés) sont susceptibles de se « libérer » et de se déplacer au sein du solide, on parle **d'électrons de conduction**

mais ils ne sont pas totalement libres...



$$\rightarrow \phi = c_A \phi_{\text{at}}^A + c_B \phi_{\text{at}}^B$$

↓

Orbitale atomique et en posant :

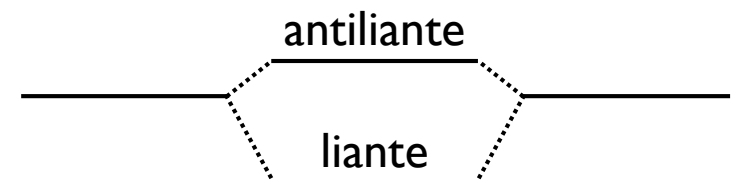
$$\int \phi_{\text{at}}^{i*} V \phi_{\text{at}}^i d^3r = \beta$$

$$\int \phi_{\text{at}}^{i*} V \phi_{\text{at}}^j d^3r = \gamma \quad \text{avec } H = H_{\text{at}} + V, \text{ on obtient :}$$

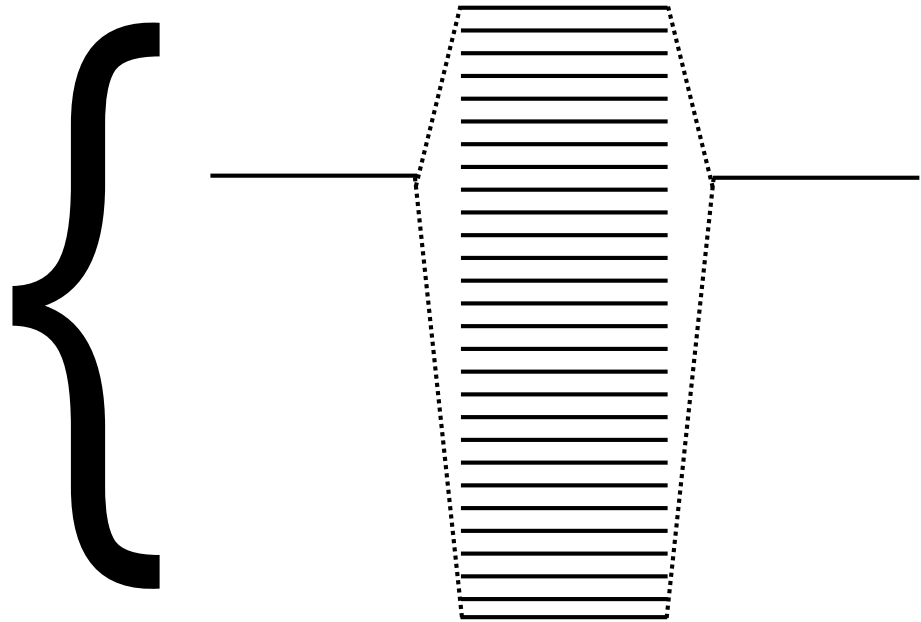
$$\int \phi_{\text{at}}^{i*} \phi_{\text{at}}^j d^3r = S$$

les valeurs propres

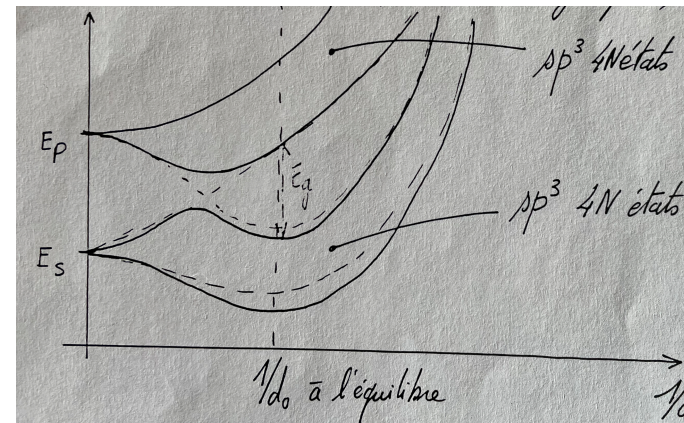
$$E_{\pm} = E_{\text{at}} + \frac{\beta \pm \gamma}{1 \pm S}$$



On peut généraliser à N atomes
 (modèle dit des **liaisons fortes**) :
 on forme alors une **BANDE** de N niveaux*
 le terme γ « couple » les positions
 r et $r + R$, il est appelé **intégrale
 de saut** : il traduit le déplacement
 de l'électron dans le solide et **fixe la
 largeur de la bande.**



Remarque : La largeur de la bande augmente
 lorsqu'on rapproche les atomes et les bandes
 issues des différents états atomiques peuvent se
 « chevaucher » pour former des bandes
hybrides (par exemple hybridation sp^3)



On supposera (par simplicité) dans la suite que l'on n'a qu'**une seule bande** (voir Solide 2).

* correspondant à $2N$ états (en tenant compte du spin).

En partant des x niveaux d'un état p ($x=3$) ou d ($x=5$), on obtient x bandes.

Vous verrez (également en physique du solide 2) que, pour un potentiel **périodique** (= réseau d'atomes) la fonction d'onde peut s'écrire :

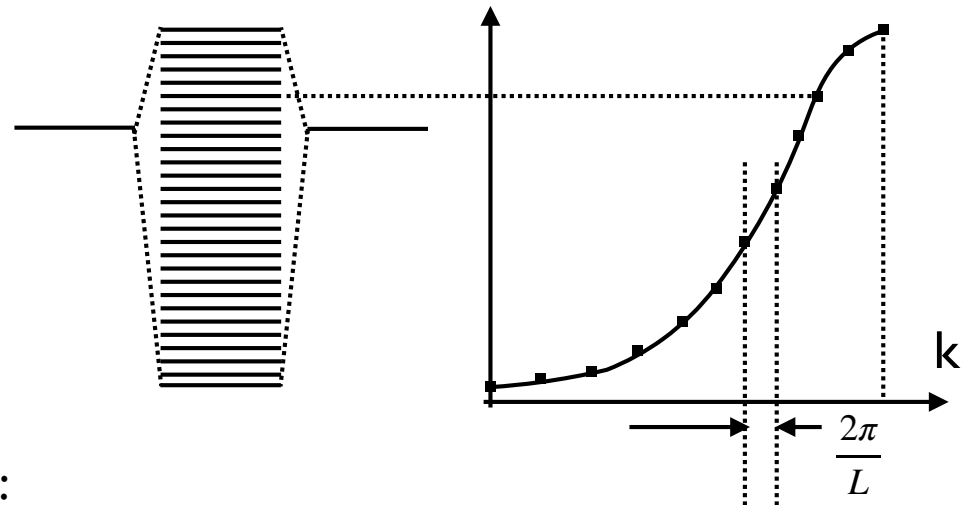
$$\Phi_k = u_k(x)e^{ikx} \text{ où } u_k(x + R) = u_k(x) = \textbf{théorème de Bloch.}$$

Le terme e^{ikx} traduit le déplacement « presque » libre de l'électron et $u_k(x)$ les modulations de la densité électronique dans le solide (due à la présence des ions*).

La fonction d'onde est donc définie par son **vecteur d'onde** k^{**} et on peut alors *déplier* la bande :

La relation $E(k)$ sera discutée en Solide 2 et nous ne détaillerons pas ici ce calcul. Vous verrez que **proche des bords de bande** :

$$E \approx E_0 + \gamma R^2 k^2$$



le **confinement des électrons** au sein du solide de taille L impose que (Heisenberg) $\Delta k \sim 2\pi/L$

* $u_k = 1$ pour des électrons totalement libres et pour les liaisons fortes $u_k(x) = \sum_R \phi_{\text{at}}(x - R)e^{-ik(x-R)}$.

** vous verrez en solide 2 que $\hbar k \neq p \dots$ mais k reste néanmoins une grandeur essentielle.

En comptant les énergies à partir de E_0 ($E - E_0 \leftrightarrow E$)
et en définissant une **masse effective** (ou **masse de bande**) $m^* = \hbar^2/2\gamma R^2$
le potentiel créé par les N atomes (noyaux + électrons de coeur) donne donc lieu
à l'existence de bandes d'énergie qui peuvent être (souvent) approximées par :

$$E \approx \hbar^2 k^2 / 2m^*.$$

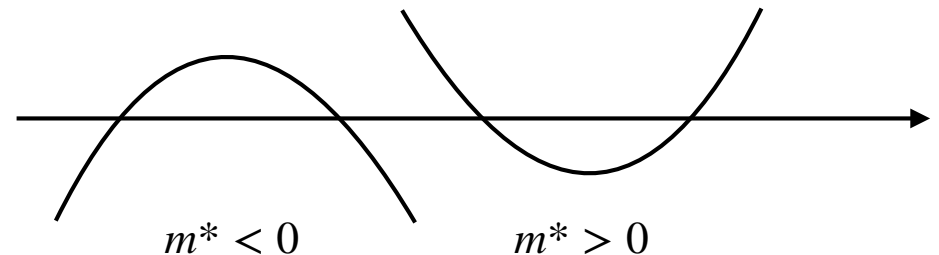
C'est le cas auquel on s'intéressera dans la suite de ce cours.

Un électron de conduction pourra alors occuper un de ces états **accessibles**
(en fonction de son énergie) et pourra se déplacer dans le solide *comme si il était libre*
mais avec une masse m^* renormalisée par les interactions e/ions.

Cette valeur peut-être très différente de la masse de l'électron libre.

Elle peut être très faible
(voire même nulle, cône de Dirac)
ou au contraire très grande (jusqu'à $\sim 1000m$)
(on parle alors de Fermions lourds)
et on peut même avoir $m^* < 0 \Rightarrow$ **TROUS**

(voir semi-conducteurs)



B. Niveau de Fermi, densité d'états

Mais que se passe-t-il si on a $N_e = ZN$?

où la valence Z est le nombre d'électron(s) libéré(s) par chacun des atomes.

Tout d'abord, ils doivent respecter le **principe d'exclusion de Pauli (Fermions)** :
deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique, ils ne peuvent donc
PAS avoir la même énergie (au spin près).

De plus, comme on l'a vu, les valeurs de k sont quantifiées ($k = n2\pi/L$).

et on remplit les états en E croissant (2 par k en tenant compte du spin).

Le dernier état occupé est appelé : énergie (niveau) de Fermi.

Pour déterminer cette énergie on écrit :

$$2 \times \iiint \frac{d^3k}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = N = nL^3 = Z(L/a)^3 \quad \begin{array}{l} \text{remarque :} \\ \text{car } \Delta k \ll k_{\max} \end{array} \quad \Sigma_k \rightarrow \iiint d^3k$$

états occupés

mais d^3k peut être très délicat à déterminer...

mais dans notre cas ($E \propto k^2$) les surfaces d'énergie constante sont des

sphères de rayon $\sqrt{2m^*E/\hbar^2}$ et : $d^3k = 4\pi k^2 dk$

$$\text{d'où } 2 \frac{\frac{4}{3} \pi k_F^3}{(\frac{2\pi}{L})^3} = N_e, \text{ soit } k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

où $n = N_e/V$ est la densité électronique $\sim Z/a^3$.

Remarque : $v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*} \sim 10^6 \text{ m/s} \sim \frac{c}{100}$ pour $Z = 2, a = 3\text{\AA}, m^* = m_e$

les électrons sont NON relativistes.

$$\text{et } E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m^*} = (3\pi^2 Z)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m^* a^2} \sim \text{qqeV}$$

\sim énergie d'un électron dans une boîte de rayon a . C'est une énergie TRES grande !

Mais la différence d'énergie entre deux niveaux : $\delta E = \frac{\hbar^2 k \delta k}{m} \sim \frac{\hbar^2}{m} \frac{\pi}{a} \frac{2\pi}{L} \sim 1\mu\text{eV}$

| | | | | |
|-------|-------|------|-------|------------|
| E_F | \gg | kT | \gg | δE |
| ↓ | | | | ↓ |

Seuls les états près de E_F seront
«**UTILES**», l'ensemble des états d'énergie
 E_F dans l'espace des k est appelée

SURFACE DE FERMİ

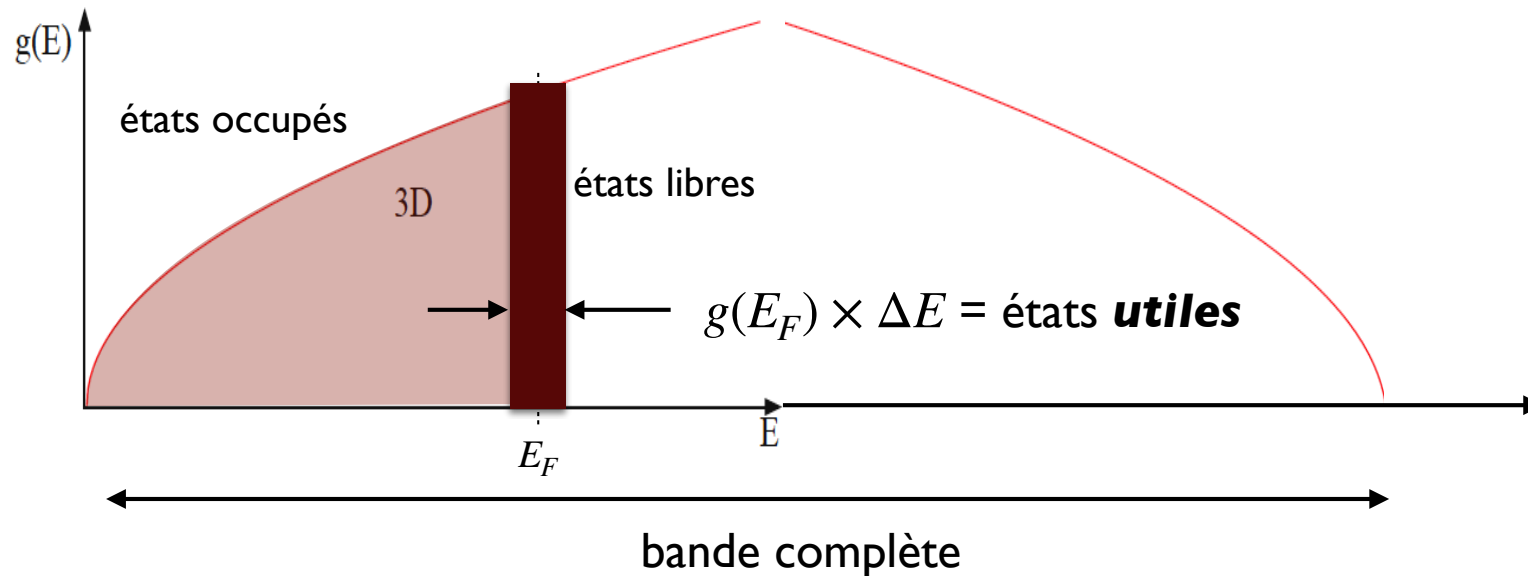
les niveaux peuvent être considérés
comme CONTINUS, on peut définir une

DENSİTE D'ETATS

$$dN_e = g(E) dE = 2 \times \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \times d^d k$$

Comme mentionné précédemment, la difficulté réside dans la détermination de $d^d k$ mais pour des électrons « libres » (relation quadratique) : $d^3 k = 4\pi k^2 dk$ (3D) et $dE = \hbar^2 k dk / m$

$$g(E) = (m/\hbar^2) \times (L^3 k / \pi^2) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}$$



et pour les autres dimensions
(voir TDs)

| | 1D | 2D |
|---------|--|----------------------------|
| $d^d k$ | $2dk$ | $2\pi k dk$ |
| $g(E)$ | $\frac{L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{E}}$ | $\frac{mL^2}{\pi \hbar^2}$ |

Comme nous le verrons, $g(E_F)/L^3$ ici égal à $mk_F/\pi^2 \hbar^2$ est alors LA grandeur **fondamentale** pour toutes les propriétés des solides.

