

# PHYSIQUE DU SOLIDE ET MAGNETISME

Notes de cours  
Année 2018-2019

Hervé Cercellier

MODELE DE DRUDE DES METAUX .....	5
1. Hypothèses fondamentales du modèle de Drude .....	5
2. Transport électrique dans les métaux .....	7
2.1. Conductivité en courant continu .....	7
2.2. Conductivité en courant alternatif .....	7
3. Magnétorésistance et effet Hall .....	9
4. Transport thermique dans les métaux .....	11
4.1. Conductivité thermique des métaux .....	11
4.2. Nombre de Lorenz - Loi de Wiedemann-Franz .....	13
4.3. Effet Seebeck .....	14
MATERIAUX DIELECTRIQUES .....	15
1. Rappels d'électromagnétisme .....	15
1.1. Equations de Maxwell dans le vide .....	15
2. Réponse de la matière à un champ extérieur .....	16
2.1. Notion de polarisabilité et de susceptibilité .....	16
2.2. Polarisation de la matière .....	19
2.3. Fonction diélectrique d'un isolant ionique .....	23
3. Equations de Maxwell dans les milieux continus .....	24
PROPRIETES OPTIQUES DES SOLIDES .....	25
1. Equation de propagation des champs électromagnétiques dans un milieu continu ....	25
2. Relation de dispersion, fonction diélectrique, indice optique et réflectivité .....	26
3. Cas des métaux .....	27
3.1. Fonction diélectrique, fréquence plasma, relation de dispersion .....	27
3.2. Réflectivité et couleur des métaux .....	29
3.3. Comportement à basse fréquence - Effet de peau .....	30
4. Cas des diélectriques ioniques .....	31
4.1. Fonction diélectrique - Relation de Lydane-Sachs-Teller .....	31
4.2. Relations de dispersion - Polaritons .....	33
THEORIE SEMI-CLASSIQUE DES METAUX : MODELE DE SOMMERFELD .....	34
1. Propriétés d'un gaz d'électrons libres à température nulle .....	34
1.1. Etats propres et énergies du gaz d'électrons libres .....	34
1.2. Limite semi-classique et densité d'états .....	39
2. Propriétés du gaz d'électrons libres à température non nulle .....	42
2.1. Occupation d'états fermioniques - distribution statistique de Fermi-Dirac .....	42
2.2. Développement de Sommerfeld .....	43
2.3. Propriétés thermodynamiques .....	45
2.4. Propriétés de transport .....	47
2.4.1. Conductivité DC .....	47

2.4.2. Conductivité thermique-Loi de Wiedemann-Franz .....	49
2.4.3. Pouvoir thermoélectrique .....	49
<b>RESEAU CRISTALLIN ET STRUCTURE DE BANDES.....</b>	<b>50</b>
1. Elements de structure cristalline et de cristallographie .....	50
1.1. Définitions : réseau cristallin, maille et motif.....	50
1.2. Réseaux de Bravais en 3 D .....	51
1.3. Le réseau réciproque.....	53
1.4. Les Zones de Brillouin du réseau réciproque : .....	55
1.5. Visualisation du réseau réel et du réseau réciproque.....	56
2. Effet de la périodicité sur les propriétés électroniques.....	57
2.1. Modèle de Kronig-Penney.....	64
2.2. Métaux, isolants et semi-conducteurs .....	67
<b>VIBRATIONS DU RESEAU - PHONONS .....</b>	<b>68</b>
1. Description classique des phonons .....	68
1.1. Approximation harmonique .....	68
1.2. Energie interne .....	69
2. Phonons acoustiques et phonons optiques .....	70
2.1. Modes de vibration d'une chaîne monoatomique .....	70
2.2. Modes de vibration d'une chaîne diatomique .....	72
2.3. Modes de vibration dans un cristal à 3 dimensions : .....	75
3. Propriétés thermodynamiques des phonons.....	77
3.1. Facteur d'occupation, énergie, densité de modes .....	77
3.2. Phonons acoustiques : modèle de Debye .....	79
3.3. Phonons optiques : modèle d'Einstein .....	82
<b>ELEMENTS DE MAGNETISME.....</b>	<b>84</b>
1. Grandeurs magnétiques .....	84
1.1. Dipôle magnétique.....	84
1.2. Dynamique d'un moment magnétique sous champ : précession de Larmor...85	
1.3. Susceptibilité magnétique - Définition des grandeurs magnétiques ( , , ) .....	86
1.4. Le champ démagnétisant.....	87
2. Aspects thermodynamiques.....	88
2.1. Interaction entre un système magnétique et un champ extérieur .....	88
2.2. Fonctions thermodynamiques.....	89
2.3. Application : refroidissement par désaimantation adiabatique .....	90
<b>MAGNETISME DES MOMENTS LOCALISES.....</b>	<b>91</b>
1. Magnétisme classique .....	91
1.1. Paramagnétisme de Langevin.....	91

1.2. Diamagnétisme de Langevin .....	92
1.3. Susceptibilité totale - Théorème de Bohr - Van Leuwen.....	95
2. Magnétisme quantique.....	96
2.1. Moments cinétiques d'un atome .....	96
2.2. Couplage spin-orbite, effet Zeeman, facteur de Landé .....	97
2.3. Moment magnétique des atomes à plusieurs électrons : règles de Hund .....	100
3. Magnétisme d'une assemblée de moments localisés : paramagnétisme de Brillouin	102
4. Le ferromagnétisme.....	105
4.1. Phénoménologie des matériaux ferromagnétiques.....	105
4.2. Origine du ferromagnétisme : l'interaction d'échange .....	107
4.3. Hamiltonien effectif de Heisenberg.....	108
4.4. Modèle de champ moyen de Curie-Weiss .....	109
4.5. Théorie de Landau de la transition de phase ferromagnétique.....	114
4.5.1. Equation d'état d'un ferromagnétique .....	114
4.5.2. Théorie de Landau.....	115
MAGNETISME DU GAZ D'ELECTRONS .....	118
1. Paramagnétisme de Pauli .....	118
2. Diamagnétisme de Landau (partie optionnelle) .....	120



# MODELE DE DRUDE DES METAUX

Le modèle de Drude, constitue l'application aux métaux des développements ultimes de la physique du XIX<sup>ème</sup> siècle : pour la première fois les charges électriques négatives des métaux sont clairement identifiées comme étant des électrons (découverts en 1897 par J.J. Thomson), et leurs propriétés sont traitées en utilisant les équations de Maxwell de l'électromagnétisme et la théorie cinétique des gaz parfaits. Bien que conceptuellement faux, ce modèle permet de prédire qualitativement de nombreuses propriétés électriques et optiques des métaux, avec même parfois (bien que rarement) un bon accord quantitatif avec l'expérience. Les limites de ce modèle montrèrent de façon criante les insuffisances de la physique classique dans le traitement des propriétés microscopiques de la matière. Il faudra attendre les développements de la mécanique quantique pour fournir une description satisfaisante des métaux, et des solides en général.

## 1. Hypothèses fondamentales du modèle de Drude

Pour comprendre les hypothèses de la théorie de Drude, il faut se rappeler qu'à l'époque la structure interne des atomes n'était pas encore connue; seule l'existence de l'électron venait d'être mise en évidence. Drude fait l'hypothèse qu'un métal est constitué d'électrons libres de se déplacer et d'ions du réseau, supposées fixes, dont la charge compense exactement celle du gaz d'électrons libres.

Les électrons de conduction sont traités comme un gaz parfait classique : la théorie cinétique des gaz de Maxwell est utilisée, et les interactions électron-électron sont totalement négligées. Sachant que pour un métal monovalent la densité électronique est de l'ordre de 1000 fois plus élevée que la densité de l'atmosphère terrestre, on peut douter de la validité de ces hypothèses. On verra par la suite que la nature fermionique des électrons permet de négliger les interactions électron-électron dans de nombreux métaux.

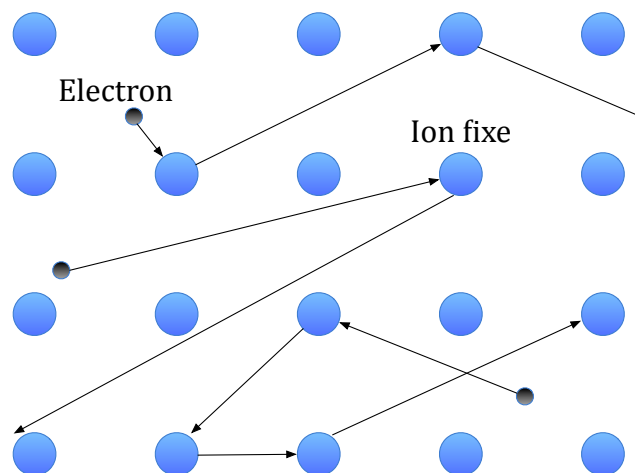


Figure 1.1 - Structure schématique d'un métal dans le modèle de Drude. Chaque électron a une trajectoire aléatoire résultant des chocs avec les ions du réseau, mais on suppose qu'en moyenne la durée entre 2 chocs consécutifs est une constante  $\tau$ , appelée temps de relaxation.

Les électrons peuvent subir des chocs avec les ions du réseau. On suppose qu'après chaque choc la vitesse de l'électron est redistribuée aléatoirement, avec une norme correspondant à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$  :  $||\vec{v}|| \sim \sqrt{k_B T/m}$ . Le temps moyen entre deux collisions est appelé *temps de relaxation*, et noté  $\tau$ .

La densité de courant  $\vec{j}(t)$  est reliée à la vitesse moyenne des électrons de conduction,  $\vec{v}(t)$  par la relation

$$\vec{j}(t) = n e \vec{v}(t)$$

où  $n$  est la densité volumique d'électrons de conduction, supposée indépendante de la température (ce qui est correct en très bonne approximation pour la plupart des métaux).

On applique une force extérieure  $\vec{f}(t)$  sur les électrons. Considérons l'évolution de la vitesse moyenne des électrons pendant un intervalle de temps  $dt$ . Une fraction  $\frac{dt}{\tau}$  des électrons subira au moins une collision pendant  $dt$ , avec une contribution nulle à l'évolution de la vitesse moyenne. La fraction restante des électrons, soit  $(1 - \frac{dt}{\tau})$ , est soumise à la force extérieure et sa vitesse moyenne par électron  $\vec{v}(t + dt) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{f}(t)}{m} dt + O(dt^2)$ .

On a alors

$$m \vec{v}(t + dt) = \left[ m \vec{v}(t) + \vec{f}(t) dt + O(dt^2) \right] \left( 1 - \frac{dt}{\tau} \right)$$

En ne gardant que les termes linéaires en  $dt$ , on obtient

$$m \left[ \vec{v}(t) + \frac{d\vec{v}}{dt} dt \right] = - \frac{m \vec{v}}{\tau} dt + \vec{f}(t) dt + m \vec{v}(t)$$

ce qui se simplifie finalement sous la forme

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = - \frac{m \vec{v}}{\tau} + \vec{f}(t)$$

On obtient l'équivalent de la relation fondamentale de la dynamique newtonienne ! On peut remarquer que la résultante des chocs microscopiques introduits dans le modèle est équivalente à une force de frottements fluide  $\vec{f}_f = - \frac{m}{\tau} \vec{v}$ .

A chaque fois nous chercherons des solutions stationnaires définies par  $\frac{d\vec{v}}{dt} = 0$ , soit  $\vec{v} = \frac{\tau}{m} \vec{f}$ . Nous allons appliquer ces équations aux cas d'une pure force Coulombienne pour déterminer la conductivité des métaux, et d'une force de Lorentz pour décrire l'effet Hall et la magnéto-résistance.

## 2. Transport électrique dans les métaux

### 2.1. Conductivité en courant continu

Dans ce cas les électrons sont soumis à une force  $\vec{f} = -|e|\vec{E}$ , et la vitesse stationnaire  $\vec{v} = -\frac{|e|\tau}{m}\vec{E}$ .

La densité de courant s'écrit alors  $\vec{j} = -n|e|\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E}$

On reconnaît la loi d'Ohm locale  $\vec{j} = \sigma_{DC}\vec{E}$  avec la conductivité électrique en courant continu

$$\sigma_{DC} = \frac{ne^2\tau}{m}$$

On verra par la suite que la conductivité peut encore s'écrire de cette manière lorsqu'on considère la nature quantique des électrons, bien que cette similarité soit purement accidentelle.

### 2.2. Conductivité en courant alternatif

Supposons maintenant que le gaz d'électrons est soumis à un champ électrique alternatif  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ . Pour des pulsations pas trop grandes, on pourra négliger les variations spatiales du champ lié à sa propagation dans le conducteur, et en bonne approximation le champ est homogène dans le conducteur.

Dans cette approximation les électrons vont suivre les variations temporelles du champ, et la vitesse moyenne par électron s'écrira  $\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-i(\omega t + \varphi)}$ . L'équation (ref) s'écrit alors :

$$m(-i\omega)\vec{v} = -\frac{m\vec{v}}{\tau} - |e|\vec{E}$$

qui amène le résultat suivant :  $\vec{v} = -\frac{|e|\tau}{m}\left(\frac{1}{1-i\omega\tau}\right)\vec{E}$

On réécrit alors la densité de courant :  $\vec{j} = -n|e|\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m}\left(\frac{1}{1-i\omega\tau}\right)\vec{E} = \sigma(\omega)\vec{E}$

d'où l'on tire l'expression de la conductivité électrique en courant alternatif :

$$\begin{aligned}\sigma(\omega) &= \frac{ne^2\tau}{m}\left(\frac{1}{1-i\omega\tau}\right) \\ &= \frac{\sigma_{DC}}{1-i\omega\tau}\end{aligned}$$

Il est logique en régime alternatif de trouver une conductivité sous la forme d'un nombre complexe (cf cours d'électricité de L1). Les parties réelle et imaginaire s'écrivent

$$\Re(\sigma(\omega)) = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \sigma_{DC}$$

$$\Im(\sigma(\omega)) = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \sigma_{DC}$$

qu'on peut condenser sous la forme  $\sigma(\omega) = \frac{\sigma_{DC}}{1 + \omega^2 \tau^2} \exp[i \arctan(\omega \tau)]$ , où l'on fait apparaître explicitement l'amplitude et le déphasage du courant par rapport au champ exciteur.

La figure 1.1 présente les parties réelle et imaginaire de la conductivité en fonction de la fréquence. La partie réelle présente une forme Lorentzienne typique, connue sous le nom de "pic de Drude". On peut expliquer simplement la diminution de la conductivité avec la fréquence : à basse fréquence les électrons peuvent "suivre" les oscillations du champ électrique et établir un courant alternatif, alors qu'à haute fréquence l'inertie des électrons les empêche de suivre les variations du champ. Il n'y a pas en moyenne de courant de charges qui se crée sous l'effet du champ : la conductivité apparaît plus faible.

La largeur à mi-hauteur du pic de Drude est exactement  $\omega_{HWHM} = 1/\tau$ . C'est pour cette valeur également que la partie imaginaire présente un maximum, et que le déphasage est de  $\pi/4$ .

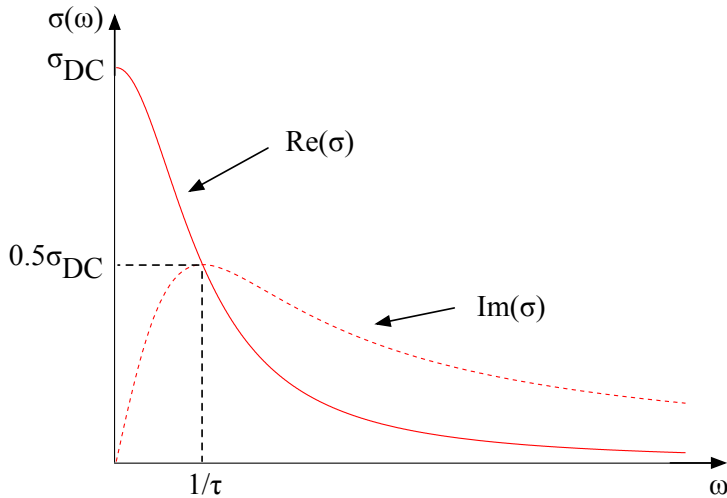


Figure 1.1 - Conductivité des métaux dans le modèle de Dude

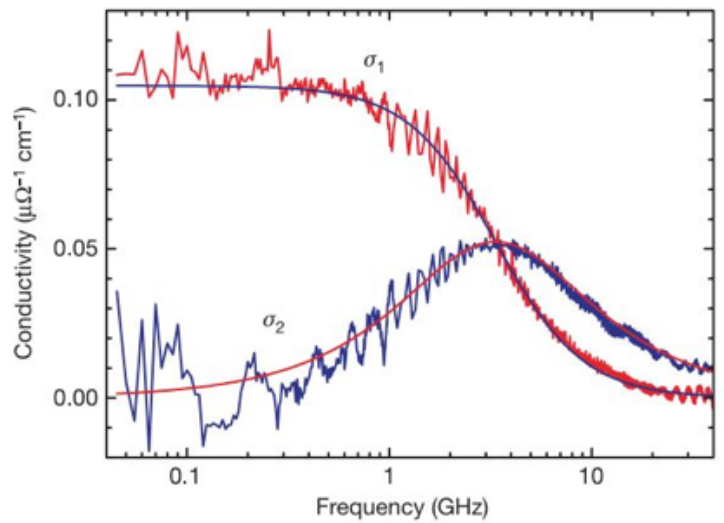


Figure 1.2 - Conductivité du composé  $UPd_2Al_3$  mesurée à  $T=2.75$  K. Les mesures sont en excellent accord avec le modèle de Drude (courbes lisses). D'après [Nature 438, 1135–1137].

On peut voir en figure 1.2 les mesures expérimentales effectuées sur le composé  $UPd_2Al_3$  à une température de 2.75 K, qui vérifient en excellente approximation les prédictions du modèle de Drude (en traits pleins). Les paramètres extraits du modèle sont  $\sigma_{DC} = 0.105(\mu\Omega \cdot cm)^{-1}$  et  $\tau = 4.8 \cdot 10^{-11}s$ , ce qui correspond à un très bon métal avec très peu de défauts.

### 3. Magnétorésistance et effet Hall

Dans ce cas les électrons sont soumis à un champ électrique et un champ magnétique constants. En régime stationnaire les électrons sont soumis à la force de Lorentz et la vitesse stationnaire obéit à l'équation :

$$\vec{v} = -\frac{|e|\tau}{m}(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$$

La géométrie de l'expérience de Hall est représentée en figure 1.3. Le courant est contenu dans le plan  $xOy$ , et le champ magnétique est appliqué dans la direction  $Oz$  perpendiculaire à ce plan. L'équation précédente se décompose alors de la façon suivante sur les trois axes :

$$\begin{cases} v_x = -\frac{|e|\tau}{m}(E_x + v_y B_z - v_z B_y) = -\frac{|e|\tau}{m}(E_x + v_y B) \\ v_y = -\frac{|e|\tau}{m}(E_y + v_z B_x - v_x B_z) = -\frac{|e|\tau}{m}(E_y - v_x B) \\ v_z = -\frac{|e|\tau}{m}(E_z + v_x B_y - v_y B_x) = 0 \end{cases}$$

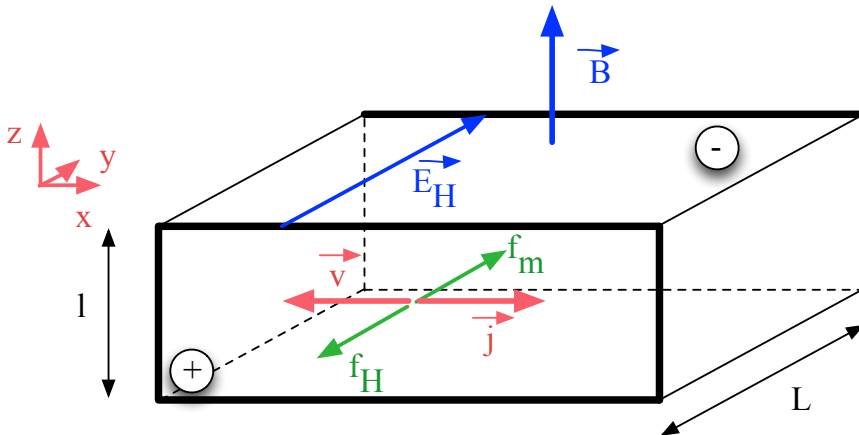


Figure 1.3 - Schéma de principe de l'expérience de Hall

En l'absence de champ magnétique on impose un courant selon l'axe  $Ox$  :  $j_x = -n|e|v_x$ . Sous l'effet du champ magnétique les électrons vont être déviés vers les bords du barreau et vont s'y accumuler, créant un excès de charges négatives sur une paroi et un excès de charges positives sur l'autre paroi du conducteur, et donc un champ électrostatique transverse  $E_y$ . L'équilibre est atteint lorsque ce champ atteint une valeur  $E_H$  qui compense exactement la composante magnétique de la force de Lorentz; on a alors  $v_y = 0$  et on peut simplifier les équations de la vitesse stationnaire :

$$\begin{cases} v_x = -\frac{|e|\tau}{m}E_x \\ v_y = -\frac{|e|\tau}{m}(E_H - v_x B) = 0 \end{cases}$$

d'où l'on tire la valeur de  $j_x$  et du champ de Hall  $E_H$  :

$$j_x = -n|e|v_x = \frac{ne^2\tau}{m}E_x = \sigma_{DC}E_x$$

et

$$E_H = v_x B = -\frac{|e|\tau}{m}E_x B = \frac{j_x}{-n|e|}B$$

On définit alors la magnétorésistance  $\rho(B)$  comme le rapport du champ électrostatique appliqué sur le courant traversant le barreau de Hall en présence de champ magnétique :

$$\rho(B) = \frac{E_x}{j_x} = \frac{1}{\sigma_{DC}}$$

Cette grandeur est indépendante du champ dans le modèle de Drude, ce qui ne correspond pas du tout à l'expérience ! Il faudra en fait tenir compte du spin de l'électron pour expliquer la magnétorésistance, et cela n'est possible que dans le cadre d'une description quantique des solides.

Une autre grandeur importante est le rapport du champ transverse sur le courant multiplié par le champ appliqué, grandeur appelée constante de Hall  $R_H$  :

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = -\frac{1}{n|e|}$$

Il est intéressant de réaliser que la constante de Hall est une grandeur macroscopique qui donne directement accès aux paramètres microscopiques d'un matériau donné que sont la densité de porteurs de charge et leur signe :  $R_H < 0$  si les porteurs ont une charge négative, et  $R_H > 0$  si les porteurs ont une charge positive.

Le modèle de Drude prédit une constante de Hall indépendante de la température et toujours négative. Cependant, l'expérience montre que dans la plupart des cas la constante de Hall varie avec la température, et peut même changer de signe dans le cas de matériaux complexes (un exemple récent étant le supraconducteur à haute température critique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sous-dopé). Une compréhension plus complète de ces phénomènes nécessite un traitement quantique des solides cristallins, qui sera abordé dans les cours de physique du solide avancée en S8 et en Master 2 MQ.

De même des mesures d'effet Hall effectuées sur un gaz d'électrons quasi-bidimensionnel, en champ magnétique intense et à très basse température, montrent que la résistance de Hall n'augmente pas linéairement avec le champ magnétique mais présente des valeurs quantifiées. Cet effet est d'origine purement quantique et n'est donc pas prédit par le modèle de Drude. Il résulte de la quantification des états électroniques en niveaux discrets, appelés niveaux de Landau, sous l'effet du champ magnétique, comme on le verra plus tard.

## 4. Transport thermique dans les métaux

### 4.1. Conductivité thermique des métaux

Les métaux ont en général une bien meilleure conduction thermique que les isolants. Drude fait l'hypothèse que la conduction thermique est assurée par les électrons de conduction, les ions du réseau, supposés fixes, ne pouvant pas contribuer.

Lorsqu'on applique un gradient de température  $\vec{\nabla}T$  sur un barreau métallique, il apparaît un courant thermique  $\vec{j}_Q$  proportionnel au gradient de température, selon la loi

$$\vec{j}_Q = -\kappa \vec{\nabla}T$$

$\kappa$  est la conductivité thermique du matériau, qui s'exprime en  $W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$ .

Dans le modèle de Drude un électron subit un choc après un temps moyen  $\tau$ , et possède après le choc une vitesse de direction aléatoire et dont la norme correspond à l'équilibre thermodynamique du gaz d'électrons à la température  $T$  de l'endroit où le choc a eu lieu. On rappelle qu'on se place dans la théorie cinétique des gaz classiques, ce qui signifie qu'on suppose que l'énergie thermique du gaz d'électrons ne dépend que de la température :  $E = E(T)$ .

Considérons un barreau métallique sur lequel on applique un gradient de température dans la direction  $Ox$ . Faisons le bilan des électrons passant de la zone chaude à la zone froide (et inversement) au point  $x$ . Par définition, chaque électron « chaud » a *en moyenne* subi un choc à l'abscisse  $x - l = x - v_x \tau$ , la norme de sa vitesse correspond à une température  $T(x - v_x \tau)$ , et il transporte une énergie moyenne  $E[T(x - v_x \tau)]$ . Le même raisonnement s'applique aux électrons « froids ».

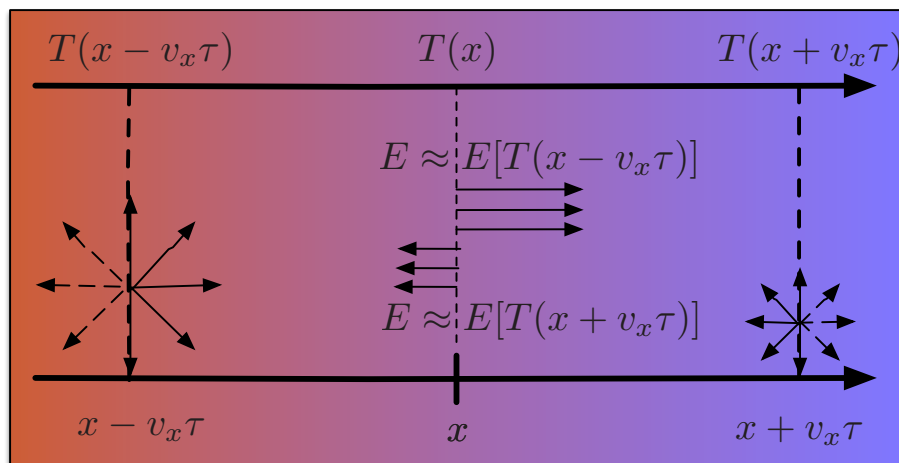


Figure 1.4 - Description des échanges d'énergie thermique dans le modèle de Drude : le flux total d'énergie traversant la surface  $x$  est la somme des flux d'électrons « chauds » et « froids », provenant en moyenne d'une distance égale au libre parcours moyen  $l$ , et portant une énergie moyenne correspondant à la température à la distance  $l$  du plan  $x$ .

On peut alors calculer le flux d'énergie thermique totale traversant la surface en  $x$ . Par analogie avec la définition du courant électrique, on peut écrire

$$\begin{aligned}\vec{j}_Q &= \vec{j}_{Q_{chaud}} - \vec{j}_{Q_{froid}} \\ &= n_{chaud} E_{chaud} \vec{v}_{chaud} - n_{froid} E_{froid} \vec{v}_{froid}\end{aligned}$$

On peut simplifier cette expression en remarquant que :

- $n_{chaud} = n_{froid} = \frac{n}{2}$  car seulement la moitié des électrons ont leur vecteur vitesse orienté vers le plan  $x$
- la vitesse moyenne et la température varient peu sur la distance  $l$  : on  $v_{chaud} \approx v_{froid} \approx v_x$ , et également  $v_x \tau \frac{dT}{dx} \ll 1$

On obtient alors pour le courant, en projetant sur la direction  $Ox$  :

$$j_{Qx} = \frac{n}{2} v_x \{ E[T(x - v_x \tau)] - E[T(x + v_x \tau)] \}$$

Comme  $v_x \tau$  est une longueur microscopique, on peut faire un développement limité :

$$j_{Qx} = \frac{n}{2} v_x \left\{ E[T(x) - v_x \tau \frac{dT}{dx}] - E[T(x) + v_x \tau \frac{dT}{dx}] \right\}$$

et enfin

$$\begin{aligned}j_{Qx} &= \frac{n}{2} v_x \left\{ E[T(x)] - v_x \tau \frac{dT}{dx} \frac{dE}{dT} - E[T(x)] + v_x \tau \frac{dT}{dx} \frac{dE}{dT} \right\} \\ &= -n v_x^2 \tau \frac{dE}{dT} \frac{dT}{dx}\end{aligned}$$

La simplification et la généralisation de cette expression en 3 dimensions est directe :

- par définition  $n \frac{d\varepsilon}{dT} = c_v$ , la chaleur spécifique du gaz d'électrons
- pour un système isotrope  $v_x^2 = \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$
- substitution  $\frac{dT}{dx} \rightarrow \nabla T$

On obtient alors l'expression de la conductivité thermique pour un métal 3D isotrope

$$\begin{aligned}\vec{j}_Q &= -\frac{1}{3} \langle v^2 \rangle c_v \tau \nabla T = -\kappa \nabla T \\ \Rightarrow \kappa &= \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle c_v \tau\end{aligned}$$



## 4.2. Nombre de Lorenz - Loi de Wiedemann-Franz

Comme on vient de le voir, dans le modèle de Drude la conduction électrique et la conduction thermique sont toutes deux dues aux électrons de conduction. Il est alors légitime de rechercher s'il existe une relation entre ces deux conductivités. Expérimentalement la loi empirique de Wiedemann-Franz établit que le rapport de la conductivité thermique à la conductivité électrique est proportionnel à la température, avec une constante de proportionnalité appelée nombre de Lorenz  $L$  dont la valeur est quasi-universelle pour les métaux :

$$\frac{\kappa}{\sigma_{DC}} = LT$$

Avec les formes de  $\kappa$  et  $\sigma_{DC}$  trouvées précédemment, on obtient

$$\frac{\kappa}{\sigma_{DC}} = \frac{v^2 c_v \tau m}{3n e^2 \tau} = \frac{m v^2 c_v}{3n e^2}$$

Pour un gaz parfait monoparticulaire l'équipartition de l'énergie impose  $m v^2 = 3n k_B T$  et  $c_v = \frac{3}{2} k_B$ . On obtient alors

$$\begin{aligned} \frac{\kappa}{\sigma_{DC}} &= \frac{3k_B^2}{2e^2} T = LT \\ \Rightarrow L &= \frac{3}{2} \left( \frac{k_B}{|e|} \right)^2 = 1.11 \times 10^{-8} W \cdot \Omega \cdot K^{-2} \end{aligned}$$

Cette valeur est correcte à un facteur 2 près, comme on peut le voir dans le tableau ci-dessous. Pour l'anecdote, il faut savoir que dans le calcul initial une erreur d'un facteur 2 avait conduit à une valeur du nombre de Lorenz très proche de la valeur expérimentale, ce qui avait donné beaucoup de crédit au modèle de Drude dans la communauté scientifique.

A notre époque où la mécanique quantique s'est imposée comme la théorie permettant de décrire les propriétés des solides avec une précision remarquable, il peut paraître étonnant que les hypothèses classiques de Drude mènent à un résultat si proche de l'expérience. Nous montrerons par la suite que les hypothèses de Drude conduisent à deux erreurs d'un facteur 100 qui se compensent : le nombre réel d'électrons participant aux propriétés physiques des métaux est environ 100 fois plus faible que supposé, mais leur énergie moyenne est environ 100 fois plus grande que dans le cas d'un gaz parfait.

Métal	Ag	Au	Cd	Cu	Mo	Pb	Pt	Sb	W	Zn
$L \times 10^8 W \cdot \Omega \cdot K^{-1} @ 273K$	2.31	2.35	2.42	2.23	2.61	2.47	2.51	2.52	3.04	2.31

## 4.3. Effet Seebeck

Dans la détermination de la conductivité thermique, nous avons montré que l'établissement d'un gradient de température donnait naissance à un courant d'électrons, des zones chaudes vers les zones froides. Dans un barreau en circuit ouvert, il va alors y avoir accumulation de charges aux extrémités du barreau et l'établissement d'un champ électrique s'opposant à la dérive thermique des électrons. Un gradient de température appliqué à un barreau métallique long et fin doit donc s'accompagner d'un champ électrique opposé à ce gradient (et d'une différence de potentiel associée) : c'est l'effet Seebeck. On définit le pouvoir thermoélectrique  $Q$  par la relation :

$$\vec{E} = Q \vec{\nabla} T$$

Pour estimer  $Q$ , il suffit d'écrire qu'en régime stationnaire la vitesse de dérive totale (due au gradient thermique,  $\vec{v}_Q$ , et au champ électrique,  $\vec{v}_E$ ) est nulle :  $\vec{v}_Q + \vec{v}_E = 0$ .

La vitesse de dérive thermique s'évalue comme précédemment :

$$\begin{aligned} v_{Qx} &= \frac{1}{2} [v_x(x - v_x \tau) - v_x(x + v_x \tau)] = -\tau v \frac{dv_x}{dx} \\ &= -\frac{\tau}{m} \frac{d}{dx} \left( \frac{mv_x^2}{2} \right) = -\frac{\tau}{m} \frac{dE_x}{dT} \frac{dT}{dx} \end{aligned}$$

La généralisation à 3 dimensions isotropes donne alors :

$$\begin{aligned} \vec{v}_Q &= -\frac{\tau}{m} \frac{1}{3} \frac{d\varepsilon}{dT} \vec{\nabla} T \\ \vec{v}_E &= -\frac{|e|\tau}{m} \vec{E} = -\frac{|e|\tau}{m} Q \vec{\nabla} T \\ \Rightarrow Q &= -\frac{1}{3|e|} \frac{d\varepsilon}{dT} = -\frac{c_v}{3n|e|} \end{aligned}$$

En mécanique classique,  $c_v = \frac{3}{2} n k_B$ , et on obtient

$$Q = -\frac{k_B}{2|e|} = -0.43 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ce résultat surestime d'un facteur 100 les valeurs habituellement observées sur les métaux à température ambiante. C'est la même erreur qui est survenue deux fois dans les paragraphes précédents, mais qui cette fois n'est plus compensée. Ce désaccord montre sans équivoque que la mécanique statistique classique est incorrecte pour décrire les électrons dans les solides.

# MATERIAUX DIELECTRIQUES

## 1. Rappels d'électromagnétisme

### 1.1. Equations de Maxwell dans le vide

En 1867, Maxwell a unifié les lois de l'électromagnétisme en un jeu de 4 équations locales décrivant les relations entre les champs électrique et magnétique  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  et les distributions de charges  $\rho(\vec{r})$  et de courants  $\vec{j}(\vec{r})$  leur ayant donné naissance :

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} & \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\ \nabla \wedge \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} & \nabla \wedge \vec{B} &= \mu_0 \left( \vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)\end{aligned}$$

Les distributions de charges et de courants introduits dans les équations ci-dessus sont des distributions "excitatrices", dont on suppose qu'elles ne sont pas modifiées par le champ qu'elles créent. On va voir dans ce qui suit comment les équations de Maxwell sont modifiées en présence de matériaux diélectriques ou magnétiques.

### 1.2. Dipôle électrique et moment dipolaire

Même si un système est électriquement neutre à l'échelle macroscopique, à l'échelle microscopique le barycentre des charges positives et négatives n'est pas forcément confondu et des dipôles électrostatiques peuvent exister, spontanément ou induits par l'application d'un champ. De même les électrons à l'intérieur d'une molécule ou d'un solide peuvent être libre de se déplacer et former ainsi des sortes de "boucles de courant" microscopiques formant des dipôles magnétiques.

La forme la plus simple de dipôle électrique consiste en deux charges  $q$  égales et opposées séparées par une distance  $2a$ . On définit le moment dipolaire  $\vec{p} = 2aq\vec{i}$ . Le champ créé par un dipôle est la somme des deux champs créés par chaque charge. Cependant, en pratique la taille typique d'un dipôle est de l'ordre de celle d'un atome et on s'intéresse le plus souvent aux effets macroscopiques de nombreux dipôles. Il est alors pratique de calculer le potentiel et le champ électrostatiques créés par le dipôle à grande distance  $r \gg a$  :

$$\begin{aligned}V(r, \theta) &= \frac{p \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \\ E_r(r, \theta) &= -\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{2p \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^3} \\ E_\theta(r, \theta) &= -\frac{\partial V}{r \partial \theta} = \frac{p \sin \theta}{4\pi\epsilon_0 r^3}\end{aligned}$$

Plongé dans un champ électrique  $\vec{E}_{ext}$ , le dipôle a une énergie potentielle  $E_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}_{ext}$  et est soumis à un couple  $\vec{\Gamma} = \vec{p} \wedge \vec{E}_{ext}$ .

Pour un nombre macroscopique  $N$  de dipôles occupant un volume  $V$ , on définit la polarisation  $\vec{P}$  comme le moment dipolaire moyen total par unité de volume :

$$\vec{P} = \frac{N}{V} \langle \vec{p} \rangle$$

La moyenne  $\langle \rangle$  s'entend ici comme la moyenne thermodynamique à l'équilibre (cf cours de physique statistique).

## 2. Réponse de la matière à un champ extérieur

### 2.1. Notion de polarisabilité et de susceptibilité

Comme on l'a dit plus haut, certaines molécules et solides portent des moments dipolaires permanents lorsque le barycentre des charges nucléaires ne correspond pas à celui du nuage électronique. On parle alors de milieux polaires. Parmi les cas les plus connus on peut citer la molécule d'eau, dans laquelle l'oxygène porte un léger excès d'électrons au détriment des deux hydrogène, ou le monoxyde de carbone. Ce caractère à la fois covalent et ionique de la liaison chimique se retrouve dans certains types de cristaux, ce qui donne naissance à des propriétés physiques très riches (piézo-électricité dans  $\text{BaTiO}_3$  par exemple).

Les milieux polaires peuvent être classés en deux catégories principales :

- des milieux dont la polarisation est nulle en l'absence de champ électrique appliqué, en raison de l'agitation thermique. C'est le cas de l'eau par exemple. Sous l'effet d'un champ électrique extérieur les moments dipolaires vont avoir tendance à s'aligner dans le sens du champ électrique, et la polarisation ne sera alors plus nulle. On parle de milieux *paraélectriques*.
- des milieux présentant une polarisation spontanée non nulle, même en l'absence de champ, et pour des températures  $T$  inférieures à une température critique  $T_c$ . On parle alors de milieux *ferroélectriques*. Pour  $T > T_c$ , l'agitation thermique l'emporte et le comportement est en général paraélectrique. C'est le cas par exemple de certains composés de la famille des perovskites comme  $\text{BaTiO}_3$  ou  $\text{PbTiO}_3$ .

Les milieux non polaires ne possèdent pas de moment permanent. Cependant, un moment dipolaire peut être induit par un champ extérieur.

Considérons un modèle d'atome simple, dit modèle de "Jellium". Le noyau est modélisé par une charge ponctuelle  $+Q$  et le nuage électronique par une sphère indéformable uniformément chargée de rayon  $a_0$ , centrée sur le noyau et portant la charge totale  $-Q$ . D'après le théorème de Gauss, le champ électrique à l'intérieur de l'atome est nul en l'absence de champ appliqué et le moment dipolaire est nul car le barycentre des charges du noyau et

du nuage électronique sont confondus. On applique maintenant un champ extérieur  $\vec{E}_{ext}$ . Si on ne considère pas un atome isolé mais un atome au sein d'un solide ou d'un fluide, le champ ressenti par l'atome aura un caractère local en raison de la réponse des autres atomes au champ extérieur. Appelons ce champ  $\vec{E}_{loc}$ .

Sous l'effet du champ  $\vec{E}_{loc}$ , le noyau et le nuage électronique se décalent en sens opposés, ce qui provoque l'apparition d'une force de rappel et d'un moment dipolaire induit  $\vec{p}_{ind}$ . L'équilibre mécanique est atteint lorsque la force de rappel compense exactement la force électrostatique, et on peut alors montrer que le moment induit est relié au champ local par la relation

$$\vec{p}_{ind} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}_{loc} \quad .$$

Le paramètre  $\alpha$  est appelé *polarisabilité* de l'atome. Il est en général proportionnel au volume de la distribution de charges. Le modèle de Jellium donne par exemple  $\alpha = 4\pi a_0^3$  (à comparer au résultat quantique pour l'électron 1s de l'atome H,  $\alpha = 16\pi a_0^3$ ), et pour une chaîne d'ions espacés d'une distance  $d$ ,  $\alpha = \pi d^3$ .

A l'échelle macroscopique on définit la *susceptibilité diélectrique*  $\chi$  par

$$\vec{P}_{ind} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

où  $\vec{E}$  est le champ macroscopique,  $\vec{E} \neq \vec{E}_{loc}$ .

La relation entre le champ local et le champ macroscopique étant traitée en détails dans de nombreux ouvrages d'électromagnétisme, nous ne nous attarderons pas sur ce point ici.

On définit le vecteur *déplacement diélectrique*  $\vec{D}$  comme

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0(1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}.$$

Dans les diélectriques on appelle habituellement  $\epsilon_r$  permittivité relative, et dans le cas plus général on l'appelle constante diélectrique, ou fonction diélectrique, lorsqu'elle dépend fortement de l'énergie et du vecteur d'onde, comme dans les métaux par exemple.

Remarques :

- $\chi$  est une grandeur sans unité
- on définit l'indice optique  $n$  d'un milieu comme  $n = \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{1 + \chi}$
- dans le cas général la polarisation et le champ ne sont pas colinéaires. La susceptibilité diélectrique est alors un tenseur  $\chi_{ij}$  tel que  $P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j$  où  $i, j = x, y, z$ .

## 2.1.1.Relation de Clausius

On vient de définir des grandeurs diélectriques locales et des grandeurs globales. On peut alors se demander quelle est le lien entre ces deux échelles, et on va donc chercher à établir une relation entre la polarisabilité  $\alpha$ , grandeur microscopique, et la constante diélectrique  $\epsilon_r$ , grandeur macroscopique.

Tout d'abord, on peut exprimer la polarisation en fonction du champ macroscopique :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0(1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$$

d'où l'on déduit

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1) \vec{E}$$

Dans le cas d'un cristal où chaque site atomique a une symétrie cubique, le champ local, appelé champ de Lorentz, peut s'écrire

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon_r + 2}{3} \vec{E}$$

On peut alors se rappeler que, par définition, la polarisation est le moment dipolaire moyen par unite de volume :

$$\vec{P} = \frac{\vec{P}_{ind}}{V} = \frac{\alpha \epsilon_0}{V} \vec{E}_{loc}$$

avec les deux équations précédentes, on obtient :

$$\epsilon_0(\epsilon_r - 1) \vec{E} = \frac{\alpha \epsilon_0}{V} \frac{\epsilon_r + 2}{3} \vec{E}$$

d'où l'on tire la relation de Clausius :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\alpha}{3V}$$

## 2.2. Polarisabilité de la matière

### 2.2.1. Polarisabilité atomique statique

L'atome est modélisé par une approximation de "jellium" (voir figure 2.1) : on considère un noyau ponctuel de masse  $M$  et de charge  $+Z|e|$ , initialement au centre d'un nuage électronique sphérique, de rayon  $R$ , uniformément chargé d'une charge  $-Z|e|$ . On applique alors un champ électrique local de grande longueur d'onde et basse fréquence par rapport à la taille de l'atome et de sa fréquence d'oscillation propre (concept qui sera défini un peu plus loin) :  $\vec{E}_{loc} = cte$ . Sous l'effet du champ le noyau et les électrons vont se déplacer en sens opposés, jusqu'à une distance d'équilibre  $r_{eq}$  telle que la force de rappel électrostatique entre noyau et électrons compense exactement l'effet du champ extérieur.

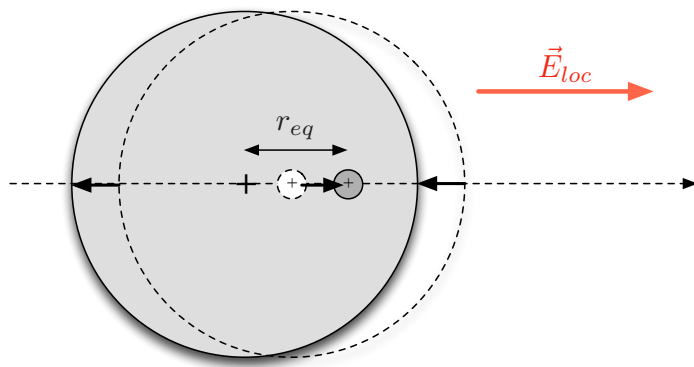


Figure 2.1 - Modèle d'atome dans l'approximation du « Jellium »

A l'aide du théorème de Gauss, il est facile de montrer que le champ électrostatique créé par le nuage électronique à une distance  $r$  de son centre est radial, dirigé vers le centre du nuage, et de norme :

$$E_e(r) = \frac{Z|e|r}{4\pi R^3 \epsilon_0}$$

A l'équilibre ce champ compense parfaitement le champ appliqué au noyau. La projection sur l'axe reliant le noyau au centre de la distribution électronique s'écrit alors

$$E_e(r_{eq}) = -\frac{Z|e|r_{eq}}{4\pi R^3 \epsilon_0} = -E_{loc}$$

Le barycentre des charges positives et négatives n'étant plus confondu, il apparaît alors un moment induit

$$\vec{p} = Z|e|\vec{r}_{eq} = 4\pi R^3 \epsilon_0 \vec{E}_{loc}$$

On obtient alors la polarisabilité statique  $\alpha_0 = 4\pi R^3$ .

**Remarque :** dans l'hypothèse (réaliste) où l'atome est peu déformé par le champ, ce qui se traduit par  $r_{eq} < a_0$ , où  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  est le rayon de Bohr, le calcul quantique utilisant la densité électronique de l'orbitale 1s de l'hydrogène donne une polarisabilité  $\alpha_0 = 16\pi a_0^3$ .

Ce résultat est proche de la prédiction du modèle de Jellium, ce qui s'explique par le fait que dans les deux modèles la densité électronique conserve la symétrie sphérique, mais aussi par le fait que dans les deux cas la force de rappel noyau-électron est harmonique (de manière exacte pour le Jellium, et approchée pour l'orbitale 1s dans la limite  $r_{eq} < a_0$ ).

### 2.2.2. Polarisabilité atomique dynamique

Comme on vient de le voir, la force de rappel exercée par les électrons sur le noyau est harmonique en bonne approximation. On peut écrire

$$f_{e-} = Z|e|E_{e-} = -\frac{(Z|e|)^2}{\alpha_0\epsilon_0}r_{eq}$$

Le nuage électronique étant environ 2000 fois plus léger que le noyau, le centre de masse de l'atome sera quasiment confondu avec le noyau, et il sera plus facile de considérer le mouvement du nuage électronique autour du noyau supposé fixe. Avec la loi d'action-réaction et le changement de référentiel, les électrons sont soumis à la force de rappel du noyau

$$f_n(r_{eq}) = -f_{e-}(-r_{eq}) = -\frac{(Z|e|)^2}{\alpha_0\epsilon_0}r_{eq} = -Zm\omega_0^2r_{eq}$$

où l'on a défini la fréquence propre de vibration atomique  $\omega_0 = \left(\frac{Z|e|^2}{\alpha_0\epsilon_0 m}\right)^{1/2}$ . On peut remarquer que la force d'interaction est indépendante du référentiel, ce qui est attendu par l'invariance galiléenne.

L'équation du mouvement du nuage électronique s'écrit

$$Zm\frac{d^2r_{eq}}{dt^2} = -Zm\omega_0^2r_{eq} - Z|e|E_{loc}$$

Comme dans le cas statique, on considère un champ local de grande longueur d'onde, mais oscillant cette fois-ci, de la forme  $\vec{E}_{loc}(t) = \vec{E}_{loc,0} \exp(-i\omega t)$ . Dans la limite de réponse linéaire, on pourra alors écrire  $r_{eq}(t) = r_{eq,0} \exp(-i\omega t)$ , et linéariser l'équation du mouvement :

$$-m\omega^2r_{eq} = -m\omega_0^2r_{eq} - |e|E_{loc,0}$$

d'où l'on déduit

$$r_{eq} = \frac{-|e|E_{loc,0}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

Le moment induit

$$\vec{p} = -Z|e|\vec{r}_{eq} = \frac{Z|e|^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}\vec{E}_{loc}.$$



On en déduit que la polarisabilité atomique dynamique s'écrit

$$\alpha(\omega) = \frac{Z|e|^2}{m\epsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2)} = \alpha_0 \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

### 2.2.3. Polarisation de déplacement

Dans les cristaux ioniques, l'application d'un champ extérieur va déplacer les anions et les cations dans des sens opposés, et par conséquent les liaisons ioniques vont entrer en vibration. Il va alors apparaître dans le réseau cristallin une polarisation appelée polarisation de déplacement. Pour modéliser cet effet on considère une chaîne ionique composée d'anions et cations alternés, de charge  $\pm Z|e|$ , de masses  $M_1$  et  $M_2$ , respectivement (voir figure 2.2). Comme pour la polarisabilité atomique on considère de petits déplacements des ions par rapport à leur position d'équilibre, ce qui permet de modéliser les liaisons par une force de rappel harmonique, avec une constante de raideur  $K$ . De plus, on considère là encore un champ local de grande longueur d'onde, de telle façon que tous les ions ressentent un champ de même norme et direction au même moment :  $\vec{E}_{loc}(\vec{r}, t) = \vec{E}_{loc}(t)$ .

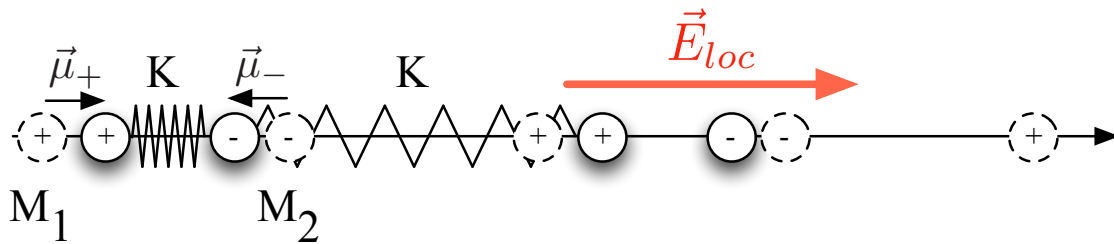


Figure 2.2 - Modèle de chaîne atomique ionique

Le moment induit par le déplacement des ions s'écrit

$$\vec{p} = Z|e|(\vec{\mu}_+ - \vec{\mu}_-) = Z|e|\vec{w}$$

Les équations du mouvement couplées s'écrivent

$$\begin{cases} M_+ \frac{d^2 \mu_+}{dt^2} = -K(\mu_+ - \mu_-) + Z|e|E_{loc} \\ M_- \frac{d^2 \mu_-}{dt^2} = -K(\mu_- - \mu_+) - Z|e|E_{loc} \end{cases}$$

On peut regrouper ces deux équations sous la forme

$$\begin{aligned}\frac{d^2w}{dt^2} &= -K\left[\frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-}\right]w + Z|e|\left[\frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-}\right]E_{loc} \\ &= -\frac{K}{M}w + \frac{Z|e|}{M}E_{loc} \\ &= -\bar{\omega}^2w + \frac{Z|e|}{M}E_{loc}\end{aligned}$$

Comme précédemment, on linéarise l'équation en considérant des solutions harmoniques en réponse linéaire :

$$\begin{aligned}-\omega^2w &= -\bar{\omega}^2w + \frac{Z|e|}{M}E_{loc} \\ w &= \frac{Z|e|}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)}E_{loc} \\ p = Z|e|w &= \frac{(Z|e|)^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)}E_{loc} \\ &= \alpha_{dep}\epsilon_0 E_{loc}\end{aligned}$$

D'où l'on déduit l'expression de la polarisabilité de déplacement

$$\alpha_{dep} = \frac{(Z|e|)^2}{\epsilon_0 M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)}$$

$\bar{\omega}$  est la fréquence caractéristique de vibration de la liaison chimique. Dans un solide ces vibrations, le plus souvent propagatives, sont appelées phonons, et présentent des lois de dispersion  $\bar{\omega} = f(\vec{k})$  caractéristiques de chaque matériau.

On peut maintenant discuter la signification physique, ainsi que les ordres de grandeur des fréquences caractéristiques  $\omega_0$  et  $\bar{\omega}$ . Pour la polarisabilité atomique, les énergies caractéristiques  $\hbar\omega_0$  sont de l'ordre de grandeur des excitations électroniques atomiques, soit  $\hbar\omega_0 \approx 1 - 10\text{eV}$ . Cela correspond à du rayonnement électromagnétique dans le domaine visible ou UV. Pour la polarisabilité de déplacement, les énergies caractéristiques sont celles de phonons, soit  $\hbar\bar{\omega} \approx 10^{-2} - 10^{-1}\text{eV}$ , ce qui correspond à l'infrarouge et aux-micro-ondes.

On voit donc que dans un solide cristallin quelconque les vibrations du réseau peuvent être excitées par un rayonnement infrarouge, avec pour effet de faire augmenter sensiblement sa température, comme on l'observe dans la vie quotidienne.

### 2.3. Fonction diélectrique d'un isolant ionique

#### Généralisation de la relation de Clausius-Mossotti

Pour un cristal ionique, on peut faire une approximation grossière pour la polarisabilité totale :

$$\alpha_{tot} = \alpha_+ + \alpha_- + \alpha_{dep}$$

Cela revient à considérer qu'une déformation des liaisons ioniques s'accompagne d'une déformation négligeable de la densité électronique de chaque ion, et réciproquement. Cette approximation est discutable, notamment dans le cas des atomes ayant peu d'électrons.

On réécrit alors la relation de Clausius, en faisant apparaître explicitement les aspects dynamiques de la polarisabilité :

$$\frac{\epsilon_r(\omega) - 1}{\epsilon_r(\omega) + 2} = \frac{\alpha_{tot}}{3V} = \frac{\alpha_+ + \alpha_- + \alpha_{dep}}{3V}$$

Puisqu'à l'échelle microscopique on peut considérer 2 échelles d'énergie distinctes liées aux deux types de polarisabilité, à l'échelle macroscopique on peut définir deux constantes diélectriques limites  $\epsilon_{r0}$  et  $\epsilon_\infty$ .

Dans la limite des basses fréquences,  $\omega \ll \bar{\omega} \ll \omega_0$ , on définit la constante diélectrique statique  $\epsilon_{r0}$  comme

$$\frac{\epsilon_{r0} - 1}{\epsilon_{r0} + 2} = \frac{1}{3V} \left( \alpha_{0+} + \alpha_{0-} + \frac{(Z|e|)^2}{\epsilon_0 M \bar{\omega}^2} \right)$$

Dans la limite des fréquences optiques,  $\bar{\omega} \ll \omega \ll \omega_0$ , on définit la constante diélectrique optique, à haute fréquence,  $\epsilon_\infty$  comme

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{1}{3V} (\alpha_{0+} + \alpha_{0-})$$

On peut alors réécrire la relation de Clausius en termes de  $\epsilon_{r0}$  et  $\epsilon_\infty$  :

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} + \frac{1}{1 - (\frac{\omega}{\bar{\omega}})^2} \left[ \frac{\epsilon_{r0} - 1}{\epsilon_{r0} + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right]$$

ce qui donne

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_{r0}}{\left(\frac{\omega}{\omega_T}\right)^2 - 1}$$

où l'on a défini la fréquence  $\omega_T^2 = \bar{\omega}^2 \frac{\epsilon_\infty + 2}{\epsilon_{r0} + 2}$

On établira dans le chapitre suivant la signification physique de cette fréquence.

La fonction diélectrique du modèle de solide ionique que nous venons d'établir est représentée en figure 2.3 . On peut remarquer qu'elle diverge pour  $\omega = \omega_T$ , et s'annule pour une fréquence particulière  $\omega = \omega_L$  qui sera discutée dans le chapitre suivant.

Remarque : On définit l'indice optique généralisé  $n(\omega)$  comme  $n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$ .

La dépendance en fréquence (et donc en longueur d'onde) de l'indice optique est une caractéristique attendue : cela s'observe par exemple dans la décomposition d'un faisceau blanc par un prisme. De plus, dans la gamme de fréquences  $\omega_L < \omega < \omega_T$ , on peut voir que  $\epsilon < 0$ , et par conséquent l'indice optique n'est pas défini ! Cette bande de fréquences est une bande optique interdite : aucune onde électromagnétique dans cette bande de fréquences ne peut se propager dans le solide. Cette particularité est mise à profit en optique pour fabriquer des filtres avec des fréquences de coupure bien définies.

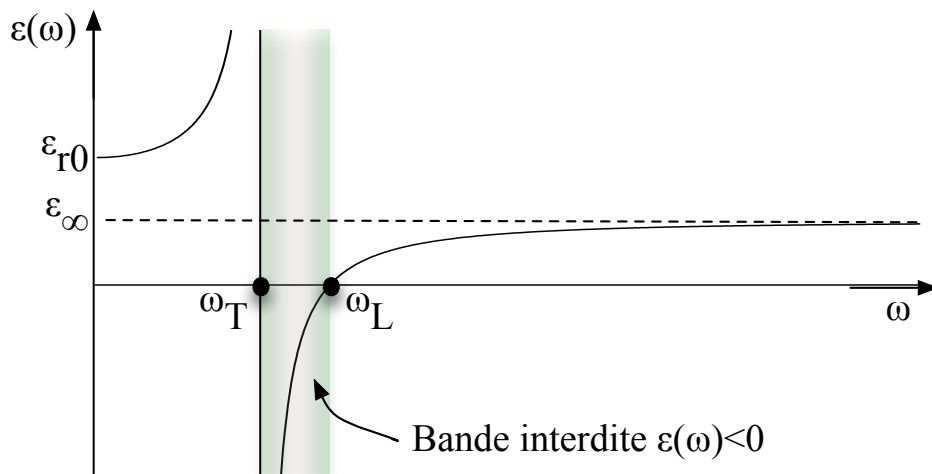


Figure 2.3 - Modèle de fonction diélectrique d'un solide ionique.

### 3. Equations de Maxwell dans les milieux continus

$$\text{div} \vec{E} = \nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0}$$

$$\text{div} \vec{B} = \text{div} \vec{H} = 0$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = \nabla \wedge \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \left( \vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \overrightarrow{\text{rot}} \vec{M} \right) \Leftrightarrow \overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

# PROPRIETES OPTIQUES DES SOLIDES

Dans les deux chapitres précédents nous avons étudié dans des modèles classiques la réponse des métaux et des diélectriques à des champs électriques. Nous allons maintenant établir de façon plus générale les propriétés optiques des matériaux .

## 1. Equation de propagation des champs électromagnétiques dans un milieu continu

On considère un matériau polarisable et pouvant être parcouru par des courants électriques. Les équations de Maxwell pour les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  s'écrivent :

$$\begin{aligned}\nabla \wedge \vec{B} &= \mu_0 \left( \vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \right) \\ \nabla \wedge \vec{E} &= - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\end{aligned}$$

Plus spécifiquement on suppose que le matériau est constitué d'une part d'électrons vérifiant la loi d'Ohm locale  $\vec{j} = \sigma(\omega) \vec{E}$ , et d'un réseau cristallin polarisable, avec une fonction diélectrique  $\epsilon_r(\omega)$ .

On peut alors réécrire la première équation sous la forme

$$\nabla \wedge \vec{B} = \mu_0 \left( \sigma(\omega) \vec{E} + \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)$$

En combinant ces deux équations, on obtient l'équation de propagation

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \vec{E} = -\mu_0 \sigma(\omega) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \frac{\epsilon_r(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

On sait par ailleurs que  $\nabla \wedge \nabla \wedge \vec{E} = \nabla (\nabla \cdot \vec{E}) - \Delta \vec{E}$ , avec  $\epsilon_0 \nabla \cdot \vec{E} = \rho = 0$  car le métal est globalement et uniformément neutre.

On obtient finalement l'équation de propagation du champ électromagnétique dans un métal :

$$\Delta \vec{E} = \mu_0 \sigma(\omega) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\epsilon_r(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

## 2. Relation de dispersion, fonction diélectrique, indice optique et réflectivité

De façon générale, la relation de dispersion d'une onde est la loi  $\omega = f(k)$  reliant sa fréquence et sa longueur d'onde. On peut facilement l'obtenir dans le cas d'ondes planes :  $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(kx - \omega t)]$ , ce qui permet de linéariser l'équation de propagation :

$$-k^2 \vec{E} = -\mu_0 \sigma(\omega)(i\omega) \vec{E} - \omega^2 \frac{\epsilon_r(\omega)}{c^2} \vec{E}$$

On en déduit alors la relation de dispersion de la lumière dans le matériau :

$$k^2 c^2 = \omega^2 \left( \epsilon_r(\omega) + i \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \right)$$

On reconnaît une équation de propagation de la forme  $\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon(\omega)}} k$ , d'où l'on déduit l'expression de la fonction diélectrique du solide :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega}$$

et de l'indice optique généralisé  $n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$ .

La fonction diélectrique est une grandeur microscopique qui n'est pas mesurable directement. Expérimentalement on mesure la réflectivité  $R$  d'un matériau, qui est le rapport de l'intensité lumineuse réfléchie sur l'intensité incidente, en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique incidente :

$$R(\omega) = \frac{I_{ref}(\omega)}{I_{inc}(\omega)}$$

On peut montrer que cette grandeur s'exprime en fonction de la fonction diélectrique comme

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - \sqrt{\epsilon(\omega)}}{1 + \sqrt{\epsilon(\omega)}} \right|^2 = \left| \frac{1 - n(\omega)}{1 + n(\omega)} \right|^2$$

Par définition,  $R=1$  correspond à une réflexion parfaite de la lumière, et  $R=0$  correspond à une transmission totale.

A partir des formes trouvées dans les chapitres précédents, on peut construire un modèle de fonction diélectrique que nous allons étudier en détails :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_{r0}}{\left(\frac{\omega}{\omega_T}\right)^2 - 1} + i \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_0 \omega (1 - i\omega\tau)}$$

### 3. Cas des métaux

#### 3.1. Fonction diélectrique, fréquence plasma, relation de dispersion

Afin de simplifier la fonction diélectrique et mettre en lumière les effets physiques pertinents, commençons par évaluer les ordres de grandeur des différents termes de la fonction diélectrique :

- $\epsilon_\infty$  et  $\epsilon_{r0}$  sont le plus souvent de l'ordre de l'unité
- $\omega_T$  est au maximum de l'ordre de  $10^{14} \text{s}^{-1}$ . Dans le cas de lumière visible,  $\omega \approx 2 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$  et le deuxième terme est négligeable devant  $\epsilon_\infty$ .

Pour évaluer le dernier terme, appelé terme de Drude, on va supposer qu'on a  $\omega\tau \gg 1$ . Cela signifie que la période d'oscillation du champ électrique est beaucoup plus faible que le temps de relaxation, et par conséquent les électrons ont une trajectoire principalement dictée par le champ et peu par les chocs. On a alors

$$\begin{aligned} i \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_0 \omega (1 - i \omega \tau)} &\approx - \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_0 \omega^2 \tau} \\ &= - \frac{n e^2}{\epsilon_0 m \omega^2} = - \frac{\omega_{p,0}^2}{\omega^2} \end{aligned}$$

On a défini la fréquence plasma non écrantée  $\omega_{p,0} = \sqrt{\frac{n e^2}{\epsilon_0 m}}$ . Pour beaucoup de bons métaux

la densité volumique d'électrons de conduction  $n \approx 10^{29} \text{m}^{-3}$ , et  $\omega_{p,0} \approx 10^{16} \text{s}^{-1}$ . Dans le domaine visible  $\epsilon_\infty$  et le terme de Drude seront donc du même ordre de grandeur, et ce dernier va dominer à mesure qu'on explore les UV et les rayons X mous.

Au final, on peut réécrire sous une forme simplifiée la fonction diélectrique dans le domaine optique comme

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_{p,0}^2}{\omega^2}$$

Cette fonction est représentée en figure 3.1. On remarque que celle-ci change de signe pour une valeur de pulsation  $\omega_p$ , appelée fréquence plasma écrantée, donnée par

$$\epsilon(\omega_p) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_{p,0}^2}{\omega_p^2} = 0 \leftrightarrow \omega_p = \frac{\omega_{p,0}}{\sqrt{\epsilon_\infty}}$$

Pour des fréquences  $\omega < \omega_p$ , on a  $\epsilon(\omega) < 0$ , et l'indice optique  $n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$  n'est pas défini. Par conséquent il n'existe pas de mode propagatif du champ électromagnétique, une onde incidente sera totalement réfléchi : le métal se comporte comme un miroir. Au contraire pour  $\omega > \omega_p$ , l'indice optique est réel avec une valeur finie, et le champ électromagnétique peut se propager dans le métal.

Il en résulte la règle suivante : un métal se comporte comme un miroir pour les rayonnements de fréquence inférieure à la fréquence plasma écrantée, et devient transparent au-delà.

On peut alors établir la relation de dispersion des modes du champ électromagnétique dans le métal. Le calcul est direct et donne

$$\omega^2 \varepsilon_\infty - \omega_{p,0}^2 = k^2 c^2$$

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{k^2 c^2 + \omega_{p,0}^2}{\varepsilon_\infty}}$$

Comme on l'a établi à partir de la fonction diélectrique, la plus petite fréquence possible est  $\omega_p$ , et lorsque la longueur d'onde diminue (et donc l'énergie des photons augmente), la dispersion tend asymptotiquement vers celle de photons « libres » dans le métal d'indice optique  $n = \sqrt{\varepsilon_\infty}$  (cf. figure 3.1).

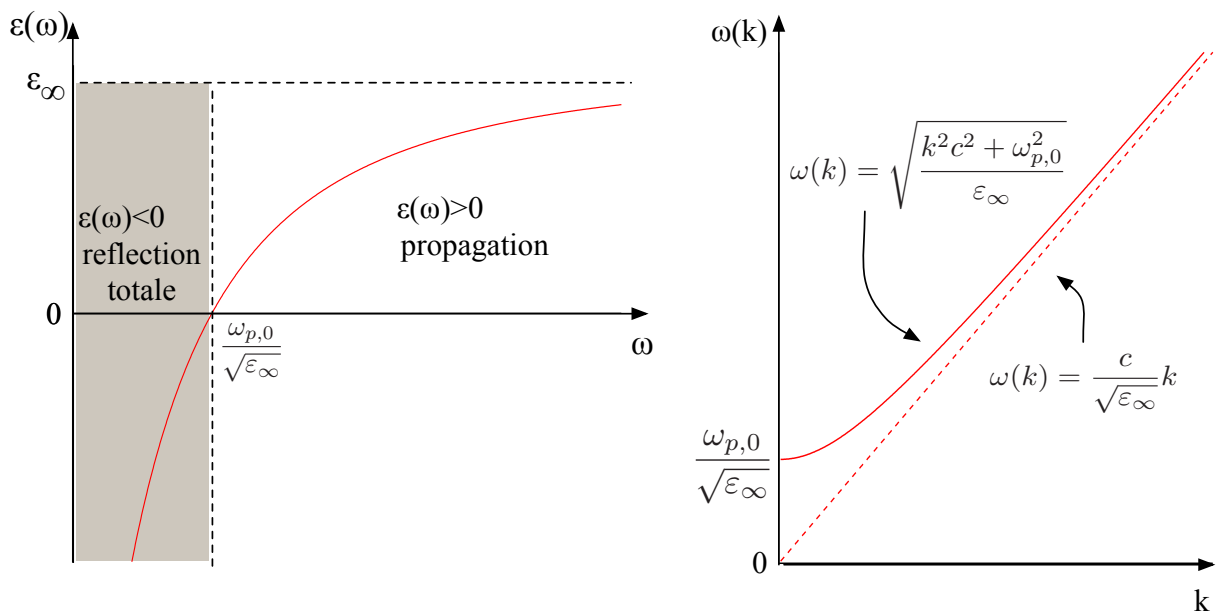


Figure 3.1 - A gauche : fonction diélectrique d'un métal dans le domaine optique. A droite : relation de dispersion des champs électromagnétiques dans un métal.

Quelle est la signification physique de la fréquence plasma ? Pour répondre à cette question, plaçons-nous dans le régime propagatif  $\omega > \omega_p$  et faisons tendre progressivement la fréquence de l'onde incidente vers  $\omega_p$ . On suppose que l'onde incidente est une onde plane transverse de vecteur d'onde perpendiculaire à la surface du métal. On écrira dans le métal  $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]$ . La réponse des électrons à ce champ obéit à la relation de conservation de la charge :

$$\nabla \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$



Avec la loi d'Ohm locale  $\vec{j} = \sigma(\omega)\vec{E}$  et le théorème de Gauss local  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}$ , cette relation devient

$$\omega \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{k} \cdot \vec{E} = 0$$

On a alors deux cas possibles :

- $\vec{k} \perp \vec{E}$  et  $\varepsilon(\omega) \neq 0$ . C'est le régime de propagation d'une onde plane transverse que nous avons vu plus haut.
- $\vec{k} \cdot \vec{E} \neq 0$  et  $\varepsilon(\omega) = 0$ . Cette condition n'est vérifiée que pour la fréquence plasma écrantée  $\omega_p$ .

La relation de dispersion calculée plus haut montre que le seul mode existant à la fréquence plasma est le mode  $k = 0$ , c'est-à-dire un champ électrique homogène dans le métal  $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$ . Dans ce cas il est évident qu'on a également  $\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = \vec{k} \wedge \vec{E} = 0$ , ce qui signifie que  $\vec{k} // \vec{E}$  : le mode à  $\omega = \omega_p$  est un mode d'oscillation longitudinal.

On peut ensuite calculer la réponse du gaz d'électrons à cette excitation : la loi d'Ohm locale donne

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \sigma(\omega_p)\vec{E} \approx \frac{ne^2\tau}{-im\omega_p\tau} \vec{E}_0 \exp(-i\omega_p t) \\ &= \omega_p \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \vec{E}_0 \exp[-i(\omega_p t - \pi/2)] \end{aligned}$$

On voit donc que pour une excitation à la fréquence plasma il apparaît un mode d'oscillation longitudinale collective des électrons, à la même fréquence et déphasé de  $\pi/2$ . Ce mode résonant s'appelle un plasmon. Il s'agit d'un mode naturel d'oscillation d'un gaz d'électrons, que l'on rencontre dans tous les milieux continus chargés, métaux comme plasmas, d'où il tire son nom.

### 3.2. Réflectivité et couleur des métaux

La figure 3.2 présente la réflectivité des métaux nobles (Ag, Au et Cu) en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente.

On voit clairement qu'à grande longueur d'onde (donc à basse fréquence) la réflectivité tend vers 1, ce qui signifie que ces métaux sont de bons miroirs pour ces longueurs d'onde. En diminuant la longueur d'onde, la réflectivité chute rapidement lorsque la fréquence plasma est atteinte (celle-ci est indiquée par les flèches sur la figure).

A partir de ce graphique on peut déduire la couleur des métaux, telle que nous la percevons : le Cu réfléchit principalement les longueurs d'onde dans le jaune et le rouge, ce qui lui donne sa couleur rosée. L'Ag réfléchit quasiment tout le spectre visible et laisse passer les UV, ce qui lui donne sa couleur gris clair assez mat. L'Au réfléchit un peu plus de vert et de bleu que le Cu, ce qui lui donne sa couleur jaune. A noter que l'indigo et les UV proches ont une réflectivité non négligeable, ce qui contribue à donner à l'Au un certain éclat.

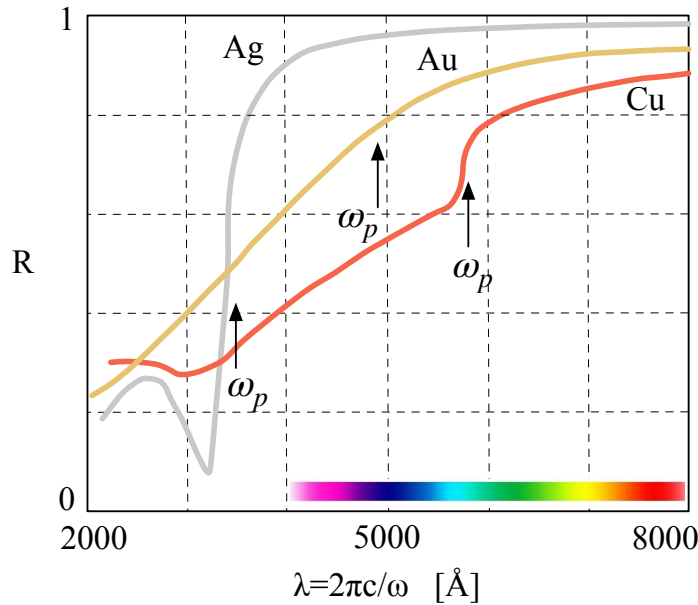


Figure 3.2 - Réflectivité des métaux nobles en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident.

### 3.3. Comportement à basse fréquence - Effet de peau

On vient de voir qu'au-delà de la fréquence plasma un métal devient transparent et laisse se propager un champ électromagnétique, mais reste opaque pour des fréquences plus faibles que la fréquence plasma. Cependant, dans la limite des basses fréquences ( $\omega \ll \omega_p$ ), la conductivité de Drude est maximale, ce qui signifie que le champ électromagnétique pénètre au coeur du conducteur. On va maintenant étudier comment on passe d'une excellente conductivité à une quasi-opacité, en considérant en détails la répartition spatiale du champ dans le conducteur.

Dans la limite  $\omega \ll \omega_T \ll \omega_p$  et  $\sigma \gg 1$ , la relation de dispersion d'une onde plane incidente s'écrit

$$k^2 c^2 \approx i \omega \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_0} \quad \text{ou} \quad k \approx \sqrt{i \mu_0 \omega \sigma_{DC}}$$

En se rappelant que  $\sqrt{i} = \frac{1+i}{\sqrt{2}}$ , on obtient le vecteur d'onde complexe

$$k \approx (1+i) \sqrt{\frac{\mu_0 \omega \sigma_{DC}}{2}} = k_0 + i/\delta$$

Et le champ électrique dans le conducteur devient

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(k_0 x - \omega t)] \exp(-x/\delta) \quad .$$

La solution des équations de Maxwell est donc une onde évanescence, avec une longueur d'atténuation  $\delta$ , appelée épaisseur de peau :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega \sigma_{DC}}}$$

L'épaisseur de peau est infinie à fréquence nulle, ce qui signifie que le champ électrique pénètre totalement dans le métal. Lorsque la fréquence augmente, l'épaisseur de peau diminue et le champ est de plus en plus localisé à la surface du conducteur : cette localisation est appelée effet de peau, et doit être souvent prise en compte dans le transport du signal à haute fréquence (câbles ethernet, ADSL, etc...).

Pour le Cu, de résistivité typique  $\rho \approx 2.10^{-8} \Omega \cdot cm$ , on aura les épaisseurs de peau suivantes :

- à  $\omega = 50$  Hz,  $\delta \approx 0.25$  m. Dans un fil cylindrique de quelques mm de diamètre le champ peut être considéré comme constant sur toute la section du fil.
- à  $\omega = 5$  GHz,  $\delta \approx 25 \mu m$ . Cette forte localisation du courant au voisinage de la surface du conducteur rend le signal très sensible aux perturbations extérieures, et pour éviter cela les câbles haute fréquence sont en général entourés d'un blindage électromagnétique.

## 4. Cas des diélectriques ioniques

### 4.1. Fonction diélectrique - Relation de Lydane-Sachs-Teller

Dans le cas d'un diélectrique ionique, la conductivité électrique est négligeable, et la fonction diélectrique tient compte des polarisabilités atomique et de déplacement, comme on l'a établi au chapitre précédent :

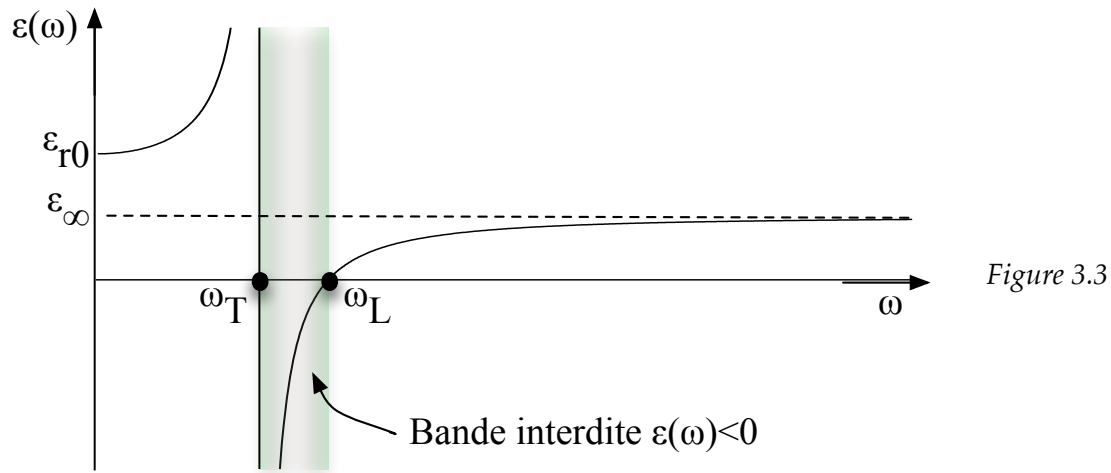
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_{r0}}{\left(\frac{\omega}{\omega_T}\right)^2 - 1}$$

avec 
$$\omega_T^2 = \bar{\omega}^2 \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_{r0} + 2}$$

La fonction diélectrique du modèle de solide ionique est à nouveau représentée en figure 3.3. La fonction diélectrique diverge pour  $\omega = \omega_T$ , et s'annule pour une fréquence particulière  $\omega = \omega_L$ . Pour  $\omega_L < \omega < \omega_T$ , on a une bande interdite où  $n < 0$ .

Pour comprendre la signification physique de  $\omega_T$  et  $\omega_L$ , on peut se rappeler

- qu'il n'y a pas de charges libres dans le diélectrique, ce qui se traduit par l'équation 
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \Leftrightarrow \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$$
- qu'on s'est placé dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, ce qui se traduit par 
$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} \approx 0.$$
- que la polarisation des ions est  $\vec{P} = \varepsilon_0 [\varepsilon(\omega) - 1] \vec{E}$ .



Comme on l'a fait pour les modes plasmons, en introduisant des solutions propagatives du type  $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]$ , ces relations deviennent

$$\begin{aligned}\epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{k} \cdot \vec{E} &= 0 \\ \vec{k} \wedge \vec{E} &\approx 0 \\ \vec{P} &= \epsilon_0 [\epsilon(\omega) - 1] \vec{E}\end{aligned}$$

Il découle de ces relations que

- pour un mode transverse quelconque,  $\vec{k} \perp \vec{E}$  et  $\vec{k} \perp \vec{P}$ , ce qui correspond à  $\epsilon(\omega) > 0$ . Dans ce cas on a propagation simultanée du champ et d'une onde de polarisation transverse.
- pour  $\omega = \omega_T$ , on a  $\epsilon \rightarrow \infty$ . Cela correspond toujours à un mode transverse, mais pour vérifier les trois relations ci-dessus et conserver une polarisation transverse finie, on doit avoir  $\vec{E} = \vec{0}$ . Physiquement on a donc uniquement propagation d'une onde de polarisation transverse. Le champ électrique a excité un mode propre de vibration transverse des ions de fréquence  $\omega_T$  : on dira que  $\omega_T$  est la fréquence des modes de phonons optiques transverses de grande longueur d'onde (d'où l'indice "T"...).
- pour un mode longitudinal du champ on aura  $\vec{k} // \vec{E}$ , ce qui n'est possible que si  $\epsilon(\omega) = 0$ , ce qui correspond au cas  $\omega = \omega_L$ . Dans ce cas  $\vec{P} = -\epsilon_0 \vec{E}$  et  $\vec{k} // \vec{P}$  également. Le champ et la polarisation sont longitudinaux. La fréquence  $\omega_L$  est donc la fréquence propre de vibration longitudinale des ions : on dira que  $\omega_L$  est la fréquence des modes de phonons optiques longitudinaux de grande longueur d'onde (d'où l'indice "L"...).

On peut montrer que ces deux fréquences propres sont reliées aux valeurs limites de la fonction diélectrique.

En effet, on a

$$\epsilon(\omega_L) = 0 = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_{r0}}{\left(\frac{\omega_L}{\omega_T}\right)^2 - 1}$$

d'où l'on tire la relation de Lydane-Sachs-Teller (LST) :

$$\left(\frac{\omega_L}{\omega_T}\right)^2 = \frac{\epsilon_{r0}}{\epsilon_\infty}$$

## 4.2. Relations de dispersion - Polaritons

La relation de dispersion pour le solide diatomique ionique est

$$k^2 c^2 = \omega^2 \left( \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_{r0}}{\left( \frac{\omega}{\omega_T} \right)^2 - 1} \right)$$

qui peut se réécrire sous la forme

$$\omega^2 = \frac{\epsilon_{r0} \omega_T^2 + k^2 c^2}{2 \epsilon_\infty} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4 \epsilon_\infty \omega_T^2 k^2 c^2}{(\epsilon_{r0} \omega_T^2 + k^2 c^2)^2}} \right]$$

Cette relation de dispersion est représentée en figure 3.4. Il existe deux branches dispersives séparées par la bande interdite que nous avons décrite précédemment.

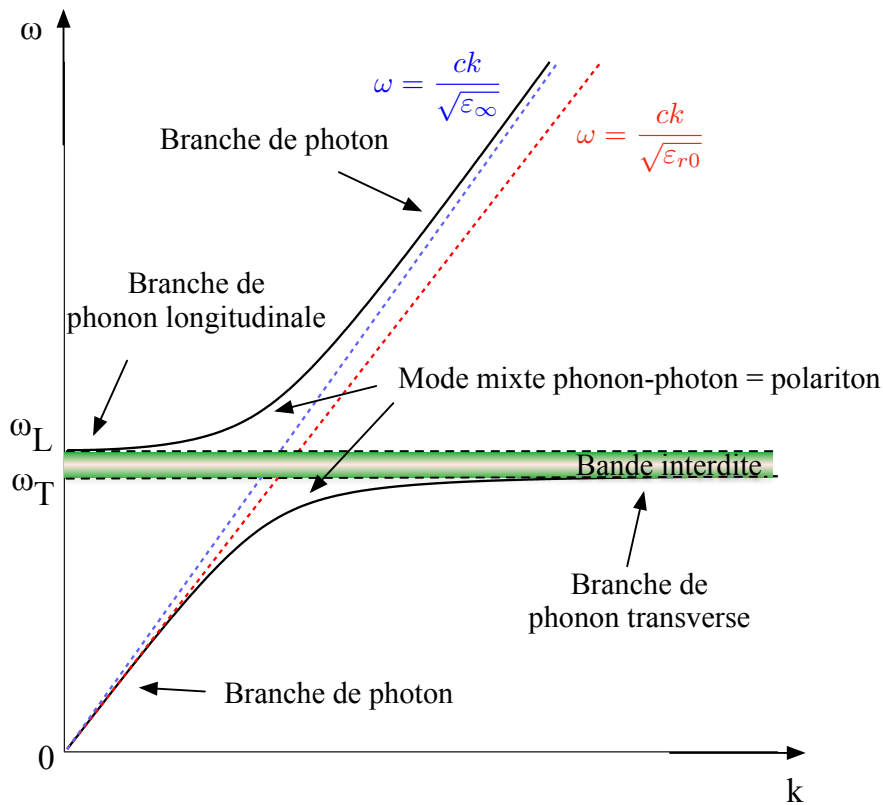


Figure 3.4 : dispersions des modes couplés du champ et du réseau de grande longueur d'onde. Les parties linéaires correspondent à la propagation d'une onde électromagnétique (photon), et la partie non dispersive correspond à la propagation d'une onde de polarisation transverse du réseau (i.e. un phonon optique). La zone où les dispersions sont courbées correspond à la propagation de modes hybrides photon-phonon, appelés polaritons.

## THEORIE SEMI-CLASSIQUE DES METAUX : MODELE DE SOMMERFELD

Bien que le modèle de Drude permette d'expliquer avec un certain succès les propriétés électromagnétiques des métaux simples, il se révèle incapable de reproduire les propriétés thermodynamiques de ces métaux. Citons entre autres la loi de Wiedemann-Franz, le pouvoir thermoélectrique 100 fois plus élevé que dans les mesures expérimentales, et surtout le comportement linéaire en  $T$  de la chaleur spécifique à basse température, alors que la théorie classique prédit une constante.

Dans la théorie cinétique des gaz, les particules sont discernables, position et impulsion de chaque particule sont parfaitement définies, et par conséquent le micro-état d'un gaz de  $N$  particules est un point unique  $(\vec{r}_N, \vec{p}_N)$  dans l'espace des phases. Il en résulte que la distribution en énergie des particules obéit à la loi de Maxwell-Boltzmann.

La description de Sommerfeld conserve l'hypothèse d'un gaz d'électrons libres, mais applique les principes de base de la mécanique quantique :

- les électrons sont des particules indiscernables : un micro-état donné reste identique par permutation de deux électrons.
- le principe de Pauli interdit la double occupation d'un état quantique
- en raison du principe de Heisenberg  $\Delta \vec{r} \Delta \vec{p} \geq \hbar$ , un micro-état à  $N$  particules occupe un volume  $h^{3N}$  de l'espace des phases.