Remarque : $N_e[3D] = \int_0^{E_F} g(E)dE = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2} = \frac{2}{3} g(E_F) E_F$

i.e. à 3D $g(E_F) = 3N_e/2E_F$ et l'énergie totale (à T=0K) est :

$$E = \int_0^{E_F} E g(E) dE = N \frac{3E_F}{5} [@3D]$$

Au début du XX^e siècle, Paul **Drude** (1863-1906) propose de décrire ces électrons *libres*, comme un **gaz classique**, à l'équilibre thermique avec le bain ambiant. Ils auraient alors toutes la *même* énergie moyenne donnée par le théorème d'équipartition $3k_B T/2 \sim 40\text{meV} @300\text{K}$ et leur vitesse moyenne serait

$$v_{\text{clas}} \sim \sqrt{kT/m} \sim 3.10^4 \text{ m/s}$$

Mais : $E_{\text{moy}}^{3D} = 3E_F/5 \sim 2\text{eV} \sim 20000\text{K} \gg 3k_B T/2$ et $v_F \gg v_{\text{clas}}$

l'équipartition classique ne peut **pas** être appliquée ! Les électrons sont **foncièrement quantiques. Mais pourquoi ?...**

leur densité est grande $\rho \sim 1/a^3 \sim 10^{23} \text{ e/cm}^3$ (→ Heisenberg)

et leur masse très faible, $E \sim \hbar^2/ma^2$.

Drude suppose également qu'ils se déplacent indépendamment les uns des autres, mais subissent des chocs sur les ions du réseau (ce qui est également **FAUX**... voir Solide 2) et pour une distance entre choc $\sim 10^{-9}$ m (quelques distances inter-atomiques), on obtient $\tau \sim 10^{-13}$ s et - bien que les hypothèses soient FAUSSES - l'ordre de grandeur est **correct***.

Et en résumé :

| En mécanique classique | En mécanique quantique |
|--|---|
| $\bar{E}/N = 3k_B T/2 \sim 30 \text{ meV} [@300K]$ | $\bar{E}/N = 3E_F/5 \sim 3 \text{ eV}$ |
| $\bar{v} = \sqrt{3k_B T/m^*} \sim 10^4 \text{ m/s}$ | $0 \leq v \leq v_F \sim 10^6 \text{ m/s}; \bar{v} = 3v_F/4 [@3D]$ |
| distance entre chocs (atomes) $\sim 10^{-9} \text{ m}$ | distance entre chocs $\sim 10^{-7} \text{ m}^{**}$ (défauts !) |
| $\tau \sim 10^{-13} \text{ s}$ | $\tau \sim 10^{-13} \text{ s}$ |
| tous les électrons sont équivalents | seuls les électrons proche de E_F comptent |

Qu'en est-il à $T \neq 0$?

Certains états proches de E_F se vident car les électrons peuvent être *thermiquement* activés pour occuper des états jusqu'à là vides au dessus de E_F . Comment trouver le nouveau remplissage ?

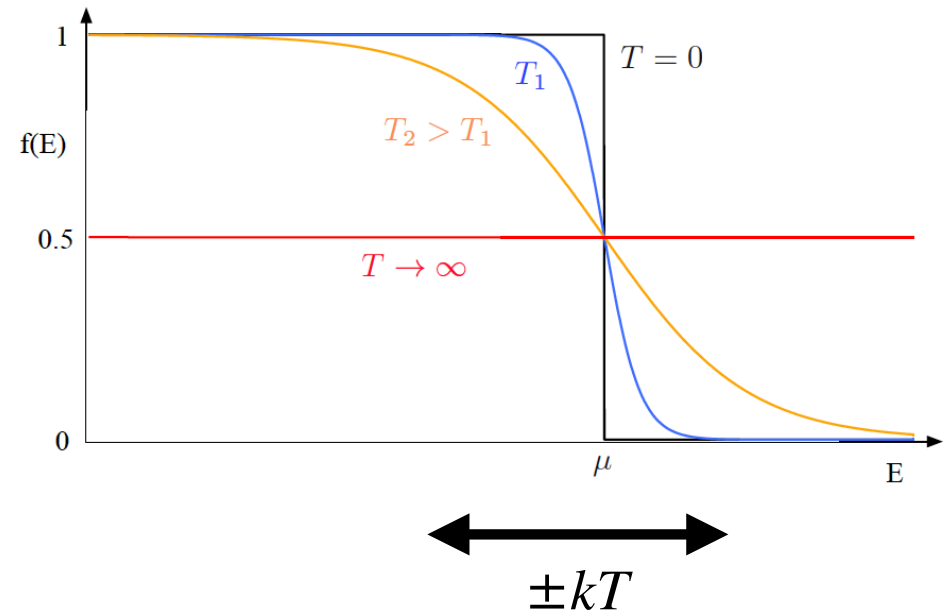
* Le calcul exact est en fait très compliqué... et les erreurs de Drude se compensent...

** Les atomes conduisent (avec les interactions e/e) à l'existence d'une masse effective et peuvent « aider » (ou pas) les électrons à se déplacer.

⇒ fonction statistique* «propre» dite de **Fermi-Dirac** (voir cours de physique statistique).

$$\langle n_k \rangle = f(E, T) = \frac{1}{e^{(E(k)-\mu)/k_B T} + 1}$$

où μ est le **potentiel chimique**



A $T = 0$ tous les états sont occupés jusqu'à E_F et

la fonction de distribution est une marche : $E_F = \mu(0)$,

mais à $T \neq 0$, $f(E)$ s'élargit et les niveaux peuvent être occupés jusqu'à l'infini

(avec une probabilité exponentiellement nulle) et $E(T) = \int_0^\infty E f(E) g(E) dE$

* on retrouve dans ce traitement statistique (le nombre d'électron est extrêmement grand $\sim 10^{23}/\text{mm}^3$) la notion de gaz.

C. Développement de Sommerfeld

Pour calculer les propriétés d'un solide on doit calculer des intégrales du type :

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} X(E)g(E)f(E)dE = \int_0^{\infty} A(E)f(E)dE$$

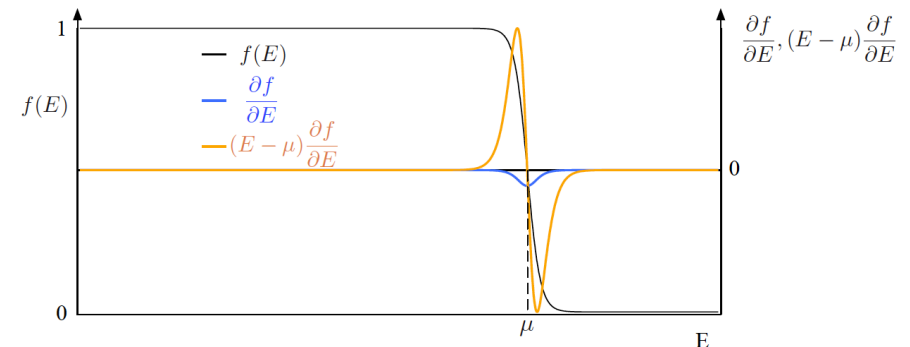
et si $A(E)$ une fonction de E telle que

- $A = \partial K / \partial E$
- $K(0) = 0$
- K ne diverge pas plus vite qu'une loi de puissance

$$\int_0^{\infty} A(E)f(E)dE = \underbrace{[Kf]_0^{\infty}}_{=0} - \int_0^{\infty} K(E) \frac{df}{dE} dE$$

or df/dE n'est non nulle que pour $E \sim \mu$

C'est un résultat **essentiel** en physique des solides :
seuls les électrons dont l'énergie $\sim \mu$ contribuent
aux propriétés physiques.



$$\rightarrow K(E) = K(\mu) + \underbrace{(E - \mu)K'(\mu)}_{=0} + \frac{(E - \mu)^2}{2} K''(\mu) + \dots$$

donnera une contribution nulle par parité

$$\int_0^\infty K(\mu) \left(-\frac{df}{dE}\right) dE + \int_0^\infty K''(\mu) \frac{(E-\mu)^2}{2} \left(-\frac{df}{dE}\right) dE = K(\mu) + K''(\mu)(kT)^2 \int_{-\mu/kT}^\infty \frac{x^2}{2} \left(-\frac{df}{dx}\right) dx$$

et $\mu/kT \rightarrow \infty$ d'où

$$\bar{A} = \int_0^\mu A(E) dE + A'(\mu)(kT)^2 \frac{\pi^2}{6} + \dots$$

Développement de Sommerfeld

en particulier pour $A = g(E)$ on trouve :

$$N = \int_0^\mu g(E) dE + g'(\mu)(kT)^2 \pi^2/6 = N + (\mu - E_F)g(\mu) + g'(\mu)(kT)^2 \pi^2/6$$

$$\text{soit } \mu(T) \sim E_F - \frac{\pi^2 g'(E_F)}{6g(E_F)} (kT)^2$$

Le potentiel chimique « s'adapte » pour assurer la conservation de N .

$$\int_0^\infty X(E)g(E)f(E)dE = \int_0^{E_F} X(E)g(E)dE + (kT)^2 \frac{\pi^2}{6} X'(E_F)g(E_F) = \bar{X}(0) + (kT)^2 \frac{\pi^2}{6} X'(E_F)g(E_F) + \dots$$

Et en prenant $A = Eg(E)$ on a :

$$\bar{E}(T) \sim \bar{E}(0) + (kT)^2 \frac{\pi^2}{6} g(E_F)$$

Et on peut calculer la chaleur spécifique $C = dE/dT = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 g(E_F) T = \gamma T$.

Contrairement au calcul classique (équipartition) qui prévoyait une chaleur spécifique constante $C_{DP} = \frac{3}{2} k_B N$ (loi de Dulong-Petit), la chaleur spécifique tend

linéairement vers zéro à basse température.

Comment peut-on comprendre cette dépendance ?

En fait on peut écrire : $C = \frac{3k_B}{2} N_{\text{utile}} \sim \frac{3}{2} k_B \times [g(E_F) \cdot 2k_B T]$

ce qui est très proche du calcul exact ($3 \approx \pi^2/3$).

Remarque : $\gamma \propto g(E_F)$.

En fait toutes les propriétés physique seront proportionnelles à $g(E_F)$

qui est la grandeur fondamentale en physique du solide,

car elle définit la notion de $N_{\text{utile}} = g(E_F) \times \Delta E$.

↑
énergie caractéristique

La **conductivité électrique**, σ représente la capacité d'un matériau à transporter un courant électrique. La densité de courant est alors relié au champ électrique par $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ et la **résistance** R est elle reliée à la **résistivité** $\rho = 1/\sigma$ par la relation : $\rho = RS/l$

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-----------|------------|-----|-----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li 9,55 | Be 3,76 | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na 4,93 | Mg 4,51 | | | | | | | | | | | Al 2,733 | Si | P | S | Cl | Ar |
| K 7,47 | Ca 3,45 | Sc 56,2 | Ti 39 | V 20,2 | Cr 12,7 | Mn 144 | Fe 9,98 | Co 5,6 | Ni 7,2 | Cu 1,725 | Zn 6,06 | Ga 13,6 | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb 13,3 | Sr 13,5 | Y 59,6 | Zr 43,3 | Nb 15,2 | Mo 5,52 | Tc | Ru 7,1 | Rh 4,3 | Pd 10,8 | Ag 1,629 | Cd 6,8 | In 8 | Sn 11,5 | Sb 39 | Te | I | Xe |
| Cs 21 | Ba 34,3 | * | Hf 34 | Ta 13,5 | W 5,44 | Re 17,2 | Os 8,1 | Ir 4,7 | Pt 10,8 | Au 2,271 | Hg 96,1 | Tl 15 | Pb 21,3 | Bi 107 | Po 40 | At | Rn |
| Fr | Ra | ** | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut | Fl | Uup | Lv | Uus | Uuo |
| * | La 4,7 | Ce | Pr 70 | Nd 64,3 | Pm 75 | Sm 94 | Eu 90 | Gd 131 | Tb 115 | Dy 92,6 | Ho 81,4 | Er 86 | Tm 67,6 | Yb 25 | Lu 58,2 | | |
| ** | Ac | Th 14,7 | Pa 17,7 | U 28 | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | |

Cette **résistivité** est généralement de l'ordre de **quelques** $\mu\Omega\text{cm}$ à **300K** mais elle peut néanmoins varier d'un facteur 1 (Ag) à 100 (Mn) et peut atteindre $\rho \sim 10^{12} \mu\Omega\text{cm}$ (à 300K) pour les semi-conducteurs (Si)

Pour les semi-conducteurs, la résistivité devient même INFINIE (diélectrique) lorsque $T \rightarrow 0$ alors que pour certains composés la résistivité est au contraire parfaitement **NULLE** à basse température (supraconducteurs).

En « pratique » on ne peut ni mesurer l'infini ni zéro mais **~ 50 ordres de grandeurs séparent la résistivité de ces deux types de solides !**

aucune autre grandeur physique ne présente une telle dispersion... (taille univers/taille quark $\sim 10^{42}$...)

Comme Drude le supposait (à raison) La vitesse est redistribuée aléatoirement après le choc $\langle v_{\text{inst}} \rangle = 0$ et il en résulte alors (bien) une **force de « frottements »**

$$\vec{f}_{\text{frot}} = -m\vec{v}/\tau$$

Et en présence d'un champ E, le PFD (à l'équilibre) s'écrit :

$$-e\vec{E} - m\vec{v}/\tau = m d\vec{v}/dt = \vec{0}$$

Il reste à relier \vec{J} et \vec{E} . Pour cela Drude **suppose** que tous les électrons sont équivalents*

et donc $j = -nev = \frac{ne^2\tau E}{m} \rightarrow \boxed{\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}} \sim \frac{10^{29} \cdot 10^{-38} \cdot 10^{-13}}{10^{-30}} \sim 10^{-8} \Omega m$

↑
densité d'électrons de conduction

OK ! même si toutes les **hypothèses sont fausses...**

* c'est comme on l'a vu FAUX,... seuls les électrons proches de E_F comptent !

En fait on doit écrire :

↓ champ électrique

$$J_x = neV_x \rightarrow n_{utile}eV_x = [g(E_F)\delta E]eV_x = g(E_F)(eE_x v_F \tau)eV_x$$

$$J_x = g(E_F)e^2 v_x^2 \tau \cdot E_x = g(E_F)e^2 \frac{v_F^2 \tau}{3} \cdot E_x$$

i.e. $\sigma = g(E_F)e^2 D$ $g(E_F)$ est ici la densité d'états par unité de volume

et pour des électrons libres $\sigma = (m/\pi^2 \hbar^2)k_F \cdot e^2 \cdot (\hbar k_F/m)^2 \tau/3 = ne^2 \tau/m$

on retrouve DRUDE !!!

mais cette coïncidence est **accidentelle...** les erreurs se compensent !

Remarque : $v_F \tau = l \sim 100 \text{Å} \gg$ distance inter-atomique

les ions n'agissent **PAS** comme des centres diffuseurs ! (voir Solide 2)

Le calcul exact consiste à écrire : $j_x = -e \int_0^\infty g(E) f_{HE}(E) v_x(E) dE$

où f_{HE} est la fonction de distribution HORS EQUILIBRE car la surface de Fermi se déplace

sous l'action du champ E_x avec $dp_x/dt = \hbar dk_x/dt = -eE_x$

$$\text{et } f_{HE} = f + \tau \frac{\partial f}{\partial E} \cdot \frac{\partial E}{\partial k_x} \cdot \frac{\partial k}{\partial t} = f - \tau \frac{\partial f}{\partial E} \cdot \hbar v_x \cdot eE_x / \hbar$$

$$\text{soit } j_x = 0 + e^2 \tau \int g(E) \frac{\partial f}{\partial E} v_x^2 dE \cdot E_x \text{ et donc } \sigma = \frac{e^2 \tau}{3} \int g(E) \frac{\partial f}{\partial E} v^2 dE$$

$$\text{et comme } \partial f / \partial E \approx \delta(E - \mu) \text{ (pour } T \rightarrow 0) \text{ on retrouve bien } \sigma(0) = e^2 g(E_F) \frac{v_F^2 \tau}{3}$$

Remarque : un composé pourra être **isolant** (ou semi-conducteur)

soit* si $g(E_F) = 0$ (isolant dit de bande ou isolant de MOTT, voir aussi Solide 2),

soit si $D = 0$: désordre important, la propagation n'est plus possible !

En fait il suffit pour cela que $k_F l \sim 1$ (et non pas 0) = isolant d'ANDERSON.

A l'opposé, dans un **supraconducteur** $D = \infty$ et le composé devient parfaitement (idéalement !) conducteur : plus de dissipation d'énergie.

Comme mentionné en introduction la conductivité peut varier entre 0^{**} et ∞^{***} !

* il existe une « 3^{ème} voie » : $e=0$! La « fractionalisation » spin/charge peut en effet conduire à des fermions sans charge (isolants Kondo).

** Pour $T \neq 0$ on peut retrouver une conductivité non nulle par *activation thermique* (voir semiconducteurs)

*** Pour $T < T_c$.

En résumé :

$$\int_0^\infty X(E)g(E)f(E)dE = \bar{X}(0) + (kT)^2 \frac{\pi^2}{6} X'(E_F)g(E_F) + \dots$$

et en présence d'une force extérieure (hors équilibre) : $f = f_0 + \frac{\partial f_0}{\partial E} \Delta E$

$$\text{et } \bar{X}(0) \approx \bar{X}_0(0) + \underbrace{X(E_F)g(E_F)\Delta E}_{N_{\text{utiles}}}$$

$g(E_F)$ est donc la grandeur fondamentale. Nous avons vu ici que si $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$,

$$g(E_F) = (m^* / \hbar^2) \times (L^3 k_F / \pi^2) = (m^* / \hbar^2) \times (L^3 / \pi^2) \times (3\pi^2 n)^{1/3},$$

et ce calcul - ainsi que l'application à d'autres propriétés - sera étendu au delà de cette approximation parabolique en **Solide 2**.

Le cours de **semi-conducteurs** permettra lui d'étudier plus en détail le cas particulier où $Z \sim 2$ (ou plus généralement paire) et pour lequel les bandes sont donc (presque) pleines ($g(E_F) \rightarrow 0$).

Comme nous l'avons vu une caractéristique essentielle des solides est l'existence d'une **masse effective** qui découle de la présence d'un potentiel **périodique** crée par les ions* (noyaux + électrons de coeur) : la seconde partie de ce cours sera consacrée elle à une introduction aux principales propriétés de ce réseau d'ions (cristal).

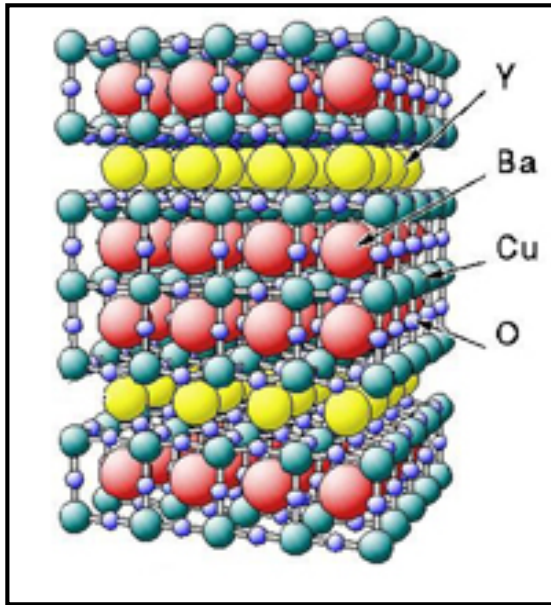
* les **interactions entre électrons** jouent bien entendu également un rôle, qui ne sera discuté qu'en M2-MQ

Chap.2

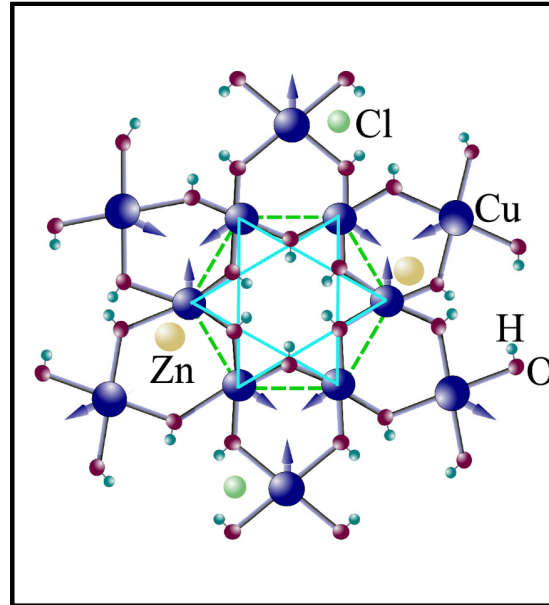
Réseau cristallin : cohésion, vibrations, magnétisme

A. Rappels de cristallographie

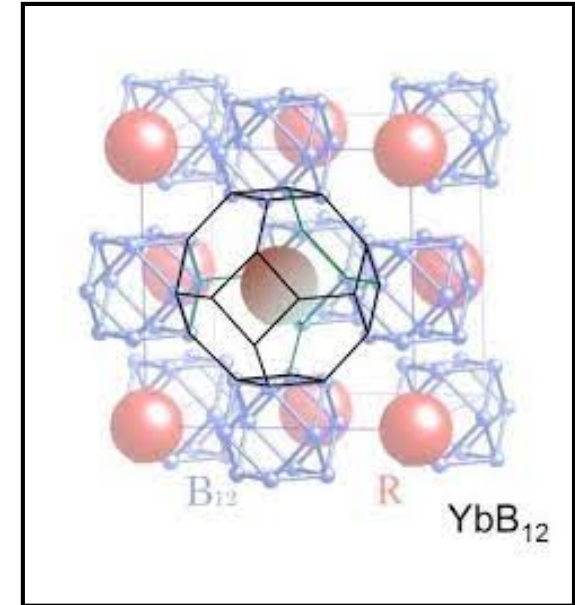
solide = différentes **structures** (arrangements atomiques) et **compositions** chimiques.



Structures lamellaires
ou quasi 2D
(supraconductivité à haute T_c)



Structures « Kagome »
(frustration magnétique)
(liquide de spin quantique)



Structures en Cage
Nanotubes, « buckyballs »
(Isolant Kondo, fractionalisation)

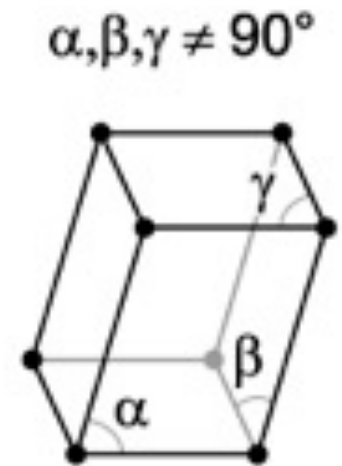
un « terrain de jeux » quasi-infini (naturel ou artificiel) qui détermine *l'univers* (environnement) dans lequel les électrons évoluent. C'est lui (le réseau) qui fixe

les R dans $H = \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} + \sum_R \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |r - R|}$ et donc (en partie) les propriétés.

Pour prendre en compte l'interaction entre les électrons « libres » (de *conduction*) et les ions, on doit donc **connaître la position (R) de ces ions**.

L'ensemble des opérations de symétrie laissant invariant un **réseau cristallin** permet de définir 7 GROUPES PONCTUELS.

- CUBIQUE : $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$: axes de symétrie 3 (diagonales) et 4 (arêtes) (+ plans miroirs)
- TETRAGONALE : $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$: axe de symétrie 4 (+ plans miroirs)
- RHOMBOEDRIQUE : $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$: axes de symétrie 3 (+ plans miroirs)
- HEXAGONAL : $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$: axe de symétrie 6 (+ plans miroirs)
- ORTHORHOMBIQUE : $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$: plans miroirs (3) uniquement
- MONOCLINIQUE : $a \neq b \neq c$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$: un seul plan miroir
- TRICLINIQUE : $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$: ni miroir, ni axe de rotation (point d'inversion)



| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Nh | Fl | Mc | Lv | Ts | Og |

| | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|--------------|------------------|-------------------|---------------------|------------------|-----------------|---------------------|
| base-centered monoclinic | base orthorhombic | body-centered cubic | centered tetragonal | face-centered cubic | face-centered orthorhombic | simple cubic | simple hexagonal | simple monoclinic | simple orthorhombic | simple triclinic | simple trigonal | tetrahedral packing |
|--------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|--------------|------------------|-------------------|---------------------|------------------|-----------------|---------------------|

La plus grande partie des éléments
simples cristallise dans les structures
hexagonale (Mg, Co, Zn,...),
CFC (Ni, Cu, Ag, Al,...)
ou CC (Cr, Mn, Fe,...)

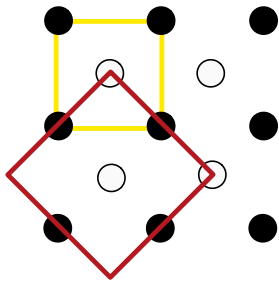
Les deux principales variétés allotropiques du carbone sont le graphite
(hexagonal ➡ métal) ou diamant (cubique-face-centré ➡ « meilleur » isolant)

Structure
diamant



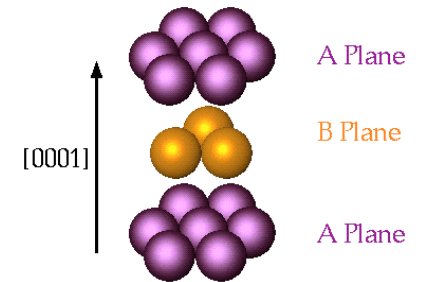
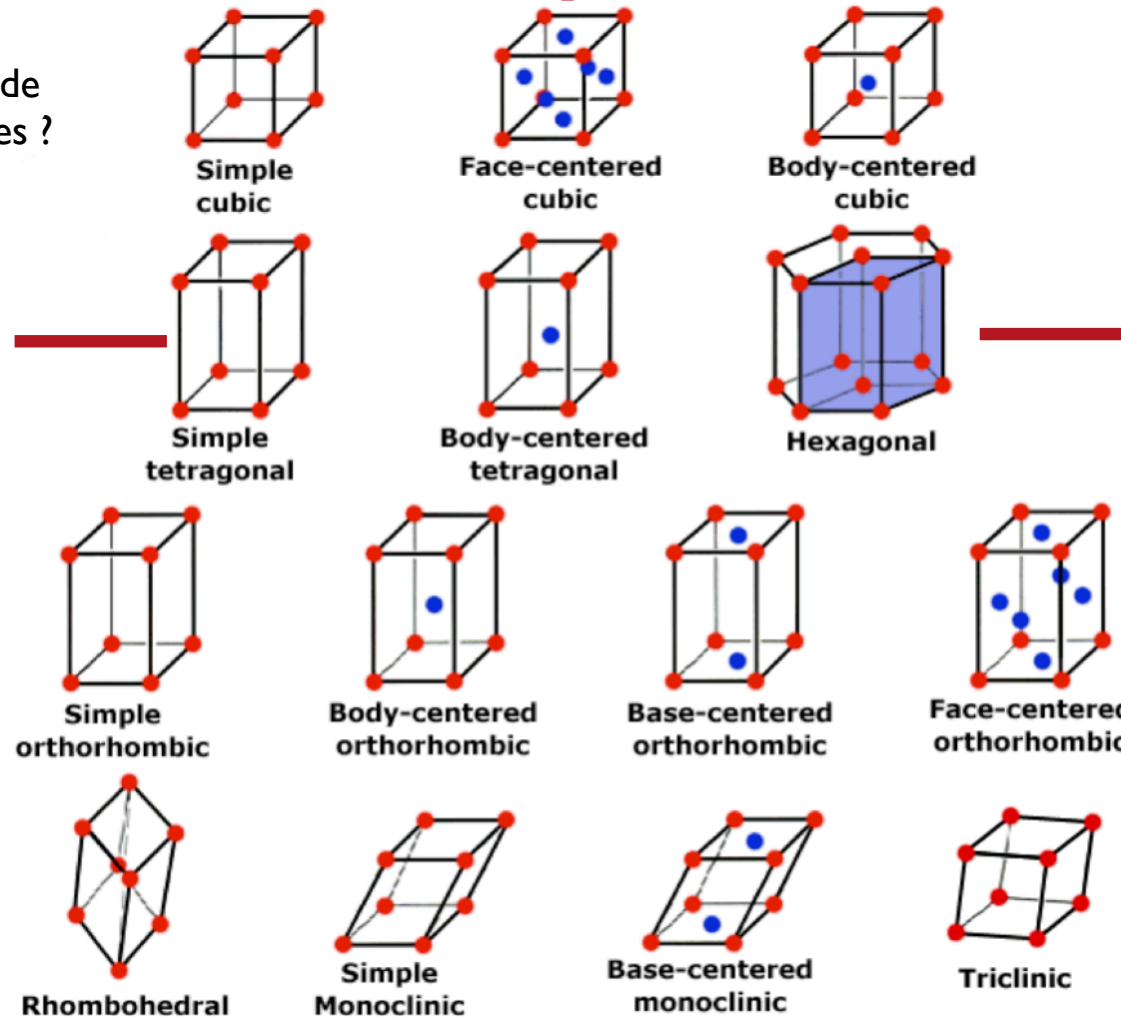
= cfc + **motif** à 2 points en $(0,0,0)$ et $a/4(1,1,1)$,
 $C=0.34$, coordination 4 (sp^3)

Pourquoi n'y a-t-il pas de
tetragonal faces centrées ?