### 1. Propriétés d'un gaz d'électrons libres à température nulle

Dans tout ce qui suit on négligera le potentiel cristallin périodique, et on le remplacera par une constante :  $V(\vec{r}) = V_0$ , que l'on peut choisir comme nulle par commodité. On va alors traiter les électrons comme un gaz de particules libres.

#### 1.1. Etats propres et énergies du gaz d'électrons libres

On recherche les fonctions d'ondes  $\Phi(\vec{r})$  et les énergies  $E$  du gaz d'électrons.

Avec les hypothèses introduites ci-dessus, l'équation de Schrödinger s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Phi = E \Phi$$

et les états propres solutions sont des ondes planes dont la fonction d'onde s'écrit

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

où  $V$  est le volume du métal. Pour un système de taille finie, et *a fortiori* périodique comme un cristal, on peut utiliser les conditions aux limites périodiques de Born et Von-Karman : si on appelle  $L_i$  la longueur du cristal dans la direction  $r_i$  ( $r_i = x, y, z$ ), on a

$$\begin{aligned}\Phi(r_i + L_i) &= \Phi(r_i) \\ \Rightarrow e^{i(k_i r_i + k_i L_i)} &= e^{i k_i r_i} \\ \Rightarrow e^{i k_i L_i} &= 1 \\ \Rightarrow k_i &= \frac{2\pi n_i}{L_i}\end{aligned}$$

où  $n_i$  est un nombre entier. L'état quantique d'un électron sera donc donné par le triplet  $(n_x, n_y, n_z)$ . Si on néglige le spin, le principe de Pauli impose un seul électron par valeur du triplet  $n_i$ . Il en résulte que dans l'espace des vecteurs d'onde, un état quantique à un électron occupe un volume  $\tau = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z}$  (voir figure 4.1).

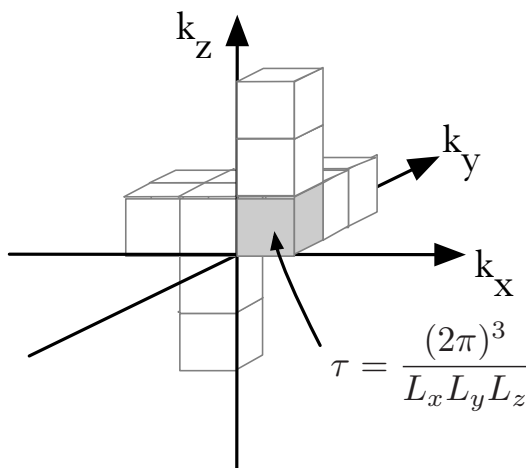


Figure 4.1 : espace des phases pour un gaz de fermions libres obéissant aux conditions de Born-Von Karman. Chaque état quantique de vecteur d'onde  $(k_x, k_y, k_z)$  occupe un volume fini  $\tau$ .

L'énergie des états propres s'écrit

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Pour obtenir l'énergie du système à  $N$  électrons, on remplit les états  $k_i$  à énergie croissante, avec 2 électrons par triplet  $(k_{xi}, k_{yi}, k_{zi})$  en tenant compte du spin. Le vecteur d'onde de l'état occupé de plus haute énergie est appelé **vecteur d'onde de Fermi**, et est noté  $k_F$ . L'énergie correspondante est appelée **énergie de Fermi** (ou niveau de Fermi),  $E_F$ .

Le vecteur d'onde de Fermi peut s'exprimer en fonction du nombre de particules en tenant compte de la conservation de la matière : on doit placer  $N$  particules à raison de 2 particules par volume  $\tau$  dans l'espace des phases (cf figure 4.2) :

$$\sum_{-k_{x,F}}^{k_{x,F}} \sum_{-k_{y,F}}^{k_{y,F}} \sum_{-k_{z,F}}^{k_{z,F}} 2 \left( \frac{2\pi}{L_x L_y L_z} \right)^{-3} = N$$

et l'énergie de Fermi s'écrit  $E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_{x,F}^2 + k_{y,F}^2 + k_{z,F}^2)$ .

Pour la suite on prendra  $L_x = L_y = L_z = L$ . Pour un système macroscopique on a  $L \gg 1$ , et par conséquent  $\vec{k}$  peut être traité comme une variable continue :  $\sum \sum \sum_k \rightarrow \iiint d^3k$ .

$$\sum_{-k_{x,F}}^{k_{x,F}} \sum_{-k_{y,F}}^{k_{y,F}} \sum_{-k_{z,F}}^{k_{z,F}} 2 \left( \frac{2\pi}{L_x L_y L_z} \right)^{-3} = N \Rightarrow 2 \iiint_{\text{états occupés}} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^{-3} d^3k = N$$

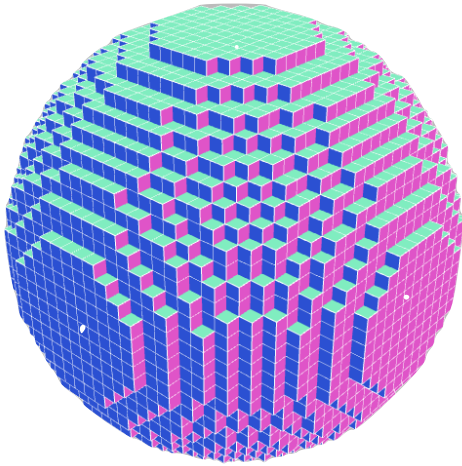


Figure 4.2 : surface isoénergétique du gaz d'électrons isotrope. On voit que dans la limite  $L \rightarrow \infty$

le volume de chaque état devient infinitésimal et les surfaces isoénergétiques deviennent des sphères.

Le facteur  $\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$  dans la dernière intégrale est par définition le nombre d'états  $k$  possibles par unité de volume de l'espace réciproque, appelé **densité d'états en vecteur d'onde**, et sera noté  $g(k)$ .

On peut donc écrire que le nombre  $dN$  d'états possibles dans un volume  $d^3k$  est

$$dN = g(k)d^3k$$

et la conservation du nombre d'électrons pourra s'écrire comme

$$N = 2 \iiint_{k < k_F} g(k)d^3k$$

Pour un gaz d'électrons libres isotropes, les surfaces isoénergétiques sont des sphères de rayon  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ . Il est alors commode d'exprimer l'élément de volume  $d^3k$  en coordonnées sphériques :  $d^3k = 4\pi k^2 dk$ , et la conservation de la matière s'écrit (avec  $L^3 = V$  le volume du gaz d'électrons) :

$$2 \int_0^{k_F} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^{-3} 4\pi k^2 dk = N \Leftrightarrow \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N$$

$$\Rightarrow k_F = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

$$\Rightarrow E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$



La surface définie par  $k = k_F$  ou  $E = E_F$  est appelée *surface de Fermi*. Dans le cas du gaz d'électrons libres, la surface de Fermi est donc une sphère de rayon  $k = k_F$ . La figure 4.3 présente les surfaces de Fermi calculées pour les éléments chimiques métalliques à l'état naturel. On peut remarquer que les alcalins (la colonne du Li) et les métaux nobles (Cu, Ag, Au) ont une surface de Fermi quasiment sphérique, ce qui signifie que les électrons de valence sont presque libres. Pour les autres métaux l'influence du potentiel cristallin est non négligeable et les surfaces de Fermi ont une forme beaucoup plus complexe.



Figure 4.3 : Surfaces de Fermi calculées pour les éléments métalliques. Pour plus d'informations, consultez le site <http://www.phys.ufl.edu/fermisurface>

La vitesse des électrons s'obtient en appliquant l'opérateur quantité de mouvement  $\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$  sur les états propres  $\Phi$  définis précédemment, dans la limite non relativiste :

$$\begin{aligned}\hat{v}\Phi &= \frac{\hat{p}}{m}\Phi = \frac{-i\hbar}{m}\vec{\nabla}\Phi = \frac{\hbar\vec{k}}{m}\Phi \\ \Rightarrow \vec{v} &= \frac{\hbar\vec{k}}{m}\end{aligned}$$

On appelle **vitesse de Fermi**  $v_F$  la vitesse des électrons au niveau de Fermi :  $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ .

Remarque : quand on prend en compte l'interaction des électrons avec le potentiel cristallin, les relations de dispersion  $E(k)$  ne sont plus paraboliques. Cependant on pourrait facilement montrer que dans le cas général (non relativiste) la vitesse des électrons à énergie et vecteur d'onde donnés s'exprime comme  $\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k E$ .

On exprime habituellement les distances en Å, les énergies en eV et les vitesses en cm/s, qui sont les échelles spatiales et d'énergie les plus adaptées à l'étude des solides. Pour un métal de maille cristalline cubique de côté  $a$ , avec  $Z$  électrons par maille, les grandeurs de Fermi s'écrivent (sachant que  $n = N/V = Z/a^3$ ) :

$k_F$	$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$	$v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$
$\left(\frac{3Z}{\pi}\right)^{1/3} \frac{\pi}{a}$	$\frac{17,8 \times Z^{2/3}}{a^2}$	$\frac{3,57 \cdot 10^8 \times Z^{1/3}}{a}$

Prenons comme exemple le cuivre : la structure cristalline est cubique à faces centrées, de paramètre  $a = 3.6\text{\AA}$ . Il y a donc 4 atomes par maille, et le cuivre étant monovalent, on a  $Z=4$  électrons par maille. On obtient alors les valeurs suivantes pour les paramètres de Fermi :

$$\begin{aligned}k_F &= 1,36 \text{\AA}^{-1} \\ E_F &= 3,43 \text{ eV} \\ v_F &= 2,48 \cdot 10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \approx c/100\end{aligned}$$

Ces valeurs sont typiques pour la plupart des métaux. Il est intéressant de remarquer que les électrons les plus énergétiques ont une vitesse non négligeable, de l'ordre de 1% de la vitesse de la lumière, *alors même qu'on s'est placé à température nulle !!!* Dans l'hypothèse de Drude d'un gaz parfait classique, la vitesse électronique moyenne est de l'ordre de grandeur de  $\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ , soit environ  $7 \cdot 10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \approx v_F/100$  à  $T = 300 \text{ K}$  et une vitesse nulle à  $T=0$  ! C'est bien le principe

de Pauli qui joue un rôle majeur dans les propriétés physiques des solides (et de la matière condensée en général), en imposant que les électrons soient distribués sur une gamme d'énergie bien plus grande que l'énergie thermique moyenne, contrairement aux hypothèses de Drude.

On peut également tester la pertinence de l'hypothèse de Drude selon laquelle les électrons subissent des collisions sur les ions (supposés fixes) du réseau. On peut estimer le libre parcours moyen électronique  $l$  à partir de la vitesse de Fermi et du temps de relaxation comme  $l = v_F \tau \approx 10^8 \times 10^{-14} \approx 10^{-6} \text{ cm} = 100 \text{ \AA}$ . Cette valeur est bien plus grande que le pas du réseau cristallin (quelques  $\text{\AA}$ ), ce qui permet d'invalidier l'hypothèse de Drude.

On montrera par la suite que les défauts du cristal dont l'échelle typique est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen électronique ne sont pas des défauts statiques mais des défauts "dynamiques" résultant des vibrations du réseau. En mécanique quantique ces vibrations sont quantifiées sous forme de phonons, et l'interaction électron-phonon est en grande partie responsable de la résistivité des métaux.

## 1.2. Limite semi-classique et densité d'états

On vient de voir que pour un cristal macroscopique, les nombres quantiques et les énergies peuvent être considérés comme des variables continues. Mais peut-on pour autant traiter les électrons comme un gaz parfait classique ?

On définit la température de Fermi par :  $T_F = \frac{E_F}{k_b} \sim 30000 \text{ K}$ .

Cette température donne l'ordre de grandeur de l'énergie thermique à apporter au gaz d'électrons pour que l'équipartition de l'énergie surpasse le principe de Pauli dans l'occupation des niveaux électroniques. Il en résulte que tant qu'on a  $T_F \gg T$  le gaz d'électrons doit être traité de façon quantique. Pour un métal standard à  $T < 300 \text{ K}$  cela sera toujours le cas.

Cependant, pour un cristal de dimension  $L$  et de distance interatomique  $a$ , l'écart entre deux niveaux d'énergie est  $\Delta E = \frac{a}{L}$ . Les ordres de grandeur typiques sont  $a \approx 1 \text{ \AA}$  et  $L \approx 10^{-3} \text{ m}$ , ce qui donne :

$$\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-7} \text{ pour un échantillon macroscopique.}$$

Si on compare à l'énergie thermique:  $\frac{\Delta E}{k_b T_{300 \text{ K}}} \approx 10^{-4}$ .

On s'aperçoit que le pas de quantification est 1000 fois plus petit que l'énergie thermique, et ne jouera pas de rôle dans les propriétés physiques. Cela justifie de considérer  $\vec{k}$  et  $E$  comme des variables continues sur toute la gamme des températures, sauf au voisinage du 0 absolu :

en effet à 3K,  $\frac{\Delta E}{k_b T_3 \text{ K}} \approx 10^{-2}$ .

Pour pouvoir observer les effets de la quantification, il faudra donc se trouver à très basse température et/ou considérer un système microscopique. Cher étudiant qui lit ce cours, réjouis-toi : Grenoble possède précisément des laboratoires de rang mondial dans le domaine des basses températures et de la nanophysique (Institut Néel et CEA). Ô joie !

La dégénérescence du spectre en énergie du gaz d'électron va apparaître via la densité d'états, i.e. le nombre d'états par unité d'énergie (ou par atome, ou par unité de volume...). Cette densité est notée  $g(E)$ .

Le nombre d'états  $dN$  compris entre  $E$  et  $E + dE$  s'écrit :  $dN = g(E)dE$ ,

et comme  $E = E(\vec{k})$  on peut réécrire cette équation à l'aide de la densité d'états en vecteur d'onde :  $dN = 2 \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^D} d^D k = g_D(k) d^D k$

où  $D$  est la dimensionnalité du système.

Par exemple, pour un gaz d'électrons libres isotrope en 3D:

$$\begin{aligned} dN &= 2 \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 d^3 k \\ &= \frac{2V}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk \\ &= \frac{V}{\pi^2} k^2 dk = g(E) dE \end{aligned}$$

Or  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$  et  $dE = \frac{\hbar^2 k}{m} dk$ .

On obtient finalement  $g(E)dE = \frac{V}{\pi^2} \frac{2mE}{\hbar^2} \frac{m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mE}} dE$

$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

En généralisant à toutes les dimensionnalités, on obtient le tableau suivant:

Dimensionnalité D	1D - D=1	2D - D=2	3D - D=3
$g_D(k)$ avec spin	$2 \times \frac{L}{2\pi}$	$2 \times \frac{L^2}{4\pi^2} = \frac{S}{2\pi^2}$	$2 \times \frac{L^3}{8\pi^3} = \frac{V}{4\pi^3}$
$d^D k$	$2 \times dk$	$2\pi k dk$	$4\pi k^2 dk$
$g(E)$	$\frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{E}}$	$\frac{mL^2}{\pi \hbar^2}$	$\frac{L^3}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$

Les densités d'état  $g_D(E)$  sont représentées dans la figure 4.4.

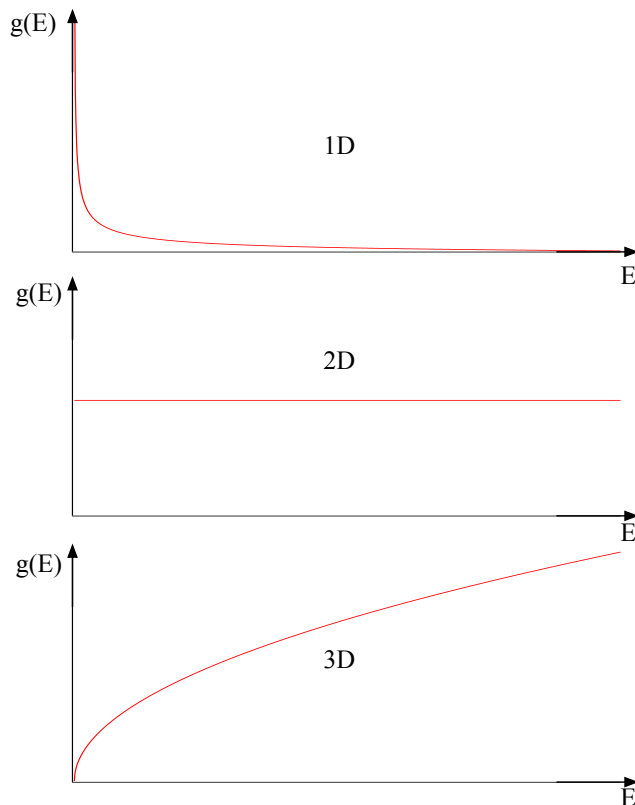


Figure 4.4 : Densité d'états d'un gaz d'électrons libres en fonction de sa dimensionnalité.

Les grandeurs physiques à  $T = 0$  K peuvent toutes s'exprimer à partir de la densité d'états. Par exemple le nombre de particules :

$$\begin{aligned}
 N &= \int_0^{E_F} g(E) dE \\
 &= \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE \\
 &= \frac{2}{3} E_F g(E_F)
 \end{aligned}$$

et l'énergie totale du gaz à  $T=0$  :

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \int_0^{E_F} E g(E) dE \\
 &= \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE \\
 &= \frac{3}{5} N E_F
 \end{aligned}$$

On peut remarquer que les grandeurs physiques à  $T=0$  peuvent toutes s'exprimer en fonction des paramètres microscopiques au niveau de Fermi, ce qui restera le cas à température finie, comme nous allons le voir maintenant.

## 2. Propriétés du gaz d'électrons libres à température non nulle

### 2.1. Occupation d'états fermioniques - distribution statistique de Fermi-Dirac

A température nulle, tous les états d'énergie  $E \leq E_F$  sont occupés, et les autres sont vides. Le principe de Pauli impose d'avoir au maximum 1 seul électron par état quantique. On peut donc définir une fonction d'occupation d'un état fermionique,  $f(E, T)$  telle que

$$f(E, T = 0) = \begin{cases} 1, & E \leq E_F \\ 0, & E > E_F \end{cases}$$

A température finie, la physique statistique permet de montrer que la probabilité d'occuper un état quantique d'énergie  $E$  à température non nulle pour un fermion est donnée par la distribution de Fermi-Dirac (cf figure 4.5) :

$$f(E, T) = \left[ \exp \left( \frac{E - \mu}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1} = \left[ \exp (\beta(E - \mu)) + 1 \right]^{-1}$$

Où  $\mu$  est le potentiel chimique du gaz d'électron. A  $T=0$  on a  $E_F = \mu$ . Les propriétés remarquables de cette distribution sont :

- $f(\mu, T) = \frac{1}{2}$
- $f(E - \mu, T) = 1 - f(\mu - E, T)$

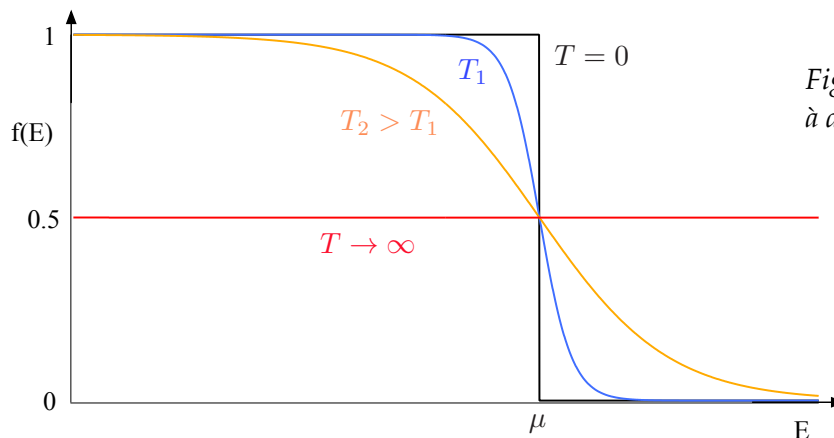


Figure 4.5 : Distribution de Fermi-Dirac à différentes températures.

Cette fonction de distribution intervient dans le calcul de grandeurs physiques à  $T > 0$ . Par exemple, la valeur moyenne de l'énergie totale du gaz à  $T > 0$  :

$$\langle E(T) \rangle = \int_0^\infty E g(E) f(E, T) dE$$

En général ces intégrales n'ont pas de solution analytique et doivent être résolues numériquement. Cependant, il existe un développement de ces intégrales qui permet de faire des prédictions analytiques dans la limite  $\frac{k_B T}{E_F} \ll 1$  : c'est le développement de Sommerfeld.

## 2.2. Développement de Sommerfeld

On cherche des intégrales du type:  $\langle A \rangle = \int_0^\infty A(E)f(E)dE$

Pour cela on définit une fonction  $K(E)$  telle que :

- $A(E) = \frac{\partial K}{\partial E}$
- $K(0) = 0$
- $K \leq E^n \forall n$

On modifie alors l'intégrale :

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \int \frac{\partial K}{\partial E} f(E) dE \\ &= [Kf]_0^\infty - \int \frac{\partial f(E)}{\partial E} K(E) dE\end{aligned}$$

Or

$$K(0) = 0; f(0) = 1 \left. \vphantom{\int} \right\} [Kf]_0^\infty = 0$$

$$f(\infty) = 0$$

Donc

$$\langle A \rangle = - \int \frac{\partial f(E)}{\partial E} K(E) dE$$

Or, on peut voir sur le graphique 4.6 que la dérivée de  $f$  est non nulle uniquement au voisinage du potentiel chimique, et constitue même une distribution  $\delta$  de Dirac pour  $T=0$ .

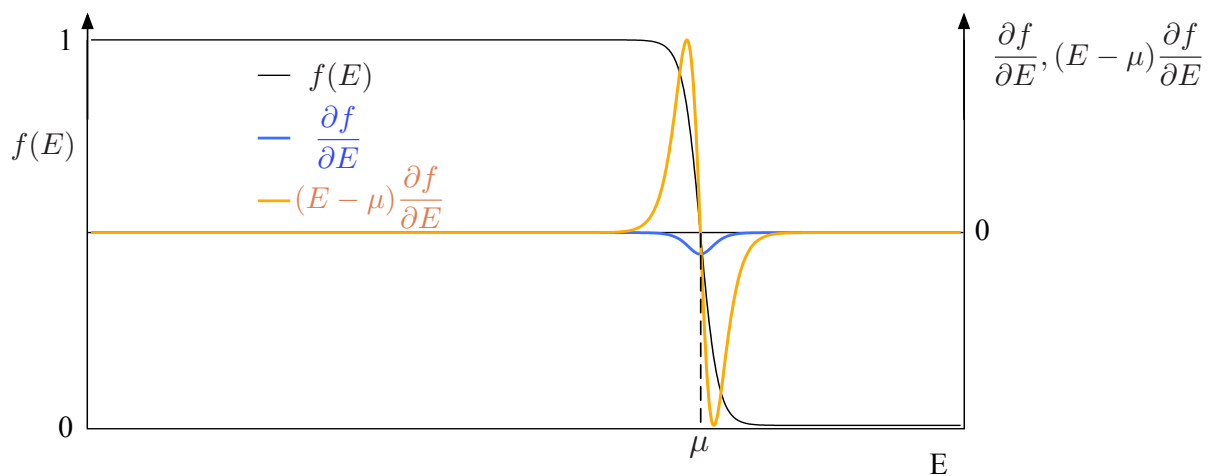


Figure 4.6 : Fonctions dérivées de la distribution de Fermi-Dirac intervenant dans le développement de Sommerfeld..

Il est donc justifié de faire un développement autour de  $E = \mu$ :

$$K(E) = K(\mu) + (E - \mu)K'(\mu) + \frac{(E - \mu)^2}{2}K''(\mu)$$

On réécrit alors:

$$\langle A \rangle = \int_0^\infty -\frac{\partial f}{\partial E} dE + K'(\mu) \int_0^\infty - (E - \mu) \frac{\partial f}{\partial E} dE + K''(\mu) \int_0^\infty \frac{-(E - \mu)^2}{2} \frac{\partial f}{\partial E} dE$$

En remarquant que

- par définition le premier terme vaut 1 (cf. distribution  $\delta$  de Dirac)
- le deuxième terme est nul (cf figure 4.6),

on obtient finalement:

$$\langle A \rangle = K(\mu) + K''(\mu) \int_0^\infty \frac{(E - \mu)^2}{2} \frac{\beta e^{E-\mu}}{(e^{\beta(E-\mu)} + 1)^2} dE$$

On effectue le changement de variable:  $x = \beta(E - \mu)$ ,  $dx = \beta dE$  et on reporte:

$$\langle A \rangle = K(\mu) + \frac{K''(\mu)}{2\beta^2} \int_{-\beta\mu}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = K(\mu) + \frac{K''(\mu)}{2\beta^2} \int_{-\infty}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx$$

Or  $\int_{-\infty}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}$  (intégrale tabulée) et on obtient  $\langle A \rangle = K(\mu) + \frac{K''(\mu)}{2\beta^2} \frac{\pi^2}{3}$

D'où, pour  $\frac{k_B T}{\mu} \ll 1$

$$\langle A \rangle = \int_0^\mu A(E) dE + \frac{\pi^2}{6} A'(\mu) (k_B T)^2$$

Ce résultat constitue le *développement de Sommerfeld des observables d'un gaz de Fermions*. Il reste valable tant que la gamme d'énergie sur laquelle la distribution de Fermi  $f(E, T)$  est modifiée par la température (de l'ordre de  $k_B T$ ) est faible devant le potentiel chimique (de l'ordre de  $k_B T_F$ ). Par exemple pour le Cu à 300K,  $T/T_F \approx 300/30000 = 0,01$  et le développement est encore valable.

On va maintenant appliquer ce résultat à l'étude des propriétés thermodynamiques et de transport des métaux simples.



### 2.3. Propriétés thermodynamiques

#### 2.3.1. Potentiel chimique

On a vu plus haut que :

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty g(E) f(E) dE = \int_0^\mu g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} g'(\mu) (k_B T)^2 \\ &= \int_0^{E_F} g(E) dE + \int_{E_F}^\mu g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} g'(\mu) (k_B T)^2 \\ &= N + (\mu - E_F) g(E_F) + \frac{\pi^2}{6} g'(E_F) (k_B T)^2 \end{aligned}$$

Pour le deuxième terme on a supposé que  $\frac{|E_F - \mu|}{E_F} \ll 1$  et développé l'intégrale au 1er ordre.

De cette équation on tire directement l'expression du potentiel chimique :

$$\mu(T) = E_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{g'(E_F)}{g(E_F)} (k_B T)^2 = E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{6} \frac{E_F g'(E_F)}{g(E_F)} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]$$

Il apparaît que le potentiel chimique dépend de la température du gaz d'électrons. Le sens de variation va dépendre du signe de  $g'(E_F)$ , comme il est résumé dans le tableau ci-dessous dans le cas des électrons libres :

Dimensionnalité	$g(E)$	$g'(E)$	$\frac{\partial \mu}{\partial T}$
1D	$\propto E^{-1/2}$	$< 0$	$> 0$
2D	$= cte$	$= 0$	$= 0$
3D	$\propto E^{1/2}$	$> 0$	$< 0$

Vérifions *a posteriori* si l'hypothèse  $\frac{|E_F - \mu|}{E_F} \ll 1$  était justifiée.

$$\text{En 3D on a } g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \Rightarrow g'(E) = \frac{g(E)}{2E}.$$

$$\text{Alors } \frac{|E_F - \mu|}{E_F} = \frac{\pi^2}{6} \frac{E_F g'(E_F)}{g(E_F)} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)^2 = \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)^2 = \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \ll 1$$

On voit donc que pour les métaux dont l'énergie de Fermi est de l'ordre de quelques eV, on peut faire l'approximation  $\mu \approx E_F$  à toute température entre 0 et 300 K.

## 2.3.2. Energie moyenne et chaleur spécifique

On a vu plus haut que  $\langle E \rangle = \int_0^\infty E g(E) f(E) dE$

En utilisant le développement de Sommerfeld:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int_0^{E_F} E g(E) dE + \int_{E_F}^\mu E g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (E_F g'(E_F) + g(E_F)) \\ &= E_{T=0} + (\mu - E_F) E_F g(E_F) + \frac{\pi^2}{6} E_F g'(E_F) (k_B T)^2 + \frac{\pi^2}{6} g(E_F) (k_B T)^2 \end{aligned}$$

D'après le paragraphe précédent, on a  $(\mu - E_F) E_F g(E_F) + \frac{\pi^2}{6} E_F g'(E_F) (k_B T)^2 = 0$

et on obtient

$$\langle E \rangle = E_{T=0} + \frac{\pi^2}{6} g(E_F) (k_B T)^2 = E_{T=0} + \frac{\gamma}{2} T^2$$

La chaleur spécifique électronique vaut alors

$$c_p = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{\pi^2}{3} g(E_F) k_B^2 T = \gamma T$$

$\gamma$  est appelé **coefficient de Sommerfeld**. On voit donc que la chaleur spécifique électronique est directement proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi !

La figure 4.7 ci-dessous présente la mesure de la chaleur spécifique d'un échantillon ultra-pur de Cu. La ligne continue est un ajustement par une loi de type

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2$$

où le premier terme est le coefficient de Sommerfeld, et le deuxième terme est la contribution de phonons du réseau cristallin, qui sera traitée en détails au chapitre 5.

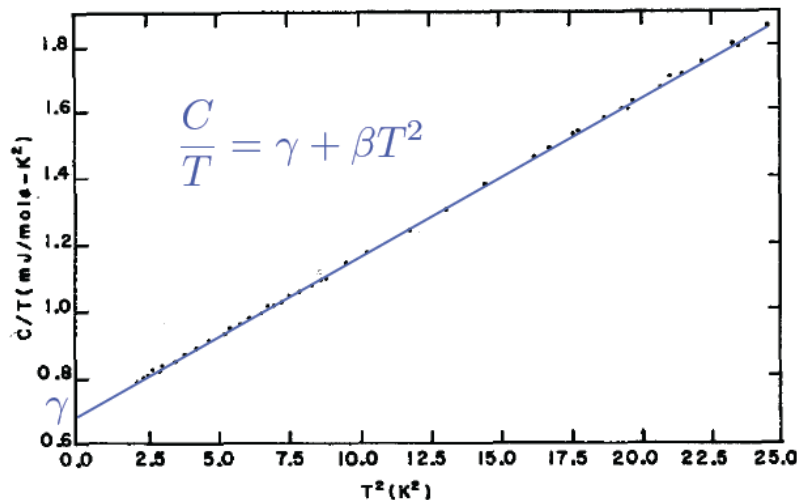


Figure 4.7 : Chaleur spécifique du cuivre à basse température. D'après D.W. Bloom, Review of Scientific Instruments 41, 690 (1970)

En pratique la mesure du coefficient de Sommerfeld est un outil puissant permettant de mesurer la densité d'états au niveau de Fermi, qui elle-même détermine de nombreuses propriétés physiques des métaux.

Remarque : on peut faire apparaître de façon formelle le caractère d'électrons libres du gaz de Fermions, en écrivant l'énergie sous la forme  $\langle E \rangle = E_{T=0} + \left( \frac{\pi^2}{6} \frac{T}{T_F} \right) \frac{3}{2} N k_B T$ .

## 2.4. Propriétés de transport

### 2.4.1. Conductivité DC

Pour des électrons libres soumis à un champ  $E$  constant, l'équation du mouvement s'écrit:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{m\vec{v}}{\tau} - |e| \vec{E}$$

Dans la limite quantique non-relativiste, l'impulsion  $\vec{p} = m\vec{v} = \hbar \vec{k}$  et l'équation du mouvement peut se réécrire sous la forme

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{\hbar \vec{k}}{\tau} - |e| \vec{E}$$

La solution de cette équation est bien connue

$$\vec{k}(t) = \frac{|e| E \tau}{\hbar} \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - 1 \right]$$

La sphère de Fermi (surface de Fermi) se déplace dans l'espace des  $\vec{k}$ . Un état stationnaire sera atteint au bout d'un temps typique comparable au temps de relaxation  $\tau$ , et la sphère de Fermi sera alors décalée de l'origine par un vecteur d'onde

$$\delta k_{eq} = -\frac{|e| E_x \tau}{\hbar} \text{ (cf figure 4.8)}$$

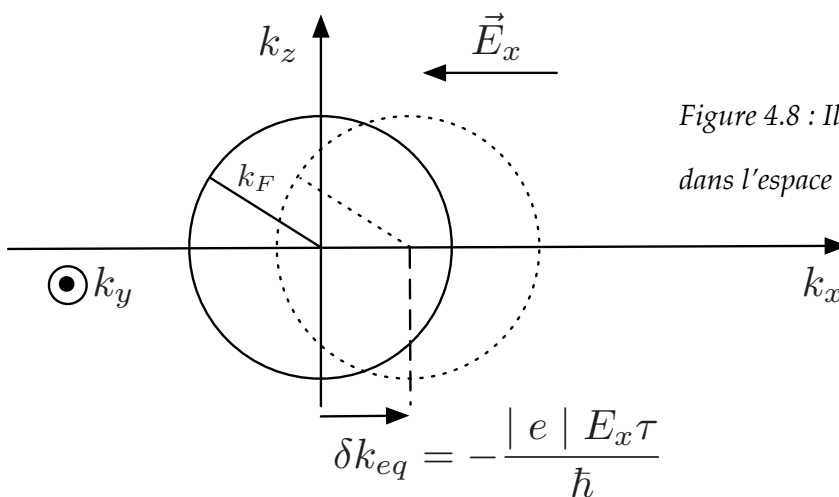


Figure 4.8 : Illustration du décalage de la sphère de Fermi dans l'espace des phases.

L'état stationnaire est alors hors équilibre thermodynamique. La fonction de distribution change donc;  $\tilde{f}(E) \neq f(E)$ , mais en général  $\frac{\delta k_{eq}}{k_F} \ll 1$  et la variation de la fonction de distribution peut être traitée comme une perturbation. On peut alors écrire:

$$\begin{aligned}\tilde{f}(E) &= f(E) + \tau \frac{\partial f}{\partial t} \\ &= f(E) + \tau \frac{\partial f}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial t} \\ &\approx f(E) - \tau \delta(E - \mu) \hbar v \left( \frac{-|e|E}{\hbar} \right)\end{aligned}$$

Si le champ est appliqué selon l'axe  $Ox$ , le courant  $j_x$  s'écrit :  $j_x = -|e| \langle n v_x \rangle$ , où l'on fait apparaître explicitement la valeur moyenne thermodynamique  $\langle \rangle$  des observables. En termes de densité d'états, cela devient

$$\begin{aligned}j_x &= -|e| \int_0^\infty g(E) v_x(E) \tilde{f}(E) dE \\ &= -|e| \int_0^\infty g(E) v_x(E) f(E) dE - \tau |e| \int_0^\infty g(E) v_x^2(E) \delta(E - \mu) dE\end{aligned}$$

Attention ! Ici  $g(E)$  est exprimée par unité de volume pour garder la cohérence des unités.

On peut remarquer que  $\int_0^\infty g(E) v_x(E) f(E) dE = \langle v_x \rangle$ , la composante moyenne de la vitesse électronique selon l'axe  $Ox$  à l'équilibre thermodynamique. Or par définition de l'équilibre thermodynamique  $\langle v_x \rangle = 0$ .

Donc:

$$\begin{aligned}j_x &= |e|^2 \tau E_x g(\mu) v_x^2(\mu) \\ &= |e|^2 \tau E_x g(E_F) v_{F,x}^2 \text{ car } \mu \approx E_F\end{aligned}$$

Pour un système isotrope en 3 D,  $v_F^2 = v_{F,x}^2 + v_{F,y}^2 + v_{F,z}^2$ , et  $j_x = \frac{1}{3} |e|^2 \tau E_x g(E_F) v_F^2 \equiv \sigma_{DC} E_x$

Dans le modèle de Sommerfeld, il apparaît donc que la conductivité électrique est proportionnelle à la densité d'états et à la vitesse quadratique au niveau de Fermi.

Remarque n°1 : En 3 dimensions isotrope, on peut écrire  $g(E_F) = \frac{3n}{2E_F}$  et  $v_F = \frac{2E_F}{m}$ , ce qui

permet d'écrire la conductivité sous la forme  $\sigma_{DC} = \frac{n |e|^2 \tau}{m}$  ! On retrouve l'expression de

Drude, mais cette coïncidence est accidentelle : en effet, dans le modèle de Sommerfeld seuls les électrons dont l'énergie est comprise dans la gamme  $\Delta E \approx E_F \pm k_B T$  sont « actifs » en raison du principe Pauli, ce qui représente une fraction  $\frac{T}{T_F} \approx 1\%$  de la densité électronique

totale à  $T=300$  K. A l'opposé la vitesse de ces électrons  $\langle v \rangle \approx v_F$ , avec  $\frac{v_F}{v_{Drude}} \approx 100$  à 300 K.

Par rapport aux hypothèses de Drude, il y a donc 100 fois moins d'électrons qui participent à la conduction, mais leur vitesse est 100 fois plus élevée. Ces deux erreurs se compensent accidentellement dans le calcul de la conductivité, mais cela ne sera plus le cas pour les grandeurs thermodynamiques.

Remarque n°2 : On définit la mobilité des charges,  $\mu$  (différente du potentiel chimique), par :

$$\mu = \frac{\sigma}{\pm n |e|} (= \frac{\pm |e| \tau}{m} \text{ classique})$$

On peut écrire cette expression sous une forme plus générale (due à Einstein) faisant intervenir le coefficient de diffusion électronique  $D$  :

$$\mu = |e| D = |e| \frac{v_F^2 \tau}{3}$$

#### 2.4.2. Conductivité thermique-Loi de Wiedemann-Franz

D'après le modèle de Drude, et considérant la relation d'Einstein, on écrit que la conductivité thermique est un phénomène de diffusion de la chaleur par les électrons :

$$\kappa = c_v D$$

Avec  $c_v = \gamma T$ , on obtient

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} g(E_F) k_B^2 T \frac{v_F^2 \tau}{3}$$

Le nombre de Lorentz devient alors

$$L = \frac{\kappa}{\sigma_{DC} T} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 2 L_{Drude}$$

On récupère le facteur 2 que la théorie de Drude était incapable d'expliquer.

#### 2.4.3. Pouvoir thermoélectrique

On a vu au chapitre 1 que la forme générale du pouvoir thermoélectrique s'écrit:  $Q = \frac{-c_v}{3n |e|}$ .

En remplaçant par les expressions des différentes grandeurs en 3 D isotrope, on trouve:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{\frac{-\pi^2}{3} g(E_F) k_B^2 T}{2 E_F g(E_F) |e|} = - \frac{\pi^2}{6} \frac{k_B}{|e|} \frac{k_B T}{E_F} \\ &= \frac{\pi^2}{3} Q_{Drude} \frac{k_B T}{E_F} = \frac{\pi^2}{3} Q_{Drude} \frac{T}{T_F} \approx 10^{-2} Q_{Drude} \text{ à } T=300 \text{ K} \end{aligned}$$

L'ordre de grandeur du pouvoir thermoélectrique est conforme aux valeurs expérimentales. On a ici une illustration très claire du fait que la nature fermionique des électrons ne peut pas être négligée pour expliquer et prédire les propriétés des excitations de basse énergie des solides : le principe de Pauli joue un rôle majeur.

# RESEAU CRISTALLIN ET STRUCTURE DE BANDES

## 1. Elements de structure cristalline et de cristallographie

### 1.1. Définitions : réseau cristallin, maille et motif

Un cristal est un réseau atomique qui se répète par translation dans plusieurs directions de l'espace. La "brique" de base du cristal est la **maille élémentaire**, chaque maille étant associée à un **noeud du réseau**. Une maille contient un **motif atomique** (voir figure ci-dessous). Si la répétition de la maille cristalline permet d'occuper tout l'espace sans laisser d'espace vide entre les mailles, on parle alors de **réseau de Bravais**.

Chaque noeud du réseau est défini par sa position  $\vec{R}$  dans la base du réseau de Bravais :

$$\vec{R} = \sum_i \vec{a}_i$$

Le volume de la maille définie par les vecteurs du réseau de Bravais est donnée par :

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

La position des atomes du motif dans la maille élémentaire  $\vec{r}_j$  s'écrit en fonction des vecteurs  $\vec{a}_i$  comme

$$\vec{r}_j = \sum_i x_{ij} \vec{a}_i$$

où  $0 \leq x_{ij} < 1$ . Par exemple dans la figure 5.1 ci-dessous, dans la base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ , on a  $\vec{r}_1 = (1/3, 3/4)$  et  $\vec{r}_2 = (2/3, 1/3)$ .

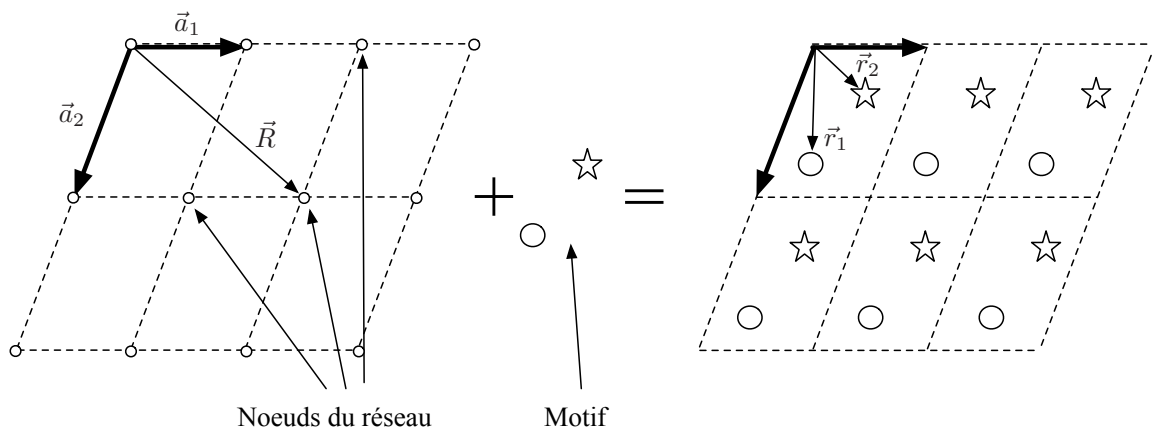


Figure 5.1 : Représentation schématique d'un cristal en 2D. Chaque maille du réseau de Bravais contient un motif atomique qui se répète et permet de paver totalement le plan.

Une maille primitive est une maille ne contenant qu'un seul noeud du réseau. La maille primitive contenant tous les points les plus proches d'un noeud et non d'un autre est appelée **maille/cellule de Wigner-Seitz**.