Réseau centré
(vue selon l'axe c)

= Réseau faces centrées
(tournée de 45°)

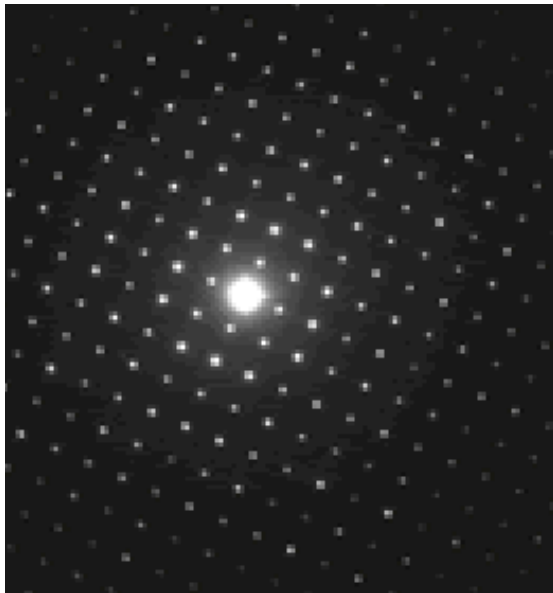


Structure hexagonale
compacte
= 2 réseaux hexagonaux
décalés, $c=0.74$

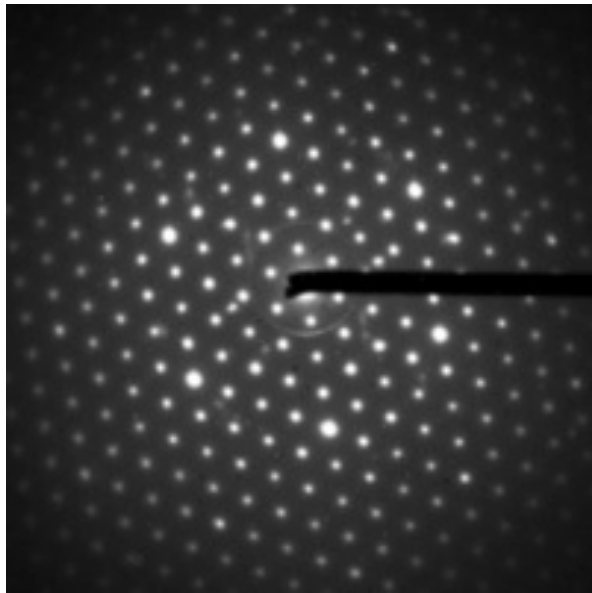
TOTAL : 14 Réseaux de Bravais et 230 groupes d'espace

en tenant compte des symétries du motif

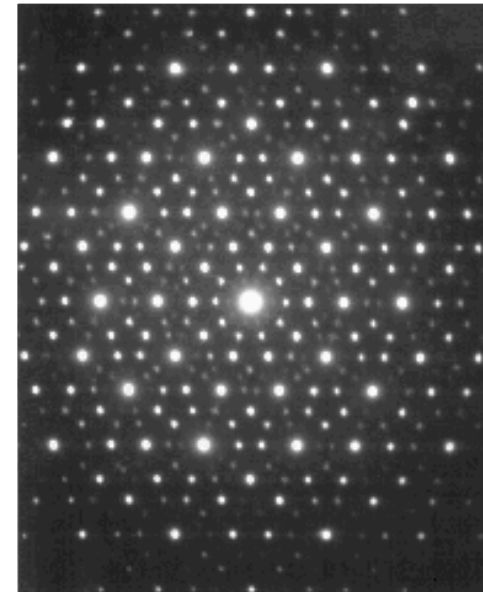
réseau cristallin = répétition d'une maille élémentaire dans les trois directions de l'espace : un **cristal** est un objet **périodique** dont la structure peut être déterminée par diffraction des rayons X.



axe de symétrie 4



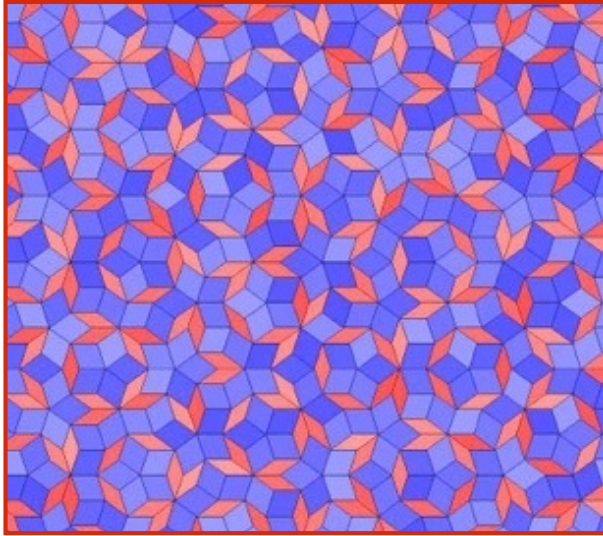
axe de symétrie 6



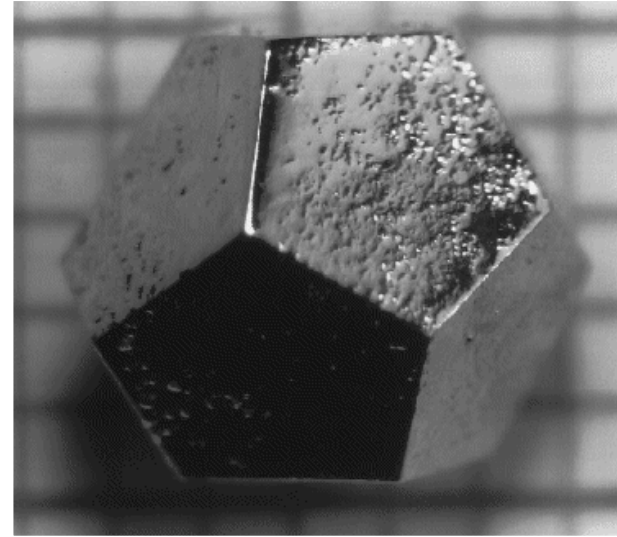
axe de symétrie 5 !

Et pourtant les symétries d'ordre 5 (ou 10) sont **INCOMPATIBLES** avec une périodicité en translation.

Modification de la définition officielle d'un cristal :
désormais selon l'Union internationale de cristallographie,
cristal = solide dont le spectre de diffraction est essentiellement discret.



Roger Penrose publie en 1974 un article sur les pavages **non** périodiques
2 motifs élémentaires et non pas un
 (dont le rapport des surfaces = nombre d'or...)



Dan Shechtman montre en 1984*
 que ces « symétries interdites »
 peuvent exister (à 2D et **même 3D**).
 AlCuFe, AlPdMn,.....

Ces alliages *interdits* ont été baptisés **quasicristaux**.

Initialement : avionique : recherche de nouveaux alliages légers et résistants : Al + Mn

mais les propriétés de ces quasicristaux sont bien plus étonnantes :

“anti”-métaux, extrêmement résistants, très faible adhérence,....

soulignant le lien lien essentiel entre structure (symétries) et propriétés physiques.

* Prix Nobel (Chimie) en 2011

De même on peut noter les **Cristaux liquides**

Molécules de formes allongées (cholestérol,...) pouvant adopter une orientation préférentielle mais distribuées (quasi-)aléatoirement.



systèmes d'affichage, tissus, peintures,... propriétés mécaniques intéressantes (Kevlar).

Dans la suite on ne s'intéressera qu'aux réseaux **PERIODIQUES**

maille primitive = volume de l'espace qui, *translaté* par tous les vecteurs du réseau remplit totalement l'espace sans se recouvrir ni laisser de trous, elle contient 1 point du réseau.

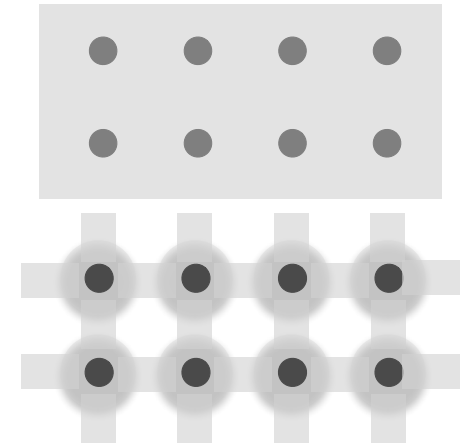
**Que vaut alors la distance entre les atomes ?
et pourquoi les solides sont-ils solides...**

B. Cohésion

- Systèmes covalents :

Comme on l'a vu, il existe deux types d'électrons dans les **métaux** : les **électrons de coeur** qui restent confinés sur leur orbitale atomique et forment - avec le noyau - un **cristal d'ions positifs** et les **électrons de conduction** « libres » de se déplacer dans tout le solide.

Si ces électrons étaient parfaitement libres leur distribution électronique spatiale serait homogène (ondes planes) mais en réalité la densité électronique peut être (très) faible dans certaines régions interstitielles : **directions privilégiées** = «liaisons» (chimiste : π , σ , ... sp^3 : diamant, sp^2 : graphite).



$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} - Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r_i - R|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_j - r_i|} = E_c + U^{\text{ion}} + U^{\text{el}} + U^{\text{ech}}$$

On a vu que l'énergie cinétique = $30.1(a_0/r_s)^2$ [eV]

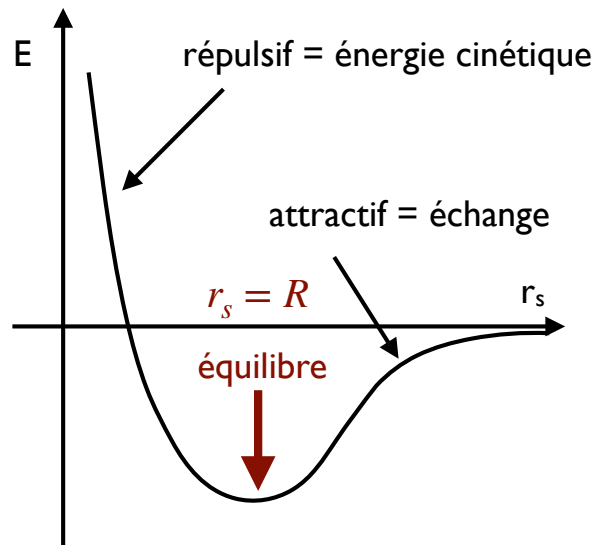
où r_s est \sim la distance inter-atomique ($4\pi r_s^3/3 = V/N$) et $a_0 = \hbar^2 \epsilon_0 / \pi m e^2$ = rayon de Bohr

Pour minimiser l'énergie cinétique des électrons il faudrait $r_s \rightarrow \infty$!!!

et on peut montrer que $U^{\text{ion}} + U^{\text{el}} \sim 0$ (modèle du Jellium = distribution homogène)
pas de cohésion associée à l'interaction Coulombienne **directe**.

Le cristal ne *devrait* donc pas exister puisque « l'équilibre » correspondrait à $r_s \rightarrow \infty$,

mais il reste un terme dit **d'échange** (M2), purement **quantique**, lié à
 l'**indiscernabilité** des électrons : $U^{\text{ech}} = -12.5(a_0/r_s)$ [eV] (voir M2).



A l'équilibre

$$U^{\text{coh}} \sim \mathbf{qq} \mathbf{0.1 \text{ eV/atome}}$$

les solides sont TRES stables...

$$\text{et } r_s = R = 4.8a_0 \sim 2.5\text{\AA}$$

Pas mal ! Néanmoins l'expérience donne 2 à 6 selon les métaux :

les fonctions d'ondes ne sont pas des ondes planes,

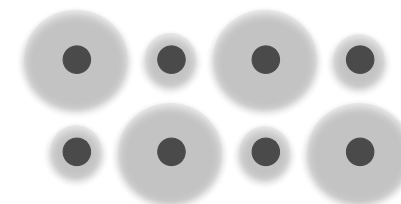
il faut tenir compte de écrantage ($e/r \rightarrow e^{-k_0 r} \times e/r$) et $U^{\text{ion}} + U^{\text{el}} \neq 0$

et du volume occupé par les électrons de coeur ($E_c \neq 30.1(a_0/r_s)^2$).

Qu'en est-il des systèmes NON covalents ? (\neq métaux)

- **Composés ioniques :**

la densité électronique reste **localisée** proche des ions (= isolant) mais un des composants a un (ou plusieurs) électron(s) sur sa couche périphérique qui peut être «capté» par l'autre constituant pour donner A^+B^- : **NaCl,...** (sels).



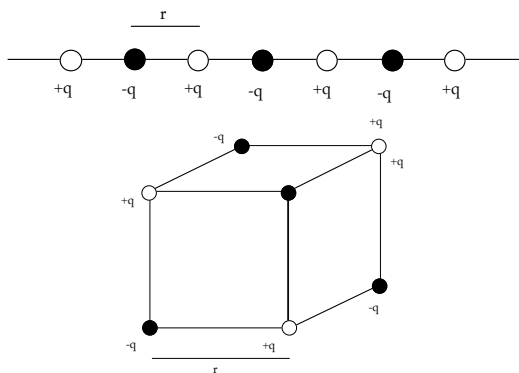
Pas de terme cinétique et interaction **électrostatique (Voir TDs)**.

$$U = -\frac{N}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left[\sum_{\text{signe-oppose}} \frac{1}{\alpha(R)} - \sum_{\text{meme-signes}} \frac{1}{\alpha(R)} \right] = -\frac{N}{2} \frac{\Omega e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

R = vecteur du réseau
 d = distance A^+/B^-
 et $|R| = \alpha(R)d$

Ω = constante de Madelung,

il faut néanmoins rajouter une répulsion à courte portée (répulsion de coeur dur) que l'on choisi (de façon phénoménologique) en A/r^m , avec m : 6 à 10.



chaîne linéaire infinie : $\Omega = 2(1 - 1/2 + 1/3 - \dots) = 2\ln 2 = 1.386$

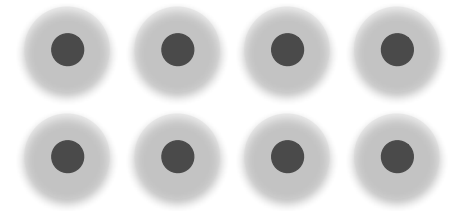
cluster de 8 atomes : $\Omega = (3 - 3/2^{1/2} + 1/3^{1/2}) = 1.456$

réseau cubique cfc (NaCl) : $\Omega = 1.748$

$$U^{\text{coh}} \sim \mathbf{qq} \text{ eV/atome}$$

- Systèmes Moléculaires :

Pour les atomes n'ayant que des couches électroniques pleines : pas de déformation sensible des orbitales atomiques : **Ne, Ar, K, ... (gaz rares)**.



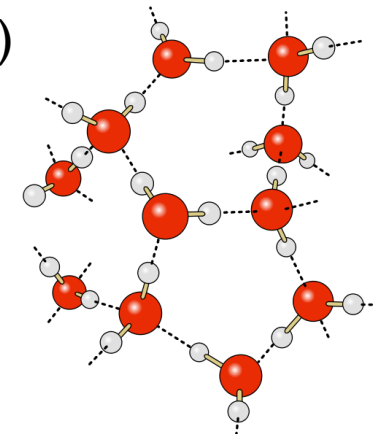
Les atomes restent neutres (pas d'interaction électrostatique) mais forces de **van der Waals** ($-A/r^6$, fluctuations dipolaires) + (comme pour les cristaux ioniques) potentiel répulsif à courte portée que l'on suppose ici B/r^{12} = **Lennard-Jones**.

$$U = 4\epsilon[(d/r)^{12} - (d/r)^6] \Rightarrow \text{distance inter-atomique } R = 2^{1/6}d$$

$U^{\text{coh}} \sim \mathbf{10\text{meV/atome}}$: très bon accord avec mesures dans les gaz rares.

- Liaison hydrogène :

- (1) H ne peut créer de liaison qu'avec UN atome \neq covalents et
 - (2) énergie de ionisation 13.6eV plus forte que autres ions ($\text{Na}^+ \sim 4\text{eV}$) \neq ionique.
- «lon H^+ » = proton : rayon 10^{-13} m (10^5 fois plus petit que tous les autres ions)
- H vient se «coller» sur ion électronégatif (O) le long de la ligne O-H-O = *liaison* (dynamique) essentiellement dipolaire
- mais 10x plus forte que pour les cristaux moléculaires, stabilisée par la forte **entropie de configuration** dans la répartition des H.

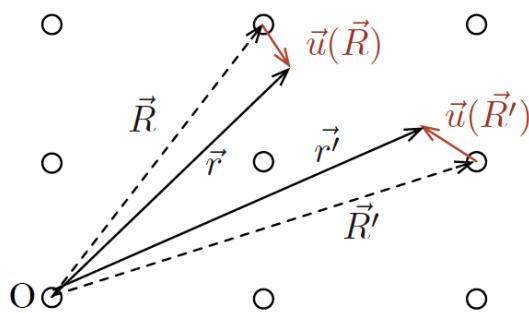


C. Phonons

Les interactions (électrostatiques ou dipolaires) conduisent donc à $U(r)$ dont le minimum définit la distance inter-atomique = noeuds du réseau (R)

MAIS les atomes peuvent s'écarter de cette position d'équilibre et des **oscillations** sont possibles dans le fond du puits.

Remarque : $u(T)$ = décalage et si $u(T) \sim 0.2R$ (critère de Lindemann)
le solide devient instable = FUSION



$$M \partial^2 u / \partial t^2 = -\partial U / \partial u \quad \vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R})$$

on cherche des **modes d'oscillations collectives :**

PHONONS

$$u(na) = u_0 e^{i(kna - \omega t)}$$

et pour des interactions **harmoniques** (le fond du puits est *approximé* par une parabole)

entre **premiers voisins :**

$$-M\omega^2 u(na, t) = -K [2u(na, t) - u(na, t)e^{-ika} - u(na, t)e^{ika}]$$

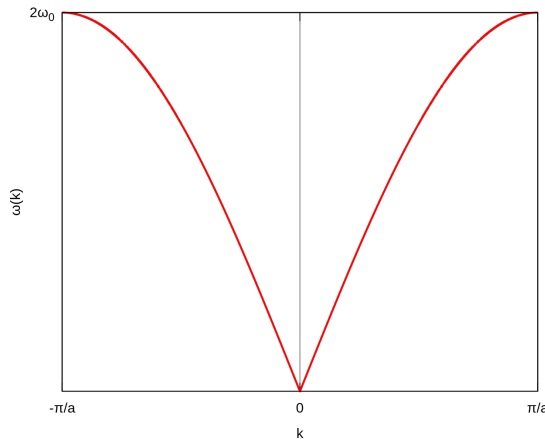
$$M\omega^2 = 2K \left(1 - \frac{e^{ika} + e^{-ika}}{2}\right) = 2K(1 - \cos(ka)) = 4K \sin^2(ka/2)$$

$$\omega = 2\sqrt{\frac{K}{M}}|\sin(ka/2)|$$

= relation de **dispersion**

= modes de vibration possibles

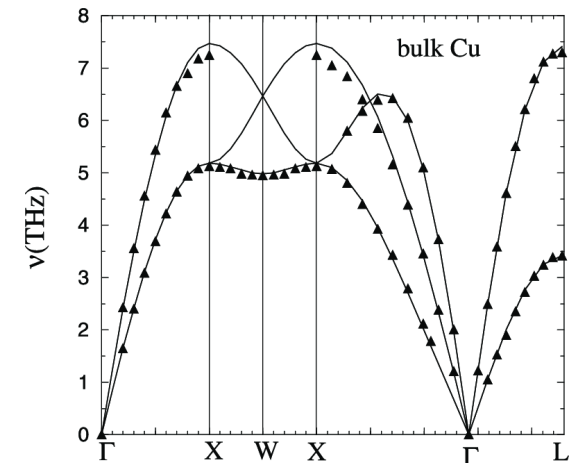
Pour les faibles valeurs de ω : $\omega = a\sqrt{\frac{K}{M}}|k| = v|k|$ où v est la **vitesse du son**.



Remarque : la relation de dispersion des phonons est **périodique en $2\pi/a$** . De façon générale (2D, 3D) $\omega(\vec{k}) = \omega(\vec{k} + \vec{K})$ où \vec{K} est un noeud du réseau (dit) **RECIPROQUE*** défini par les vecteurs $(\vec{K}_i = n\vec{b}_i)$ vérifiant : $\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

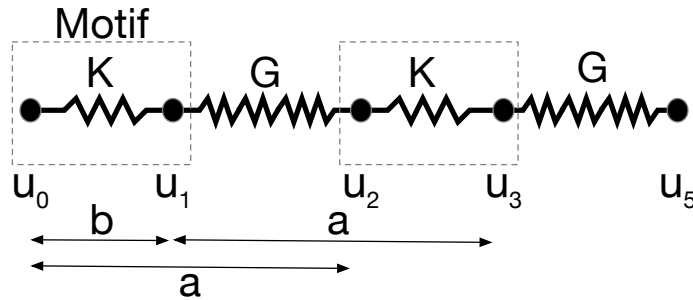
A **3D** la relation de dispersion des phonons est alors tracée le long de directions particulières $\Gamma X, \Gamma L, XL, \dots$ (Γ =centre). On obtient **3 branches** :

2 branches transverses et
1 branche longitudinale.



* c'est aussi le cas de l'énergie électronique vue au chapitre 1 : $E(k + K) = E(k)$, voir **Solide 2**.

Pour un système diatomique : on suppose ici (pour simplifier l'écriture) que tous les atomes ont la même masse M et que l'on a un MOTIF de 2 atomes distants de b , couplés par un ressort K et que les motifs sont couplés entre eux par des ressorts G .



On note u_i le déplacement de l'atome i ($i = 0, 1, 2, \dots$) et le principe fondamental de la dynamique s'écrit

$$M d^2 u_1 / dt^2 = G(u_2 - u_1) + K(u_0 - u_1)$$

$$M d^2 u_2 / dt^2 = G(u_1 - u_2) + K(u_3 - u_2)$$

$$M d^2 u_3 / dt^2 = G(u_4 - u_3) + K(u_2 - u_3) \dots$$

et comme on cherche $u \propto e^{i(kx - \omega t)}$ et on a $u_1 = u_3 e^{-ika}$, $u_2 = u_4 e^{-ika}$, ...

le deux dernières équations (par exemple) s'écrivent alors :

$$(M\omega^2 - (K + G))u_2 + (Ge^{-ika} + K)u_3 = 0$$

$$(Ge^{ika} + K)u_2 + (M\omega^2 - (K + G))u_3 = 0$$

et le déterminant doit être nul, soit

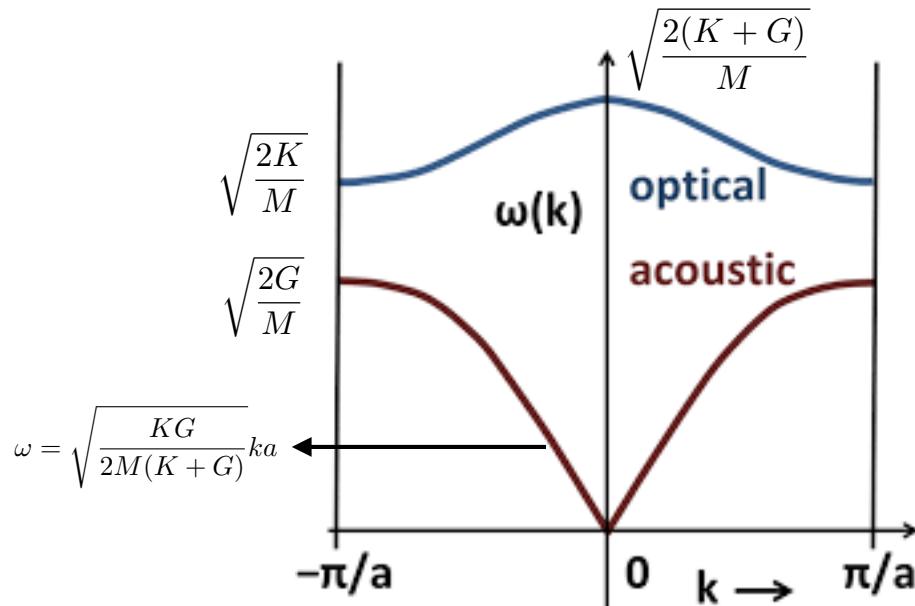
$$M^2 \omega^4 - 2M(K + G)\omega^2 + (K + G)^2 - (K + Ge^{-ika})(K + Ge^{ika}) = 0$$

$$M^2 \omega^4 - 2M(K + G)\omega^2 + 2KG(1 - \cos(ka)) = 0$$

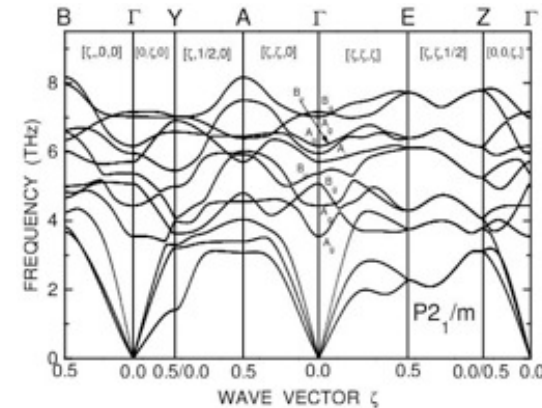
soit

$$\omega^2 = \frac{K + G \pm \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG\cos(ka)}}{M}$$

$$= \frac{K + G}{M} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4KG}{(K + G)^2} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \right]$$

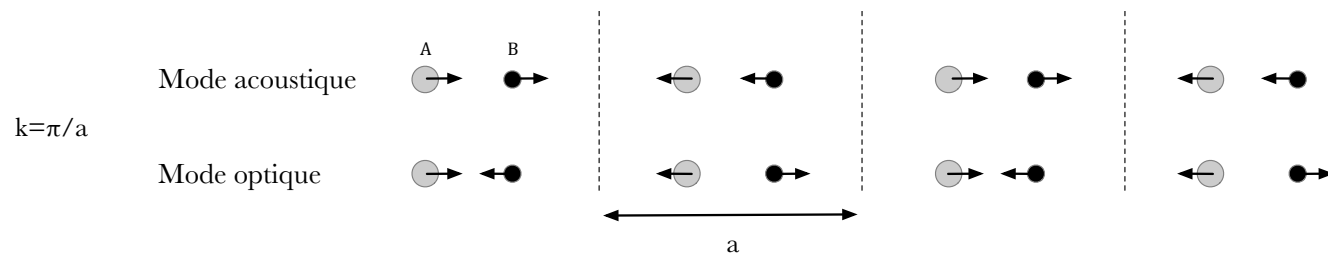


et pour un motif plus complexe : 3 modes (branches)
acoustiques + $3(p - 1)$ branches **optiques**



Remarque : $\frac{u_1}{u_2} = \pm \frac{K + Ge^{ika}}{|K + Ge^{ika}|}$ **et si $K \gg G$ (ou $k \sim 0$)**

les atomes vibrent en **opposition de phase** ($u_1 = -u_2$) sur la **branche optique** : «molécules» (quasi) indépendantes (légèrement couplées car $G \neq 0$) : la branche devient **plate** ($\omega \approx \sqrt{2K/M}$),
et **en phase** ($u_1 = u_2$) sur la **branche acoustique** : «molécule de masse $2M$ » couplée par un ressort de faible raideur G et $\omega \approx 2\sqrt{G/2M} |\sin(ka/2)|$.



Tout comme pour les électrons, on peut définir une **densité d'états** $g(\omega)$ de modes :

$$g(k)d^3k = g(\omega)d\omega = \frac{V}{8\pi^3}4\pi k^2 dk$$

car les phonons sont également soumis au principe d'incertitude $\Delta k \Delta x \sim 1$ (en fait 2π)

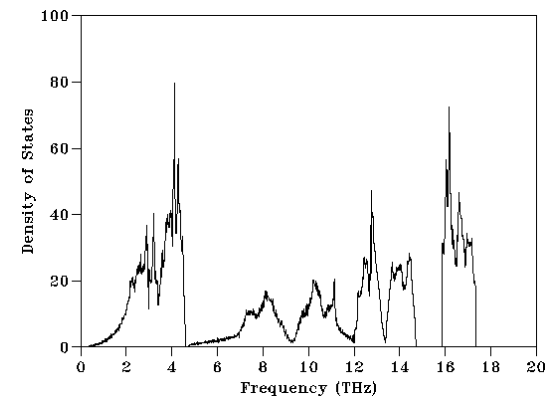
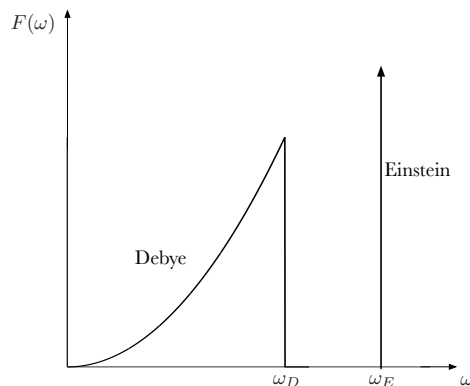
et comme le solide est de taille fini $\Delta x = L, k = n \frac{2\pi}{L}$

Finalement en supposant

- $\omega = vk$ (approximation de Debye) pour les modes acoustiques
- $\omega = \omega_E$ pour les modes optiques (E pour Einstein)

Et on trouve :

- $g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}$ pour les modes acoustiques
- $g(\omega) \propto \delta(\omega - \omega_E)$ pour les modes optiques



Quelles sont les propriétés physiques de ces phonons ?