En pratique on construit la cellule de Wigner-Seitz en traçant les bissectrices des segments reliant le noeud du réseau considéré à ses voisins. On peut voir sur la figure 5.2 ci-dessous que la cellule de Wigner-Seitz du réseau 2D présenté auparavant est un hexagone centré sur un noeud.

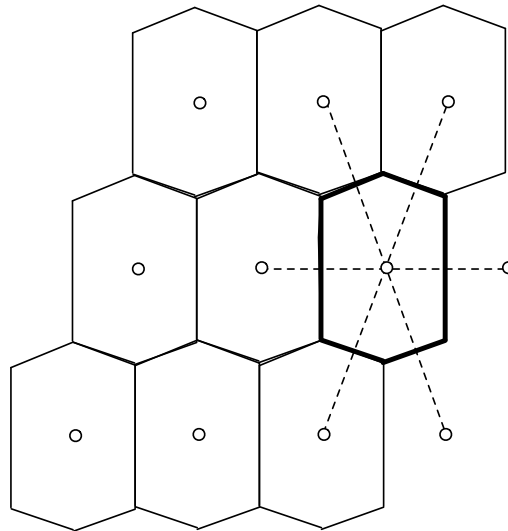


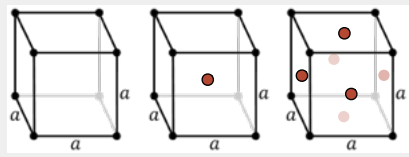
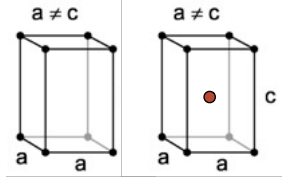
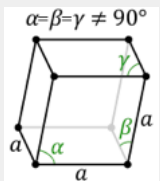
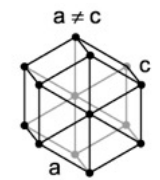
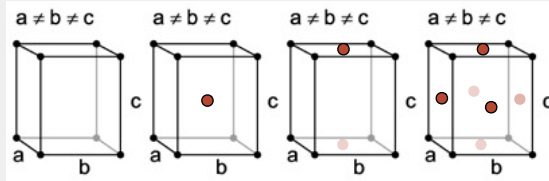
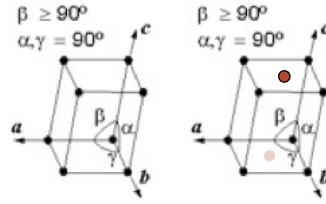
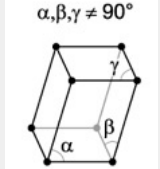
Figure 5.2 : Représentation du réseau 2D de la figure 5.1 à partir de la cellule de Wigner-Seitz.

Dans certains cas il est plus simple de travailler dans une maille non primitive : c'est le cas par exemple de la structure cubique à face centrées (CFC) qui contient 4 atomes, alors que la maille primitive de ce réseau est rhomboédrique.

## 1.2. Réseaux de Bravais en 3 D

Comme on l'a dit auparavant, un réseau de Bravais est un réseau dont la répétition de la maille primitive par translation dans les 3 directions de l'espace permet de remplir totalement l'espace.

En trois dimensions l'ensemble des symétries laissant un réseau invariant permet de définir 7 groupes d'espace. En y ajoutant les mailles conventionnelles à 2 ou 4 atomes, on obtient 14 réseaux de Bravais, qui sont listés dans le tableau ci-dessous.

Groupe d'espace	Géométrie et symétries	Mailles cristallines
Cubique simple Cubique centré Cubique à faces centrées	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ Axes (3) et (4) + plans miroirs	
Tetragonal Tetragonal centré	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ 1 axe (4) + plans miroirs	
Rhomboédrique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2} \neq \gamma$ 3 axes (3) + plans miroirs	
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}, \gamma = \frac{2\pi}{3}$ 1 axes (6) + plans miroirs	
Orthorhombique simple Ortho. centré Ortho. à base centrée Ortho. à faces centrées	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ 3 plans miroirs	
Monoclinique Monoclinique à base centrée	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}, \gamma \neq \frac{\pi}{2}$ 1 plan miroir	
Triclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	



## 1.3. Le réseau réciproque

Dans un cristal, la densité électronique est périodique. Elle peut donc être décomposée en série de Fourier:

$$-\frac{e}{m} \langle \psi(\vec{r}) | \psi(\vec{r}) \rangle \equiv \rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

La symétrie par translation d'un vecteur quelconque  $\vec{L}$  du réseau de Bravais impose:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r} + \vec{L}) &= \rho(\vec{r}) \\ \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot (\vec{L} + \vec{r})] &= \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \exp[i(\vec{G} \cdot \vec{r})] \\ e^{i\vec{G} \cdot \vec{L}} &= 1 \implies \boxed{\vec{G} \cdot \vec{L} = 2\pi n} \end{aligned}$$

où  $n$  est un entier relatif. On a  $\vec{L} = \sum_{i=1,2,3} L_i \vec{a}_i$ , où les  $L_i$  sont par définition des entiers relatifs.

On peut par ailleurs définir une base  $\vec{b}_i$  sur laquelle on décompose les vecteurs  $\vec{G} = \sum_{i=1,2,3} G_i \vec{b}_i$ .

On a alors

$$\vec{G} \cdot \vec{L} = \sum_{i,j} G_i L_j \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j$$

Les vecteurs  $\vec{b}_i$  définissent le **réseau réciproque** si et seulement si:

$$\boxed{\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}}$$

et alors  $\vec{G} \cdot \vec{L} = 2\pi \sum_i G_i L_i = 2\pi n$ . Comme  $n$  et les  $L_i$  sont des entiers relatifs, il résulte de cette

égalité que les  $G_i$  doivent également être des entiers relatifs, et que le réseau réciproque défini par les vecteurs  $\vec{b}_i$  est également un réseau de Bravais. En général on exprime les vecteurs du réseau réciproque dans la même base que ceux du réseau réel.

En 3 dimensions, on peut construire le réseau réciproque comme

$$\boxed{\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_{i+1} \wedge \vec{a}_{i+2}}{|\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_{i+1} \wedge \vec{a}_{i+2})|}}$$

Un exemple simple de construction de réseau réciproque est donné en figure 5.3. Le réseau réel est défini par 2 vecteurs  $\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a_1 \\ 0 \end{pmatrix}$  et  $\vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a_2 \end{pmatrix}$  et le réseau réciproque par 2 vecteurs  $\vec{b}_1 = \begin{pmatrix} b_{11} \\ b_{12} \end{pmatrix}$  et  $\vec{b}_2 = \begin{pmatrix} b_{21} \\ b_{22} \end{pmatrix}$  dans la forme la plus générale.

Les relations définissant les vecteurs du réseau réciproque sont :

$$\begin{cases} \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = 2\pi \\ \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = 0 \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_1 = 0 \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2 = 2\pi \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a_1 b_{11} = 2\pi \\ a_1 b_{12} = 0 \\ a_2 b_{21} = 0 \\ a_2 b_{22} = 2\pi \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} b_{11} = \frac{2\pi}{a_1} \\ b_{12} = 0 \\ b_{21} = 0 \\ b_{22} = \frac{2\pi}{a_2} \end{cases}$$

et par conséquent les vecteurs du réseau réciproque sont  $\vec{b}_1 = \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{a_1} \\ 0 \end{pmatrix}$  et  $\vec{b}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2\pi}{a_2} \end{pmatrix}$ .

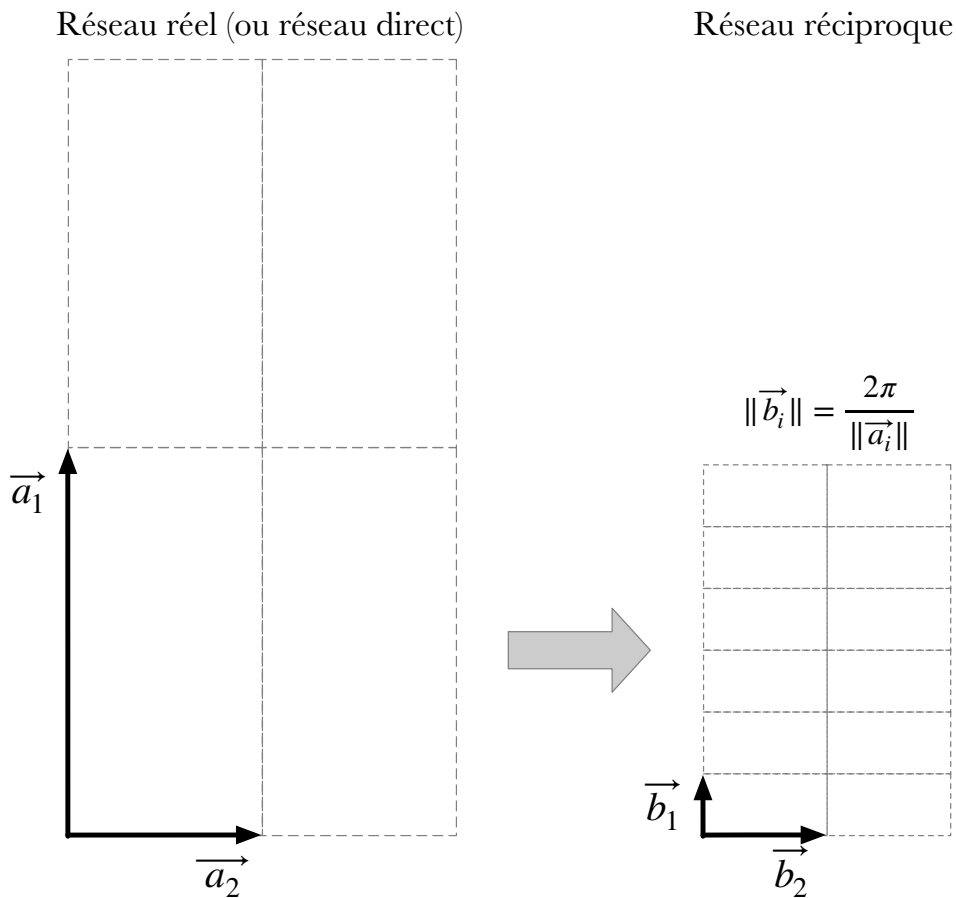


Figure 5.3 : Un exemple (à l'échelle) d'un réseau réel et de son réseau réciproque.

## 1.4. Les Zones de Brillouin du réseau réciproque :

Par définition une zone de Brillouin correspond à une cellule de Wigner-seitz du réseau réciproque. La **première zone de Brillouin** est celle qui se rapporte au plus petit noeud du réseau réciproque (contenant donc l'origine du réseau réciproque, appelé point  $\Gamma$ ).

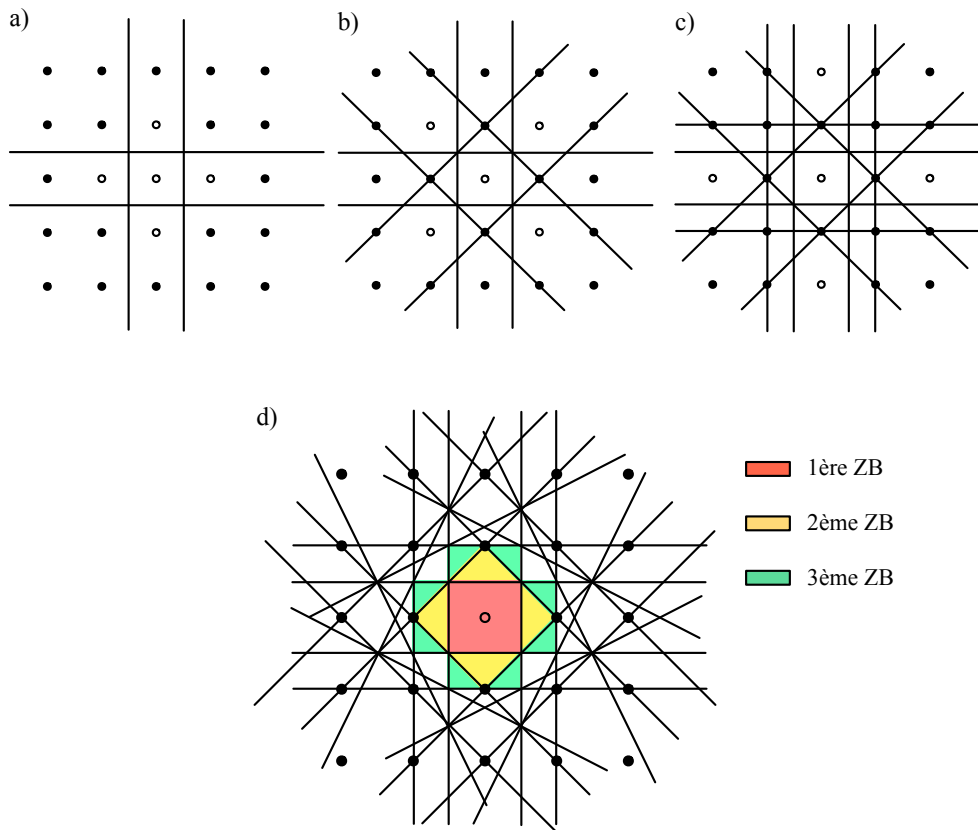


Figure 5.4 : Construction des zones de Brillouin d'un réseau carré 2D. On trace les droites médianes aux directions vers les: a) premiers voisins, b) seconds voisins, c) troisièmes voisins. d) On a tracé les droites médianes jusqu'aux cinquièmes voisins, et les 3 premières zones de Brillouin sont mises en évidence. On remarquera que chaque zone a la même aire totale.

La méthode générale de construction des zones de Brillouin est illustrée en figure 5.4. Elle consiste à tracer successivement les droites médiatrices dans les directions des noeuds  $n^{\text{èmes}}$  voisins de l'espace réciproque. On peut facilement montrer que sur ces plans les vecteurs d'onde vérifient la relation

$$\vec{k} \cdot \vec{G} = \frac{G^2}{2}$$

qui n'est autre que la condition de Bragg pour la diffraction. Les plans délimitant les zones de Brillouin seront donc appelés **plans de Bragg**. Pour déterminer dans quelle zone de Brillouin un vecteur d'onde se trouve, on pourra appliquer la règle suivante :

***En se déplaçant dans l'espace réciproque à partir du point  $\Gamma$ , on entre dans la zone de Brillouin  $n+1$  lorsqu'on traverse le plan de Bragg  $n$ .***

Dans la figure 5.4 par exemple, il faut traverser 2 plans de Bragg pour entrer dans la troisième zone de Brillouin.

En trois dimensions les zones de Brillouin sont construites de la même manière. Les cas des réseaux cubique centré et cubique faces centrées sont illustrés en figure 5.5. Un élément remarquable est le fait que la première zone de Brillouin du réseau cubique centré (body-centered cubic, bcc, en anglais) a la même forme que la cellule de Wigner-Seitz du réseau cubique à faces centrées (face-centered cubic, fcc, en anglais), et réciproquement.

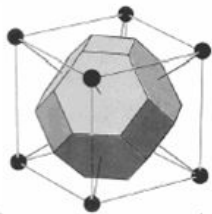
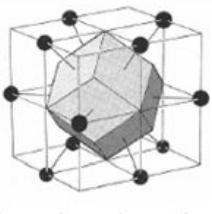
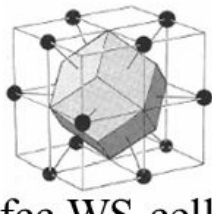

Lattice Real Space	Lattice K-space
 <p>bcc WS cell</p>	 <p>Bcc BZ (fcc lattice in K-space)</p>
 <p>fcc WS cell</p>	 <p>fcc BZ (bcc lattice in K-space)</p>

Figure 5.5 : représentation des cellules de Wigner-Seitz et des premières zones de Brillouin pour les structures cubique centrée et cubique à faces centrées. On peut remarquer la correspondance espace réel/espace réciproque entre les deux structures.

### 1.5. Visualisation du réseau réel et du réseau réciproque

On n'entrera pas ici dans les détails des techniques expérimentales permettant d'étudier la structure cristalline des matériaux. Ces techniques sont de deux types :

- les techniques d'imagerie de l'espace réciproque (diffraction de RX, d'électrons, de neutrons). Cf cours de cristallographie et condition de Bragg et de Laue pour la diffraction.
- les techniques d'imagerie dans l'espace réel (microscopie à effet tunnel (STM), microscopie électronique à balayage (SEM) et à transmission (TEM).

## 2. Effet de la périodicité sur les propriétés électroniques

Théorème de Bloch : dans un potentiel périodique, les fonctions d'ondes décrivant les états électroniques de vecteur d'onde  $\vec{k}$  s'écrivent :

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

Ce type d'onde est appelé **onde de Bloch**. On va montrer que les fonctions  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  ont la même périodicité que le réseau, ainsi que la densité électronique associée à ces fonctions d'onde.

Pour une translation d'un vecteur  $\vec{L}$  correspondant à un nombre entiers de pas du réseau, on a

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

On peut aussi écrire que la fonction d'onde  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{L})$  est égale à la fonction d'onde  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  traduite du vecteur d'onde  $\vec{L}$  :

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

On en déduit que la fonction  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  possède la même périodicité que le réseau, ainsi que la densité électronique

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r} + \vec{L}) &= \iiint \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{L}) \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r} + \vec{L}) d^3r \\ &= \iiint u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{L}) u_{\vec{k}}^*(\vec{r} + \vec{L}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{L})} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{L})} d^3r \\ &= \iiint |u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{L})|^2 d^3r \\ &= \iiint |u_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 d^3r \\ &= \rho(\vec{r})\end{aligned}$$

La forme mathématique des fonctions de Bloch implique que celles-ci sont également périodiques dans l'espace réciproque. En effet, les fonctions  $u_{\vec{k}}$  étant périodiques dans l'espace réel, on peut les décomposer en série de Fourier sur les vecteurs du réseau réciproque :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{u}(\vec{k} + \vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

Pour un vecteur  $\vec{G}_0$  quelconque, on aura alors

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}+\vec{G}_0}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} \tilde{u}(\vec{k} + \vec{G}_0 + \vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \\ &= \sum_{\vec{G}' = \vec{G}_0 + \vec{G}} \tilde{u}(\vec{k} + \vec{G}') e^{i\vec{G}' \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{G}_0 \cdot \vec{r}} \\ &= u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\vec{G}_0 \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

et par conséquent

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) &= u_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \\ &= u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \\ &= u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ &= \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

Si on applique le Hamiltonien du cristal sur les états  $|\psi_{\vec{k}}\rangle$  et  $|\psi_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$ , on obtient les deux énergies

$$\begin{aligned} \hat{H} |\psi_{\vec{k}}\rangle &= E_{\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}\rangle \\ \hat{H} |\psi_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle &= E_{\vec{k}+\vec{G}} |\psi_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle \end{aligned}$$

Or comme  $|\psi_{\vec{k}}\rangle = |\psi_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$ , il en résulte que  $\hat{H} |\psi_{\vec{k}}\rangle = \hat{H} |\psi_{\vec{k}+\vec{G}}\rangle$  et par conséquent

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G})$$

Il s'agit là d'un des résultats les plus importants de la physique du solide : ***dans un potentiel périodique, les énergies des états électroniques sont périodiques par translation d'un vecteur quelconque du réseau réciproque.***

Conséquence pratique: on peut se limiter à la première zone de Brillouin pour décrire les propriétés physiques d'un cristal. Mais pour ne pas oublier les états de vecteur d'onde situés dans la n<sup>ème</sup> zone de Brillouin, on doit « replier » (« backfold » en anglais), ou plus précisément translater, les dispersions électroniques vers la première zone de Brillouin, comme indiqué dans la figure 5.6. On passe d'une description où l'on a 1 dispersion étendue sur N zones de Brillouin à une description où l'on a N branches de dispersion repliées dans 1 zone de Brillouin. Chaque branche de dispersion définit une ***bande d'énergie*** pour les états électroniques possibles. On parlera alors de la ***structure de bandes d'un solide*** pour décrire ses propriétés électroniques.

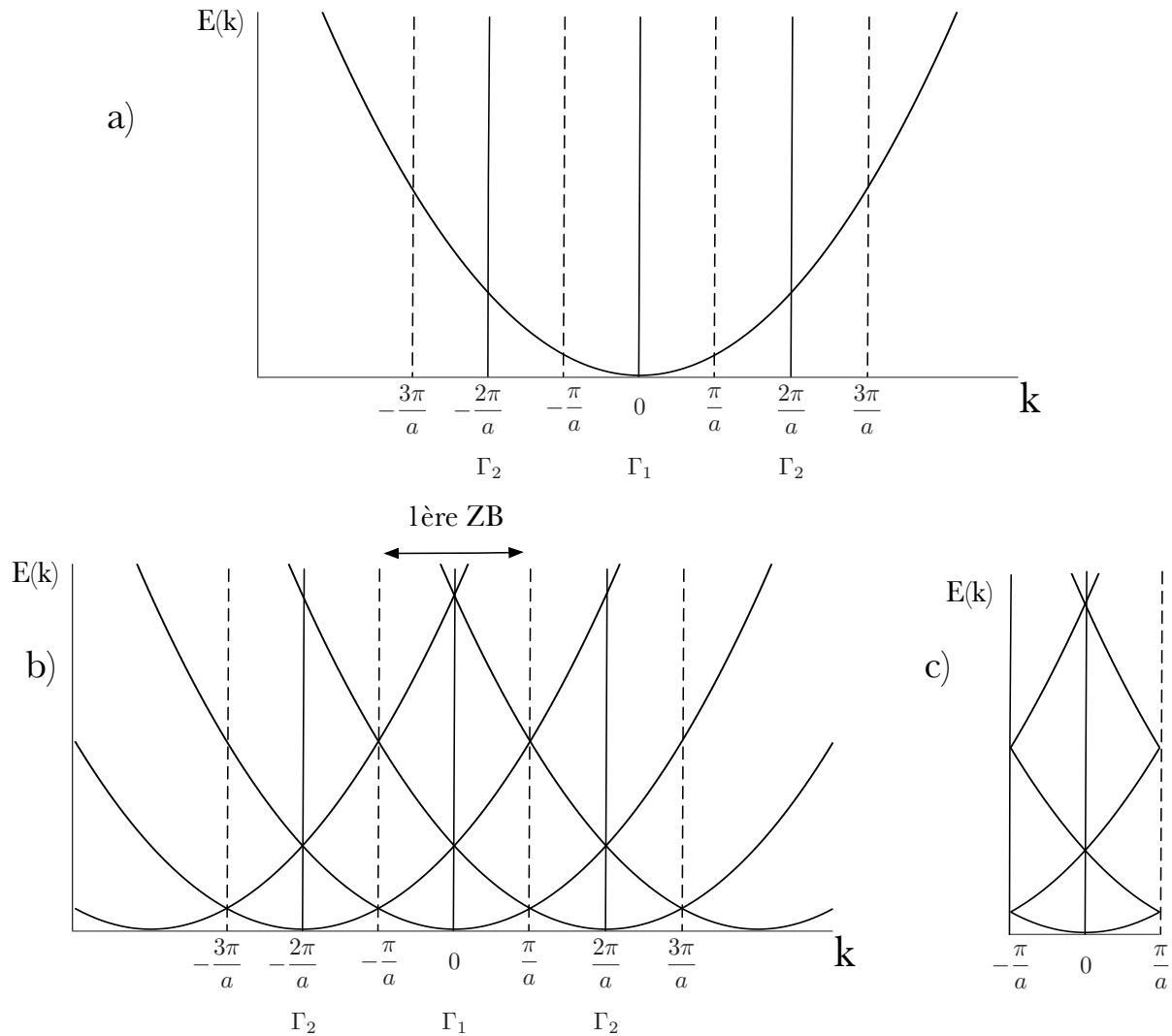


Figure 5.6 : différentes façons de représenter les dispersions électroniques d'un solide périodique. a) Schéma de zone étendue. On ne représente que la dispersion centrée en  $k=0$ . c) Schéma de zones répétée. On représente les dispersions centrées sur les différents noeuds du réseau réciproque. c) Schéma de zone réduite : on ne considère que la première zone de Brillouin, en y faisant figurer toutes les dispersions issues des zones de Brillouin d'ordre supérieur. En pratique c'est ce schéma qui est utilisé dans la littérature.

La structure électronique étant périodique, on peut logiquement se demander comment le vecteur d'onde de Fermi et l'énergie de Fermi vont être définis. Pour cela, considérons un cristal tridimensionnel, orthorhombique, de paramètres de maille  $a_i$  (avec  $i=x,y,z$ ). Ce cristal est composé de  $M \approx 10^{23}$  cellules unités, et ses dimensions  $L_x, L_y, L_z$  peuvent s'écrire en nombre de mailles comme  $L_i = M_i a_i$ , avec  $\prod_i M_i = M$ . La périodicité des fonctions de Bloch impose alors que les vecteurs d'onde  $k_i$  soient quantifiés comme

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{M_i a_i}$$

On retrouve une condition de Born-Von Karman, mais cette fois la périodicité du cristal est explicite. Cette condition de quantification a plusieurs conséquences :

- comme  $M_i a_i \gg 1$ , les  $k_i$  peuvent là encore être considérés comme des variables continues.
- par définition la première zone de Brillouin correspond aux vecteurs d'onde tels que  $-\frac{\pi}{a_i} < k_i \leq \frac{\pi}{a_i}$ , ce qui équivaut à  $-\frac{M_i}{2} < n_i \leq \frac{M_i}{2}$  : il y a donc  $M_i$  valeurs indépendantes de la composante  $k_i$  du vecteur d'onde comprises dans la première zone de Brillouin

On en déduit la propriété importante suivante :

***Pour un cristal de  $M$  mailles, la première zone de Brillouin contient  $M$  valeurs indépendantes de vecteur d'onde.***

Chaque état  $\vec{k}$  pouvant accueillir 2 électrons (de spin up ou down), on en déduit également que :

***Chaque bande d'énergie dans la première zone de Brillouin peut accueillir 2 électrons par maille cristalline.***

Lorsque le nombre d'électrons par cellule unitaire augmente, on peut arriver au cas où  $k_F$  tombe dans la  $n^{\text{ème}}$  zone de Brillouin. Par périodicité, dans ce cas  $k_F$  tombera dans la  $n^{\text{ème}}$  bande de la première zone de Brillouin.

Illustrons cela dans le cas 1D. Le tableau et la figure 5.7 ci-dessous donnent la position de  $k_F$  et  $E_F$  pour différentes densités linéiques d'électrons.

Nombre $M$ d'électrons par maille	1	2	3	4
$k_F$ de Sommerfeld	$\frac{\pi}{2a}$	$\frac{\pi}{a}$	$\frac{3\pi}{2a}$	$\frac{2\pi}{a}$
$k_F$ dans la 1 <sup>ère</sup> ZB	$\frac{\pi}{2a}$	$\frac{\pi}{a}$	$-\frac{\pi}{2a}$	0

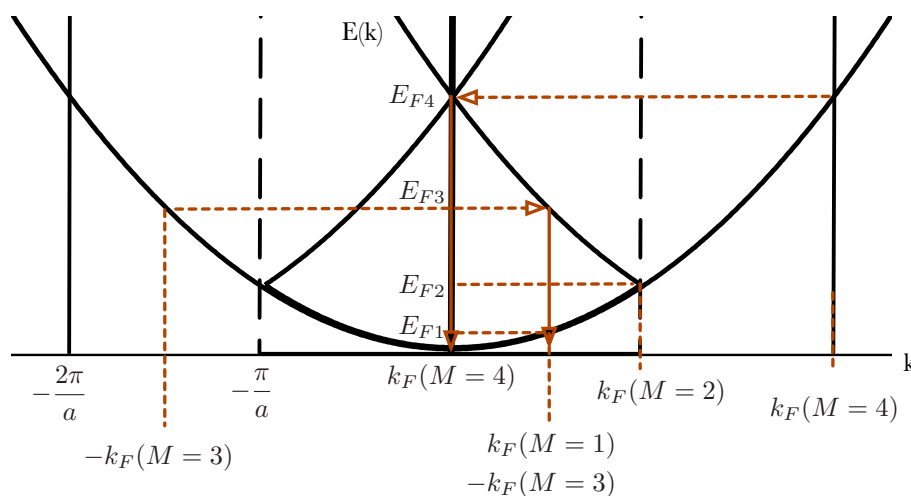


Figure 5.7 : valeur du vecteur d'onde et de l'énergie de Fermi dans le cas 1D, en fonction du nombre d'électron par maille.



Le principe de construction de la surface de Fermi d'un système 2D est présenté en figure 5.8. Il suffit de dessiner les surfaces de Fermi centrées sur tous les noeuds du réseau réciproque. La surface de Fermi sera constituée de toutes les portions de surface de Fermi « repliées » dans la première zone de Brillouin. On voit bien dans la figure 5.8 que la surface de Fermi, bien que composée d'arcs de cercle, n'a plus du tout une forme circulaire.

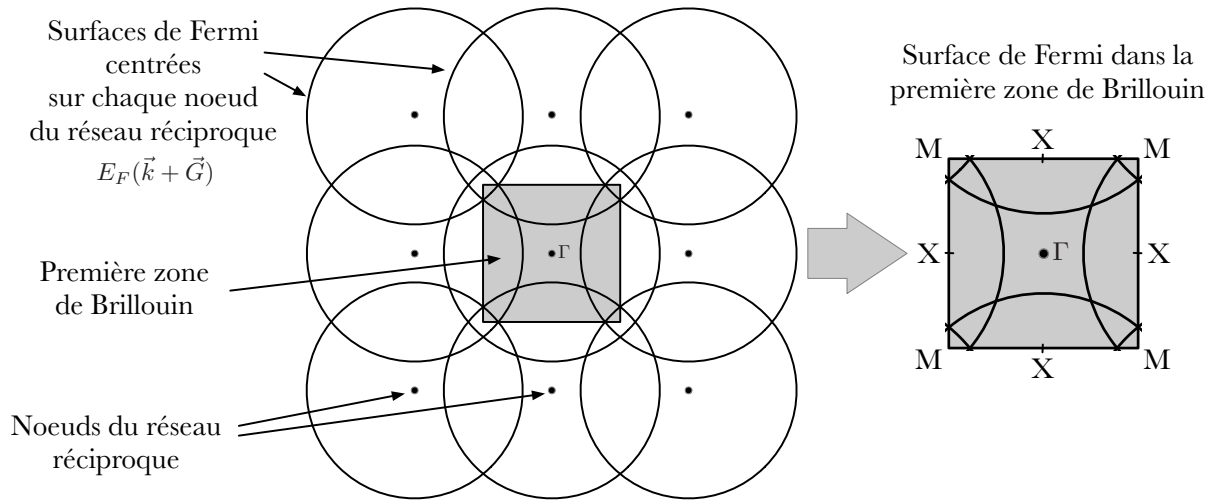


Figure 5.8 : Construction de la surface de Fermi d'un cristal en deux dimensions.

On a l'habitude de nommer les points de haute symétrie de la zone de Brillouin par des lettres. Dans notre cas, le centre de zone, de coordonnées  $(0,0)$  est appelé  $\Gamma$ , les coins de la zone, de coordonnées  $(\pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a})$ , sont appelés les points M, et les centres de faces, de coordonnées  $(0, \pm\frac{\pi}{a})$  et  $(\pm\frac{\pi}{a}, 0)$ , sont appelés les points X. Il faut bien remarquer que dans notre cas isotrope les 4 points X sont équivalents, ainsi que les 4 point M. Pour représenter la surface de Fermi de ce système, on peut donc se limiter au quadrant  $(k_x \geq 0, k_y \geq 0)$  et dessiner le reste par symétrie.

Etudions maintenant la structure de bandes de ce cristal 2D. Contrairement au cas 1D, il existe ici une infinité de directions dans lesquelles on pourrait calculer les dispersions électroniques. En pratique, on calcule les dispersions en suivant un chemin dans l'espace réciproque reliant les différents points de haute symétrie.

Nous allons tracer les dispersions électroniques en suivant un chemin  $M - \Gamma - X - M$ , et en se limitant aux bandes issues des noeuds plus proches voisins de  $\Gamma$  dans le quadrant défini ci-dessus. Dans les calculs on ne considère donc que 4 noeuds du réseau réciproque :  $(G_x, G_y) = (0,0); (0, \frac{2\pi}{a}); (\frac{2\pi}{a}, 0); (\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a})$ .

Dans notre cas isotrope les énergies électroniques s'écrivent

$$E(k_x, k_y, G_x, G_y) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ (k_x - G_x)^2 + (k_y - G_y)^2 \right]$$

Dans une direction  $\Gamma X$  une des 2 composantes du vecteur d'onde est nulle. Prenons  $k_y = 0$  et appelons  $k_x \equiv k_{\Gamma X}$ . Les 4 bandes auront alors comme relations de dispersion :

$$\left\{ \begin{array}{ll} E_0(k_{\Gamma X}) = E(k_{\Gamma X}, 0, 0, 0) & = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{\Gamma X})^2 \\ E_1(k_{\Gamma X}) = E(k_{\Gamma X}, 0, \frac{2\pi}{a}, 0) & = \frac{\hbar^2}{2m} \left( k_{\Gamma X} - \frac{2\pi}{a} \right)^2 \\ E_2(k_{\Gamma X}) = E(k_{\Gamma X}, 0, 0, \frac{2\pi}{a}) & = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ (k_{\Gamma X})^2 + \left( -\frac{2\pi}{a} \right)^2 \right] \\ E_3(k_{\Gamma X}) = E(k_{\Gamma X}, 0, \frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}) & = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( k_{\Gamma X} - \frac{2\pi}{a} \right)^2 + \left( -\frac{2\pi}{a} \right)^2 \right] \end{array} \right.$$

Dans la direction  $\Gamma M$  on a  $k_x = k_y \equiv k_{\Gamma M}$

$$\left\{ \begin{array}{ll} E_0(k_{\Gamma M}) = E(k_{\Gamma M}, k_{\Gamma M}, 0, 0) & = \frac{\hbar^2}{2m} 2 (k_{\Gamma M})^2 \\ E_1(k_{\Gamma M}) = E(k_{\Gamma M}, k_{\Gamma M}, \frac{2\pi}{a}, 0) & = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( k_{\Gamma M} - \frac{2\pi}{a} \right)^2 + (k_{\Gamma M})^2 \right] \\ E_2(k_{\Gamma M}) = E(k_{\Gamma M}, k_{\Gamma M}, 0, \frac{2\pi}{a}) & = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ (k_{\Gamma M})^2 + \left( k_{\Gamma M} - \frac{2\pi}{a} \right)^2 \right] = E_1(k_{\Gamma M}) \\ E_3(k_{\Gamma M}) = E(k_{\Gamma M}, k_{\Gamma M}, \frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}) & = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( k_{\Gamma M} - \frac{2\pi}{a} \right)^2 + \left( k_{\Gamma M} - \frac{2\pi}{a} \right)^2 \right] \end{array} \right.$$

Dans cette direction deux bandes sont dégénérées.

Enfin, dans la direction  $XM$  on a  $k_x = \frac{\pi}{a}$  et  $k_y \equiv k_{XM}$ .

$$\left\{ \begin{array}{ll} E_0(k_{XM}) = E(\frac{\pi}{a}, k_{XM}, 0, 0) & = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 + (k_{XM})^2 \right] \\ E_1(k_{XM}) = E(\frac{\pi}{a}, k_{XM}, \frac{2\pi}{a}, 0) & = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( -\frac{\pi}{a} \right)^2 + (k_{XM})^2 \right] = E_0(k_{XM}) \\ E_2(k_{XM}) = E(\frac{\pi}{a}, k_{XM}, 0, \frac{2\pi}{a}) & = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 + \left( k_{XM} - \frac{2\pi}{a} \right)^2 \right] \\ E_3(k_{XM}) = E(\frac{\pi}{a}, k_{XM}, \frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}) & = \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( -\frac{\pi}{a} \right)^2 + \left( k_{XM} - \frac{2\pi}{a} \right)^2 \right] = E_2(k_{XM}) \end{array} \right.$$

Dans cette direction on a 2 bandes 2 fois dégénérées.

On peut maintenant tracer la structure de bandes du cristal, qui est représentée en figure 5.9.

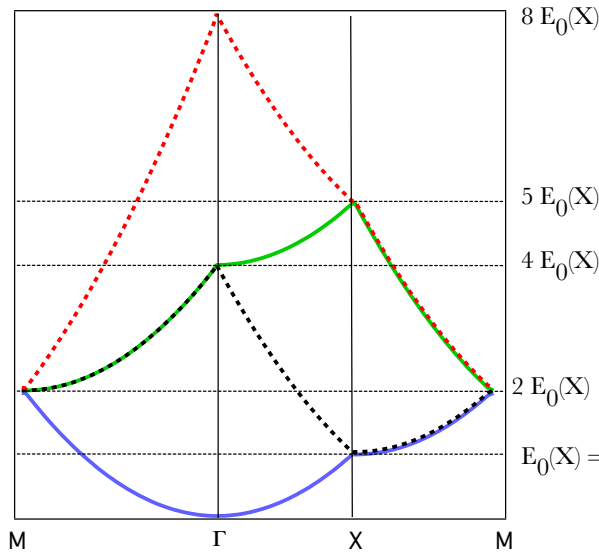


Figure 5.9 : Structure de bandes d'électrons libres du cristal carré en deux dimensions. Les énergies sont exprimées en fonction de l'énergie la plus faible au point X.

$$E_0(X) = E(0, \frac{\pi}{a}, 0, 0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$$

Une fois cette structure de bandes établie, on peut chercher la position de l'énergie de Fermi pour un certain nombre  $M$  d'électrons par maille et tracer la surface de Fermi correspondante. Le système étant isotrope, le calcul de  $k_F$  et  $E_F$  est facile :

$$k_F = \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{M}{2\pi}} \Rightarrow E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \frac{2M}{\pi} = \frac{2M}{\pi} E_0(X)$$

La figure 5.10 ci-dessous présente les structure de bandes et les surfaces de Fermi obtenues pour différents remplissages des bandes.

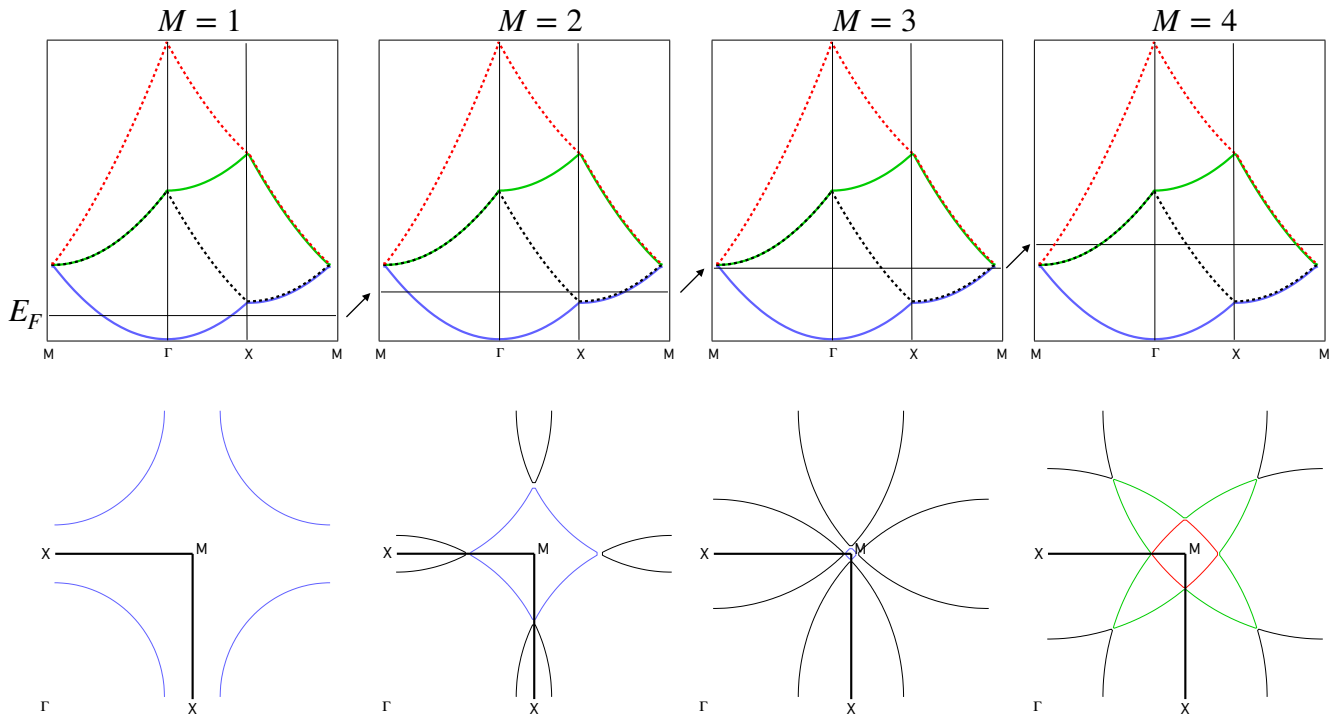


Figure 5.10 : Evolution de la position du niveau de Fermi et de la surface de Fermi du cristal carré 2D en fonction du nombre  $M$  d'électrons par maille.

La même méthode s'applique dans le cas d'un cristal tridimensionnel. On pourra trouver de nombreux exemples dans le livre de Ashcroft et Mermin, ou celui de Kittel, ou de très nombreux cours de physique du solide disponibles en ligne.

Nous venons de voir que le premier effet de la périodicité du potentiel cristallin est de replier les dispersions électroniques dans la première zone de Brillouin et de donner naissance à une structure de bandes. On va maintenant s'intéresser plus en détails à l'effet quantitatif du potentiel périodique sur les énergies des bandes. Pour cela nous allons considérer un modèle simple de potentiel périodique en une dimension, le modèle de Kronig-Penney.

### 2.1. Modèle de Kronig-Penney

On considère un modèle où les fonction d'onde sont soumises à des potentiels rectangulaires ayant une valeur  $V_0$ , de largeur  $b$ , et espacés d'une distance  $a$  (cf. figure 5.11).

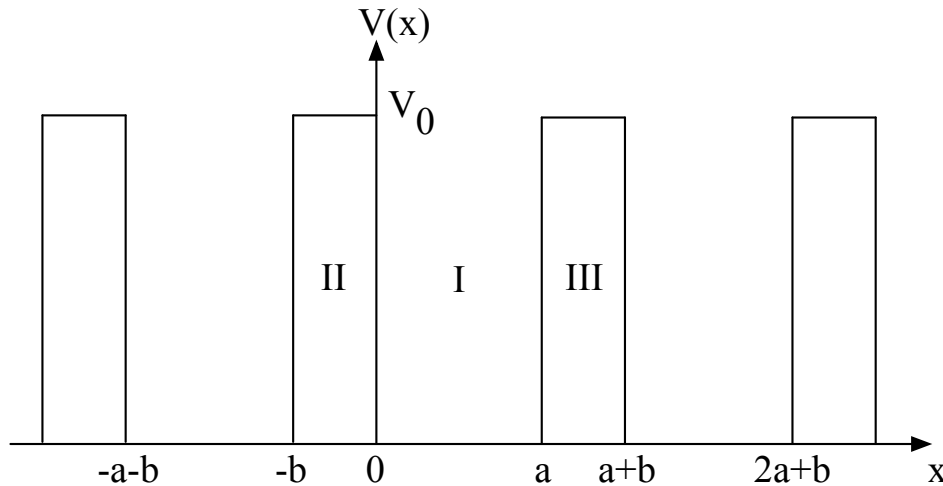


Figure 5.11 : Potentiel périodique du modèle de Kronig-Penney

Les fonctions d'ondes dans les zones I, II et III sont des superpositions d'ondes planes:

$$\begin{cases} \phi_I = A e^{iKx} + B e^{-iKx} \\ \phi_{II} = C e^{Qx} + D e^{-Qx} \\ \phi_{III} = \phi_{II} e^{ik(a+b)} \end{cases}$$

Où  $K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ ,  $V_0 - E = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m}$ , et où la phase  $e^{ik(a+b)}$  rappelle que  $\phi_{III}$  est similaire à  $\phi_{II}$  par translation de  $a+b$ .

On prend comme conditions aux limites les continuités des fonctions d'onde et de leur gradient :

$$\begin{cases} \phi_I(0) = \phi_{II}(0) & \Rightarrow A + B - C - D = 0 \\ \phi_I'(0) = \phi_{II}'(0) & \Rightarrow ik(A - B) - Q(C - D) = 0 \\ \phi_I(a) = \phi_{III}(a) = \phi_{II}(-b)e^{ik(a+b)} & \Rightarrow Ae^{iKa} + Be^{-iKa} - (Ce^{-Qb} + De^{Qb})e^{ik(a+b)} = 0 \\ \phi_I'(a) = \phi_{III}'(a) & \Rightarrow iK(Ae^{iKa} - Be^{-iKa}) - Q(Ce^{-Qb} - De^{Qb})e^{ik(a+b)} = 0 \end{cases}$$

On définit les paramètres

$$\begin{aligned} \alpha &= e^{iKa} & \alpha \bar{\alpha} &= \beta \bar{\beta} = 1 \\ \bar{\alpha} &= \alpha^* & \alpha + \bar{\alpha} &= 2 \cos(Ka) \\ \beta &= e^{Qb} & & \\ \bar{\beta} &= e^{-Qb} & \beta + \bar{\beta} &= 2 \cosh(Qb) \\ \gamma &= e^{ik(a+b)} & \beta - \bar{\beta} &= 2 \sinh(Qb) \end{aligned}, \text{ avec les propriétés suivantes : } \alpha - \bar{\alpha} = 2i \sin(Ka)$$

Le problème a une solution non triviale si le déterminant du système est nul:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ iK & -iK & -Q & Q \\ \alpha & \bar{\alpha} & -\bar{\beta}\gamma & -\beta\gamma \\ -iK\alpha & -iK\bar{\alpha} & -Q\bar{\beta}\gamma & Q\beta\gamma \end{vmatrix} = 0$$

Le calcul est assez long mais sans difficulté. On obtient finalement:

$$\begin{aligned} (\alpha - \bar{\alpha})(\bar{\beta} - \beta)(Q^2 - K^2) - 2iKQ(\beta + \bar{\beta})(\alpha + \bar{\alpha}) &= -4iKQ(\gamma + \frac{1}{\gamma}) \\ \Leftrightarrow \\ \frac{Q^2 - K^2}{2KQ} \sinh(Qb)\sin(Ka) + \cosh(Qb)\cos(Kb) &= \cos(k(a+b)) \end{aligned}$$

Cette équation relie le vecteur d'onde  $k$  de la fonction d'onde globale du potentiel périodique aux paramètres  $K$  et  $Q$  qui font intervenir l'énergie et le potentiel. C'est donc bien une équation de dispersion des états électroniques du type  $E = f(k)$ . Cette équation peut-être résolue numériquement dans le cas général, mais on peut la résoudre « à la main » moyennant certaines approximations.

Dans la limite  $b \rightarrow 0$ ,  $V_0 \rightarrow \infty$  avec  $Q \gg K$  et  $Qb \ll 1$  (le potentiel devient un peigne de Dirac), la relation de dispersion devient

$$\frac{Q}{2K} Qb \sin(Ka) + \cos(Ka) = \cos(k(a)) \Rightarrow \frac{Q^2 ab}{2} \frac{\sin(Ka)}{Ka} + \cos(Ka) = \cos(k(a))$$

On définit alors  $P = \frac{Q^2 ab}{2}$  "l'intensité effective" du potentiel, et la dispersion devient

$$P \frac{\sin(Ka)}{Ka} + \cos(Ka) = \cos(k(a))$$

Le membre de droite étant un cosinus, la relation de dispersion n'aura de solutions que si  $|P \frac{\sin(Ka)}{Ka} + \cos(Ka)| \leq 1$ .

La fonction  $P \frac{\sin(Ka)}{Ka} + \cos(Ka)$  est représentée en figure 5.12 dans le cas  $P=5$ . Il existe des bandes de valeurs de  $Ka$  pour lesquelles la relation de dispersion n'a pas de solutions, ce qui signifie qu'il existe des **bandes d'énergies interdites** pour lesquelles il n'existe pas de solutions de l'équation de Schrödinger en termes d'ondes de Bloch.

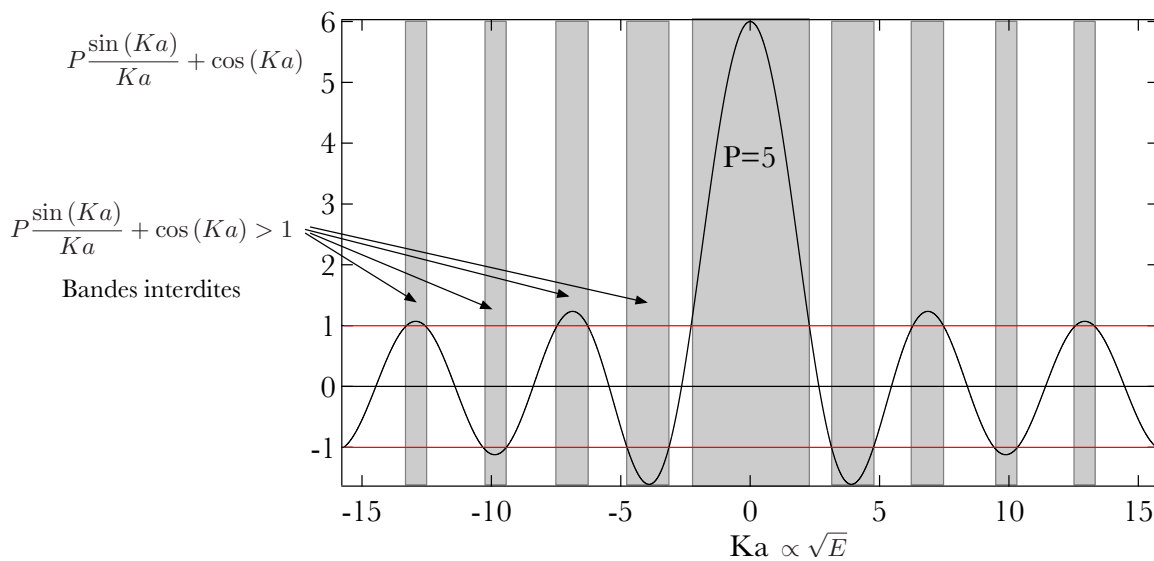


Figure 5.12 : Solution graphique de la relation de dispersion du modèle de Kronig-Penney

On peut remarquer que les bandes interdites apparaissent pour  $\cos(ka) = \pm 1$ , c'est-à-dire pour  $k = \frac{n\pi}{a}$ , ce qui correspond aux bords de chaque zone de Brillouin. On a représenté en figure 5.13 les relations de dispersions des 4 premières bandes dans la première zone de Brillouin, dans le cas d'électrons libres (en pointillés) et pour le modèle Kronig-Penney avec  $P=5$ . On voit que l'effet principal du potentiel est de **lever la dégénérescence des bandes d'électrons libres au voisinage de leur point de croisement**, et plus précisément sur les plans de Bragg tels que définis plus haut. Les bandes interdites étant couramment appelées « **gaps** », on pourra résumer l'effet du potentiel cristallin comme suit :

*Le potentiel cristallin a comme effet d'ouvrir des « gaps » dans la structure de bandes au bord de chaque zone de Brillouin.*

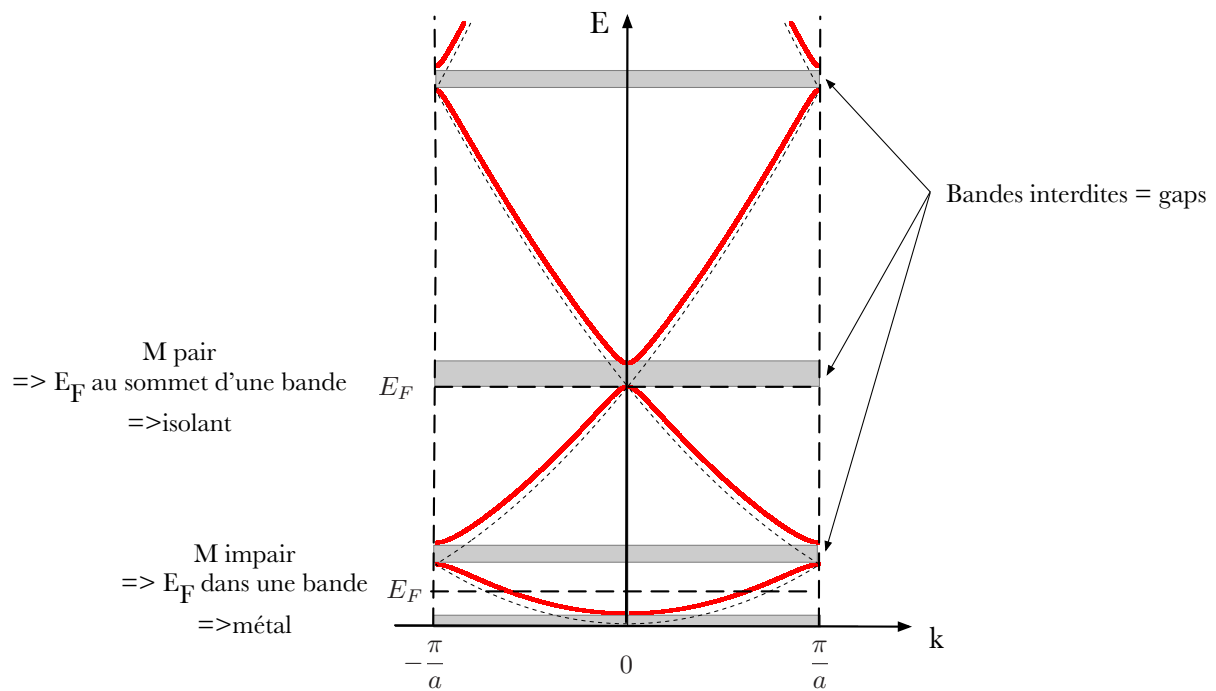


Figure 5.13 : Structure de bandes du modèle de Kronig-Penney dans un schéma de zone réduite. Selon que le niveau de Fermi se trouve dans une bande ou au bord d'un gap, le système sera un métal ou un isolant, respectivement.

## 2.2. Métaux, isolants et semi-conducteurs

Nous avons établi auparavant qu'on peut mettre 2 électrons par bande et par cellule unité. Les bandes étant séparées par des gaps, on aura alors différents cas possibles (cf figure 5.13):

- pour un cristal ayant un nombre impair d'électrons de valence par maille, la bande occupée dans laquelle tombe  $E_F$  sera à-demi remplie. Il existera des  tats inoccupés immédiatement au-dessus de  $E_F$ , et le système sera alors métallique.
- pour un cristal ayant un nombre pair d'électrons de valence par maille, le niveau de Fermi  $E_F$  va se trouver au sommet de la dernière bande occupée. Il faudra alors fournir une énergie minimale égale à la valeur du gap pour exciter un électron au niveau de Fermi : le système sera isolant ou semi-conducteur.
- dans certains matériaux 2D ou 3D, il peut arriver que l'énergie de Fermi corresponde à une bande interdite dans une direction particulière de l'espace réciproque et pas dans les autres. Le système sera alors globalement métallique, mais ses propriétés physiques seront fortement anisotropes entre les directions où le système est métallique et les directions où le gap partiel est ouvert. C'est le cas par exemple des métaux nobles, dans lesquels un gap partiel existe autour des points L de la zone de Brillouin, créant des « trous » dans la surface de Fermi autour de ces points (voir figure 4.3).

# VIBRATIONS DU RESEAU - PHONONS

## 1. Description classique des phonons

On suppose que les ions du réseau peuvent osciller sur de petites distance  $\vec{u}(\vec{R})$  autour de leur position d'équilibre  $\vec{R}$  (voir figure 6.1) :

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R})$$

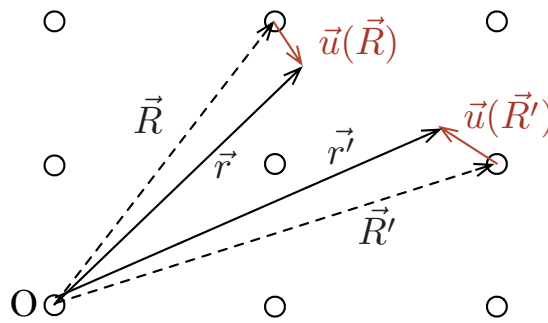


Figure 6.1 : Représentation schématisée d'un réseau cristallin bidimensionnel. Chaque atome peut vibrer autour de sa position d'équilibre.

Chaque paire d'atomes donne une contribution à l'énergie potentielle  $V(\vec{r} - \vec{r}')$  telle que l'énergie potentielle totale du réseau d'ions (sans les électrons) s'écrit alors :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} V(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} V(\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) \equiv \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} V(\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u} - \vec{u}')$$

### 1.1. Approximation harmonique

On s'intéresse le plus souvent au cas où  $\vec{u} \ll \vec{R}$ . On peut alors écrire le développement limité de l'expression du potentiel autour de la position d'équilibre des atomes :

$$V(\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u} - \vec{u}') = V(\vec{R} - \vec{R}') + (\vec{u} - \vec{u}') \cdot \vec{\nabla} V(\vec{R} - \vec{R}') + \frac{1}{2} [(\vec{u} - \vec{u}') \cdot \vec{\nabla}]^2 V(\vec{R} - \vec{R}')$$

On peut ensuite écrire l'énergie potentielle à l'équilibre:

$$U = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} V(\vec{R} - \vec{R}')}_{u_0 \text{ à l'équilibre}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} (\vec{u} - \vec{u}') \cdot \vec{\nabla} V + \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} [(\vec{u} - \vec{u}') \cdot \vec{\nabla}]^2 V(\vec{R} - \vec{R}')}_{=0 \text{ à l'équilibre}}$$

Le premier terme est l'énergie potentielle à l'équilibre, et le deuxième est nul par définition.



Soit, en développant selon les trois directions de l'espace :

$$U = U_0 + \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \sum_{i,j=x,y,z} (u_i - u'_i) \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} (u_j - u'_j) \equiv U_0 + U_{harm}$$

*Remarque : en pratique on écrit souvent l'énergie  $U_{harm}$  sous la forme générique :*

$$U_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \vec{u}(\vec{R}) D(\vec{R} - \vec{R}') \vec{u}(\vec{R}')$$

Où  $D$  est une matrice appelée **matrice dynamique**.

Pour  $N$  atomes identiques, de masse  $M$  et d'impulsion  $\vec{P}(\vec{R})$ , le Hamiltonien du réseau s'écrit (en négligeant donc les électrons):

$$H_{reseau} = H_0 + \sum_{\vec{R}} \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_i D_{ij} u'_j$$

On considère un système de  $N$  atomes, ce qui signifie qu'il y a  $3N$  degrés de liberté de translation et  $3N$  degrés de liberté de vibration.

## 1.2. Energie interne

En physique classique, le principe d'équipartition de l'énergie que chaque degré de liberté associé à un terme quadratique du Hamiltonien contribue pour  $\frac{1}{2} k_B T$  de l'énergie par degré de liberté. Pour le réseau nous avons 6 termes quadratiques par atome : 3 pour l'énergie cinétique et 3 pour l'énergie potentielle élastique. L'énergie interne du réseau à température  $T$  finie devrait donc s'exprimer comme

$$U = U_0 + (2 \times 3N) \frac{1}{2} k_B T = U_0 + 3N k_B T$$

et la chaleur spécifique :

$$c_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N k_B$$

Ce résultat est connu sous le nom de loi de Dulong et Petit. Bien que ce résultat soit approximativement correct pour de nombreux cristaux à température ambiante, à basse température les mesures expérimentales donnent un comportement du type  $c_v = \beta T^3$ . On verra par la suite que ce comportement résulte de la quantification de l'énergie des modes de vibration sous forme de phonons, quasi-particules ayant un comportement bosonique.

## 2. Phonons acoustiques et phonons optiques

On a vu dans le chapitre précédent qu'une maille cristalline peut contenir un motif de plusieurs atomes. On va dans cette partie étudier plus en détails les modes de vibration propagatifs d'un cristal, en commençant tout d'abord par un modèle simple de chaîne monoatomique, puis une chaîne diatomique, et les résultats seront étendus à un cristal tridimensionnel avec plusieurs atomes par maille.

### 2.1. Modes de vibration d'une chaîne monoatomique

On modélise un cristal par une chaîne de  $N$  atomes identiques de masse  $M$ , de paramètre de maille à l'équilibre  $a$ . On se place dans l'approximation harmonique, avec une interaction entre plus proches voisins modélisée par une constante de raideur  $K$ . L'atome  $n$ , situé à l'abscisse  $x = na$ , peut vibrer autour de sa position d'équilibre avec une amplitude de vibration  $u_{na}$  (cf figure 6.2).

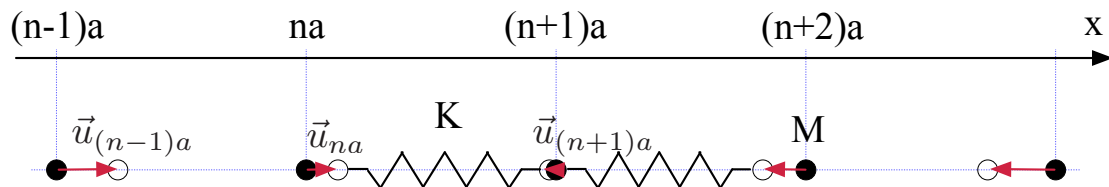


Figure 6.2 : Chaîne monoatomique d'atomes de masse  $M$ , de paramètre de maille  $a$ .

Dans ce modèle le potentiel harmonique total s'écrit:

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{2} K \sum_n \left( u_{na} - u_{(n+1)a} \right)^2$$

L'équation de mouvement pour l'atome  $n$  s'écrit:

$$M \frac{\partial^2 u_{na}}{\partial t^2} = - \frac{\partial U_{\text{harm}}}{\partial u_{na}} = -K \left[ 2u_{na} - u_{(n-1)a} - u_{(n+1)a} \right]$$

On cherche des solutions d'ondes planes de la forme:  $u(na, t) = u_0 e^{i(kna - \omega t)}$

Le système étant périodique, cela impose une condition de Born-Von Karman du type

$u(0, t) = u(Na, t)$ , ce qui donne

$$u_0 e^{-i\omega t} = u_0 e^{-i\omega t} e^{ikNa}$$

Soit:

$$e^{ikNa} = 1 \iff k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}$$

On retrouve les même propriétés que pour la structure de bandes électronique au chapitre précédent (ce qui n'est pas vraiment étonnant). On pourra donc se limiter à l'étude des relations de dispersion dans la première Zone de Brillouin.

On linéarise l'équation de mouvement:

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

ce qui donne la relation de dispersion:

$$\omega^2 = \frac{2K}{M} [1 - \cos(ka)] = \frac{4K}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \Leftrightarrow \boxed{\omega = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \sin\left(\left|\frac{ka}{2}\right|\right)}$$

Cette relation de dispersion est représentée en trait plein en figure 6.3. La vitesse.

Pour les vibrations de grandes longueurs d'onde ( $k \ll \frac{\pi}{a}$ ), la relation de dispersion devient

$$\boxed{\omega(k) = \sqrt{\frac{Ka^2}{M}} |k| = v_s |k|}$$

Cette dispersion linéaire est représentée en pointillés en figure 6.3. On remarque dans ce cas que la vitesse de phase de l'onde  $v_\varphi = \frac{\omega}{k}$  et sa vitesse de groupe  $v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k}$  sont égales :

$\frac{\partial\omega}{\partial k} = v_s$ , où  $v_s = \sqrt{\frac{Ka^2}{M}}$  est la **vitesse du son** dans la chaîne atomique. Ce type de vibration sera appelé **phonon acoustique**.

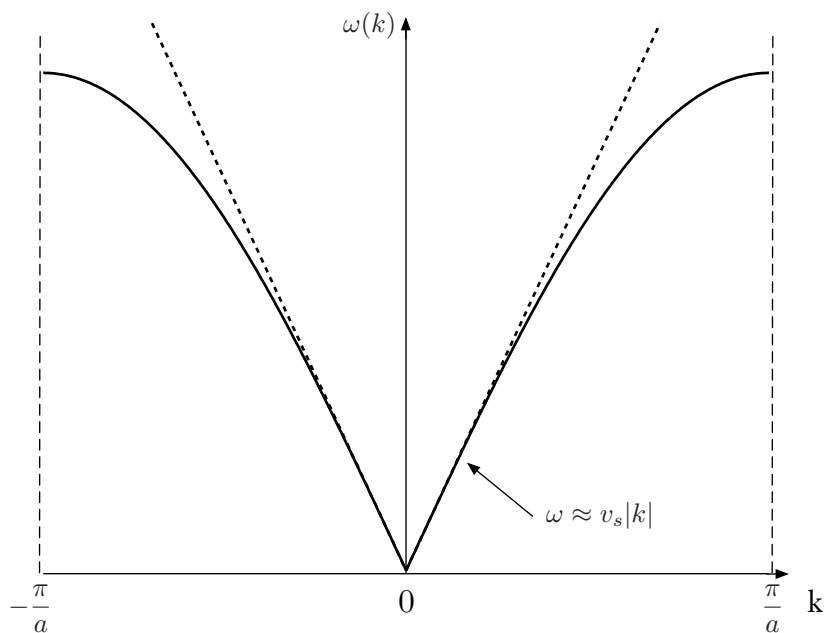


Figure 6.3 : Relation de dispersion d'une chaîne monoatomique d'atomes de masse  $M$ , de paramètre de maille  $a$ .

Remarque sur la stabilité de la chaîne atomique :

Si on considère l'interaction avec l'ensemble des voisins  $m$ :

$$U_{harm} = \frac{1}{2} \sum_{n,m>0} K_m \left[ u_{na} - u_{(n+m)a} \right]^2,$$

$$\text{la relation de dispersion devient alors } \omega^2(k) = \sum_{m>0} \frac{4K_m}{M} \sin^2 \left( \frac{kma}{2} \right)$$

$$\text{Pour } k \ll \frac{\pi}{a}: \omega^2(k) \approx \sum_{m>0} \frac{4K_m}{M} m^2 \frac{a^2 k^2}{2} = \frac{2k^2}{M} \sum_{m>0} K_m (ma)^2$$

Pour que cette relation soit définie, il faut que  $\sum_{m>0} K_m (ma)^2$  converge. Cela conduit à avoir des constantes de raideur  $K_m$  qui dépendent de la distance au  $m^{\text{ème}}$  voisin comme  $K_m \propto m^{-n}$  où  $n \geq 4$ . Et comme  $K_m \propto \frac{\partial^2 V}{\partial (ma)^2}$ , alors nécessairement le potentiel d'interaction doit décroître avec la distance comme  $V \propto r^{-n}$ , où  $n \geq 2$ .

Cela signifie que le potentiel électrostatique d'interaction entre les ions doit décroître **plus rapidement que le potentiel coulombien** : les interactions doivent être dipolaires ou d'ordre supérieur, sinon quoi la chaîne atomique est instable. De façon très générale, on dira que **le potentiel d'interaction entre les ions doit être écranté**.

## 2.2. Modes de vibration d'une chaîne diatomique

On a maintenant deux atomes A et B par maille. A l'équilibre, lorsqu'un atome A est à la position  $na$ , son voisin B est à la position  $na + d$ . Pour simplifier le problème on suppose que ces atomes possèdent une masse identique  $M$  et sont reliés entre eux par des ressorts dont les constantes de raideur sont alternativement  $K$  et  $G$  (voir figure 6.4).

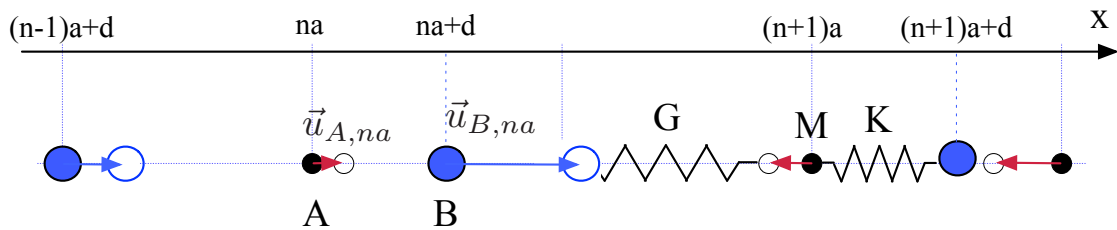


Figure 6.4 : Modèle de chaîne diatomique d'atomes de masse  $M$ , de paramètre de maille  $a$ . On appelle  $K$  la constante de raideur intra-maille et  $G$  la constante de raideur inter-maille.

L'expression du potentiel harmonique est alors:

$$U_{harm} = \frac{1}{2} \left( K \sum_n [u_{A,na} - u_{B,na}]^2 + G \sum_n [u_{B,na} - u_{A,(n+1)a}]^2 \right)$$

Le mouvement des atomes A et B s'écrit alors sous la forme de deux équations couplées:

$$\begin{cases} M \frac{\partial^2 u_{A,na}}{\partial t^2} = -K [u_{A,na} - u_{B,na}] - G [u_{A,na} - u_{B,(n-1)a}] \\ M \frac{\partial^2 u_{B,na}}{\partial t^2} = -K [u_{B,na} - u_{A,na}] - G [u_{B,na} - u_{A,(n+1)a}] \end{cases}$$

Pour la résolution, on recherche à nouveau des solutions de type ondes planes:

$$\begin{cases} u_{A,na} = \varepsilon_A e^{i(kna - \omega t)} \\ u_{B,na} = \varepsilon_B e^{i(kna - \omega t)} \end{cases}$$

où  $\varepsilon_A = u_0 e^{i\varphi_A}$ ,  $\varepsilon_B = u_0 e^{i\varphi_B}$ , de sorte que le rapport  $\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} = e^{i(\varphi_A - \varphi_B)}$  donne le déphasage relatif entre l'atome A et l'atome B au sein d'une cellule unité du cristal.

On injecte ces solutions dans les équations de mouvement:

$$\begin{cases} -M\omega^2 u_{A,na} = -K [u_{A,na} - u_{B,na}] - G [u_{A,na} - u_{B,na} e^{-ika}] \\ -M\omega^2 u_{B,na} = -K [u_{B,na} - u_{A,na}] - G [u_{B,na} - u_{A,na} e^{ika}] \end{cases}$$

$$\begin{cases} [M\omega^2 - (K + G)] \varepsilon_A + (K + G e^{-ika}) \varepsilon_B = 0 \\ (K + G e^{ika}) \varepsilon_A + [M\omega^2 - (K + G)] \varepsilon_B = 0 \end{cases}$$

La relation de dispersion est donnée par l'équation  $\begin{vmatrix} M\omega^2 - (K + G) & K + G e^{-ika} \\ K + G e^{ika} & M\omega^2 - (K + G) \end{vmatrix} = 0$ ,

ce qui nous donne finalement:

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{K + G}{M} \pm \frac{1}{M} \sqrt{K^2 + G^2 + 2KG \cos(ka)} \\ \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} &= \mp \frac{K + G e^{ika}}{|K + G e^{ika}|} \end{aligned}$$

Les deux relations de dispersion obtenues sont représentées en figure 6.5. On retrouve une branche acoustique avec un comportement linéaire pour les grandes longueurs d'onde, et on peut constater l'existence d'une deuxième branche dispersive, mais dont l'énergie reste finie pour tout vecteur d'onde. Cette branche est appelée **branche optique**, pour des raisons que nous allons détailler.

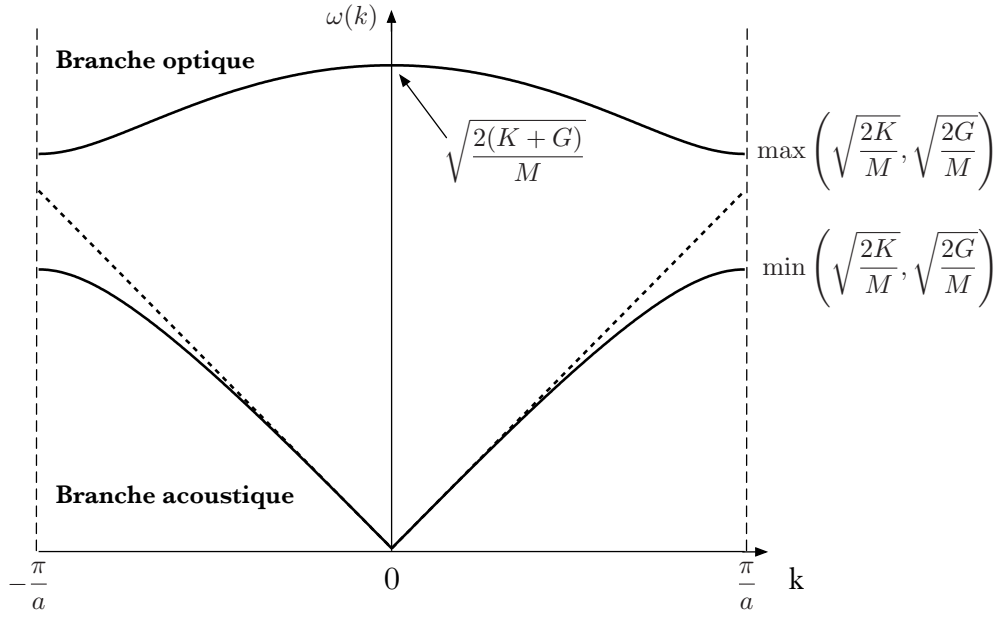


Figure 6.5 : Relations de dispersion d'une chaîne diatomique. L'existence de deux atomes non équivalents dans la cellule unité conduit à l'existence de deux branches, la branche acoustique et la branche optique.

Afin de comprendre la différence entre modes acoustiques et modes optiques, intéressons-nous au comportement des dispersions au centre et au bord de la zone de Brillouin.

- pour  $k \ll \frac{\pi}{a}$ , l'équation de dispersion devient

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

$$\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_B} \approx \mp 1$$

Pour la branche acoustique on a donc  $\omega \approx \sqrt{\frac{KGa^2}{2M(K+G)}} |k| = v_s |k|$ , le comportement

linéaire attendu pour des modes acoustiques, avec ici une vitesse du son dépendant de  $K$  et  $G$ . On remarque également que  $\varepsilon_A \approx \varepsilon_B$ , ce qui signifie que les mouvements des atomes A et B sont en phase.

Pour la branche optique on a

$$\omega \approx \sqrt{\frac{2(K+G)}{M} - \frac{KGa^2}{2M(K+G)} k^2} \approx \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} \left( 1 - \frac{KG}{8(K+G)^2} a^2 k^2 \right) \approx \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}}$$

et  $\varepsilon_A \approx -\varepsilon_B$  : les déplacements atomiques de A et B sont déphasés de  $\pi$ .

- en bord de zone,  $k = \frac{\pi}{a}$ , on a  $\omega^2 = \frac{K+G}{M} \pm \frac{|K-G|}{M}$  et les deux solutions possibles seront

$$\omega = \min \left( \sqrt{\frac{2K}{M}}, \sqrt{\frac{2G}{M}} \right) \text{ pour la branche acoustique et } \omega = \max \left( \sqrt{\frac{2K}{M}}, \sqrt{\frac{2G}{M}} \right) \text{ pour la}$$

branche optique. Les déplacements atomiques de A et B seront donnés par  $\varepsilon_A = \varepsilon_B$  pour le mode acoustique et  $\varepsilon_A = -\varepsilon_B$  pour le mode optique. encore une fois le mode acoustique correspond à des mouvements des atomes A et B en phase, et le mode optique correspond à des mouvements en opposition de phase.

En se rappelant que le produit  $ka$  donne le déphasage des vibrations entre mailles du cristal, et que  $\varepsilon_A/\varepsilon_B$  donne le déphasage entre les atomes de chaque maille, on peut représenter les déplacements atomiques comme en figure 6.6. Schématiquement on peut dire que les modes optiques sont dominés par les vibrations de la « molécule » AB dans chaque maille, avec un faible couplage inter-maille et une faible dispersion, alors que dans les modes acoustiques la dynamique est donnée par l'interaction entre mailles.

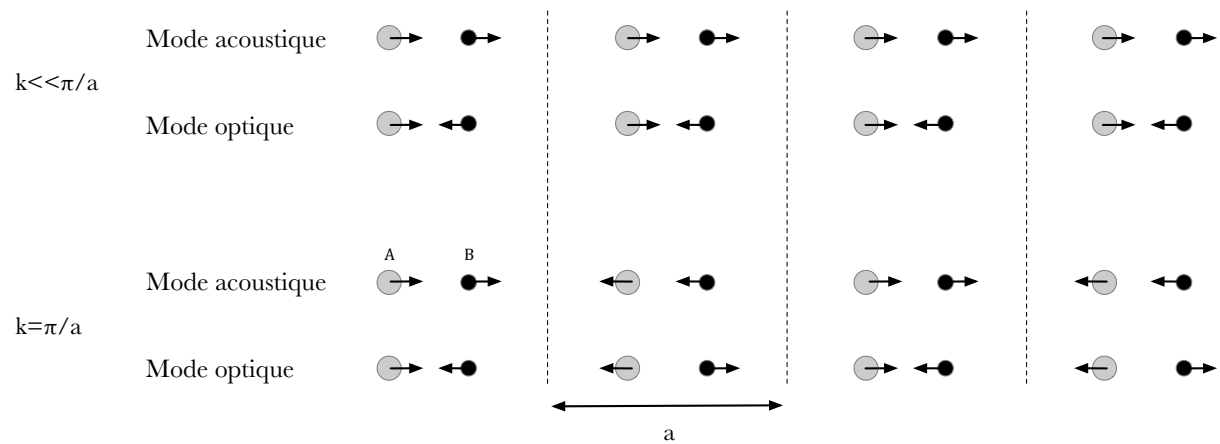


Figure 6.6 : Représentation schématique des déplacements atomiques pour différents modes de vibration de la chaîne diatomique.

### 2.3. Modes de vibration dans un cristal à 3 dimensions :

On ne va pas détailler ici le formalisme des vibrations de réseau en 3 dimensions. Le lecteur désireux d'en savoir plus pourra consulter les ouvrages sur lesquels est basé ce cours, notamment l'ouvrage de Ashcroft et Mermin. On se contentera de présenter les propriétés générales d'une « structure de bandes » de phonons dans un composé 3D :

- pour une direction de propagation donnée, il existe 3 directions orthogonales sur lesquelles on peut projeter les déplacements atomiques : une direction longitudinale (que nous venons de traiter) et deux directions transverses. On utilisera les lettres L et T pour ces 2 types de polarisations.
- En tenant compte de la polarisation, si le motif de la maille cristalline comporte  $p$  atomes, il existe  $3p$  branches distinctes dont
    - 3 modes acoustiques (1 mode LA et 2 modes TA)
    - $3p-3$  modes optiques (avec  $2/3$  modes TO et  $1/3$  modes LO)

Les cristaux avec un seul atome par maille ne comportent donc que des modes acoustiques et aucun mode optique.

Pour illustrer, prenons 2 exemples concrets : Na et MgN, dont les dispersions de phonons calculées sont représentées en figure 6.7.

Na cristallise dans la structure cubique centrée, dont la maille usuelle comporte 2 atomes. Il est important de noter que les deux atomes sont équivalents par symétrie, et qu'il n'y a donc pas de modes optiques dans ce métal : les dispersions de phonons comprennent uniquement les 3 modes acoustiques dont nous avons parlé auparavant. Selon la direction de propagation considérée, il peut arriver que deux, voire les trois modes soient dégénérés par symétrie (cf séance de TD sur les phonons). En règle générale il existera plusieurs « vitesses du son » en fonction de la direction de propagation et de la dégénérescence des branches acoustiques.

MgN est un matériau avec 2 atomes par maille. Il doit donc y avoir  $2 \times 3 = 6$  branches au total, dont 3 acoustiques et 3 optiques.

On peut remarquer que les matériaux complexes vont rapidement avoir un très grand nombre de branches de phonons : le supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  par exemple, possède 39 branches, dont 36 optiques ! Et que dire du vanadate  $\text{SrV}_6\text{O}_{15}$  ...

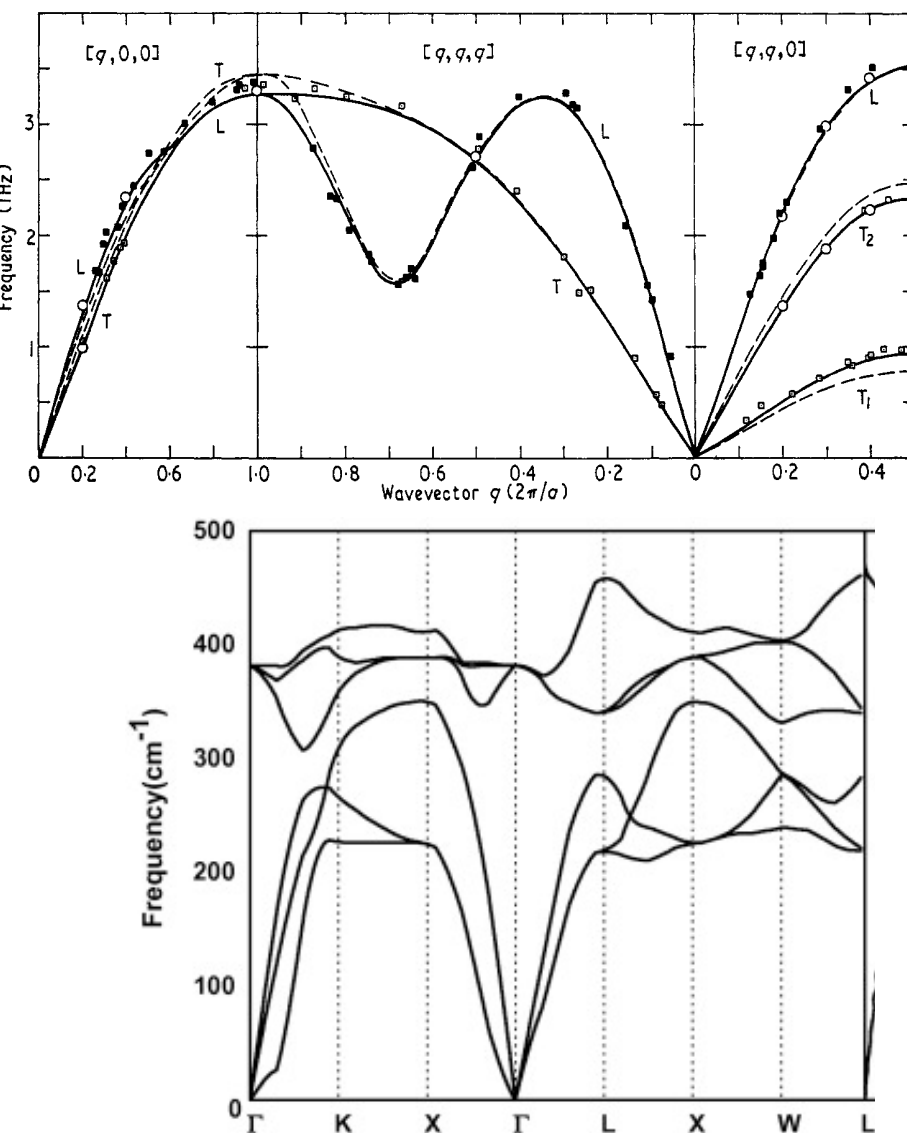


Figure 6.7 : Deux exemples de dispersions de phonons : Na (en haut) et MgN (en bas)



### 3. Propriétés thermodynamiques des phonons

On a vu au début de ce chapitre qu'une description classique des vibrations du réseau amenait à la loi de Dulong et Petit, qui n'est approximativement vérifiée qu'à assez haute température. Un traitement correct des vibrations du réseau doit être fait dans le cadre de la mécanique quantique.

Dans le traitement classique d'un réseau de  $N$  ions dans l'approximation harmonique, nous avons vu que la solution revenait à considérer les  $3N$  modes de vibration indépendants ( $N$  valeurs de  $\vec{k}$  et 3 polarisations  $s$  pour chaque  $\vec{k}$ ) comme  $3N$  oscillateurs harmoniques indépendants de pulsations  $\omega_s(\vec{k})$ . Or en mécanique quantique l'énergie d'un oscillateur harmonique de pulsation  $\omega_s(\vec{k})$  s'écrit

$$E_s = \left( n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k})$$

où  $n_{\vec{k},s} = 0, 1, 2, \dots$  est le nombre d'excitations du mode  $(\vec{k}, s)$  dans le système. Il apparaît donc que l'énergie transportée par un mode de vibration du cristal est quantifiée. Par analogie avec le rayonnement électromagnétique, on dira que  $n_{\vec{k},s}$  est le nombre de **phonons** présents dans le mode  $(\vec{k}, s)$ . On passe donc d'une description en termes d'ondes de déplacements des atomes à une description en termes de propagation de quasi-particules avec une certaine énergie  $\hbar \omega_s(\vec{k})$  et une certaine impulsion  $\hbar \vec{k}$ .

L'énergie totale du cristal (toujours sans les électrons) sera alors donnée par la somme des énergies de chaque mode :

$$E_{tot} = \sum_{\vec{k},s} \left( n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k})$$

L'introduction du concept de « phonon » permet de traiter les excitations du cristal comme les excitations d'un gaz de phonons, dont nous allons maintenant définir les propriétés thermodynamiques.