Tout d'abord, comme on l'a vu, ils « propagent » le **son** dans les solides.

De plus ils contribuent au transport de la chaleur (ils ont une **conductivité thermique**, voir Solide 2).

Ne portant pas de charge ils ne transportent aucun courant électrique mais ils « participent » néanmoins (négativement) au transport électrique en **diffusant les électrons***.

Enfin ils ont également une **chaleur spécifique**.

La théorie classique (équipartition) donnerait $C = 3Nk_B$
en désaccord (comme pour les électrons) avec l'expérience !

En effet, les phonons sont également des « particules » QUANTIQUES
(sans spin, mais comme les photons, ils ont un « pseudo-spin » $l = 3$ polarisations)

Comme le potentiel est HARMONIQUE, on connaît le spectre en énergie :

$$E = \sum_{k,s} (n_{k,s} + 1/2) \hbar \omega_s(k) \quad (s = \text{polarisation})$$

le calcul de n_k n'est pas trivial mais vous verrez en physique statistique (S9) que

$$n_{k,s} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(k)} - 1} = \text{fonction de distribution de BOSE-EINSTEIN}$$

et $c = \frac{C}{V} = \frac{1}{V} \sum_{k,s} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(k)} - 1} \right) \hbar \omega_s(k)$

* le calcul (M2-MQ...) du temps τ tient compte de l'interaction e-phonons (et des défauts structuraux) car un réseau parfaitement **périodique** ne diffuse PAS les électrons (voir Solide 2) contrairement à l'idée de Drude.

Il s'agit pour finir de transformer la somme discrète en intégrale.

$$\text{et } \sum_k = \iiint \frac{d^3k}{(2\pi/L)^3} = \int \frac{2\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} = \int g(\omega) d(\omega)$$

Et pour les phonons optiques on trouve donc

$$\rightarrow c^{opt} = \rho n k_B \frac{(\hbar\omega_E/k_B T)^2 e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2} \quad \text{où } \rho \text{ est le nombre de modes optiques}$$

Remarque : on retrouve $c^{opt} \rightarrow \rho n k_B = \text{Dulong-Petit}$ lorsque $T \gg \Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$

et pour les phonons acoustiques, le calcul (**Voir TDs**) donne

$$C^{ac} = [(2\pi^2/5)(k_B T/\hbar v)^3] k_B = [(12\pi^4/5)(T/\Theta_D)^3] n k_B = \beta T^3$$

En fait, on est alors exactement dans le cadre du calcul du **rayonnement du corps noir !**

On connaissait donc déjà ce résultat : $E \propto T^4$ (loi de Stephan) et donc $C \propto T^3$

C'est en fait, un résultat très général :

toute excitation *bosonique* (ou fermionique si $\mu = 0$) dont la relation de dispersion est

proportionnelle à $\omega \propto k^p$ a une chaleur spécifique $C \propto T^{d/p}$ à d dimension.

Finalement, pour $T \rightarrow 0$, la chaleur spécifique du solide s'écrit donc

$$C/T = \gamma + \beta T^2 + \dots$$

La dépendance linéaire de la contribution électronique est indépendante de la dimension du système (γ ne dépend que de $g(E_F)$) et ce comportement est robuste car

$$T \ll T_F \sim 10^5 \text{K (généralement)}.$$

Mais pour les phonons $C/T \propto T^{d-1}$ et **$\Theta_D \sim \text{qq } 100\text{K}$**

($\sim 100\text{K}$: K, Bi, Pb jusqu'à 1860K : diamant, Al : 394K).

L'approximation $C/T \propto T^2$ (à 3D) n'est donc valable qu'à « basses » températures (contrairement au corps noir...) et généralement les données expérimentales doivent

$$\text{être décrites par } C_{\text{phonons}} = \beta T^3 + \delta T^5 + \dots$$

Enfin dans ce cas on retrouve (comme pour les modes optiques)

$$C_{\text{phonons}} \rightarrow 3nk_B \text{ à haute température.}$$

Chap.3

Magnétisme

A. Rappels phénoménologiques

Le lien entre magnétisme et électricité est mis en évidence par le physicien danois **Hans Christian Ørsted** en 1820, puis formalisé (la même année) par **Jean-Baptiste Biot** et **Félix Savart** qui montrent que le champ \vec{B} (également appelé **induction** magnétique) est donné par

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \int \frac{d\vec{l} \wedge \overrightarrow{PM}}{||\overrightarrow{PM}||^3}$$

\vec{B} résulte donc de la **circulation de courants** (... et du SPIN comme on le verra).

Ces courants peuvent être **externes** (créés dans un solénoïde par exemple) et on note alors \vec{H}^* le champ magnétique correspondant ou due à des boucles de courant **internes** et on note \vec{M} le champ correspondant, appelé **aimantation** et le champ total :

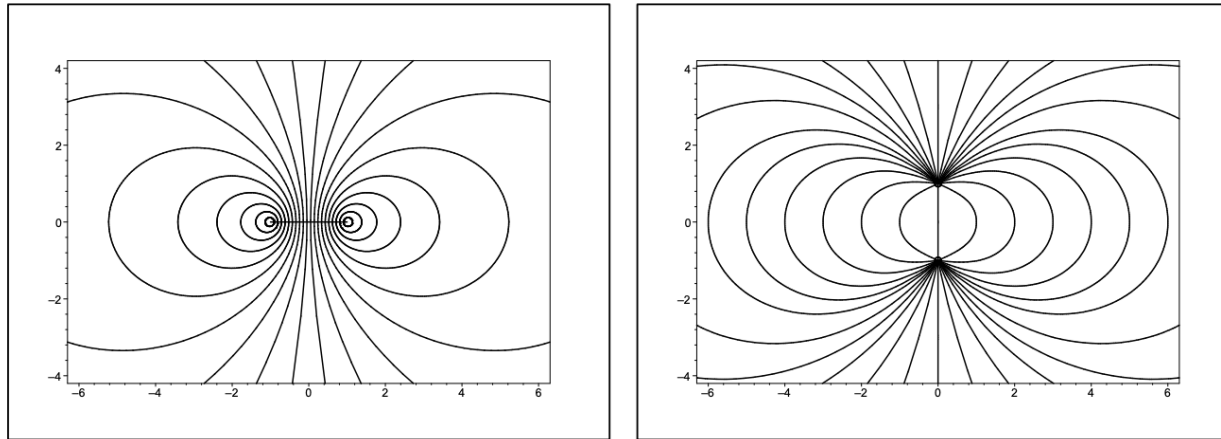
$$\vec{B} = \mu_0(\vec{M} + \vec{H})$$

* les effets de bords liés à la taille finie des solides font que $\vec{H} = \vec{H}_{\text{ext}} - N_d \vec{M}$ où N_d est appelé coefficient de désaimantation (pour des échantillons de forme elliptique).

Cette aimantation est reliée à une distribution volumique de **moments magnétiques**

(microscopiques) : $\vec{M} = \frac{d\vec{\mu}}{dV} = n\vec{\mu}$, eux reliés à la taille de la boucle $\mu = \pi R^2 I$.

Ce moment *magnétique* est le pendant du moment *dipolaire* associé à deux charges et (même s'ils diffèrent à courte distance) les champs \vec{B} et \vec{E} ont alors la même forme à longue distance,



mais il n'existe **PAS de monopole magnétique...**

...dans le vide, mais ils peuvent « artificiellement » exister dans la *glace de spins*

On peut introduire le **moment cinétique** $\vec{L} = \vec{R} \wedge \vec{p}$ et en écrivant

$$I = dQ/dt = -e/T = -ev/2\pi R \text{ on a : } I\pi R^2 = \frac{-e}{2m} \times mvR \text{ soit}$$

$\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$ où $\gamma = -e/2m$ est le rapport gyromagnétique

le magnétisme est lié au moment cinétique.

Pour aller plus loin, on a besoin* de l'expression de l'Hamiltonien quantique d'une particule en présence d'un champ magnétique et on peut montrer que $H = (\vec{p} + e\vec{A})^2/2m + V$.

Comme pour \vec{E} qui découle d'un potentiel (scalaire) V ,
l'induction \vec{B} découle d'un **potentiel vecteur** \vec{A} et pour satisfaire les

équations de Maxwell ces deux potentiels sont reliés par :

$$\text{div}(\vec{B}) = 0 \rightarrow \boxed{\vec{B} = \text{rot}(\vec{A})} \quad \text{et}$$

$$\text{rot}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \rightarrow \vec{E} = -\vec{\nabla}(V) - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

on retrouve là la loi de l'induction déjà vu en électromagnétisme

En prenant (pour $B \parallel Oz$) $\vec{A} = (-\frac{By}{2}, \frac{Bx}{2}, 0)$ on peut développer l'Hamiltonien en :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) - \gamma L_z B + \frac{e^2 r^2 B^2}{8m}$$

Pour être complet, il faut tenir compte du fait qu'il existe un **moment cinétique** de

SPIN qui donne donc également lieu à un terme $-\gamma' S_z B$ dans l'Hamiltonien

(avec $\gamma' = g\gamma$ et $g \approx 2 =$ coefficient gyromagnétique). Donc finalement :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) - \gamma(L_z + gS_z)B + \frac{e^2 r^2 B^2}{8m}$$

* pour retrouver $\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B}$

B. Réponse linéaire, magnétisme localisé/itinérant.

Résoudre cet Hamiltonien (i.e. trouver les énergies - et les états - propres) n'est pas chose simple car il fait intervenir à la fois, une partie spatiale ($|\vec{r} >$), une partie orbitale ($|L, m_L >$) et une de spin ($|S, m_S >$).

Et il faut - à priori - trouver la fonction d'onde (complète) de l'état fondamental ($|\Psi_0 >$) pour calculer $E = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$.

Néanmoins en utilisant le fait que $\mu = -\partial E / \partial B$ on peut déjà remarquer qu'il y a :

- un terme $\frac{e^2 \langle r^2 \rangle B}{4m}$ qui correspond à moment **diamagnétique** = phénomène **d'induction** (loi de Lenz) : le matériaux crée une aimantation pour s'opposer au champ*.
- un terme $-\gamma(\langle L_z + gS_z \rangle)$ qui traduit l'existence du moment magnétique local **paramagnétique** (même en l'absence de champ extérieur).

Commençons par traiter le cas des **électrons de coeur (magnétisme dit localisé)**.

* on retrouve ce terme « classiquement » à partir du principe fondamental de la dynamique (voir L3)

A haut champ, on peut montrer (effet Paschen-Back, voir mécanique quantique) que $|\Psi_0\rangle \approx |L, m_L\rangle \otimes |S, m_s\rangle$ et les termes magnétiques s'ajoutent, $\langle m_z \rangle = m_z = m_L + g m_s$,

$$\mu_z = m_z \mu_B \text{ et } E = E_0 + m_z \mu_B B$$

$$\text{avec } \mu_B = \frac{\hbar e}{2m} = \textbf{magnéton de Bohr} = 0,93.10^{-23} \text{J/T}$$

mais à bas champ (**effet Zeeman**) il convient de faire une **composition des moments cinétiques** (voir mécanique quantique).

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \text{ et } \boxed{|L - S| \leq J \leq (L + S)}$$

$$\text{et } |\Psi_0\rangle \approx |J, m_J\rangle \text{ avec}$$

$$J^2 |J, m_J\rangle = \hbar^2 J(J+1) |J, m_J\rangle \text{ et } J_z |J, m_J\rangle = m_J \hbar |J, m_J\rangle \text{ avec } -J \leq m_J \leq J$$

$$\text{et pour } H \text{ on cherche à écrire : } \langle \vec{L} + 2\vec{S} \rangle = g_J \langle \vec{J} \rangle$$

$$\text{avec } g_J J^2 = (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{J} = J^2 + \vec{S} \cdot \vec{J} = J^2 + S^2 + \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{3J^2 + S^2 - L^2}{2}$$

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

$$\text{et le moment magnétique est : } \mu_z = g_J m_J \mu_B \text{ et } E = E_0 + g_J m_J \mu_B B$$

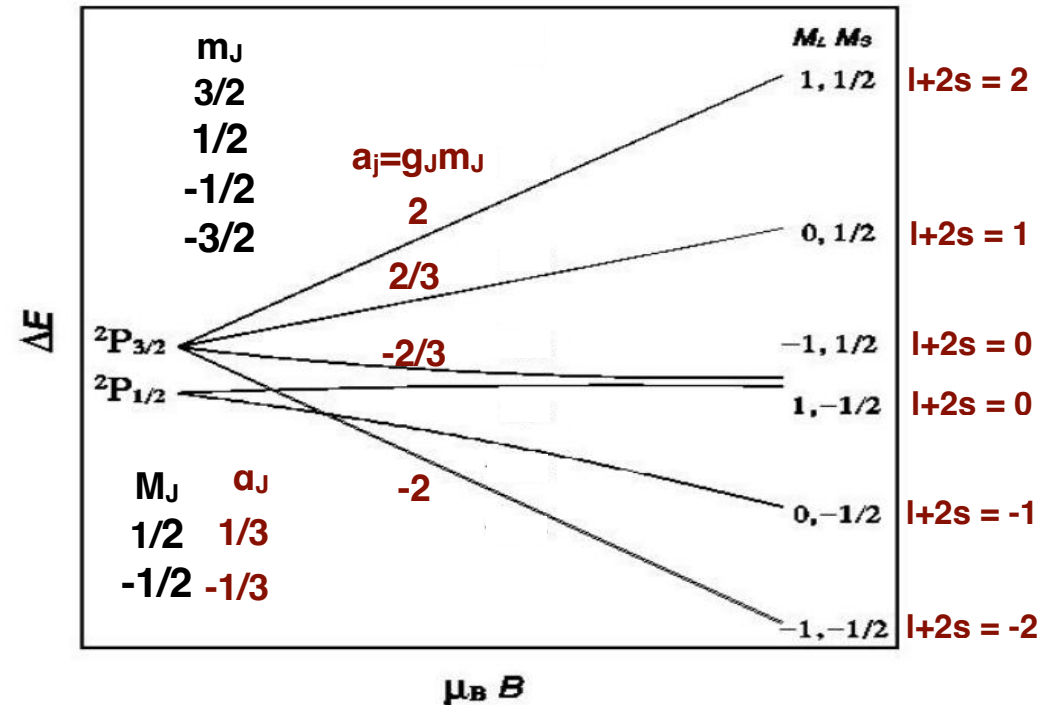
Par exemple si

$$S = 1/2, L = 1$$

$$J = 1/2 \text{ ou } 3/2$$

remarque :

pour $B = 0$ la dégénérescence
entre $J = 1/2$ et $J = 3/2$ est
levée par l'interaction spin-orbite
(voir mécanique quantique)



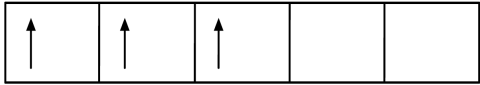
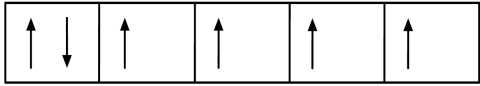
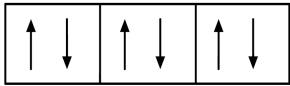
Remarque : si $\langle \Psi_0 | J | \Psi_0 \rangle = 0$, il peut quand même exister une contribution (para-)magnétique, au second ordre en **perturbation** (voir mécanique quantique) calculée sur les états propres $|n\rangle$ de l'atome d'hydrogène.

$$H_{vv}^{(2)} = [\gamma_0 g_J B]^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | J | n \rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0} \quad \text{appelée paramagnétisme de Van Vleck.}$$

Le remplissage des différentes couches pour un atome à N électrons suit
les règles de Hund (voir également mécanique quantique).