#### 3.1. Facteur d'occupation, énergie, densité de modes

Par définition, on peut créer autant de phonons que l'on veut dans un mode donné, ce qui signifie que **les phonons se comportent comme des bosons**. A température finie, l'énergie thermique va permettre de créer un nombre de phonons moyen  $\langle n_{\vec{k},s} \rangle$  dans chaque mode. L'énergie interne du réseau cristallin pourra alors s'écrire

$$U = U_{eq} + \sum_{\vec{k},s} \left( \langle n_{\vec{k},s} \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k})$$

Les phonons étant des quasi-particules bosoniques, le facteur d'occupation moyen d'un mode sera donné par la distribution de Bose-Einstein

$$\langle n_{\vec{k},s} \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{k_B T}\right) - 1}$$

et l'énergie interne s'écrira  $U = U_{eq} + \sum_{\vec{k},s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(\vec{k}) + \sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{\exp(\beta \hbar \omega_s(\vec{k})) - 1}$ .

La chaleur spécifique s'exprime comme  $c_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \sum_{\vec{k},s} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{\exp(\beta \hbar \omega_s(\vec{k})) - 1} \right)$ .

On peut maintenant étudier le comportement asymptotique de la chaleur spécifique. A haute température,  $k_B T \gg \hbar \omega_s(\vec{k})$ , le facteur d'occupation

$$\langle n_{\vec{k},s} \rangle \approx \frac{1}{1 + \beta \hbar \omega_s(\vec{k}) - 1} = \frac{k_B T}{\hbar \omega_s(\vec{k})}$$

et la chaleur spécifique devient  $c_v \approx \sum_{\vec{k},s} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{k}) k_B T}{\hbar \omega_s(\vec{k})} \right) = 3N k_B$  puisqu'on a 3N modes

$(\vec{k}, s)$  différents. On retrouve la loi de Dulong et Petit !

A basse température,  $k_B T \ll \hbar \omega_s(\vec{k})$ , seuls les modes de basse énergie avec  $k \ll \pi/a$  sont peuplés significativement. Ces modes sont acoustiques, avec une relation de dispersion

$\omega_s(\vec{k}) \approx v_s(\vec{k}) |k|$ . Pour traiter analytiquement ce problème, on passe à la limite continue, comme on l'avait fait dans le modèle de Sommerfeld. On définit alors une densité de modes

$F(k_x, k_y, k_z) = \frac{L_x L_y L_z}{8\pi^3} = \frac{V}{8\pi^3}$  et on remplace la somme dans l'expression de  $c_v$  par une intégrale :

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_s \iiint_{\vec{k} \in Z.B.} \frac{V}{8\pi^3} \frac{\hbar v_s |k|}{\exp(\beta \hbar v_s |k|) - 1} d^3 k \right)$$

Puisque les vecteurs d'onde intervenant dans l'intégrale sont proches du point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin, on peut « isotropiser » cette intégrale en écrivant

$$\iiint_{\vec{k}} d^3 k \rightarrow \int_0^\infty 4\pi k^2 dk \text{ et en introduisant la vitesse du son moyenne } \frac{1}{v^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{v_s^3}.$$

Avec le changement de variable  $x = \beta \hbar v_s |k|$ , on obtient

$$c_v \approx \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v)^3} \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx \right)$$

L'intégrale est tabulée et vaut  $\frac{\pi^4}{15}$ . La chaleur spécifique des phonons à basse température est alors

$$c_v \approx \frac{2\pi^2}{5} V k_B \left( \frac{k_B T}{\hbar v} \right)^3$$

On retrouve le comportement basse température  $c_v = \beta T^3$  observé expérimentalement ! Notez bien qu'il ne faut pas confondre ce «  $\beta$  » avec  $(k_B T)^{-1} \equiv \beta$  qui apparaît dans la distribution de Bose-Einstein.

Dans un métal, la chaleur spécifique totale sera la somme de la contribution électronique et de la contribution phononique :

$$c_{tot} = c_{el} + c_{ph} = \gamma T + \beta T^3.$$

En pratique on représente plutôt la grandeur  $\frac{c_{tot}}{T} = f(T^2)$ , puisque dans ce cas  $\frac{c_{tot}}{T} = \gamma + \beta T^2$  et le graphique est une droite de pente  $\beta$  et d'ordonnée à l'origine  $\gamma$ . On peut en voir un très bon exemple en figure 4.7, page 44.

*Remarque :* on peut estimer la part de chaque contribution à la chaleur spécifique totale. En effet, on a

$$\frac{c_{el}}{c_{ph}} \approx \frac{g(E_F)k_B^2 T (\hbar v)^3}{k_B^4 T^3} \approx 1 \Leftrightarrow T^2 \approx \frac{g(E_F)(\hbar v)^3}{k_B^2}$$

Avec des valeurs typiques pour des métaux simples ( $g(E_F) \approx 10^{47} m^{-3}$ ,  $v \approx 10^3 m \cdot s^{-1}$ ), on obtient  $T \approx 1K$ . Cela signifie qu'il faut atteindre des températures de cet ordre pour pouvoir mesurer le terme linéaire de la chaleur spécifique. Pour des températures plus élevées la contribution des phonons domine le signal.

Dans le traitement à basse température que nous venons de faire, nous avons utilisé le concept de densité de modes en vecteur d'onde, comme dans le cas du gaz d'électrons. On peut logiquement définir une densité de modes en énergie  $g(\omega)$  pour les phonons, par l'équivalence

$$F(\vec{k})d^3k = F(\omega)d\omega$$

Une grandeur thermodynamique  $\langle A \rangle$  associée aux phonons par l'intermédiaire d'une grandeur microscopique  $A(\omega)$  pourra alors être exprimée en fonction de la densité de modes et de la fonction de distribution de Bose-Einstein  $n(\omega)$  sous la forme

$$\langle A \rangle = \int_0^{\omega_{max}} A(\omega) F(\omega) n(\omega) d\omega$$

Ce formalisme va maintenant être appliqué à deux modèles approximant les phonons acoustiques et les phonons optiques : le modèle de Debye et le modèle d'Einstein.

### 3.2. Phonons acoustiques : modèle de Debye

L'approximation de Debye consiste à remplacer les 3 « vraies » branches de phonons acoustiques par 3 branches isotropes linéaires avec 3 vitesses du son moyennes. Afin d'assurer la conservation du nombre total de modes, on « coupe » les dispersions à un vecteur d'onde  $k_D$  appelé **vecteur d'onde de Debye**. On peut voir en figure 6.8 l'illustration de l'approximation de Debye en deux dimensions : pour une branche, la première zone de Brillouin contient exactement N modes. L'approximation de Debye revient à construire un disque de rayon  $k_D$  tel que la surface du disque est égale à la surface de la première zone de Brillouin.

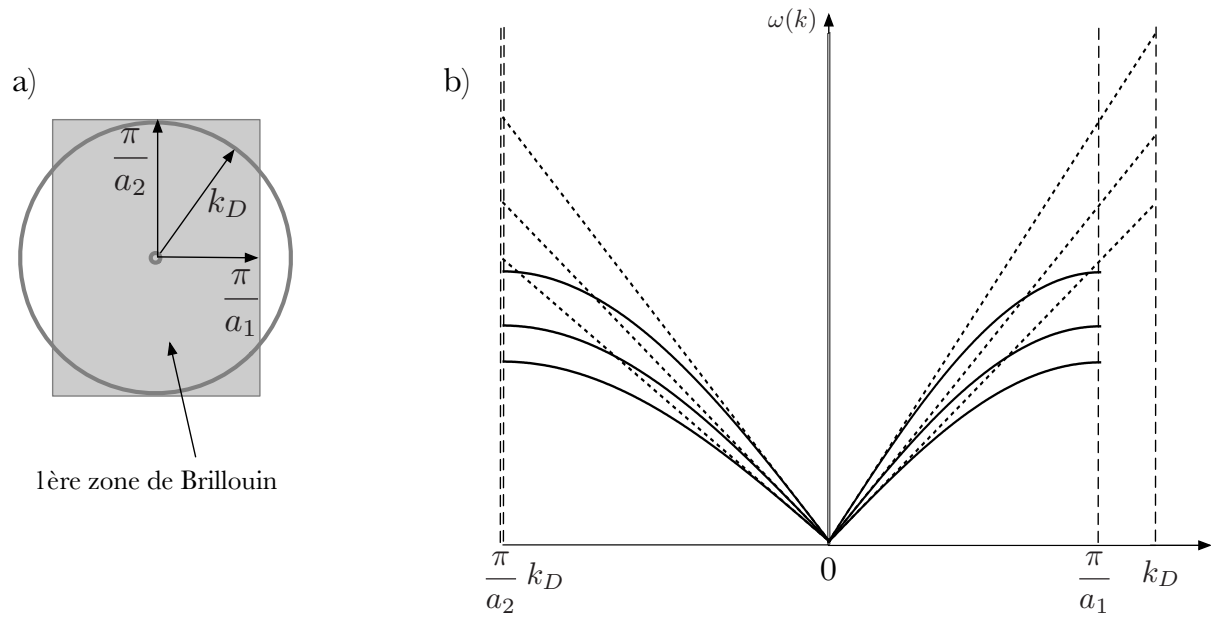


Figure 6.8 : Approximation de Debye pour un cristal rectangulaire en 2 dimensions. a) le vecteur d'onde de Debye est choisi de telle façon que la surface du disque est égale à la surface de la zone de Brillouin. b) dispersion des modes acoustiques dans 2 directions de l'espace réciproque.

En 3 dimensions, cela se traduit par

$$\int_0^{k_D} \frac{V}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk = N \Rightarrow k_D = \left( 6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

On définit également

- la **fréquence de Debye**  $\omega_D = vk_D$
- la **température de Debye**  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$

La fréquence de Debye est une mesure (approximative) de l'énergie maximale des phonons d'un système, et la température de Debye est une mesure (approximative) de la température à partir de laquelle tous les modes de phonons sont peuplés significativement. A l'inverse pour  $T \ll \theta_D$  les modes de plus haute énergie auront une occupation négligeable. Expérimentalement les ordres de grandeur observés sont  $v \approx 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $\hbar\omega_D \approx 30 \text{ meV}$  et les températures de Debye  $\theta_D \approx 200 - 300 \text{ K}$ . Les matériaux très durs, comme le diamant par exemple, peuvent avoir  $\theta_D \approx 1000 \text{ K}$ .

Pour une branche dont la vitesse du son est  $v$ , la densité de modes tridimensionnels est donnée par

$$\begin{aligned} F(\omega) d\omega &= \frac{V}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk \\ \Rightarrow F(\omega) v dk &= \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^2} dk \\ \Rightarrow F(\omega) &= \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} \end{aligned}$$

Contrairement au cas de électrons, pour les phonons le spectre en énergie est borné, donc la densité de modes n'est définie que pour  $\omega \leq \omega_D$ . La densité d'états pour un mode est représentée en figure 6.9.

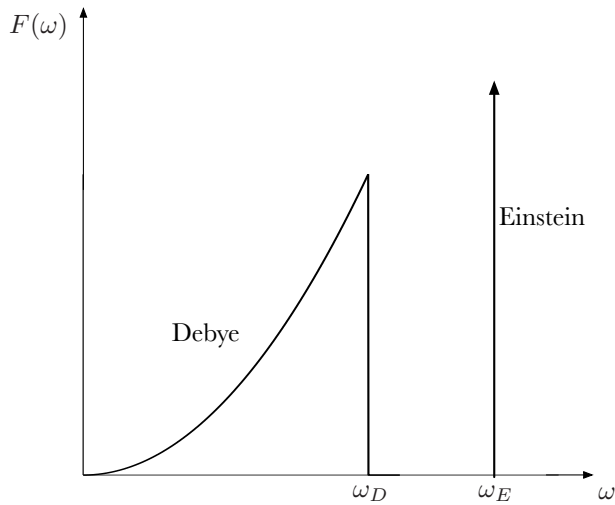


Figure 6.9 : Densités de modes dans le modèle de Debye et dans le modèle d'Einstein.

Dans l'approximation de Debye l'énergie interne est alors

$$U = U_0 + \sum_i \int_0^{\omega_{Di}} \hbar \omega \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v_i^3} \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} d\omega,$$

où la somme porte sur les trois polarisations possibles. Avec le changement de variable  $x = \beta \hbar \omega$ , cette équation devient

$$U = U_0 + \sum_i \frac{V(k_B T)^4}{2\pi^2 (\hbar v_i)^3} \int_0^{\theta_{Di}/T} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx$$

Si le système n'est pas trop anisotrope, on peut s'attendre à ce que les vitesses ne soient pas trop différentes et on peut simplifier l'expression de l'énergie comme

$$U = U_0 + 3 \frac{V(k_B T)^4}{2\pi^2 (\hbar v)^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx$$

et la chaleur spécifique

$$c_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3V k_B^4}{2\pi^2 (\hbar v)^3} \frac{\partial}{\partial T} \left[ T^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx \right]$$

Dans la limite  $T \gg \theta_D$ ,  $x \ll 1$ ,  $\int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx \approx \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{1 + x - 1} dx = \frac{1}{3} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^3$

$$\text{et } c_v \approx \frac{3V k_B^4}{2\pi^2 (\hbar v)^3} \frac{\theta_D^3}{3} = 3N k_B$$

On retrouve la loi de Dulong et Petit.

Dans la limite  $T \ll \theta_D$ ,  $\theta_D/T \rightarrow \infty$  et l'intégrale  $\int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx \approx \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$

La chaleur spécifique

$$c_v \approx \frac{3V k_B^4}{2\pi^2 (\hbar v)^3} \frac{\pi^4}{15} 4T^3 = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

On retrouve le terme  $\beta T^3$  dont on a parlé auparavant. On voit donc que la mesure de la chaleur spécifique d'un matériau à basse température peut donner accès aux propriétés microscopiques des phonons, par l'intermédiaire de la température de Debye.

La chaleur spécifique de Debye est dessinée en figure 6.10. Les comportements asymptotiques que nous venons de décrire sont clairement visibles.

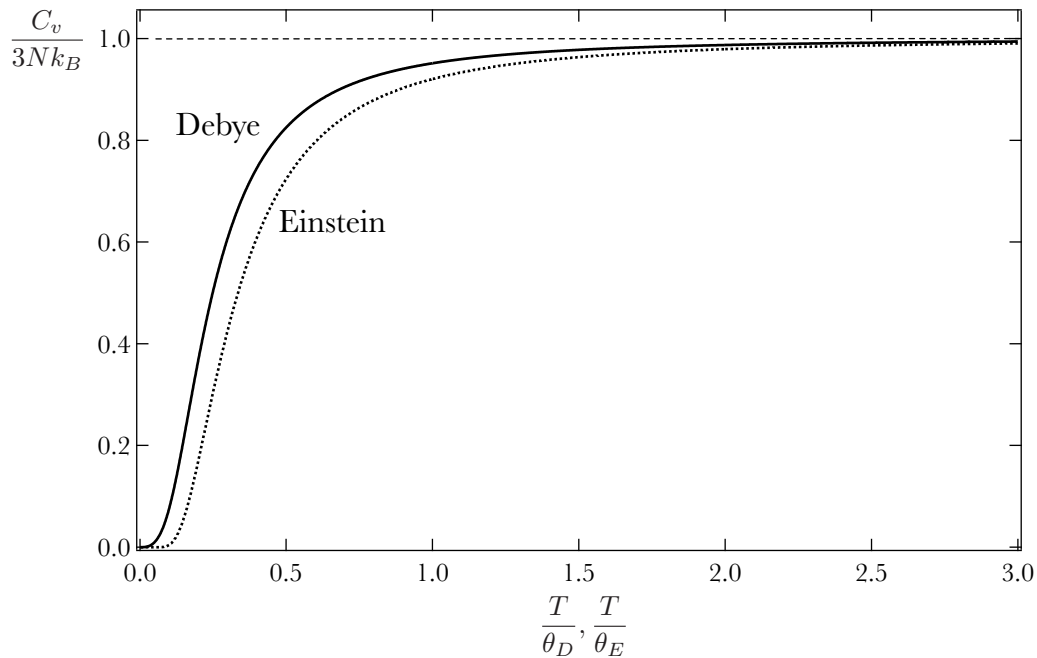


Figure 6.10 : chaleur spécifique des phonons dans l'approximation de Debye et dans l'approximation d'Einstein.

### 3.3. Phonons optiques : modèle d'Einstein

L'approximation d'Einstein consiste à remplacer les branches optiques, faiblement dispersives, par une valeur d'énergie constante  $\omega_E$  pour tous les vecteurs d'onde  $k \leq k_D$  (voir figure 6.11). La densité de modes sera alors une distribution de Dirac :  $F(\omega) = N\delta(\omega - \omega_E)$  (voir figure 6.9). A l'instar du modèle de Debye, on définit la température d'Einstein  $\theta_E$  comme  $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$ .

Dans cette approximation une branche optique donnera une contribution à l'énergie interne

$$U = N \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \delta(\omega - \omega_E) d\omega$$

$$= \frac{N \hbar \omega_E}{\exp(\beta \hbar \omega_E) - 1}$$

et la chaleur spécifique totale

$$c_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk_B (\beta \hbar \omega_E)^2 \frac{\exp(\beta \hbar \omega_E)}{(\exp(\beta \hbar \omega_E) - 1)^2} = 3Nk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left( \exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1 \right)^2}$$

La dépendance en température de la chaleur spécifique est présentée en figure 6.10.

A basse température,  $T \ll \theta_E$  la chaleur spécifique suit une loi d'activation typique des systèmes dits « à deux niveaux », pour lesquels le niveau fondamental est séparé du premier état excité par une énergie non nulle :

$$c_v \approx Nk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)$$

A haute température on retrouve encore une fois la loi de Dulong et Petit.

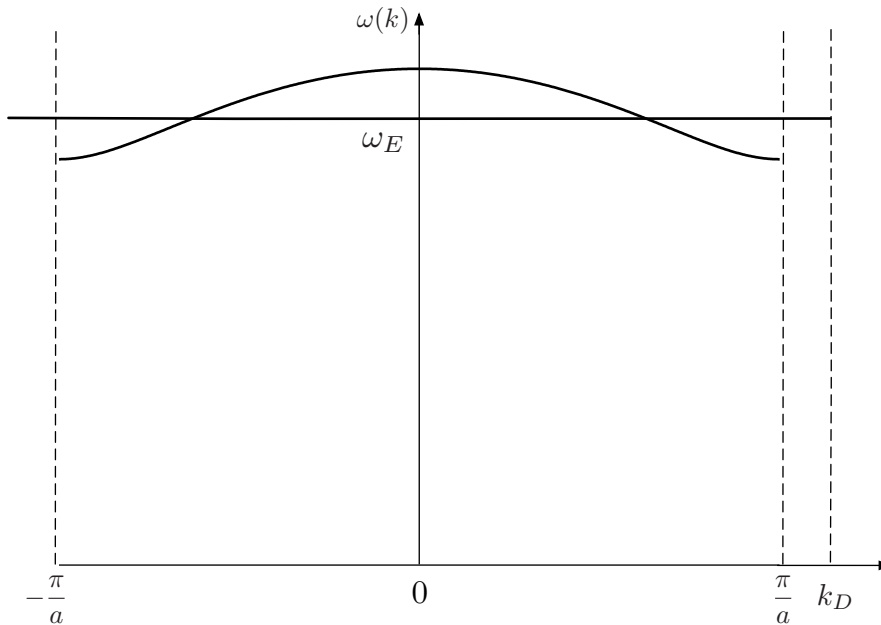


Figure 6.11 : Modification des dispersions de phonons optiques dans l'approximation d'Einstein.

# ELEMENTS DE MAGNETISME

## 1. Grandeurs magnétiques

### 1.1. Dipôle magnétique

Un modèle simple de dipôle magnétique est une boucle de courant constituée par une charge ponctuelle  $q$ , de masse  $m$ , décrivant une orbite circulaire de rayon  $R$ , de surface  $S$ , avec une vitesse  $\vec{v}$  (figure 7.1).

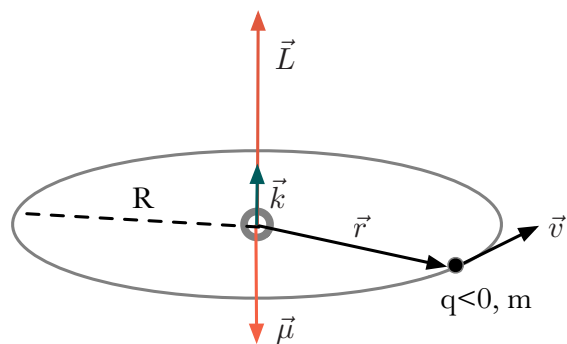


Figure 7.1 : Modèle classique de dipôle magnétique.

Le moment magnétique  $\vec{\mu}$  de ce dipôle est défini comme :

$$\begin{aligned}\vec{\mu} &= IS \vec{k} \\ &= \frac{qv}{2\pi R} \pi R^2 \vec{k} = \frac{qvR}{2} \vec{k}\end{aligned}$$

Par ailleurs le moment cinétique de la particule  $\vec{L}$  s'écrit

$$\vec{L} = \vec{R} \wedge m \vec{v} = m v R \vec{k},$$

d'où l'on déduit la relation liant le moment cinétique orbital au moment magnétique :

$$\boxed{\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{L} = \gamma \vec{L}}$$

Le facteur  $\gamma \equiv \frac{q}{2m}$  est appelé **rapport gyromagnétique**.

Cette relation entre le moment orbital et le moment magnétique reste applicable dans le cadre de la mécanique quantique (si on peut négliger le couplage spin-orbite), mais n'est plus valable dans la limite relativiste  $v \approx c$ .

A l'instar du dipôle électrostatique, le champ magnétique créé à grande distance s'écrit :



$$B_r(r, \theta) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu \cos \theta}{r^3}$$

$$B_\theta(r, \theta) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu \sin \theta}{r^3}$$

que l'on peut condenser en  $\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [3\vec{u}_r(\vec{\mu} \cdot \vec{u}_r) - \vec{\mu}]$ .

L'énergie potentielle sous champ est  $E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{ext}$  et le couple  $\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_{ext}$ .

On définit là aussi l'aimantation  $\vec{M}$  comme le moment magnétique total moyen par unité de volume :

$$\vec{M} = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle$$

## 1.2. Dynamique d'un moment magnétique sous champ : précession de Larmor

On vient de voir qu'un moment magnétique minimise son énergie lorsqu'il est aligné sur le champ magnétique appliqué. On va décrire dans ce paragraphe la dynamique d'un moment magnétique sous l'effet d'un champ magnétique. Le système est constitué d'un unique dipôle magnétique rigide, isolé, et placé dans un champ d'induction  $\vec{B}_0$  faisant un angle  $\theta$  avec le moment magnétique  $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$  (voir figure 7.2). Le moment sous champ est soumis à un couple

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0 = \gamma \vec{L} \wedge \vec{B}_0$$

d'où l'on déduit l'expression du théorème du moment cinétique

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \gamma \vec{L} \wedge \vec{B}_0 \Leftrightarrow \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \gamma \vec{B}_0 = -\vec{\Omega} \wedge \vec{\mu}$$

De cette équation on peut extraire les propriétés suivantes pour le moment magnétique :

- $\frac{d\vec{\mu}}{dt} \perp \vec{\mu}$  par construction
- $\frac{d(\vec{\mu} \cdot \vec{\mu})}{dt} = 2\vec{\mu} \cdot \frac{d\vec{\mu}}{dt} = 0 \Rightarrow \|\vec{\mu}\| = cte$
- $\frac{d\theta}{dt} = 0$

Le moment magnétique décrit donc un cône de révolution d'angle constant  $\theta$  autour du champ  $\vec{B}_0$ . Ce mouvement gyroscopique est appelé **précession de Larmor**. La fréquence de précession, appelée fréquence de Larmor, s'écrit

$$\Omega = \gamma B_0 = \frac{|e|\hbar}{2m} B_0$$

On peut justifier le mouvement de précession par différents arguments : tout d'abord on a considéré un moment isolé, et on sait que les forces magnétiques ne fournissent aucun travail. L'énergie d'un dipôle isolé sous champ magnétique reste donc constante :

$$-\|\vec{\mu}\| \|\vec{B}_0\| \cos \theta = cte \Rightarrow \|\vec{\mu}\| = cte, \theta = cte$$

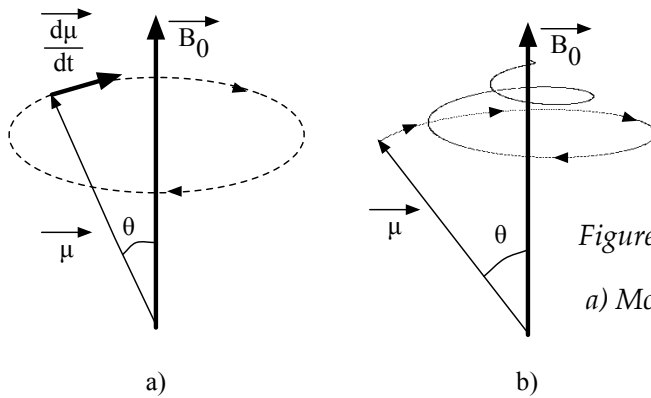


Figure 7.2 : Précession d'un moment magnétique.

a) Moment isolé, b) Précession amortie.

En termes de symétries fondamentales, le moment cinétique est associé à l'invariance par rotation. En présence du champ magnétique, l'invariance par rotation sphérique est brisée et le système possède une symétrie de révolution autour de l'axe du champ, symétrie qui correspond effectivement au mouvement de précession. Pour une assemblée de moments en interaction, la précession est amortie et  $\frac{d\theta}{dt} < 0$ , de sorte que le moment magnétique décrit une spirale autour de l'axe du champ et finit par lui être colinéaire (cf figure 7.2 b)).

### 1.3. Susceptibilité magnétique - Définition des grandeurs magnétiques ( $\vec{M}$ , $\vec{B}$ , $\vec{H}$ , $\vec{A}$ )

Dans un milieu présentant une aimantation non nulle, le **champ d'induction**  $\vec{B}$  est la somme du **champ magnétique**  $\vec{H}$  et de **l'aimantation**  $\vec{M}$  :

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

et  $\vec{B} = \text{rot}(\vec{A})$ .  $B$  s'exprime en Tesla T,  $M$  et  $H$  en  $A \cdot m^{-1}$ .

Comme pour les milieux diélectriques, on peut écrire pour l'aimantation et le champ magnétique

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

où  $\chi$  est la susceptibilité magnétique du système.

Dans la littérature on distingue généralement la susceptibilité statique  $\chi_{stat} = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H}$  et la susceptibilité généralisée  $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$ .

Les milieux magnétiques sont des milieux dont les constituants microscopiques portent des moments magnétique permanents. On distingue principalement deux cas selon le comportement de l'aimantation macroscopique :

- les milieux dans lesquels les moments individuels sont orientés aléatoirement en l'absence de champ, mais auront tendance à s'aligner sous l'effet d'un champ extérieur. On parle de

systèmes **paramagnétiques**. L'aimantation de matériaux paramagnétiques est donc nulle en l'absence de champ et prend une valeur finie sous champ. La susceptibilité paramagnétique est positive, et on montrera par la suite qu'elle suit souvent une loi de Curie  $\chi_{para} = \frac{C}{T}$  pour des champs appliqués faibles. Un gaz d'atomes magnétiques indépendants présente ce comportement par exemple.

- les milieux présentant une aimantation spontanée lorsque leur température est inférieure à une température critique  $T_c$ . La susceptibilité est positive et peut prendre des valeurs très élevées ( $\approx 10^5$  pour des ferromagnétiques doux). Suivant le type d'ordre microscopique pris par les moments magnétiques, on parlera de **ferromagnétiques**, d'**antiferromagnétiques**, de **ferrimagnétiques**, etc. Pour  $T > T_c$  le comportement est en général paramagnétique. Un exemple très courant de ferromagnétique : la magnétite  $Fe_3O_4$ .

Par ailleurs, en vertu de la loi de Lenz les électrons d'un atome, une molécule ou un solide soumis à l'application d'un champ magnétique vont réagir de façon à s'opposer à ce champ. Macroscopiquement il en résulte une contribution négative à la susceptibilité magnétique, appelée contribution **diamagnétique**. La susceptibilité diamagnétique est en général plus faible que la susceptibilité paramagnétique de plusieurs ordres de grandeur, ce qui souvent masque ses effets. On peut cependant noter des exceptions remarquables : le graphite ( $\chi_{dia} \approx -10^{-4}$ ) et les supraconducteurs ( $\chi \approx -1$ , en raison de la répulsion du champ magnétique connue sous le nom d'effet Meissner). Pour des supraconducteurs de type I, on parle de "diamagnétisme parfait". Dans ces deux cas, la forte valeur de la susceptibilité diamagnétique permet de mettre en évidence un phénomène spectaculaire : la lévitation magnétique.

#### 1.4. Le champ démagnétisant

La relation  $M = \chi H$  est une relation locale, au sens où elle s'applique à une échelle de longueur où les variations rapides de l'aimantation liées à la structure microscopique de la matière sont moyennées, et où les grandeurs physiques ont une variation lisse (typiquement l'échelle mésoscopique  $\approx 1\mu m$ ).

En pratique on cherche à mesurer  $\vec{M}$  à l'intérieur d'un échantillon en fonction du champ appliqué  $\vec{H}_0$ . Il est donc nécessaire de trouver une relation entre le champ  $\vec{H}$  dans la matière et le champ appliqué  $\vec{H}_0$ .

Le champ magnétique dans le matériau  $\vec{H}_M = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}$  est en général opposé à  $\vec{M}$ . On introduit alors le champ démagnétisant  $\vec{H}_d$  tel que  $\vec{H}_M = \vec{H}_0 + \vec{H}_d$ .

L'effet démagnétisant est caractérisé par les coefficients de champ démagnétisant  $[N]$  tels que

$$\vec{H}_d = -N\vec{M}$$

$N$  est un tenseur  $3 \times 3$ , avec  $Tr(N) = 1$ , qui dépend de la géométrie de l'échantillon.

Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution (cas idéal mais évidemment peu fréquent en pratique), on peut montrer que le tenseur  $[N]$  est diagonal :  $N_{xx} + N_{yy} + N_{zz} = 1$ . Pour une sphère, l'isotropie impose  $N_{xx} = N_{yy} = N_{zz} = \frac{1}{3}$ .

On a alors  $\vec{M} = \chi \vec{H} = \chi(\vec{H}_0 + \vec{H}_d) = \chi(\vec{H}_0 - N\vec{M})$

$$\text{et } \boxed{\vec{M} = \frac{\chi}{1 + N\chi} \vec{H}_0 .}$$

La grandeur  $\frac{\chi}{1 + N\chi}$  est appelée **susceptibilité externe**.

On a donc en général une pente plus faible qu'attendue lorsqu'on trace l'aimantation d'une substance paramagnétique en fonction du champ externe appliqué (voir figure (ref)). Il faut noter que la susceptibilité externe fait intervenir les coefficients de champ démagnétisant, qui dépendent de la forme de l'échantillon et de la direction du champ appliqué ! A titre d'exemple, on peut citer le cas des supraconducteurs à haute température critique. Ces matériaux ont pour la plupart une structure lamellaire très anisotrope, et la détermination de leurs propriétés magnétiques (champs critiques) nécessite de calculer numériquement les coefficients démagnétisants.

## 2. Aspects thermodynamiques

### 2.1. Energie magnétique

Dans une zone de l'espace où règne un champ d'induction  $\vec{B}(\vec{r})$ , on peut définir une densité d'énergie magnétique  $w_B(\vec{r}) = \frac{B^2(\vec{r})}{2\mu_0}$ .

Dans le cas de  $N$  systèmes en interaction, chacun créant un champ  $\vec{B}_i(\vec{r})$ , on a

$$w_B(\vec{r}) = \frac{1}{2\mu_0} \left( \sum_i B_i^2 + \sum_{i,j} \vec{B}_i \cdot \vec{B}_j \right).$$

Le deuxième terme constitue la densité d'énergie magnétique mutuelle.

### 2.2. Interaction entre un système magnétique et un champ extérieur

Soit un échantillon magnétique de volume  $V$ , possédant une aimantation  $\vec{M}$ , et soumis à un champ  $\vec{H}$ . Le travail élémentaire à fournir pour faire varier de  $d\vec{M}$  son aimantation est appelé travail d'aimantation et s'écrit

$$\delta W_M = \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} V .$$

En pratique si on veut mesurer ce travail on est là encore confronté au problème du champ démagnétisant.

Prenons le cas d'un échantillon ellipsoïde placé dans un champ externe  $\vec{H}_0$  contrôlé par l'opérateur. Appelons  $\delta W_0$  le travail externe fourni pour faire varier l'aimantation. On a

$$\delta W_0 = \mu_0 H_0 dM V = \mu_0 (H + NM) dM V = \delta W_M + \delta W_d$$

On a pu enlever les vecteurs car le tenseur démagnétisant est diagonal pour un ellipsoïde. Il apparaît dans cette équation que le travail fourni par l'opérateur extérieur se répartit entre une contribution d'aimantation  $\delta W_M$  et une contribution démagnétisante  $\delta W_d$ .

En intégrant ces expressions, on obtient pour un matériau d'aimantation  $M$  et de volume  $V$  :

– l'énergie démagnétisante  $W_d = \mu_0 V \int_0^M NM dM = \frac{1}{2} \mu_0 NM^2 V$

– l'énergie d'aimantation  $W_M = \mu_0 V \int_0^M H dM$

Pour un matériau linéaire et isotrope  $H = \frac{M}{\chi}$  et il vient  $W_M = \frac{\mu_0 V}{\chi} \int_0^M M dM = \frac{1}{2} \frac{\mu_0 V}{\chi} M^2$

Illustrons ce résultat avec le cas d'un matériau à forte susceptibilité  $\chi \gg 1$  (matériau ferromagnétique par exemple). Dans ce cas la susceptibilité externe  $\frac{\chi}{1 + N\chi} \approx \frac{1}{N}$  et la courbe d'aimantation  $M(H_0)$  présente une pente  $1/N$  à l'origine avant de saturer pour des forts champs. Pour une susceptibilité infinie, on aurait  $M$  maximale et indépendante de  $H_0$ ,  $H$  ou  $N$ , et le travail d'aimantation serait nul ! Graphiquement le travail total est donc obtenu comme l'aire comprise entre la courbe d'aimantation idéale et la courbe expérimentale. Dans les équations ci-dessus, on voit également que dans ce cas  $W_d \gg W_M$  : comme  $\chi \gg 1$ , un très faible champ magnétique suffit à aimanter le matériau. La plus grande partie de l'énergie fournie par l'opérateur extérieur sert à lutter contre les effets démagnétisants.

### 2.3. Fonctions thermodynamiques

Pour alléger la notation, les potentiels thermodynamiques sont exprimés par unité de volume.

Potentiel	Différentielle	Dérivées	Relations de Maxwell
$U(S, M)$	$dU = TdS + \mu_0 H dM$	$T = \mu_0 \frac{\partial U}{\partial S}  _M, H = \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial U}{\partial M}  _S$	$\frac{\partial T}{\partial M}  _S = \mu_0 \frac{\partial H}{\partial S}  _M$
$F(T, M)$	$dF = -SdT + \mu_0 H dM$	$S = -\frac{\partial F}{\partial T}  _M, H = \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial F}{\partial M}  _T$	$\frac{\partial S}{\partial M}  _T = -\mu_0 \frac{\partial H}{\partial T}  _M$
$H(S, H)$	$dH = TdS - \mu_0 M dH$	$T = \frac{\partial H}{\partial S}  _M, M = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial H}{\partial H}  _S$	$\frac{\partial T}{\partial H}  _S = -\mu_0 \frac{\partial M}{\partial S}  _H$
$G(T, H)$	$dG = -SdT - \mu_0 M dH$	$S = -\frac{\partial G}{\partial T}  _H, M = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial G}{\partial H}  _T$	$\frac{\partial S}{\partial H}  _T = -\mu_0 \frac{\partial M}{\partial T}  _H$

#### 2.4. Application : refroidissement par désaimantation adiabatique

Au voisinage du zéro absolu les propriétés quantiques de la matière peuvent être plus facilement mises en évidence, car l'énergie thermique devient négligeable devant l'énergie des premiers états excités d'un système. Citons quelques applications : cryogénie spatiale (observation du fond diffus cosmologique dans la mission Planck), systèmes à fermions lourds, magnétisme et supraconductivité, etc...

En pratique des températures de l'ordre de 1 K peuvent être obtenues de différentes manières :

- l' $He^4$  a une température d'ébullition de 4.2 K à pression atmosphérique. En pompant sur le liquide la température d'équilibre descend à 1.2 K environ
- l' $He^3$  pompé permet d'atteindre des températures de l'ordre de 300 mK
- pour descendre encore la température, on utilise principalement deux technologies : la dilution  $He^4 - He^3$ , dont on ne parlera pas ici, et la désaimantation adiabatique de sels paramagnétiques. A l'aide de ces deux techniques, ou en les couplant, on peut obtenir des températures de quelques mK.

On peut comprendre le principe de la désaimantation adiabatique à partir des relations de Maxwell présentées dans le tableau du paragraphe précédent :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial H} \right|_S = -\mu_0 \left. \frac{\partial M}{\partial S} \right|_H = -\mu_0 \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_H = -\mu_0 \frac{T}{C_H} \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H$$

où  $C_H$  est la chaleur spécifique du sel paramagnétique à champ magnétique constant. Le sel paramagnétique obéit à une loi de Curie  $M = \frac{C}{T}H$ , où C est une constante et T la température, d'où l'on peut déduire

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial H} \right|_S &= -\mu_0 \frac{T}{C_H} \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H \\ &= -\mu_0 \frac{T}{C_H} \frac{-CH}{T^2} = \mu_0 \frac{C}{C_H} \frac{H}{T} > 0 \end{aligned}$$

On voit donc que la température du système paramagnétique varie dans le même sens que le champ appliqué. En pratique on procède souvent de la façon suivante : les sels paramagnétiques sont placés dans un bain d' $He^4$  sous champ nul, puis sont aimantés par un fort champ magnétique (de l'ordre de 1T). On isole ensuite les sels du bain d'He puis on diminue lentement le champ appliqué, ce qui entraîne une diminution de température des sels. De cette manière on peut efficacement atteindre des températures de l'ordre de 10 mK.

# MAGNETISME DES MOMENTS LOCALISES

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser aux propriétés magnétiques d'assemblées de moments magnétiques portés par des fonctions d'onde localisées dans l'espace. Ce sera le cas par exemple dans les systèmes isolants magnétiques où les ions du réseau portent les moments magnétiques responsables des propriétés observées.

## 1. Magnétisme classique

### 1.1. Paramagnétisme de Langevin

Dans le modèle de Langevin, on considère des moments magnétiques classiques, c'est-à-dire dont la projection sur l'axe du champ magnétique est une variable continue (il n'y a pas de quantification du moment cinétique). Ces  $N$  moments, occupant un volume  $V$ , sont supposés indépendants et sont placés dans un champ d'induction  $\vec{B}$  constant (voir figure 8.1).

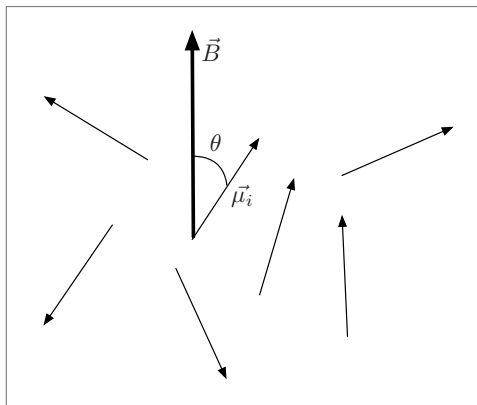


Figure 8.1 : Modèle du paramagnétisme de Langevin

Les moments étant indépendants, le comportement moyen d'un seul sera équivalent au comportement moyen des  $N$  moments, à un facteur  $N$  près. L'énergie de l'assemblée de moments s'écrit

$$\begin{aligned} E_p(\theta) &= - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = -N\mu B \langle \cos \theta \rangle \\ &= -NB \langle \mu_z \rangle \end{aligned}$$

où la notation  $\langle \dots \rangle$  signifie qu'on prend la moyenne thermodynamique de la grandeur entre crochets. Le problème revient donc à calculer la projection moyenne (thermodynamique) d'un moment magnétique sur le champ. En travaillant en coordonnées sphériques, cette moyenne est par définition

$$\begin{aligned}
\langle \mu_z \rangle &= \mu \langle \cos \theta \rangle = \frac{\iint \mu \cos \theta e^{-\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}} d^2 \Omega}{\iint e^{-\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}} d^2 \Omega} \\
&= \frac{\int_0^\pi \mu \cos \theta e^{-\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta} \\
&= \mu \left[ \coth \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu B} \right] \\
&= \mu \mathcal{L} \left( \frac{\mu B}{k_B T} \right)
\end{aligned}$$

On a défini la **fonction de Langevin**  $\mathcal{L}(x) = \left[ \coth(x) - \frac{1}{x} \right]$ , qui est représentée en figure 8.5.

Dans la limite champ faible,  $\frac{\mu B}{k_B T} \ll 1$ ,  $\coth(x) \approx \frac{x}{3} + \frac{1}{x}$  et il s'ensuit que  $\langle \mu_z \rangle \approx \frac{\mu^2 B}{3k_B T} = \frac{C}{T}$ .

On en déduit l'aimantation du système de N moments et la susceptibilité magnétique :

$$M = \frac{N}{V} \langle \mu_z \rangle = \chi_p H = \chi_p \frac{B}{\mu_0} \Rightarrow \chi_p = \frac{N}{V} \frac{\mu_0 \mu^2}{3k_B T}$$

Cette susceptibilité varie comme  $T^{-1}$ , ce qui constitue la loi de Curie : une assemblée de moments magnétiques dont les interactions mutuelles sont négligeables a une susceptibilité magnétique variant comme  $T^{-1}$ .

## 1.2. Diamagnétisme de Langevin

On considère un atome classique similaire à celui présenté en figure 7.1, sur lequel on applique un champ magnétique  $\vec{B}$  colinéaire à  $\vec{L}$ . L'application du champ magnétique n'est pas instantanée : on suppose que le champ passe de 0 à sa valeur maximale  $B$  en un temps  $\Delta t$ .

Puisque le champ varie dans le temps, l'électron est soumis à un champ électromoteur orthoradial

$$\vec{F}_{ind} = |e| \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = |e| \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\vec{B} \wedge \vec{r}}{2} \right)$$

Notez que cette expression du potentiel vecteur correspond à la jauge de Coulomb :  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ .



Le théorème du moment cinétique s'écrit

$$\vec{\Gamma} = \vec{F}_{ind} \wedge \vec{r} = \frac{d\vec{L}}{dt}$$

dont la norme vaut

$$\frac{dL}{dt} = \frac{d}{dt}(mvr) = mv \frac{dr}{dt} + mr \frac{dv}{dt}$$

Par ailleurs l'équation fondamentale de la dynamique donne :

$$m \frac{dv}{dt} = |e| \frac{\partial A}{\partial t} = \frac{|e|}{2} \left[ r \frac{\partial B}{\partial t} + B \frac{\partial r}{\partial t} \right] \approx \frac{|e|}{2} \left[ r \frac{dB}{dt} + B \frac{dr}{dt} \right]$$

On a fait l'approximation que le champ  $\vec{B}$  a une variation spatiale négligeable à l'échelle de l'atome (ce qui est justifié) et ne dépend que du temps :  $\vec{B}(\vec{r}, t) \approx \vec{B}(t)$ . Il résulte naturellement de cette approximation que le rayon de l'orbite électronique ne dépend lui aussi que du temps :  $r(\vec{B}, t) = r(t)$ .

On remplace alors le deuxième terme dans l'expression du moment cinétique :

$$\begin{aligned} \frac{dL}{dt} &= mv \frac{dr}{dt} + \frac{|e|r}{2} \left[ r \frac{dB}{dt} + B \frac{dr}{dt} \right] \\ &= m \frac{dr}{dt} \left[ v + \frac{|e|Br}{2m} \right] + \frac{|e|r^2}{2} \frac{dB}{dt} \end{aligned}$$

On exprime ensuite le moment de la force électromotrice :

$$\begin{aligned} \frac{dL}{dt} &= \Gamma = \frac{|e|r}{2} \left[ r \frac{dB}{dt} + B \frac{dr}{dt} \right] \\ &= m \frac{dr}{dt} \frac{|e|Br}{2m} + \frac{|e|r^2}{2} \frac{dB}{dt} \end{aligned}$$

Les 2 expressions de  $\frac{dL}{dt}$  que nous venons de trouver doivent être égales, ce qui amène à la conclusion que

$$mv \frac{dr}{dt} = 0 \Leftrightarrow \frac{dr}{dt} = 0$$

Le rayon de l'orbite reste constant !

Il apparaît donc qu'une augmentation  $dB$  du champ pendant un temps  $dt$  conduit à une augmentation du moment cinétique  $dL$  donnée par

$$\frac{dL}{dt} = \frac{|e|r^2}{2} \frac{dB}{dt} \Rightarrow dL = \frac{|e|r^2}{2} dB$$

La variation correspondante du moment magnétique s'écrit

$$\overrightarrow{d\mu} = -\frac{|e|\hbar}{2m} d\vec{L} \Leftrightarrow d\mu = -\frac{|e|\hbar^2}{4m} dB$$

On en déduit que l'établissement du champ  $\vec{B}$  induit l'apparition d'un moment magnétique

$$\boxed{\vec{\mu}_d = -\frac{|e|\hbar^2}{4m} \vec{B}}$$

Ce moment est opposé au champ appliqué : il s'agit d'une réponse **diamagnétique** de l'atome à l'établissement du champ. Le moment induit est proportionnel à la surface de la projection de l'orbite sur le plan perpendiculaire au champ. Illustrons cela dans le cas plus général d'un atome à symétrie sphérique, de rayon  $R$ , avec une orientation quelconque de  $\vec{L}$  par rapport à  $\vec{B}$  (lui-même définissant l'axe Oz d'un repère cartésien. On aura en moyenne (voir figure 8.2)

$$r^2 = R_x^2 + R_y^2 \text{ et } R^2 = R_x^2 + R_y^2 + R_z^2.$$

Par la symétrie sphérique les trois directions x, y et z sont équivalentes et  $r^2 = \frac{2}{3} R^2$  en moyenne.

Le moment magnétique induit est alors  $\vec{\mu}_d = -\frac{|e|\hbar^2}{6m} \vec{B}$ .

Pour un ensemble de  $N$  atomes à  $Z$  électrons, l'aimantation est alors

$$\boxed{\vec{M}_d = -\frac{N}{V} Z \frac{|e|\hbar^2}{6m} \vec{B} \approx -\frac{N}{V} Z \frac{\mu_0 |e|\hbar^2}{6m} \vec{H} = \chi_d \vec{H}}$$

d'où l'on déduit l'expression de la susceptibilité diamagnétique

$$\boxed{\chi_d = -\frac{N}{V} Z \frac{\mu_0 |e|\hbar^2}{6m}}$$

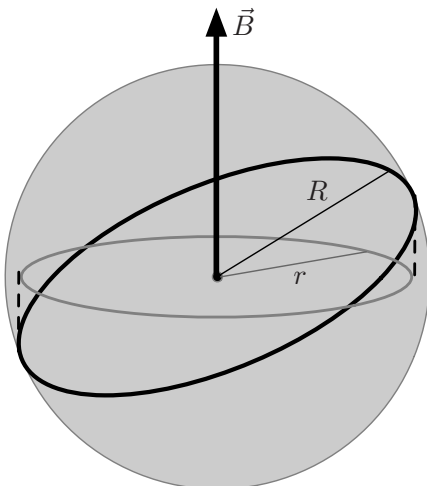


Figure 8.2 : Modèle d'atome classique sphérique. La projection de l'orbite de rayon  $R$  sur le plan perpendiculaire au champ détermine l'amplitude de la réponse diamagnétique de l'atome.

Remarque : On voit d'après ces équations que l'établissement du champ a pour effet d'induire une réponse diamagnétique, ce qui n'est autre que la loi de Lenz ! Il est intéressant de remarquer également que la variation temporelle du moment induit est proportionnelle à celle du champ appliqué, ce qui signifie que la valeur du moment induit une fois le champ  $\vec{B}$  atteint ne dépend pas de la vitesse d'établissement du champ (et donc du temps  $\Delta t$ ) ! On a ici un phénomène stationnaire, ce qui semble incompatible avec un effet d'induction. . . Cette apparente incompatibilité provient du fait que dans notre modèle d'atome il n'y a pas de dissipation (contrairement à l'effet Joule dans le cas classique d'induction dans un circuit), et la trajectoire est stationnaire. Si on établit le champ deux fois plus lentement, la force d'induction sera deux fois plus faible, mais elle travaillera deux fois plus longtemps, et l'énergie cinétique gagnée par l'électron sera exactement la même ! Le dipôle total induit par un champ d'induction  $\vec{B}$  sur un atome décrit par des orbites stationnaires ne dépend donc que de la valeur finale du champ. Comme en mécanique quantique les états propres de l'Hamiltonien sont stationnaires, cette propriété s'appliquera également.

### 1.3. Susceptibilité totale - Théorème de Bohr - Van Leuwen

Un résultat extrêmement important de la physique du XX<sup>ème</sup> est la preuve formelle que l'existence d'une réponse de la matière à un champ magnétique statique est incompatible avec les lois de la physique classique. Ce résultat constitue le théorème de Bohr-Van Leuwen. On en présente ici une démonstration effective en montrant que la susceptibilité magnétique totale d'une assemblée d'atomes classiques que nous venons d'étudier est identiquement nulle.

La susceptibilité paramagnétique est

$$\chi_p = \frac{N}{V} Z \frac{\mu_0 \mu^2}{3k_B T} = \frac{N}{V} Z \frac{\mu_0}{3k_B T} \frac{|e|^2}{4m^2} R^2 p^2$$

où l'on a utilisé la relation  $\mu = \gamma L = \gamma \sqrt{2/3} R p$ .

La susceptibilité diamagnétique s'écrit

$$\chi_d = - \frac{N}{V} Z \frac{\mu_0 |e|^2 R^2}{6m}$$

et la susceptibilité totale

$$\chi_{tot} = \chi_p + \chi_d = \frac{N}{V} Z \frac{\mu_0 |e|^2 R^2}{6m} \left( \frac{p^2}{2m k_B T} - 1 \right)$$

On introduit alors le principe d'équipartition de l'énergie afin de relier l'énergie cinétique moyenne d'un électron à la température :

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle = 2 \times \frac{1}{2} k_B T$$

Il en résulte que la susceptibilité totale s'annule :  $\chi_{tot} = 0$ , et par conséquent tout modèle classique de la matière ne peut pas rendre compte de l'existence d'effets magnétiques thermodynamiques. Afin de surmonter ces difficultés conceptuelles, il est nécessaire d'introduire les éléments clés de la mécanique quantique : le spin de l'électron, sa nature fermionique, ainsi que la quantification du moment cinétique.

## 2. Magnétisme quantique

### 2.1. Moments cinétiques d'un atome

En mécanique quantique, dans un atome il y a 3 moments cinétiques mis en jeu : le moment cinétique orbital  $\vec{L}$ , le moment de spin  $\vec{S}$  et le moment total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .

Le moment cinétique orbital est caractérisé par 3 opérateurs  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  relatifs aux 3 composantes de  $\vec{L}$ , ainsi que par sa norme au carré  $\hat{L}^2$ . En raison du principe de Heisenberg, il n'existe pas de base d'états propres communs à  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  et  $\hat{L}^2$  (ce qui signifie qu'on ne peut pas mesurer ces 4 grandeurs simultanément). Cependant, il existe une base d'états propres  $|n, l, m_l\rangle$  commune à  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$ , avec les valeurs propres

$$\hat{L}^2 |n, l, m_l\rangle = \hbar^2 l(l+1) |n, l, m_l\rangle$$

$$\hat{L}_z |n, l, m_l\rangle = \hbar m_l |n, l, m_l\rangle$$

Pour le spin on peut définir de même une base d'états propres  $|S, m_s\rangle$  des opérateurs  $\hat{S}^2$  et  $\hat{S}_z$  :

$$\hat{S}^2 |S, m_s\rangle = \hbar^2 S(S+1) |S, m_s\rangle$$

$$\hat{S}_z |S, m_s\rangle = \hbar m_s |S, m_s\rangle$$

Pour un électron seul, le spin vaut  $S = \frac{1}{2}$  et on a  $\begin{cases} \hat{S}^2 |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |S, \pm \frac{1}{2}\rangle \\ \hat{S}_z |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle \end{cases}$

Dans la limite faiblement relativiste, la fonction d'onde totale  $|\Psi\rangle$  d'un état est le produit de la fonction d'onde d'espace  $|n, l, m_l\rangle$  par la fonction d'onde de spin de l'électron,  $|S, m_s\rangle$  :

$$|\Psi\rangle = |n, l, m_l\rangle \otimes |S, m_s\rangle$$

D'après les règles de composition des moments cinétiques en mécanique quantique, le moment cinétique total  $J$  peut prendre les valeurs suivantes :

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

et  $J$  varie par pas de 1 dans cette gamme de valeurs possibles.

Prenons quelques exemples : un état avec  $L=1$  et  $S=1/2$  aura  $\frac{1}{2} \leq J \leq \frac{3}{2}$ , soit 2 valeurs possibles :  $J = \frac{1}{2}$  et  $J = \frac{3}{2}$ . Un état avec  $L=3$  et  $S=2$  aura  $1 \leq J \leq 5$ , soit 5 valeurs possibles  $J=1, 2, 3, 4$  ou  $5$ .

Les états propres de  $J$  sont les états  $|L, S, J, m_J\rangle$ , avec  $\begin{cases} \hat{J}^2 |L, S, J, m_J\rangle = \hbar^2 J(J+1) |L, S, J, m_J\rangle \\ \hat{J}_z |L, S, J, m_J\rangle = \hbar m_J |L, S, J, m_J\rangle \end{cases}$

Là encore on a  $-J \leq m_J \leq +J$ , et par conséquent la dégénérescence des niveaux ayant une valeur de  $J$  donnée est  $(2J+1)$ .

## 2.2. Couplage spin-orbite, effet Zeeman, facteur de Landé

Étudions maintenant le cas d'un atome H. On va inclure dans notre étude, par ordre d'importance: l'interaction électrostatique électron-noyau, un effet relativiste appelé couplage spin-orbite, et enfin les termes para- et dia-magnétiques qu'on a présentés auparavant. Dans cette approximation le Hamiltonien de l'atome va s'écrire

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{mag}$$

- $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(r)$  ne dépend pas du spin. Dans ce cas le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin sont des constantes du mouvement :  $\hat{H}_0$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}^2$  et  $\hat{S}_z$  ont des états propres communs  $|\Psi\rangle = |n, l, m_l\rangle \otimes |S, m_s\rangle$  définis précédemment.

On a :

$$\begin{cases} \hat{H}_0 |\Psi\rangle = E_n |\Psi\rangle \\ \hat{L}^2 |\Psi\rangle = \hbar^2 l(l+1) |\Psi\rangle \\ \hat{L}_z |\Psi\rangle = \hbar m_l |\Psi\rangle \\ \hat{S}^2 |\Psi\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\Psi\rangle \\ \hat{S}_z |\Psi\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\Psi\rangle \end{cases}$$

Les états propres d'espace sont les orbitales atomiques  $|n, l, m_l\rangle$ , définies par 3 nombres quantiques :

- $n$  est le nombre quantique principal
- $l$  est le nombre quantique orbital, tel que  $0 \leq l \leq n-1$ . On appelle états s les orbitales telles que  $s=0$ , états p les orbitales avec  $l=1$ , états d pour  $l=2$ , états f pour  $l=3$ , etc.
- $m_l$  est le nombre quantique azimutal, tel que  $-l \leq m_l \leq +l$

L'énergie d'un état  $|n, l, m_l\rangle$  ne dépend que de  $n$ . Par conséquent tous les états  $|\Psi\rangle = |n, l, m_l\rangle \otimes |S, m_s\rangle$  avec la même valeur de  $l$  et de  $S$  ont la même énergie. Ces états sont au nombre de  $m_l m_s = (2l+1)(2s+1)$ . Par exemple pour un état p on a  $l=1$ , et la dégénérescence de ce niveau est  $(2 \times 1 + 1)(2 \times \frac{1}{2} + 1) = 6$ . Pour un état d la dégénérescence sera 10, et 14 pour un état f.

- $\hat{H}_{SO} = \Lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$  est l'Hamiltonien de couplage spin-orbite.

Ce terme couple le moment orbital et le moment de spin, et les états  $|\Psi\rangle$  définis précédemment ne sont plus des états propres de  $\hat{H}_0 + \hat{H}_{SO}$ . On peut par contre montrer que le moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  est une grandeur conservée, et par conséquent on peut définir une base commune d'états pour  $\hat{H}_0 + \hat{H}_{SO}$  et  $\vec{J}$ . Appelons ces états  $|L, S, J, m_J\rangle$ .

En réalisant que  $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2}$ , on aura

$$\left\{ \begin{array}{l} (\hat{H}_0 + H_{SO}) |L, S, J, m_J\rangle = E_n + \Lambda \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] |L, S, J, m_J\rangle \\ \hat{J}^2 |L, S, J, m_J\rangle = \hbar^2 J(J+1) |L, S, J, m_J\rangle \\ \hat{J}_z |L, S, J, m_J\rangle = \hbar m_J |L, S, J, m_J\rangle \end{array} \right.$$

On voit que le couplage spin-orbite a pour effet de lever la dégénérescence entre états de  $J$  différents : on parle alors de **multiplet** pour dénommer l'ensemble des états de même  $J$ . La dégénérescence d'un multiplet  $J$  est  $(2J+1)$ .

Exemple : le niveau 2p de l'atome H a une dégénérescence de 6 lorsqu'on ne considère que l'effet de  $\hat{H}_0$ . Avec le couplage spin-orbite, 2 valeurs de  $J$  sont permises :  $J = 1/2$ , avec une dégénérescence 2 ( $m_J = \pm 1/2$ ), et  $J = 3/2$  avec une dégénérescence 4 ( $m_J = \pm 3/2, \pm 1/2$ ). La structure électronique du niveau 2p de l'atome H est représentée en figure 8.3. Pour un niveau 3d (dégénérescence 10), on aura les multiplets  $J = 3/2$  (dégénérescence 4) et  $J = 5/2$  (dégénérescence 6).

- $\hat{H}_{mag} = \hat{H}_p + \hat{H}_d = \frac{|e|\hbar}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} + \frac{|e|\hbar^2 B^2 r^2}{8m}$  où le premier terme décrit la réponse paramagnétique et le deuxième, la réponse diamagnétique.

Le terme diamagnétique donnera lieu à une susceptibilité faible et négative, qui s'écrit comme dans le cas classique  $\chi_d = -\frac{N}{V} Z \frac{\mu_0 |e|\hbar^2}{6m} \langle r^2 \rangle$ , où  $\langle r^2 \rangle$  est calculée dans l'état fondamental de l'atome. Ce terme sera en général occulté par la contribution paramagnétique, sauf dans le cas des atomes ou des ions « à couche pleine », c'est-à-dire ceux dont le nombre d'électrons dans le dernier niveau occupé est égal à la dégénérescence de ce niveau. Le tableau 8.1 donne les susceptibilités molaires  $\chi_{mol} = -\mathcal{N}_A \frac{V}{N} \chi_d$  de quelques atomes et ions diamagnétiques.

		He	-1,9	Li+	-0,7
F-	-9,4	Ne	-7,2	Na+	-6,1
Cl-	-24,2	Ar	-19,4	K+	-14,6
Br-	-34,5	Kr	-28	Rb+	-22,0
I-	-50,6	Xe	-43	Cs+	-35,1

Tableau 8.1 : susceptibilité molaire des atomes de gaz rares et des ions halogénures et alcalins, en unités de  $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ . On voit clairement que les plus gros atomes ou ions sont les plus diamagnétiques.

Le terme paramagnétique est appelé Hamiltonien Zeeman. Il inclut le spin, avec un facteur  $g_0 = 2$  (en fait 2,0023, cf. Feynman), car on peut montrer dans le cadre relativiste que le facteur gyromagnétique du spin de l'électrons n'est pas  $\frac{e}{2m}$  mais  $g_0 \frac{e}{2m} \approx \frac{e}{m}$ .

Quand le couplage spin-orbite domine le terme paramagnétique (ce qui est souvent le cas), on doit utiliser les états  $|L, S, J, m_J\rangle$  et « projeter » l'Hamiltonien Zeeman sur l'espace de  $J$ . On peut montrer que, dans un multiplet donné, on peut écrire

$$\vec{L} + 2\vec{S} = g_J \vec{J}, \text{ où } g_J \text{ est appelé } \textbf{facteur de Landé}.$$

On peut calculer ce facteur facilement en écrivant :

$$\begin{aligned} g_J J^2 &= (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{J} = J^2 + \vec{S} \cdot \vec{J} = J^2 + S^2 + \vec{L} \cdot \vec{S} \\ &= J^2 + \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) + S^2 \\ &= J^2 + \frac{1}{2}(J^2 - L^2 + S^2) \end{aligned}$$

On en déduit  $g_J$ , en l'exprimant en termes des valeurs propres des opérateurs :

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

Le Hamiltonien Zeeman s'écrit alors  $\hat{H}_p = \frac{|e|\hbar}{2m} g_J \vec{J} \cdot \vec{B}$

Par convention on applique le champ  $\vec{B}$  selon l'axe Oz, ce qui permet de réécrire le terme Zeeman en fonction de  $\hat{J}_z$  :

$$\hat{H}_p = \frac{|e|\hbar}{2m} g_J \hat{J}_z B_z$$

Les valeurs propres de ce terme sont données par

$$\hat{H}_p |L, S, J, m_J\rangle = \frac{|e|\hbar}{2m} g_J \hat{J}_z B_z |L, S, J, m_J\rangle = \frac{|e|\hbar}{2m} g_J m_J B_z |L, S, J, m_J\rangle$$

On définit le **magnéton de Bohr**  $\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$  comme unité fondamentale de moment magnétique. La variation d'énergie d'un état sous l'effet Zeeman pourra alors s'exprimer comme

$$\Delta E = g_J \mu_B m_J B_z$$

L'effet du terme paramagnétique Zeeman va donc être de lever la dégénérescence d'un multiplet  $J$  selon les valeurs de  $m_J$  (voir figure 8.3). L'état de  $m_J$  le plus faible sera favorisé : cela correspond bien à l'état dont le moment cinétique est le plus antiparallèle au champ, donc celui dont le moment magnétique est le plus « aligné » sur la direction du champ magnétique.

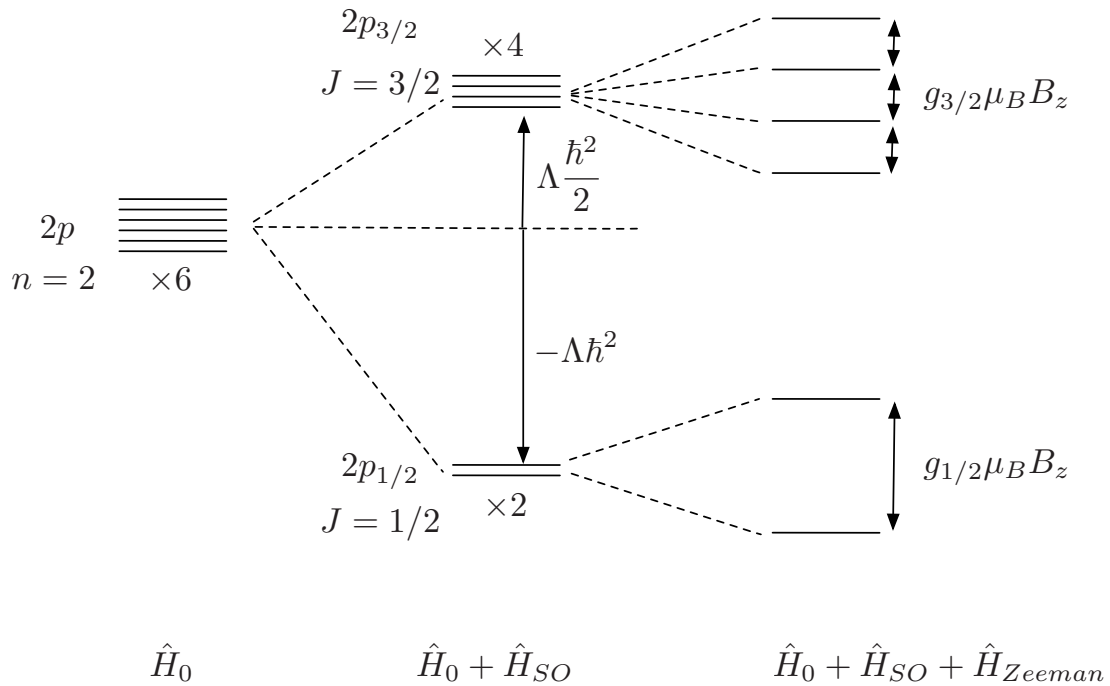


Figure 8.3 : Evolution de la structure électronique des niveaux  $2p$  de l'atome d'Hydrogène lorsqu'on inclut successivement les différentes interactions.

### 2.3. Moment magnétique des atomes à plusieurs électrons : règles de Hund

Dans un atome à  $Z$  électrons, si on peut conserver la hiérarchie : interactions électrostatiques  $\gg$  couplage spin-orbite  $\gg$  paramagnétisme, et que les interactions électron-électron peuvent être traitées comme un effet moyen sur chaque électron, on peut utiliser toutes les conclusions du paragraphe précédent, à condition de faire intervenir dans les équations le moment orbital total  $\vec{L} = \sum_{e^-} \vec{L}_i$ , le spin total  $\vec{S} = \sum_{e^-} \vec{S}_i$  et de construire ensuite le moment cinétique total comme  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Cette approximation fonctionne bien pour la plupart de atomes avec  $Z \leq 50$ . On définit alors les 3 règles de Hund pour déterminer  $J$  dans l'état fondamental, qui sont :

1. Dans l'état fondamental, le spin total  $S$  doit être maximum
2. Dans l'état fondamental, le moment orbital  $L$  doit être maximum, compte-tenu de la règle 1.
3. Si l'orbitale est moins qu'à-demi remplie, alors  $J = |L - S|$ . Dans le cas contraire  $J = L + S$



Prenons 3 exemples (voir figure 8.4) :

1. Le Vanadium V ( $Z=23$ ). Sa structure électronique est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ , que l'on synthétise en  $[Ar]4s^2 3d^3$ . On doit donc étudier l'orbitale 3d, pour déterminer l'état fondamental. Pour une orbitale d, le moment orbital  $L=2$  : on va donc dessiner 5 « cases » correspondant aux 5 valeurs possible de  $m_L$ . Il y a 3 électrons à placer, en maximisant  $S$  et  $L$  : ces deux conditions sont réalisées en plaçant un électron dans chaque case  $m_L=2,1,0$ . On calcule alors  $S = 3 \times 1/2 = 3/2$ , et  $L = 2 + 1 + 0 = 3$ . Comme la couche est moins qu'à-moitié remplie, on a  $J = |3 - 3/2| = 3/2$ . On en déduit qu'un atome de V isolé est paramagnétique puisque  $J > 0$ .
2. Le Fer Fe ( $Z=26$ ), de structure  $[Ar]4s^2 3d^6$ . Il y a 6 spins à placer dans 5 « cases » : on va placer deux spins « up et down » dans la « case »  $m_L=2$ . On a alors  $S = 5 \times 1/2 - 1/2 = 2$ ,  $L = 2 \times 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 2$  et  $J = 2 + 2 = 4$ .
3. L'argon Ar a une dernière orbitale occupée de type  $3p^6$ . Dans ce cas chaque « case » est occupée par 2 spins, et on a  $L = 2 \times (2 + 1 + 0 - 1 - 2) = 0$ ,  $S = 5 \times (1/2 - 1/2) = 0$ , et par conséquent  $J = 0$ . Cet atome n'est pas paramagnétique (dans la limite  $\hat{H}_p \ll \hat{H}_{SO}$  définie précédemment), mais seulement diamagnétique.

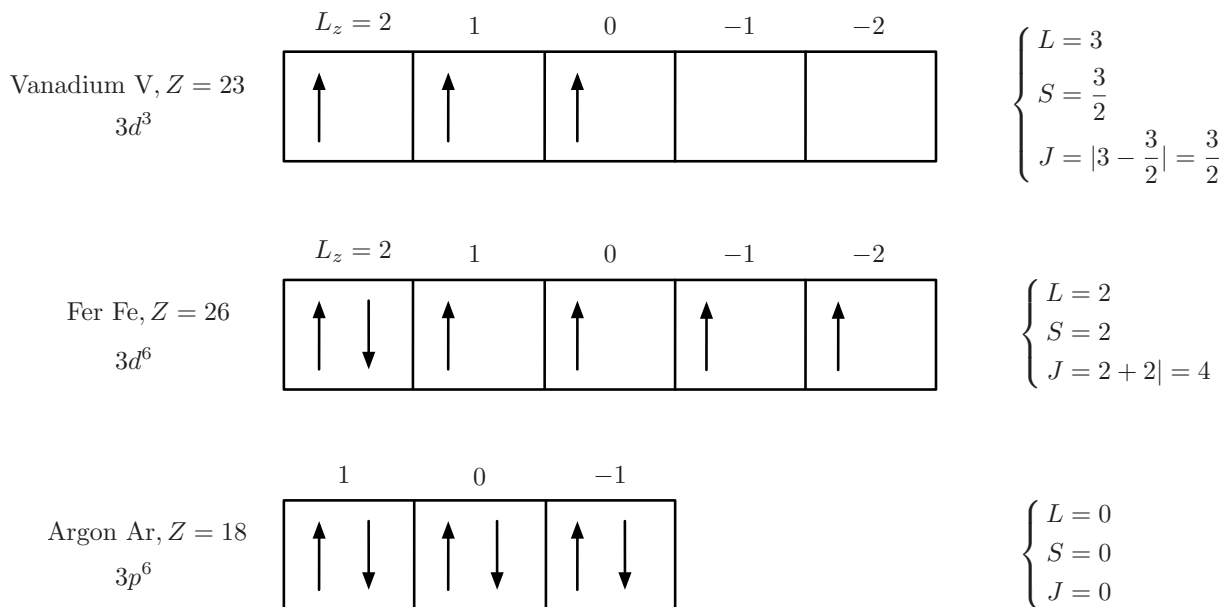


Figure 8.4 : Etat fondamental de 3 éléments déterminés d'après les règles de Hund. V et Fe sont paramagnétiques ( $J>0$ ), Ar est diamagnétique ( $J=0$ ).

### 3. Magnétisme d'une assemblée de moments localisés : paramagnétisme de Brillouin

On considère un ensemble de  $N$  atomes (ou ions) indépendants, dont l'état fondamental

$$|L, S, J, m_J\rangle \text{ est tel que } \begin{cases} \hat{L}^2 |L, S, J, m_J\rangle \neq 0 \\ \hat{S}^2 |L, S, J, m_J\rangle \neq 0 \\ \hat{J}^2 |L, S, J, m_J\rangle \neq 0 \end{cases} \text{ Le multiplet fondamental est donc } (2J+1) \text{ fois}$$

dégénéré.

L'énergie Zeeman d'un atome est donnée par  $E = g_J \mu_B B_z m_J$ . On considère par ailleurs que le couplage spin-orbite est suffisamment grand pour que le seul le multiplet fondamental soit excitable thermiquement (voir par exemple figure 8.3).

Pour calculer l'aimantation et la susceptibilité magnétique de ce système, on va utiliser les outils standard de la physique statistique. La fonction de partition du système s'écrit

$$Z = \sum_{m_J=-J}^{m_J=+J} \exp(-\beta g_J \mu_B m_J B_z) = \sum_{-J}^{+J} \exp(-\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B m_J H_z)$$

où l'on a défini  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $\tilde{\mu}_B = g_J \mu_B$ . Dans l'hypothèse (justifiée) où  $\chi \ll 1$ , on peut écrire  $B_z = \mu_0(1 + \chi)H_z \approx \mu_0 H_z$ , ce qui a été fait dans l'équation ci-dessus.

On peut réécrire cette série en changeant l'indice :

$$Z = \sum_{k=1}^{2J+1} \exp(-\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z k) \cdot \exp(\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z (J+1)) = \exp(\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z (J+1)) \left[ \sum_{k=0}^{2J+1} \exp(-\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z k) - 1 \right]$$

La série dans le membre de droite est une série géométrique qui s'évalue directement :

$$\sum_{k=0}^{2J+1} \exp(-\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z k) = \frac{1 - \exp(-\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z (2J+2))}{1 - \exp(-\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z)}$$

et la fonction de partition devient

$$Z = \frac{\exp(\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z (J+1)) \left( \exp(-\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z) - \exp(-\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z (2J+2)) \right)}{1 - \exp(-\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z)}$$

On peut enfin l'écrire sous une forme plus symétrique:

$$Z = \frac{\exp\left(-\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z \left(J + \frac{1}{2}\right)\right) - \exp\left(-\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z \left(J + \frac{1}{2}\right)\right)}{\exp\left(\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B \frac{H_z}{2}\right) - \exp\left(-\beta \mu_0 \tilde{\mu}_B \frac{H_z}{2}\right)}$$

L'énergie libre s'exprime à partir de la fonction de partition comme  $F = -k_B T \ln Z$ , et l'aimantation à partir de l'énergie libre comme  $M = -\frac{N}{\mu_0 V} \frac{\partial F}{\partial H_z} \Big|_T$ . Le calcul ne comporte aucune difficulté et amène à

$$M = \frac{N}{V} \tilde{\mu}_B \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) \coth \left( \beta \mu_0 \tilde{\mu}_B H_z \left( J + \frac{1}{2} \right) \right) - \frac{1}{2} \coth \left( \beta \mu_0 \tilde{\mu}_B \frac{H_z}{2} \right) \right]$$

On l'écrit le plus souvent sous la forme  $M = \frac{N}{V} g_J \mu_B J B_J(\beta \mu_0 g_J \mu_B J H_z)$ ,

où l'on a défini la **fonction de Brillouin**  $B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{1}{2J} x \right)$ .

On appelle **aimantation à saturation**,  $M_{sat}$ , la valeur prise par l'aimantation lorsque tous les moments sont alignés sur le champ magnétique appliqué. Cela correspond par définition au cas où la projection du moment cinétique sur la direction du champ est minimale :  $m_J = -J$ , ce qui permet de définir un moment magnétique  $\mu_J = g_J \mu_B$  et le moment à saturation  $M_{sat} = \frac{N}{V} g_J \mu_B J = \frac{N}{V} \mu_J$ .

L'aimantation peut alors s'écrire sous la forme

$$\boxed{\frac{M}{M_{sat}} = B_J \left( \frac{\mu_J \mu_0 H_z}{k_B T} \right) = B_J \left( \frac{\mu_J B_z}{k_B T} \right)}$$

Cette fonction est représentée en figure 8.5 pour différentes valeurs de  $J$ . Comme on pouvait s'y attendre l'aimantation augmente de façon monotone avec le rapport  $B/T$  : le champ tend à aligner les moments alors que l'agitation thermique tend à les désordonner. Plus subtil : l'aimantation a de plus en plus de difficulté à saturer à mesure que  $J$  augmente. Cela s'explique par le fait que le nombre de valeurs de  $m_J$  augmente avec  $J$ , et donc l'entropie du système augmente avec  $J$ . Dans la limite  $J \rightarrow \infty$ ,  $m_J$  admet une infinité de valeurs, et devient ainsi une variable quasi-continue : on retrouve le cas du paramagnétisme de Langevin :  $\lim_{J \rightarrow \infty} B_J(x) = \mathcal{L}(x)$ .

A champ faible ( $x \ll 1$  ou  $\mu_J B_z \ll k_B T$ ), la fonction de Brillouin admet un développement limité  $B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x - \frac{x^3}{90} \left[ \left( \frac{J+1}{J} \right)^3 + \frac{J+1}{J} \right]$

et l'aimantation devient  $M \approx M_{sat} \frac{J+1}{3J} \beta \mu_0 \mu_J H_z = \frac{N}{V} \mu_0 \frac{(g_J \mu_B)^2 J(J+1)}{3k_B T} H_z$

On obtient alors la susceptibilité paramagnétique de Brillouin :

$$\boxed{\chi_p = \frac{M}{H_z} = \frac{N}{V} \mu_0 \frac{(g_J \mu_B)^2 J(J+1)}{3k_B T} \equiv \frac{C}{T}}$$

On retrouve une loi de Curie comme dans le cas du paramagnétisme de Langevin.

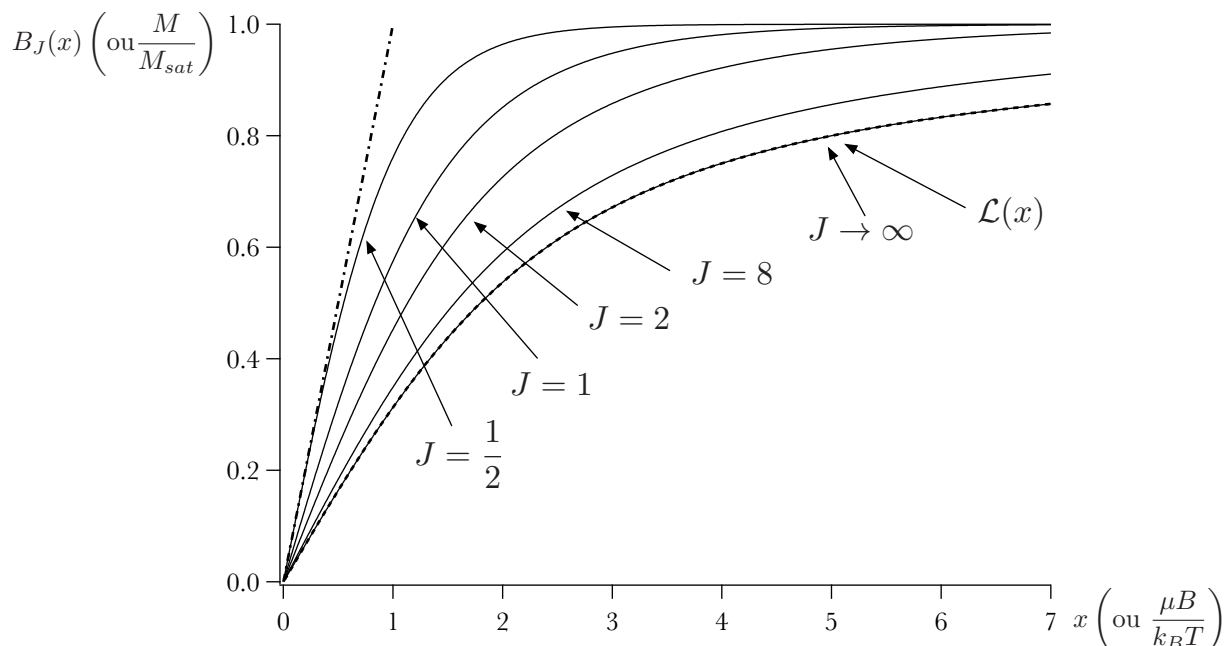


Figure 8.5 : Aimantation d'une assemblée de moments magnétiques localisés en fonction du rapport  $B/T$ . On a représenté les courbes obtenues pour plusieurs valeurs de  $J$ . A champ faible, l'aimantation a un comportement linéaire (droite en pointillés) d'où l'on tire une susceptibilité magnétique variant avec une loi de Curie.

Une remarque importante : on a vu que les valeurs propres de l'opérateur  $\hat{J}^2$  sont

$\langle L, S, J, J_z | \hat{L}^2 | L, S, J, J_z \rangle = \hbar^2 J(J+1)$ . On peut donc considérer le produit  $(g_J \mu_B)^2 J(J+1)$  comme le carré d'un moment effectif

$$\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$$

Avec cette notation la susceptibilité paramagnétique de Brillouin s'écrit

$$\chi_p = \frac{M}{H_z} = \frac{N}{V} \mu_0 \frac{\mu_{eff}^2}{3k_B T}$$

On remarquera la similitude de cette équation avec le résultat de Langevin.

Dans certains cristaux, comme par exemple des composés à base de terres rares, les ions de terre rare peuvent porter des moments magnétiques localisés. La susceptibilité magnétique de ces composés est le plus souvent représentée sous la forme  $\chi^{-1} = f(T)$ , dont la pente donne directement accès au moment effectif et donc au multiplet fondamental des ions magnétiques. Le cas du Praséodyme est présenté en figure 8.6. La susceptibilité correspond en très bon accord avec une loi de Curie, dont on peut estimer le moment magnétique  $\mu_{eff} = 3,59 \mu_B$ . Sous sa forme métallique chaque atome de Pr cède 3 électrons à la structure de bandes, et les ions

$Pr^{3+}$  du réseau ont une structure électronique de type  $4f^2$ . Les règles de Hund donnent comme état fondamental  $L = 5, S = 1 \Rightarrow J = 4$ , et le moment effectif calculé vaut

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B = \left[ \frac{3}{2} + \frac{1 \times 2 - 5 \times 6}{2 \times 4 \times 5} \right] \sqrt{4 \times 5} \mu_B \approx 3.58 \mu_B$$

Dans ce cas l'accord entre théorie et expérience est excellent !

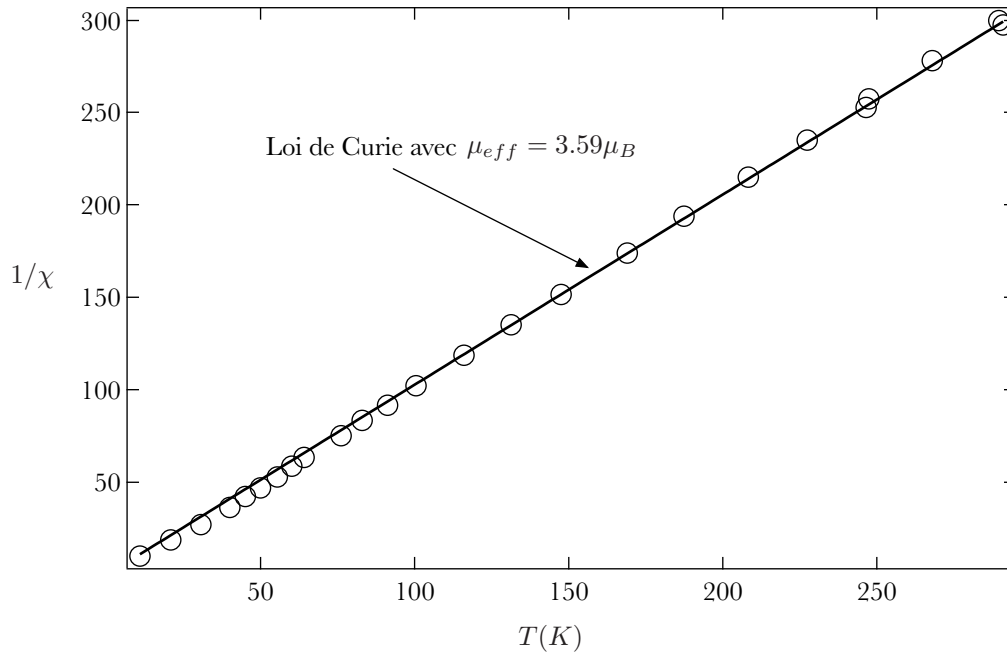


Figure 8.6 : Mesure de la susceptibilité magnétique du Pr (cercles) et ajustement par une loi de Curie.

## 4. Le ferromagnétisme

### 4.1. Phénoménologie des matériaux ferromagnétiques

Certains matériaux présentent une transition de phase entre un état haute température, paramagnétique, et un état basse température ayant un ordre magnétique à longue portée (voir par exemple la figure 8.7). Cet ordre peut résulter en un alignement des moments magnétiques et l'apparition d'une aimantation permanente en dessous d'une température critique  $T_c$  appelée **température de Curie** : on parlera alors de ferromagnétisme, ou de ferrimagnétisme dans les cas où il existe plusieurs types de moments magnétiques non-équivalents dans le matériau. On peut aussi avoir des ordres de moments anti-alignés : on parle alors d'état antiferromagnétique et la température de transition est appelée température de Néel,  $T_N$  (Louis Néel prix Nobel 1970 pour ses travaux sur le magnétisme).

Dans cette partie du chapitre on va s'intéresser uniquement au ferromagnétisme, du point de vue des propriétés magnétiques ainsi que thermodynamiques.

On sait qu'il existe des aimants permanents ayant des températures critiques élevées ( $T_C = 1043\text{K}$  pour le Fe), ce qui signifie que les énergies d'interactions associées au ferromagnétisme sont de l'ordre de 10-100 meV. On peut montrer que de telles énergies ne peuvent pas s'expliquer par l'interaction entre dipôles magnétiques (cf page 84). L'étude rigoureuse du mécanisme physique de couplage entre moments est au-delà de l'objectif de ce cours; le lecteur désireux d'en savoir plus pourra consulter le paragraphe 4.2 ainsi que le complément de cours disponible sur le site Moodle de l'UE.

Quelques propriétés remarquables des matériaux ferromagnétiques sont décrites en figure 8.7. On va dans la suite tenter de décrire l'existence et l'évolution de l'aimantation spontanée du matériau, ainsi que le saut de chaleur spécifique à la transition. Les propriétés magnétiques mésoscopiques : cycle d'hystérésis et domaines magnétiques, seront traités dans le cours de magnétisme au S2.