Le terme de plus faible énergie est celui **maximisant le spin total** (1^{ère} règle)
 et pour un spin total donné, l'état fondamental maximise $\sum m_L$ (2^{ème} règle).

Enfin, il correspond à $J = |L - S|$ pour les remplissages $< 1/2$ et à $J = L + S$ pour ceux $> 1/2$ (3^{ème} règle).

| | | |
|--------------------------------|--|---|
| Vanadium V, $Z = 23$ $3d^3$ | $L_z = 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$  | $\begin{cases} L = 3 \\ S = \frac{3}{2} \\ J = 3 - \frac{3}{2} = \frac{3}{2} \end{cases}$ |
| Fer Fe, $Z = 26$ $3d^6$ | $L_z = 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$  | $\begin{cases} L = 2 \\ S = 2 \\ J = 2 + 2 = 4 \end{cases}$ |
| Argon Ar, $Z = 18$ $3p^6$ | $1 \quad 0 \quad -1$  | $\begin{cases} L = 0 \\ S = 0 \\ J = 0 \end{cases}$ |

V ($3d^3$) et Fe ($3d^6$) sont
 paramagnétique ($J > 0$) mais
 Ar est diamagnétique ($J = 0$)
 idem pour Cuivre = $3d^{10}4s^1$ pour
 lequel la couche $3d$ est pleine et
 l'électron $4s^1$ est délocalisé (métal)

Remarque : pour les couches d le champ cristallin peut conduire à un
 « quenching » du moment cinétique et on se retrouve dans ce cas avec $J = S$.

Enfin, pour calculer le **moment moyen** il faut tenir compte de toutes les
orientations possibles de ce moment.

En mécanique classique (voir L3) on écrirait :

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\int_0^\pi \mu \cos \theta e^{-U(\theta)/k_B T} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-U(\theta)/k_B T} \sin \theta d\theta} = kT \frac{\partial \text{Ln}(\int_0^\pi e^{-U(\theta)/k_B T} \sin \theta d\theta)}{\partial B} \quad \text{avec } U(\theta) = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} = - \mu B \cos \theta$$

mais ici il faut tenir compte du fait que

J_z est **quantifié** ($J_z |J, m_J\rangle = m_J \hbar |J, m_J\rangle$)

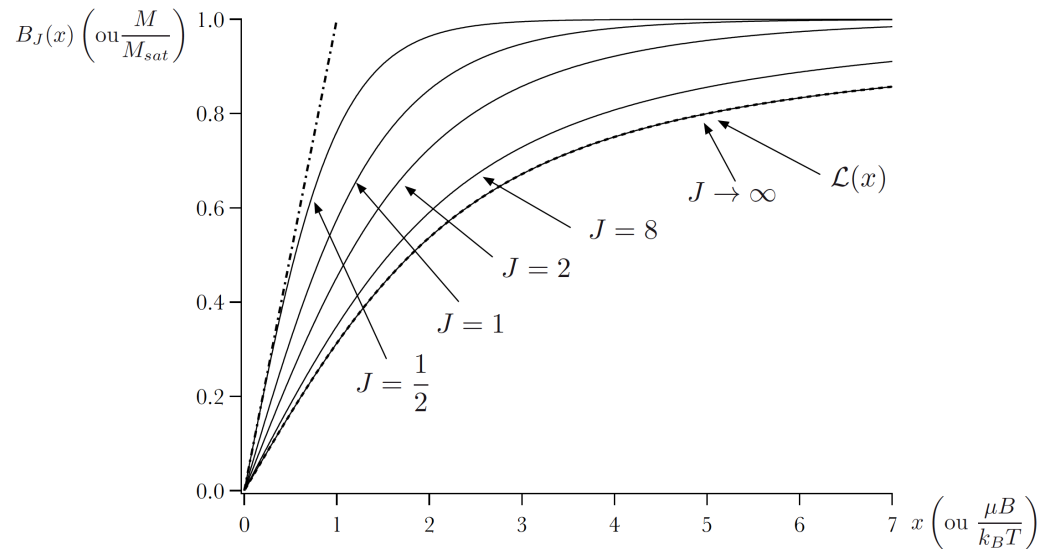
et on doit remplacer l'intégrale par une somme

$$\text{discrete}^* \quad \langle \mu_z \rangle = kT \frac{\partial \text{Ln}(\sum_{m_J=-J}^{m_J=J} e^{-\mu_B m_J g_J B / k_B T})}{\partial B}$$

et $\langle \mu_z \rangle = \mu_B g_J J \times B_J(\mu_B g_J J B / k_B T)$ où

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

fonction de Brillouin



Remarque : pour les (très) grandes valeurs de J on retrouve la fonction classique (projection continue) $B(x) \rightarrow \coth(x) - 1/x$ = **fonction de Langevin** (voir L3) et à l'opposé pour $J = S = 1/2$ on a plus simplement $B(x) \rightarrow \tanh(x)$.

* $\sum e^{-\mu_B m_J g_J B / k_B T}$ est appelée **fonction de partition**, voir cours de physique statistique.

pour $x \ll 1$: $B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J}x - \frac{x^3}{90} \left[\left(\frac{J+1}{J} \right)^3 + \frac{J+1}{J} \right]$

On peut alors définir un moment effectif $\mu_{\text{eff}} = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)}$ et $\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu_{\text{eff}}^2 B}{3k_B T}$.

Paramagnétisme de Curie

$$\langle \mu_{\text{Para}} \rangle \approx \frac{\mu_B}{10} \times \frac{B[\text{T}]}{T[\text{K}]}$$

et pour la composante
diamagnétique (de Larmor) on peut ré-écrire

$$\langle \mu_{\text{dia}} \rangle \approx -\mu_B \times \frac{a_0^2}{a_B^2} \sim -\frac{\mu_B}{1000000} \times B[\text{T}]$$

où a_0 rayon de Bohr $\sim 1\text{\AA}$ (taille de l'orbite) et $a_B = \text{rayon « magnétique » } \sqrt{\hbar/qB}$ ($\sim 10^{-7}\text{m}$ à 1T)

Comme on le voit, les deux contributions sont proportionnelles à $B = \textbf{réponse linéaire}$

et $M = n \langle \mu_z \rangle$ est très inférieure à H . Donc $B \approx \mu_0 H$ et on peut écrire :

$$M = \frac{N\mu_0}{V} \left\{ \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T} - \frac{e^2 R^2}{6m_e} \right\} H = \{\chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}}\} H$$

où $\chi_{\text{mag}} = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}}$ est la **susceptibilité magnétique**

et (généralement*) on a donc $\chi_{\text{para}} \gg |\chi_{\text{dia}}|$

* La contribution paramagnétique peut être nulle (au terme de van Vleck près) si $J = 0$ et r peut parfois dépasser largement a_0 comme dans certains composés aromatiques (cycles benzéniques), le graphène ou les **supraconducteurs** $r \rightarrow L$ et $\chi_{\text{dia}} \rightarrow -1$.

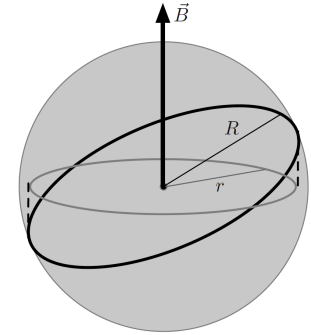
Une approche classique du problème donnerait $\mu_{\text{eff}} = \gamma L_z$.

Et si on applique le théorème d'équipartition $L_z^2 = (p_x^2 y^2 + p_y^2 x^2) = 2mR^2 \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} = 2mR^2 kT$

$$\chi_{\text{para}} = \frac{(e^2/4m^2)2mR^2 k_B T}{3k_B T} B = \frac{e^2 R^2}{6m} B \text{ et } \chi_{\text{dia}} = - \frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{4m} B = - \frac{e^2 R^2}{6m} B$$

les deux contributions seraient donc égales (au signe près)

et on trouverait $\chi_{\text{mag}} = 0$!



Bohr (1911) et van Leeuwen (1912) avait ainsi montré que les solides ne possèdent **pas** de propriété magnétique à l'équilibre thermodynamique.

Mais ceci est manifestement **FAUX**...

Et ce paradoxe a été levé par la mécanique **quantique**

$$L_z = m_l \hbar \neq \sqrt{2mR^2 kT} \text{ (l'équipartition ne marche pas !)}$$

et bien sur on ne peut pas « oublier » le SPIN.

Il nous reste à calculer la contribution des **électrons de conduction**
(magnétisme dit itinérant).

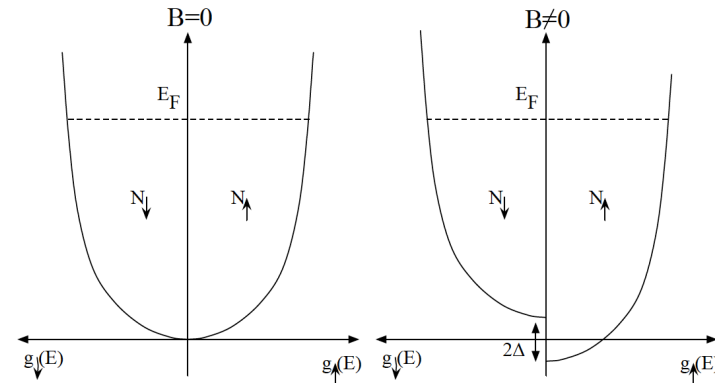
Commençons par calculer la contribution liée au **spin ($S=1/2$)**.

Chaque « micro-moment » : $\mu_{\text{para}} = \pm g\mu_B/2 = \pm \mu_B$ conduit à un décalage des densités d'états up et down de l'énergie correspondante : $\Delta = \pm \mu_B B$.

$$\mu_{\text{para}} = \mu_B(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = (\mu_B/2) \left[\int_{-\Delta}^{\infty} g(E + \Delta) f(E) dE - \int_{\Delta}^{\infty} g(E - \Delta) f(E) dE \right]$$

Soit (VOIR également TD) :

$$\mu_{\text{para}} \approx \mu_B \Delta \int_0^{\infty} g'(E) f(E) dE$$



et en utilisant le **développement de Sommerfeld** avec $A = g'(E)$

on trouve que la contribution paramagnétique liée au spin vaut :

$$\mu_{\text{para}} \sim \mu_B \times [\mu_B B g(E_F) (1 + \frac{\pi^2 g''(E_F)}{6g(E_F)} (kT)^2)]$$

Paramagnétisme de Pauli

Remarque : on a écrit $m_{\text{Pauli}} = \mu_B \Delta n = \mu_B n_{\text{utiles}} = \mu_B \times g(E_F)/2 \times \Delta E = \mu_B \times g(E_F)/2 \times 2\mu_B B$

Le calcul de la contribution orbitale est plus complexe.

Il faut pour cela revenir à l'Hamiltonien (sans spin dont on a déjà calculé la contribution).

$$H = \frac{(\vec{p} + e\vec{A})^2}{2m^*} + \cancel{X} = \left[\frac{p^2}{2m^*} + \frac{e^2 r^2 B^2}{8m^*} \right] + \cancel{X} + [\gamma_0 L_z B]$$

En négligeant cette fois la partie
potentiel pour les **électrons**
délocalisés (presque libres)

Oscillateur harmonique dans le **plan**
perpendiculaire à B et libre le long de B

$$E_{\text{para}} = \left(\frac{e}{2m^*} \right) (n' \hbar) (B) = n' \hbar \frac{\omega_c}{2}$$

$$E_n = \left[\left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \left(n_y + \frac{1}{2} \right) \right] \hbar \omega = (n + 1) \frac{\hbar \omega_c}{2}$$

$$\text{avec } \omega_c = \frac{eB}{m^*} : \text{fréquence cyclotron.}$$

On peut montrer que $n' = -n, -n + 2, \dots, n - 2, n$ et on obtient : $E_F = (n_F + 1/2) \hbar \omega_c + \frac{\hbar k_{Fz}^2}{2m^*}$

$$\text{et la densité d'états* devient : } g(E) = \frac{eB}{h} \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{1/2} \sum_n \int \delta(E' - (n + 1/2) \hbar \omega_c) \frac{H(E - E')}{\sqrt{E - E'}} dE'$$

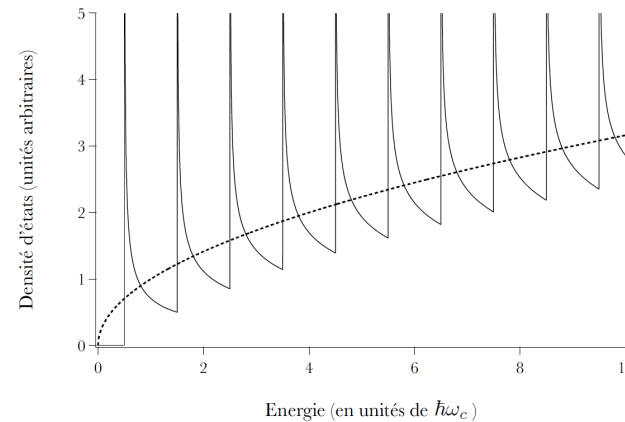
la conservation du nombre de particules implique que la

$$\text{dégénérescence des pics } \nu = \frac{m^*}{2\pi \hbar^2} \times \frac{\hbar e B}{m^*} = \frac{eB}{h}.$$

densité « libre » dans le
plan perpendiculaire à B .

$$g(E) = A \sum_n \frac{1}{\sqrt{E - (n + 1/2)\hbar\omega_c}}$$

avec $A = \frac{\hbar\omega_c}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{3N\hbar\omega_c}{4E_F^{3/2}}$



niveaux de Landau* : voir solide II

et on trouve : $\bar{E} = NE_F - \frac{4}{3}A\left[\frac{2E_F^{5/2}}{5\hbar\omega_c} - \frac{\hbar\omega_c E_F^{1/2}}{16}\right]$ soit $\bar{E} = \underbrace{3NE_F/5}_{\text{énergie totale en champ nul}} + \underbrace{g(E_F)(\mu_B B)^2/6 + \dots}_{\text{contribution magnétique orbitale}}$

et on peut donc en déduire la contribution orbitale (ici due au terme d'induction et à L_z)
= diamagnétique des électrons de conduction :

$$\mu_{\text{dia}} = -d(\bar{E})/dB = -\mu_B \times [g(E_F)\mu_B B/3] \sim -\mu_{\text{para}}/3$$

diamagnétisme de Landau

* ces niveaux Landau se « retrouvent » dans différentes propriétés (voir Oscillations Quantiques en Solide 2)

| | Paramagnétisme | Diamagnétisme |
|--|---|--|
| Approche Classique | LANGEVIN $m_{\text{para}} \sim - \frac{\mu_B}{1000000} \cdot B[T]$ indépendant de T | LARMOR $m_{\text{dia}} = - m_{\text{para}}$ identique au paramagnétisme ! |
| Electrons localisées (couches atomiques) | CURIE $m_{\text{para}} \sim \frac{\mu_B}{10} \frac{B[T]}{T[K]}$ diverge en $\sim 1/T$ | LARMOR $m_{\text{dia}} \sim - \frac{\mu_B}{1000000} \cdot B[T]$ indépendant de T |
| Electrons délocalisées (métaux) | PAULI $m_{\text{para}} \sim \frac{\mu_B}{10000} B[T]$ indépendant de T | LANDAU $m_{\text{dia}} \sim - m_{\text{para}}/3$ (sauf supraconducteurs) |

C. Interactions (ordres magnétiques)

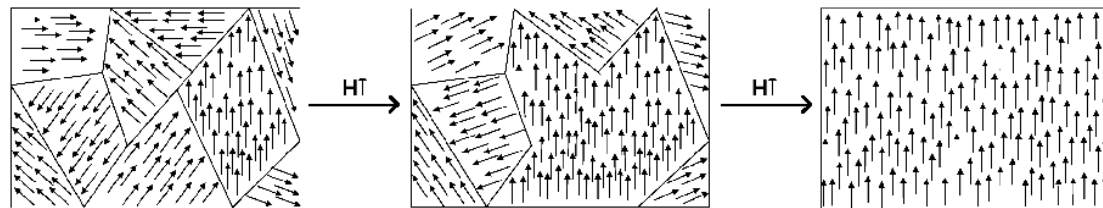
Pour l'instant nous avons considéré que les moments $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ étaient indépendants les uns des autres. L'énergie d'interaction **dipolaire** directe $\sim \mu_0 \mu_B^2 / 4\pi r^3$ étant (généralement) faible ($\sim 1\text{K}$ pour une distance de l'ordre de \AA entre les moments), cela pouvait sembler légitime. Néanmoins **l'échange** (encore lui !) conduit elle aussi à une interaction entre ces moments. Dans la suite (et pour respecter la convention usuelle) on appellera « spin » le moment total (bien qu'il puisse contenir un terme orbital) et on le notera $\vec{S} \equiv \vec{J}$.

Ce terme d'échange est alors de la forme :

$$H_{\text{ech}} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \text{ appelé } \mathbf{Hamiltonien d'Heisenberg}.$$

Il peut conduire à l'existence d'un **ordre magnétique...** mais cela dépend du signe de J .

Si $J > 0$, les moments peuvent **s'aligner** dans la phase ordonnée pour minimiser l'interaction d'échange. On parle de **FERROmagnétisme**. Néanmoins la direction n'est pas défini et il apparaît alors généralement des **domaines** magnétiques homogènes (domaines de Weiss) séparées par des **parois**, et dont la taille augmente avec le champ appliqué.



Pour aller plus loin dans l'analyse quantitative, il peut résoudre le problème dans une approximation **champ moyen**, en écrivant l'Hamiltonien : $H_{\text{mag}} = - \sum_i g_s \mu_B \vec{S}_i \cdot (\vec{B} + \sum_j J_{ij} \frac{\langle \vec{S}_j \rangle}{g_s \mu_B})$

et on retrouve le « simple » Hamiltonien (Zeeman) avec un champ effectif (historiquement appelé champ moléculaire) :

$$\vec{B}_m = \vec{B} + \sum_j J_{ij} \frac{\langle \vec{S}_j \rangle}{g_s \mu_B} \sim \vec{B} + \frac{zJ \langle \vec{S} \rangle}{g_s \mu_B} \text{ pour une interaction } J \text{ dominée par les } z \text{ premiers voisins.}$$

Et il existe donc une valeur **non nulle** de $M = \frac{N g_s \mu_B \langle S \rangle}{V} \leq M_{\text{sat}} = \frac{N g_s \mu_B S}{V}$ même en

l'absence de champ B donnée par l'équation auto-cohérente :

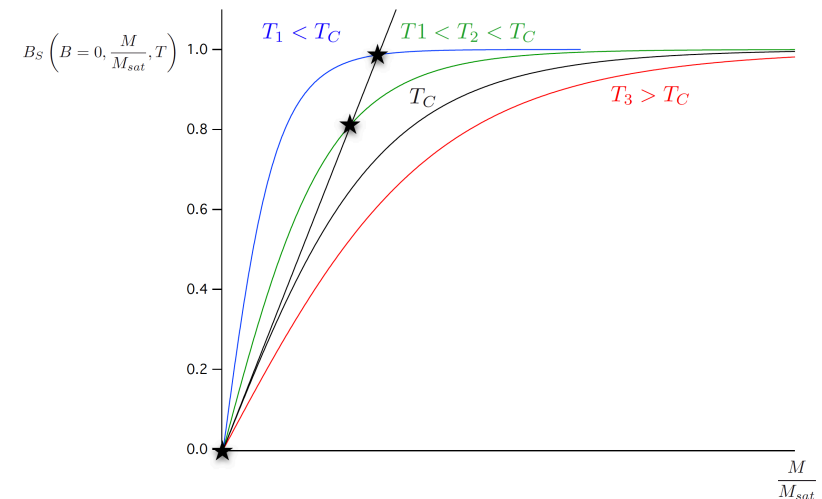
$$\frac{M}{M_{\text{sat}}} = B_S \left(\frac{\mu_B g_s S}{k_B T} \cdot \frac{zJ \langle S \rangle}{g_s \mu_B} \right) = B_S \left(\frac{zJS^2}{k_B T} \frac{M}{M_{\text{sat}}} \right)$$

Cette valeur peut être obtenue graphiquement en trouvant le point de croisement des courbes

$y = x$ et $y = B_S(zJS^2x/k_BT)$ (avec $x = M/M_{\text{sat}}$). Cette solution

n'existe que si

$$\frac{dB_S}{dx} = \frac{S(S+1)zJ}{3k_B T} \geq 1 \text{ soit } T \leq T_c = \frac{S(S+1)zJ}{3k_B}$$



Pour $T = 0$, les moments s'alignent donc pour former un **ordre magnétique** ($M = M_{\text{sat}}$).

Cet ordre est progressivement détruit par la température ($0 \leq M \leq M_{\text{sat}}$)

On peut alors écrire $B_s(zJS^2x/k_B T) = ax - bx^3 + \dots = x$ soit $x^2 = (a - 1)/b$

$$\Rightarrow a = \frac{T_c}{T} \text{ et } \frac{M}{M_{\text{sat}}} \propto \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \quad (\text{pour } M \rightarrow 0, T \leq T_c).$$

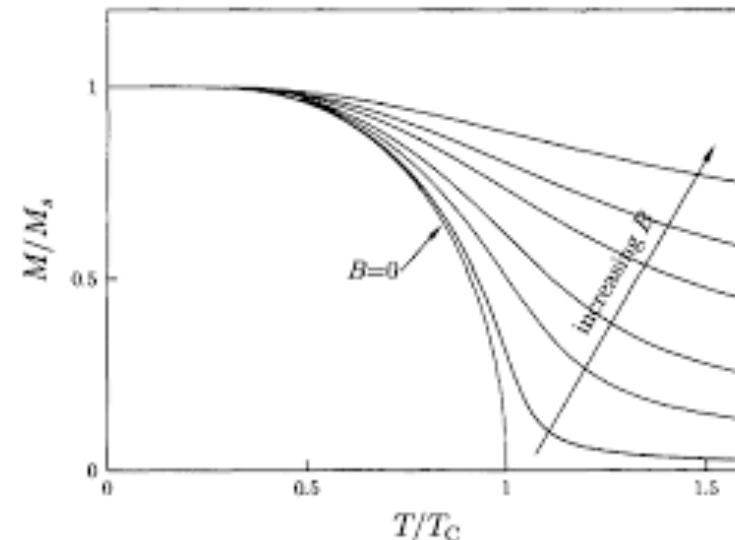
Et pour $T > T_c$, l'aimantation en champ nul (spontanée) s'annule et on retrouve un état

paramagnétique caractérisé par une réponse linéaire (pour $B \neq 0$) mais avec :

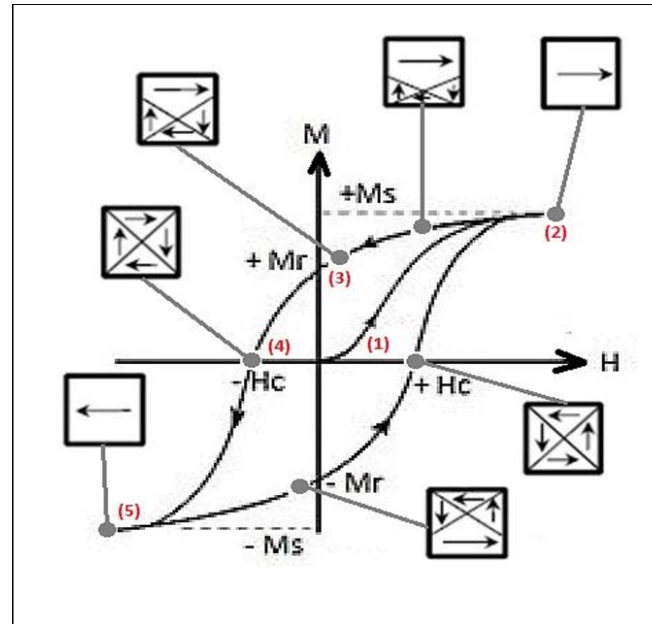
$$\chi_{\text{mag}} = \frac{C}{T - T_c} \quad (\text{en développant } B_s(x) \text{ au 1}^{\text{er}} \text{ ordre}).$$

loi de Curie-Weiss

Pour un **champ non nul** les moments s'alignent - en partie - sur le champ ($M \neq 0$) et il n'y a donc plus de transition de phases.



Remarque I : Les courbes $M(H)$ décrivent alors des **cycles d'aimantation** (voir aussi TDs) qui traduisent le retournement progressif des moments avec H .

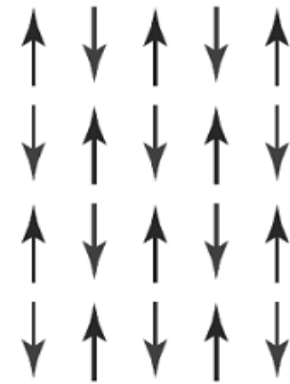


Remarque II : il peut également exister des directions cristallographiques dites de « facile aimantation » le long desquels les moments vont préférentiellement s'orienter : cela revient à rajouter un terme $-\Delta \cos^2 \theta$ dans l'Hamiltonien* (appelé anisotropie magnéto-cristalline).

*L'interaction d'échange peut elle même contenir un terme d'anisotropie que l'on ne développera pas ici (il est liée à un développement perturbatif au second ordre de l'interaction spin-orbite). Ce terme est appelé interaction

de **Dzyaloshinsky-Moriya** et s'écrit : $H_{ij}^{DM} = D_{ij} \vec{S}_i \wedge \vec{S}_j$.

Le cas $J < 0$, est plus délicat (et intéressant). Les moments vont chercher à « s'anti-aligner ». Ce qui est possible pour certaines géométries (carrée par exemple) et on obtient alors l'état prédit par **Louis Neel (1904-2000)** à Grenoble en 1951 (prix Nobel en 1970).
on parle d'ordre **ANTI-ferromagnétique**



Une transition de phase peut apparaître pour $T_c = fT_N$ (avec $0 \leq f \leq 1$) avec $M = 0$

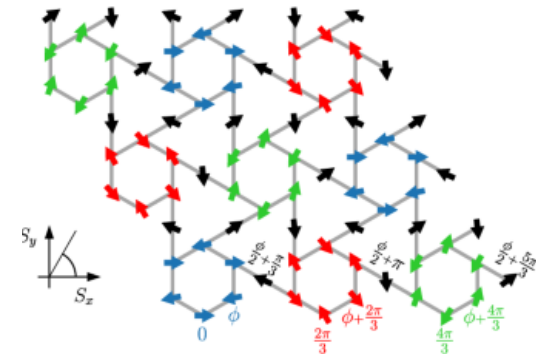
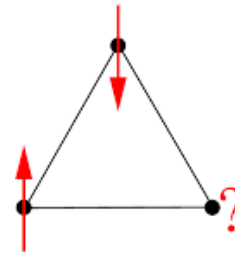
$$\text{et dans ce cas } \chi_{\text{para}} = \frac{A}{T + T_N} \text{ pour } T > T_c.$$

mais pas dans toutes...

on parle alors de **frustration** magnétique*

qui peut conduire à :

- des **ordres complexes**
- aucun ordre comme la glace de spin (avec formation possible de monopoles !) ou un état fondamental constitué de la superposition quantique d'un nombre extrêmement élevé de configurations équivalentes (on parle de **liquide de spin**).
- la *fractionalisation* du spin (en spinons) et des excitations plus « exotiques » comme les **Fermions de Majorana** (égaux à leur anti-particule !) dans certaines géométries (Kitaev).



- la valeur de f dépend du « degré » de frustration.

Pour finir, notons qu'il peut également exister un ordre ferro-magnétique dans le cas des électrons de conduction. En effet, si on tient compte de la répulsion Coulombienne U entre les deux populations de spin, on doit écrire $\Delta n = g(E_F)/2 \times (2\mu_B B + U\Delta n)$

$$\text{et } \mu_{\text{Pauli}} = \frac{g(E_F)\mu_B^2 B}{1 - Ug(E_F)/2}$$

μ_{Pauli} (et donc la susceptibilité) **diverge** pour $Ug(E_F)/2 \rightarrow 1$

et une **aimantation spontanée** apparaît même en l'absence de champ extérieur
= **FERRO**magnétisme de **Stoner** (voir aussi Solide 2)

Remarque : il peut enfin exister une interaction entre les électrons de conduction d'un métal **et** des **impuretés** magnétiques (moments localisés) appelée effet **Kondo** (1964).

Ces impuretés auront tendance à localiser les électrons de conduction autour d'elles, conduisant à une augmentation de la résistance électrique pour $T \rightarrow 0$.

Si le taux d'impuretés devient important, les électrons de conduction peuvent devenir la source d'un couplage (J_{eff}) entre elles (pouvant être positif ou négatif selon la distance qui les séparent) : effet **Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida** (RKKY).