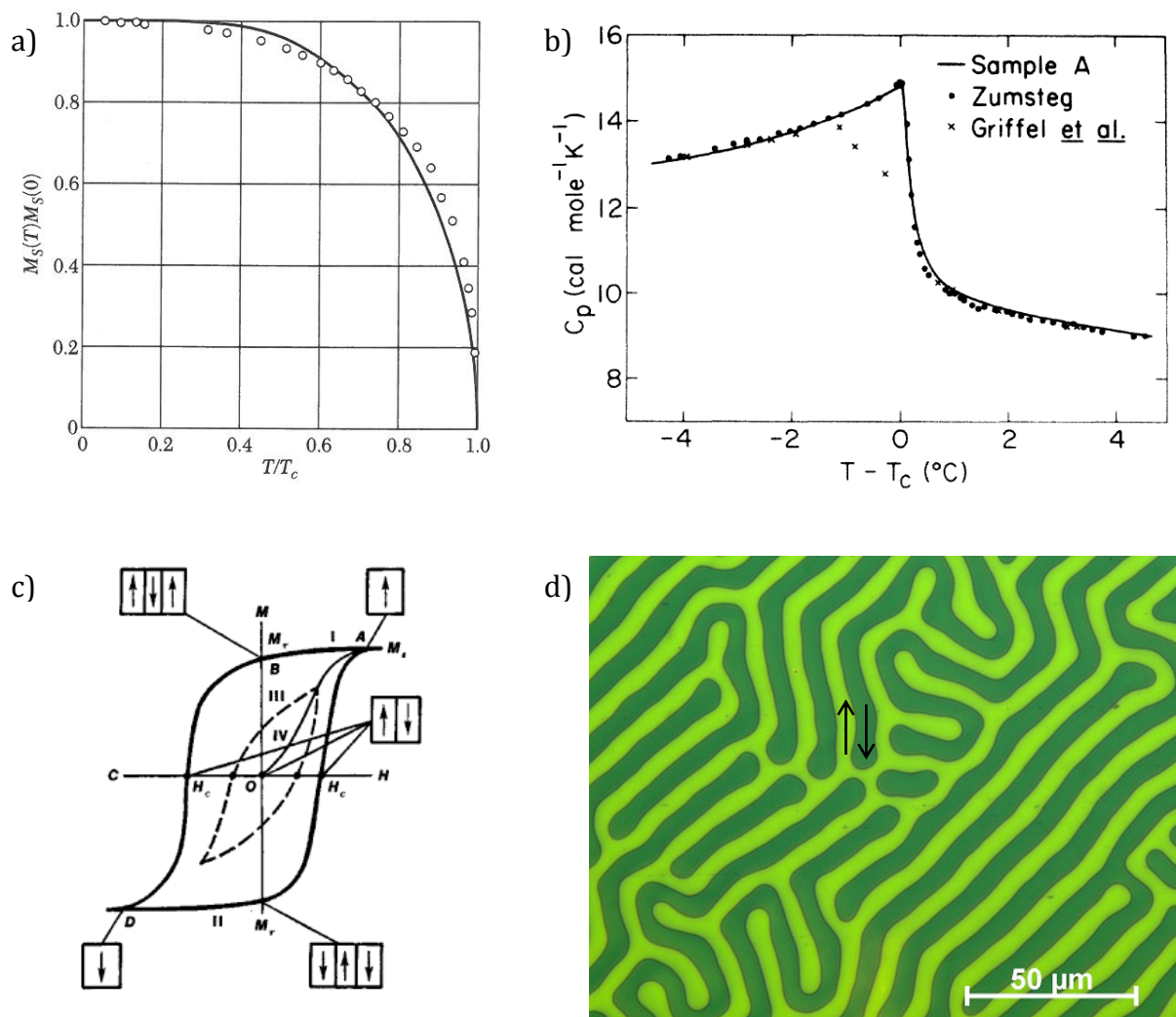


Figure 8.7 : Quelques propriétés remarquables des matériaux ferromagnétiques : a) aimantation spontanée du Ni en fonction de la température. La courbe en trait plein est un ajustement par un modèle de Curie-Weiss avec spins 1/2 (voir la suite du cours). b) Saut de chaleur spécifique à la transition du Gd ( $T_C=325\text{K}$ ). c) Cycle d'hystérésis de l'aimantation. d) Image par microscopie magnétique de domaines magnétiques.

#### 4.2. Origine du ferromagnétisme : l'interaction d'échange

*Ce paragraphe figure dans ce manuscrit dans un but purement informatif et de culture scientifique. Il traite de concepts fondamentaux de la mécanique quantique, qu'il n'est pas demandé de maîtriser dans l'évaluation finale de l'UE. Le lecteur ne souhaitant pas approfondir la question pourra donc sans problème passer au paragraphe 4.3.*

La fonction d'onde  $\Psi(1,2,3,\dots,N)$  d'un système composé de  $N$  fermions doit présenter une propriété très particulière appelée « antisymétrie par permutation de 2 particules ». Cela signifie que si on permute deux particules dans la fonction d'onde, celle-ci doit changer de signe : par exemple  $|\Psi(1,3,2,\dots,N)\rangle = -|\Psi(1,2,3,\dots,N)\rangle$ .

Dans la limite faiblement relativiste, on peut écrire cette fonction d'onde comme le produit d'une fonction d'onde d'espace  $|\psi(1,2,3,\dots,N)\rangle$  et d'une fonction de spin  $|\Phi(1,2,3,\dots,N)\rangle$  :  $|\Psi(1,2,\dots,N)\rangle = |\psi(1,2,\dots,N)\rangle \otimes |\Phi(1,2,\dots,N)\rangle$ .

Comme la fonction d'onde  $|\psi(1,3,2,\dots,N)\rangle$  doit être antisymétrique par permutation de 2 particules, on aura deux possibilités :

- $|\psi(1,2,\dots,N)\rangle$  est symétrique et  $|\Phi(1,2,\dots,N)\rangle$  antisymétrique. Cet état de spin antisymétrique est appelé singulet, il correspond à un spin total nul et ne donne pas lieu à des propriétés magnétiques importantes. Pour la suite on notera cet état  $|\Psi_{+-}\rangle = |\psi_{+}\rangle \otimes |\Phi_{-}\rangle$
- $|\psi(1,2,\dots,N)\rangle$  est antisymétrique et  $|\Phi(1,2,\dots,N)\rangle$  symétrique. Cet état de spin est appelé triplet, et correspond à un spin total non nul, et donc des propriétés magnétiques associées. Appelons cet état  $|\Psi_{-+}\rangle = |\psi_{-}\rangle \otimes |\Phi_{+}\rangle$

Les interactions électrostatiques entre particules ne concernent que la partie spatiale de la fonction d'onde. Sans rentrer dans les détails mathématiques, on peut comprendre que les valeurs propres de l'énergie électrostatiques vont dépendre de l'interaction de la fonction d'onde totale avec elle-même, **corrigée de l'interaction avec la fonction d'onde dont les particules ont été permutées**. Cette correction de l'interaction de Coulomb est purement liée à la nature fermionique des particules; elle est donc d'origine quantique. On l'appelle **interaction d'échange**, et l'énergie associée à cette correction est appelée **énergie d'échange, ou intégrale d'échange**, et notée  $J$ .

On aura donc une différence d'énergie d'échange entre l'état  $|\Psi_{-+}\rangle$  et l'état  $|\Psi_{+-}\rangle$  puisque ces deux fonctions d'onde n'ont pas la même symétrie par permutation spatiale de particules.

On écrira  $\Delta E = E_{+-} - E_{-+} = 2J$ .

On voit immédiatement que, selon le signe de  $J$ , la solution symétrique d'espace ou l'autre sera plus favorable énergétiquement :

- si  $J > 0$ , l'état de plus basse énergie sera  $|\Psi_{-+}\rangle$ , c'est-à-dire l'état dans lequel les spins tendent à être alignés afin d'avoir un spin total non nul.
- si  $J < 0$ , l'état de plus basse énergie sera l'état  $|\Psi_{+-}\rangle$ , dont le spin est nul.

Lorsque l'interaction Coulombienne entre particules est le terme dominant, on a  $J > 0$  et l'état de plus basse énergie est toujours celui de spin maximum : il s'agit de la première règle de Hund qu'on applique généralement aux atomes à plusieurs électrons.

Dans un cristal, l'énergie d'échange entre les ions du réseau va également pouvoir favoriser les états dans lesquels les spins voisins ont tendance à s'aligner, ou s'anti-aligner selon le signe de  $J$ .

On en arrive à la conclusion extrêmement importante que :

**l'interaction d'échange est à l'origine de l'existence d'ordres magnétiques permanents dans les solides, comme le ferromagnétisme par exemple.**

#### 4.3. Hamiltonien effectif de Heisenberg

L'existence d'états physiques ayant une aimantation permanente à des températures de l'ordre de 300 K implique qu'il existe spontanément un couplage fort entre moments magnétiques voisins, en l'absence de champ extérieur. On peut prouver que ce couplage n'est pas un couplage de type magnétique, mais résulte d'un effet électrostatique présent dans les systèmes de fermions et appelé interaction d'échange. L'énergie associée à cet effet est appelée énergie d'échange, ou intégrale d'échange, et noté généralement  $J$  dans la littérature.

Afin de ne pas confondre ce  $J$  avec le moment cinétique  $\vec{J}$ , dans tout ce qui suit on utilisera le terme « spin » pour désigner un moment cinétique au sens général, et on notera l'opérateur associé  $\vec{S}$ .

Par analogie avec l'effet Zeeman, le couplage entre spins peut s'écrire sous la forme d'un Hamiltonien effectif, appelé Hamiltonien de Heisenberg :

$$\hat{H}_{eff} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

où  $J_{ij}$  est l'énergie d'échange entre le spin  $i$  et le spin  $j$ . On remarque que le signe de  $J_{ij}$  détermine le type de couplage :

- si  $J_{ij} > 0$  l'état de plus basse énergie est celui où les spins  $i$  et  $j$  sont parallèles : ce couplage est de type **ferromagnétique**
- si  $J_{ij} < 0$  l'état de plus basse énergie est celui où les spins  $i$  et  $j$  sont anti-parallèles : ce couplage est de type **antiferromagnétique**.

Dans le cas général on pourra avoir des signes différents pour les différents  $J_{ij}$ , selon que  $i$  et  $j$  sont plus proches voisins, second voisins, etc... Cela peut donner lieu à des ordres magnétiques complexes, dont on peut voir quelques exemples en figure 8.8.

En présence d'un champ magnétique extérieur, l'effet Zeeman intervient et le Hamiltonien effectif total s'écrit

$$\hat{H}_{eff} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i g_S \mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B}$$



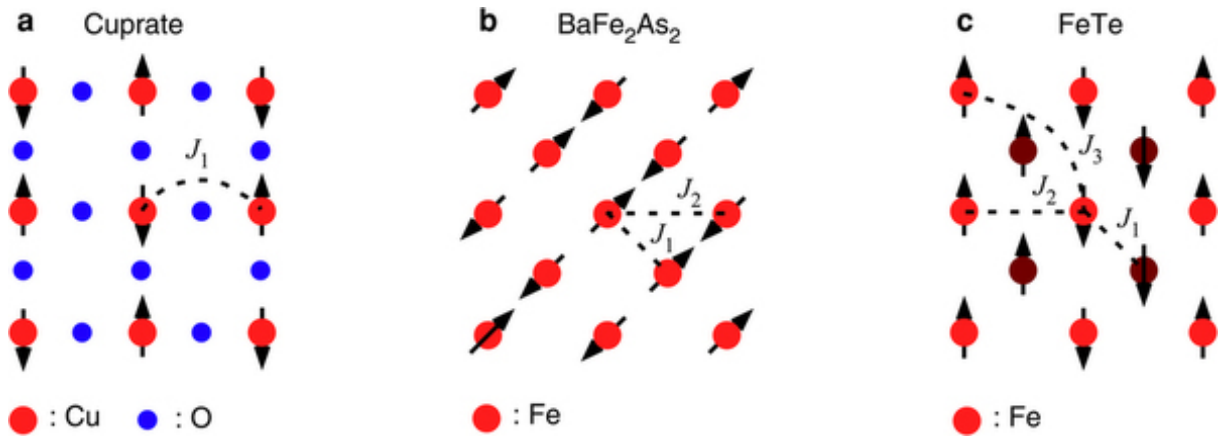


Figure 8.8 : Quelques exemples d'ordre magnétiques dans des composés réels. a) L'interaction d'échange  $J_1$  entre atomes de Cu s'effectue via les atomes d'O : on parle de superéchange. On a  $J_1 < 0$  et un ordre antiferromagnétique. b)  $J_1 > 0$  et  $J_2 < 0$  : on a des chaînes ferromagnétiques (en diagonale) couplées antiferromagnétiquement entre elles. On parle de « stripes ». c) Dans cet ordre magnétique  $J_1 > 0$ ,  $J_2 < 0$  et  $J_3 < 0$ . L'ordre magnétique peut être vu comme des doublets de chaînes ferromagnétiques (verticales) couplés antiferromagnétiquement.

#### 4.4. Modèle de champ moyen de Curie-Weiss

On considère un solide isotrope composé de  $N$  atomes/ions identiques occupant un volume  $V$ , chaque atome/ion portant un moment cinétique localisé  $\vec{S}$ . On néglige totalement les électrons de valence et on ne s'intéresse qu'aux propriétés magnétiques des atomes/ions. On considère uniquement le couplage d'échange entre plus proches voisins. En présence d'un champ magnétique extérieur  $\vec{B}$ , le Hamiltonien du système s'écrit

$$\hat{H}_{eff} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_i g_S \mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B}$$

Pour résoudre ce problème on fait une approximation dite de « champ moyen » : on suppose que chaque moment est soumis à un champ magnétique interne moyen créé par l'ensemble des autres moments. On a alors

$$\begin{aligned} \hat{H}_{eff} &\approx - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \langle \vec{S}_j \rangle - \sum_i g_S \mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B} \\ &= - \sum_i g_S \mu_B \vec{S}_i \cdot \left( \vec{B} + \sum_j J_{ij} \frac{\langle \vec{S}_j \rangle}{g_S \mu_B} \right) \\ &= - \sum_i g_S \mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B}_m \end{aligned}$$

On a transformé le Hamiltonien initial en un « simple » Hamiltonien Zeeman avec un champ effectif  $\vec{B}_m$ , historiquement appelé « champ moléculaire ».

On a déterminé en section 3 la solution de ce problème : l'aimantation  $M$  est donnée par la fonction de Brillouin sous la forme

$$M = \frac{N}{V} g_S \mu_B S B_S \left( \frac{g_S \mu_B S B_m}{k_B T} \right) = \frac{N}{V} g_S \mu_B S B_S \left( S \frac{g_S \mu_B B + \sum_j J_{ij} \langle \vec{S}_j \rangle}{k_B T} \right)$$

En remarquant que l'aimantation peut s'écrire comme  $M = \langle \vec{S}_j \rangle \frac{N}{V} g_S \mu_B$  et l'aimantation à saturation comme  $M_{sat} = S \frac{N}{V} g_S \mu_B$ , on voit que  $\langle \vec{S}_j \rangle = \frac{M}{M_{sat}} S$  et on peut réécrire l'aimantation sous la forme

$$\frac{M}{M_{sat}} = B_S \left( S \frac{g_S \mu_B B + \sum_j J_{ij} \frac{M}{M_{sat}} S}{k_B T} \right)$$

On obtient une équation auto-cohérente de la forme  $M=f(M)$ , dont on va chercher les solutions graphiquement. A une température  $T$  et un champ  $B$  donnés, l'aimantation solution de cette équation sera donnée par l'intersection de la courbe  $y = B_S(B, T, x)$  avec la droite  $y = x$  (voir figure 8.9).

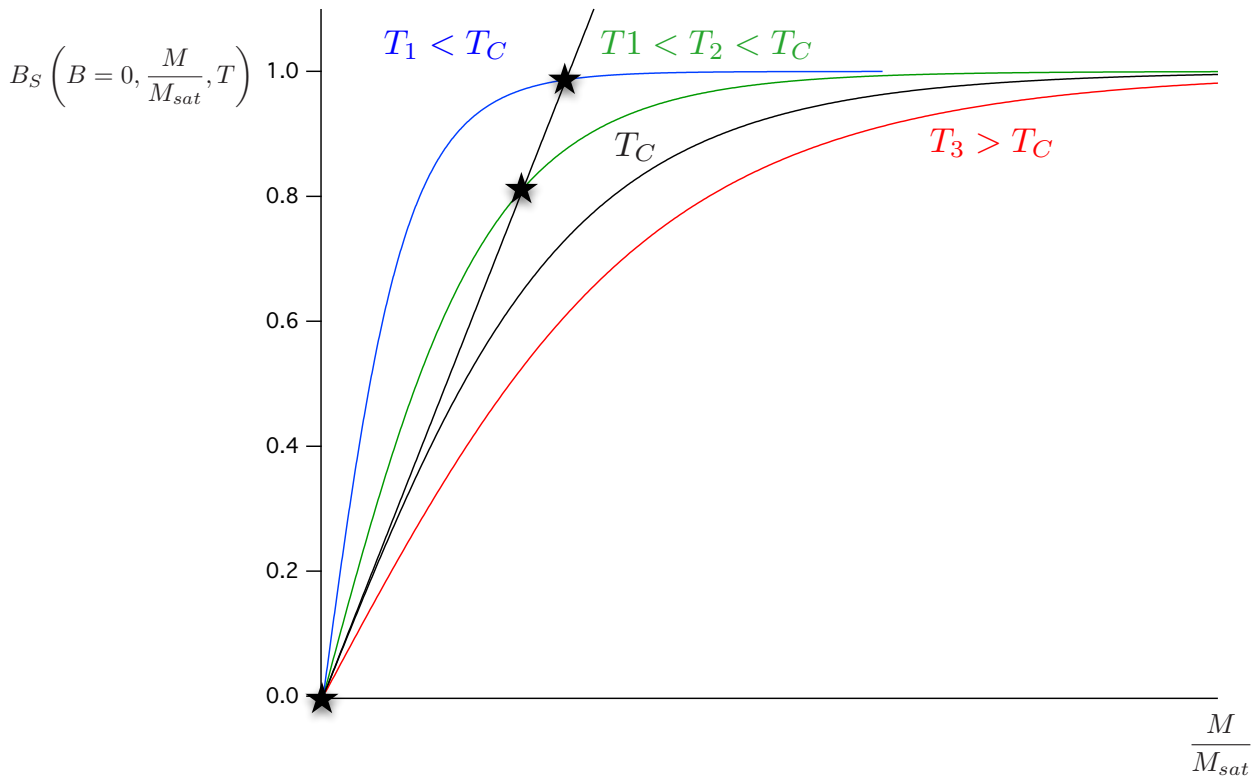


Figure 8.9 : Résolution graphique de l'équation d'auto-cohérence de l'aimantation en champ nul. La solution est donnée par l'intersection entre la droite d'équation  $y=x$  et la fonction de Brillouin. On peut remarquer qu'il existe une température critique  $T_c$  au-delà de laquelle les seules solutions possibles sont  $M=0$ .

Intéressons-nous tout d'abord au cas où le champ appliqué est nul. On remarque que l'équation auto-cohérente n'admet de solutions non nulles que pour des températures inférieures à une température critique  $T_c$ . On peut calculer cette température critique en écrivant qu'il existe des solutions non nulles tant que

$$\left. \frac{d}{dM} \left( \frac{M}{M_{sat}} \right) \right|_{M \rightarrow 0} \leq \left. \frac{d}{dM} \left[ B_S \left( \frac{M}{M_{sat}} \right) \right] \right|_{M \rightarrow 0}$$

Pour  $B=0$ , on peut alors définir la température critique  $T_c$  par la relation

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_{sat}} &= \frac{d}{dM} \left[ B_S \left( \frac{S^2}{k_B T_c} \sum_j J_{ij} \frac{M}{M_{sat}} \right) \right] \Big|_{M \rightarrow 0} \\ &= \frac{d}{dM} \left[ \frac{(S+1)}{3S} \frac{S^2}{k_B T_c} \sum_j J_{ij} \frac{M}{M_{sat}} \right] \\ &= \frac{S(S+1)}{3M_{sat}} \frac{\sum_j J_{ij}}{k_B T_c} \end{aligned}$$

où on a utilisé le développement limité de  $B_S$  à champ faible.

On en déduit l'expression de la température critique en fonction des paramètres microscopiques du système :

$$T_c = \frac{S(S+1)}{3} \frac{\sum_j J_{ij}}{k_B}$$

Remarque : ce résultat peut se réécrire sous la forme  $k_B T_c = J_{ij} \langle \hat{S}^2 \rangle_{tot}$ , ce qui signifie que la température critique est la température à laquelle les interactions *moyennes* entre spins deviennent égales à l'énergie thermique et un ordre magnétique peut commencer à s'établir.

On peut ensuite réécrire l'équation d'auto-cohérence en fonction de  $T_c$  :

$$\frac{M}{M_{sat}} = B_S \left( \frac{g_S \mu_B S B}{k_B T} + \frac{3}{S(S+1)} \frac{T_c}{T} \frac{M}{M_{sat}} S^2 \right)$$

L'aimantation solution de cette équation est présentée en figure 8.10 en fonction de la température, pour différentes valeurs du champ appliqué. Pour  $B=0$ , l'aimantation est nulle pour  $T \geq T_c$  et augmente lorsque la température baisse dans la gamme  $T \leq T_c$ . On passe donc d'un état haute température parfaitement isotrope, de symétrie sphérique, à un état dans lequel les spins s'alignent spontanément dans une direction unique, c'est-à-dire un état de symétrie cylindrique. On appelle cet effet **brisure spontanée de symétrie**, qui dans ce cas donne lieu à la **transition de phase ferromagnétique**. Le concept de brisure spontanée de symétrie est extrêmement important en physique, puisqu'il permet de décrire aussi bien les

transitions de phase de la matière condensée (ferromagnétisme, supraconductivité, etc), que le modèle standard ou l'existence du boson de Higgs !!!

Lorsque un champ extérieur est appliqué, l'aimantation décroît plus lentement avec la température et on n'a plus de véritable transition de phase avec une température critique bien définie.

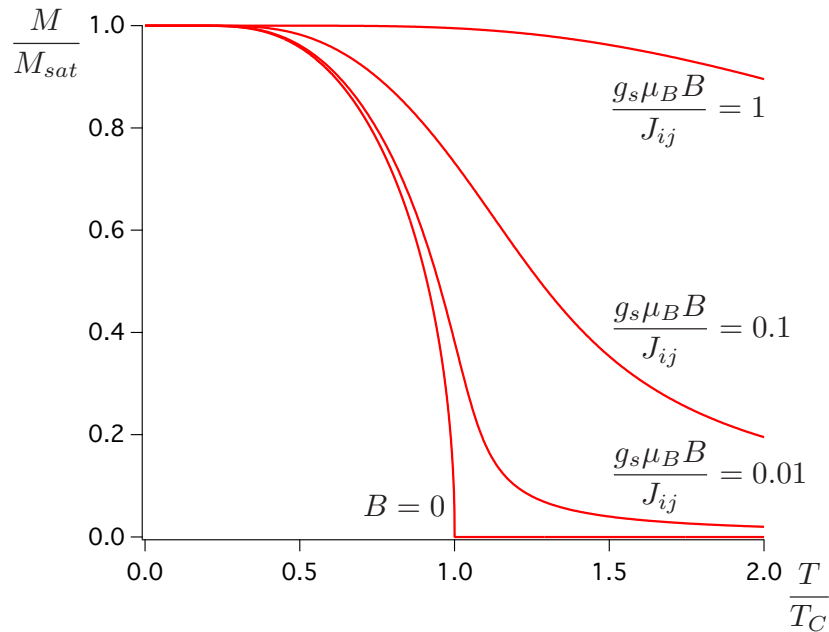


Figure 8.10 : Aimantation d'un matériau ferromagnétique isotrope dans la théorie de champ moyen de Curie-Weiss.

En pratique, pour mesurer la température critique on mesure la susceptibilité magnétique du matériau ferromagnétique pour des températures  $T \gtrsim T_c$  et en champ faible. Dans ce cas on peut utiliser le développement limité de la fonction de Brillouin au premier ordre et on obtient

$$\begin{aligned} \frac{M}{M_{sat}} &\approx \frac{S+1}{3S} \left( \frac{g_s \mu_B S B}{k_B T} + \frac{3T_c}{S(S+1)T} S^2 \frac{M}{M_{sat}} \right) \\ \Leftrightarrow M &= M_{sat} \frac{S+1}{3} \frac{g_s \mu_B B}{k_B (T - T_c)} \\ &= \frac{N}{V} \frac{S(S+1)}{3} \frac{(g_s \mu_B)^2 B}{k_B (T - T_c)} \end{aligned}$$

On en déduit la susceptibilité magnétique d'un ferromagnétique dans l'état paramagnétique :

$$\chi_{CW} = \frac{N}{V} \frac{S(S+1)}{3} \frac{\mu_0 (g_s \mu_B)^2}{k_B (T - T_c)} \equiv \frac{C}{T - T_c}$$

Cette susceptibilité en  $(T - T_c)^{-1}$  est appelée **susceptibilité de Curie-Weiss**. A noter que le numérateur est identique à celui obtenu dans le cadre du paramagnétisme de Brillouin.

Afin d'illustrer ce qui précède, prenons le cas du Gadolinium, Gd. Cet élément est trivalent, de sorte que les ions du réseau sont  $\text{Gd}^{3+}$ , de structure électronique  $4f^7$ . Les règles de Hund et le facteur de Landé prédisent un moment magnétique par atome de  $7,94 \mu_B$ . La susceptibilité magnétique du Gd est visible en figure 8.11 en fonction de la température.

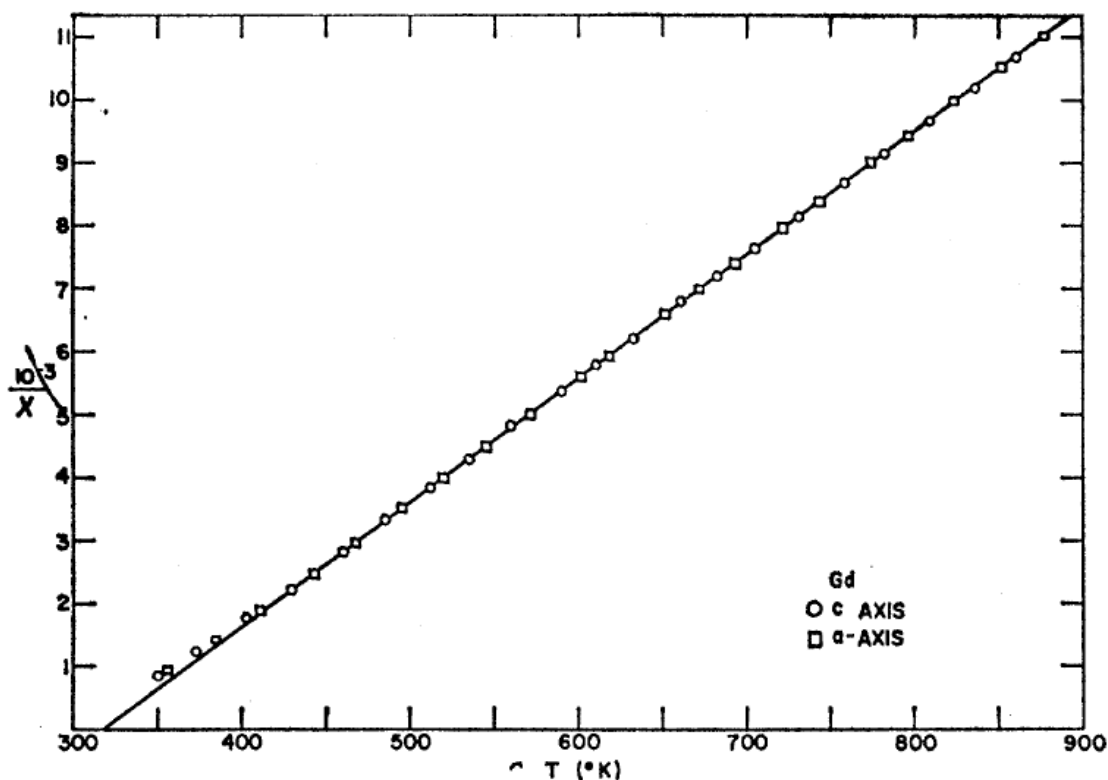


Figure 8.11 : Susceptibilité magnétique du Gd (en unités CGS). La droite en trait plein est un ajustement des mesures par une loi de Curie Weiss.

On voit clairement que la susceptibilité est en excellent accord avec une loi de type  $\chi^{-1} \propto (T - T_c)$ , ce qui correspond à la loi de Curie-Weiss. On déduit des mesures un moment par atome  $\mu = 7,93\mu_B$ , en accord quasi-parfait avec les règles de Hund !

Par ailleurs, puisque dans l'état ferromagnétique l'aimantation apparaît spontanément sans champ appliqué, la susceptibilité devient par définition infinie. Dans la figure 8.11,  $T_c$  sera donc la température pour laquelle  $\chi^{-1} = 0$ , c'est-à-dire 325 K dans ce cas.

#### 4.5. Théorie de Landau de la transition de phase ferromagnétique

Au voisinage de la température critique, on peut retrouver et étendre les résultats précédents dans un cadre théorique beaucoup plus large développé par Landau pour l'étude des transitions de phase au sens général.

##### 4.5.1. Equation d'état d'un ferromagnétique

On va maintenant décrire les propriétés thermodynamiques de la transition de phase ferromagnétique. Pour cela, on va développer la fonction de Brillouin à l'ordre supérieur, au voisinage de  $T_c$  et en champ faible :

$$\frac{M}{M_{sat}} = B_S(x) \approx \frac{x}{3} \frac{S+1}{S} - \frac{x^3}{90} \left[ \left( \frac{S+1}{S} \right)^3 + \frac{S+1}{S} \right]$$

où dans notre cas la variable  $x$  est définie comme

$$\begin{aligned} x &= \frac{g_S \mu_B S B}{k_B T} + \frac{3S}{(S+1)} \frac{T_C}{T} \frac{M}{M_{sat}} \\ &= \frac{M}{M_{sat}} \left( \frac{g_S \mu_B S}{k_B T} \frac{B}{\frac{M}{M_{sat}}} + \frac{3S}{(S+1)} \frac{T_C}{T} \right) = \frac{M}{M_{sat}} \left( \frac{N}{V} \frac{\mu_0 (g_S \mu_B S)^2}{k_B T} \frac{B}{\mu_0 M} + \frac{3S}{(S+1)} \frac{T_C}{T} \right) \end{aligned}$$

Le premier terme est faible devant le deuxième et par conséquent on pourra faire l'approximation

$$x^3 \approx \left( \frac{3S}{S+1} \frac{T_C}{T} \frac{M}{M_{sat}} \right)^3$$

On peut alors réécrire l'équation définissant l'aimantation sous la forme

$$\boxed{\frac{3k_B}{(S+1)g_S\mu_B} (T - T_c) \frac{M}{M_{sat}} + \frac{9}{10} \frac{(S+1)^2 + S^2}{(S+1)^3} \frac{k_B T_c^3}{g_S \mu_B T^2} \left( \frac{M}{M_{sat}} \right)^3 = B}$$

Cette équation constitue l'équation d'état d'un matériau ferromagnétique de Curie-Weiss au voisinage de la transition. On la réécrit souvent sous une forme plus compacte et lisible

$$\frac{a_0}{T_C} (T - T_c) M + b M^3 = B$$

## 4.5.2. Théorie de Landau

La théorie de Landau est basée sur l'idée qu'une transition de phase est caractérisée par l'existence d'un **paramètre d'ordre**, une grandeur physique caractéristique qui prendra des valeurs différentes dans l'état ordonné et dans l'état désordonné. Pour un liquide par exemple, la masse volumique est discontinue entre l'état liquide et l'état solide. Pour un matériau ferromagnétique, il est facile d'identifier l'aimantation comme le paramètre d'ordre pertinent.

Au voisinage de  $T_c$  le paramètre d'ordre est par définition faible, et par conséquent on peut développer l'énergie libre en puissances du paramètre d'ordre : c'est **le développement de Landau de l'énergie libre**. Dans le cas du ferromagnétisme on écrit l'énergie libre de Landau sous la forme

$$F_L = \frac{a_0}{2T_c} (T - T_c) M^2 + \frac{b}{4} M^4 - BM \{ +A(\nabla M)^2 \}$$

où  $a_0$  et  $b$  sont tous deux positifs. Les deux premiers termes correspondent aux interactions internes (interactions d'échange) : ce sont des termes en puissances paires de  $M$  puisqu'en l'absence de champ  $B$ , l'énergie libre ne dépend que de la norme de  $M$  et non de son orientation. Le troisième terme est l'équivalent du terme Zeeman. Le quatrième terme rend compte de l'existence des parois de domaine et ne sera pas pris en compte dans notre cas d'un ferromagnétique homogène. On peut voir en figure 8.12 l'énergie libre en fonction de l'aimantation pour différents jeux de paramètres  $(T, B)$ . L'aimantation à l'équilibre thermodynamique est donnée par le minimum de l'énergie libre. On voit bien que pour  $B=0$  il ne peut exister d'aimantation non nulle que si  $T < T_c$ . Pour  $B \neq 0$  il existera toujours une solution avec  $M \neq 0$ .

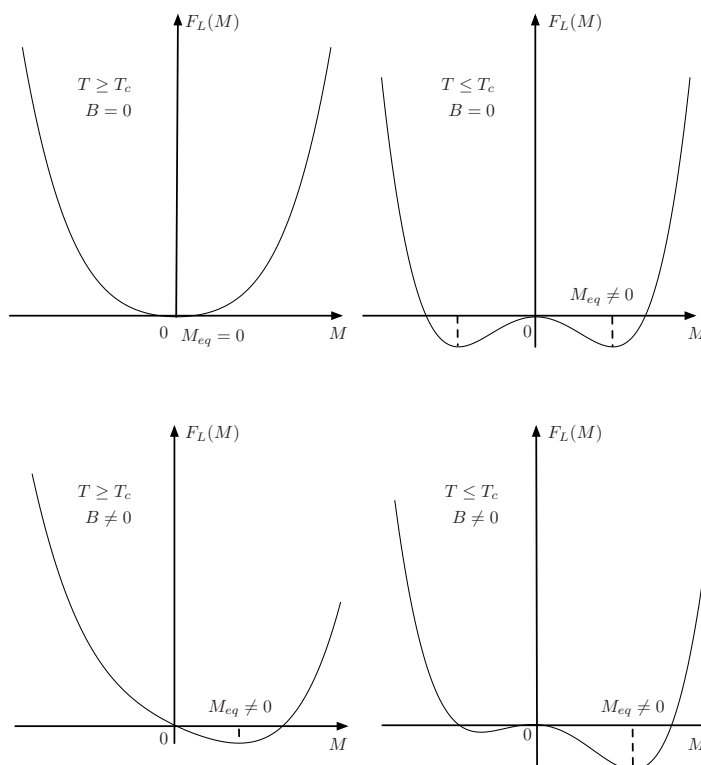


Figure 8.12 : énergie libre de Landau en fonction de l'aimantation pour différents paramètres  $(T, B)$ . L'aimantation d'équilibre est donnée par le minimum de l'énergie libre.

A l'équilibre thermodynamique l'énergie libre est minimale :

$$\frac{dF_L}{dM} = 0 \Leftrightarrow \frac{a_0}{T_c}(T - T_c)M + bM^3 = B$$

On retrouve l'équation d'état établie au paragraphe 4.5.1.

A partir de cette équation on peut retrouver les propriétés magnétiques du système au voisinage de  $T_c$  :

- en champ nul,  $B=0$ , on a  $\frac{a_0}{T_c}(T - T_c)M + bM^3 = 0 \Rightarrow M(T) = \sqrt{\frac{a_0}{b} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}$

Avec l'expression de  $a_0$  et  $b$  du paragraphe précédent, on peut tracer l'aimantation de Landau en fonction de la température (cf figure 8.13). Dans la gamme  $0,96T_c \leq T \leq T_c$  la courbe de Landau diffère de moins de 5% de la courbe exacte.

- en champ faible et pour  $T \gtrsim T_c$ , on a  $M \ll 1$  et  $M^3 \ll M \Rightarrow a_0 \frac{T - T_c}{T_c} M \approx B = \mu_0 \frac{M}{\chi}$ .

On en déduit l'expression de la susceptibilité magnétique  $\chi = \frac{T_c}{a_0(T - T_c)} \equiv \frac{C}{T - T_c}$ .

On retrouve une susceptibilité de Curie-Weiss.

- l'aimantation à  $T_c$  vaut  $M(T_c) = \left(\frac{B}{b}\right)^{1/3}$

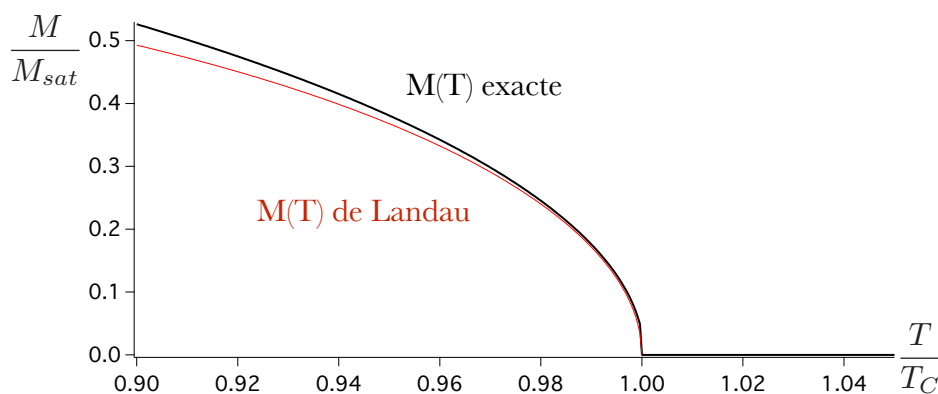


Figure 8.13 : Aimantation d'un ferromagnétique de Curie-Weiss en champ nul au voisinage de  $T_c$ .



On peut ensuite calculer les propriétés thermodynamiques du système au voisinage de  $T_c$  :

- pour  $T \lesssim T_c$ , on a  $M(T) = \sqrt{\frac{a_0}{b} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}$  et l'énergie libre s'écrit

$$F_L = \frac{a_0}{2T_c} (T - T_c) \frac{a_0 (T_c - T)}{bT_c} + \frac{b}{4} \left( \frac{a_0 (T_c - T)}{bT_c} \right)^2 = -b \left( \frac{a_0 (T_c - T)}{2bT_c} \right)^2$$

On en déduit l'expression de la contribution magnétique à la chaleur spécifique dans l'état ferromagnétique :

$$C_{V,M} = -T \left( \frac{\partial^2 F_L}{\partial T^2} \right)_V = T \frac{a_0^2}{2bT_c^2}$$

- pour  $T \gtrsim T_c$ , on a  $M(T) = 0$  et par conséquent  $F_L = 0 \Rightarrow C_{V,M} = 0$

Il y a donc une discontinuité  $\Delta C_{V,M}$  de la chaleur spécifique à  $T_c$  (voir figure 8.14):

$$\Delta C_{V,M} = C_{V,M}(T \lesssim T_c) - C_{V,M}(T \gtrsim T_c) = \frac{a_0^2}{2bT_c}$$

Avec les expressions de  $a_0$  et  $b$  du paragraphe 4.5.1, on trouve que le « saut » de chaleur spécifique à  $T_c$  s'écrit

$$\Delta C_{V,M} = 5Nk_B \frac{S(S+1)}{(S+1)^2 + S^2}$$

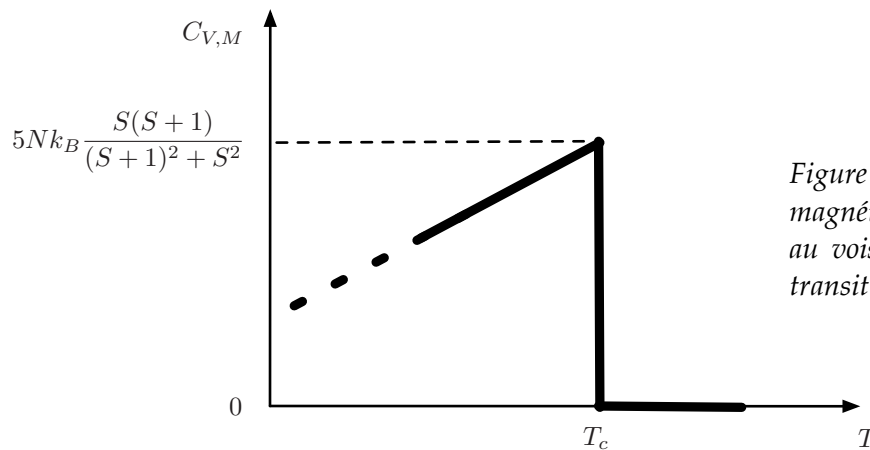


Figure 8.14 : contribution magnétique à la chaleur spécifique au voisinage de la température de transition.

Reprenons le cas du Gd (figure 8.7 b, page 105). A la transition on mesure un saut de chaleur spécifique  $\Delta C_{V,M} \approx 5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \approx 20,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Comme on l'a vu auparavant, les ions  $\text{Gd}^{3+}$  portent un moment cinétique  $J = 7/2$  et le saut de chaleur spécifique molaire prédit théoriquement vaut

$$\Delta C_{V,M} = 5N_A k_B \frac{\frac{7}{2}(\frac{7}{2} + 1)}{(\frac{7}{2} + 1)^2 + \frac{7^2}{2}} = 20,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ en bon accord avec l'expérience.}$$

# MAGNETISME DU GAZ D'ELECTRONS

Ce dernier chapitre du cours présente succinctement les propriétés paramagnétiques et diamagnétiques du gaz d'électrons de Sommerfeld. La description des ordres magnétiques dans des états étendus de type « ondes de Bloch » nécessitant des connaissances et des outils de niveau M2, nous n'en parlerons pas du tout.

## 1. Paramagnétisme de Pauli

On considère un gaz d'électrons libre isotrope, bien décrit par le modèle de Sommerfeld.

En l'absence de champ magnétique appliqué les densités d'états pour les électrons de spin « up » et ceux de spin « down » sont identiques, ainsi que le remplissage des états. Si on appelle  $N_\uparrow(N_\downarrow)$  le nombre d'électrons de spin « up » (« down ») par unité de volume, on a  $N_\uparrow = N_\downarrow$ , et l'aimantation du gaz d'électrons est nulle :

$$M = \mu_B(N_\uparrow - N_\downarrow) = 0 \quad (\text{voir figure 9.1}).$$

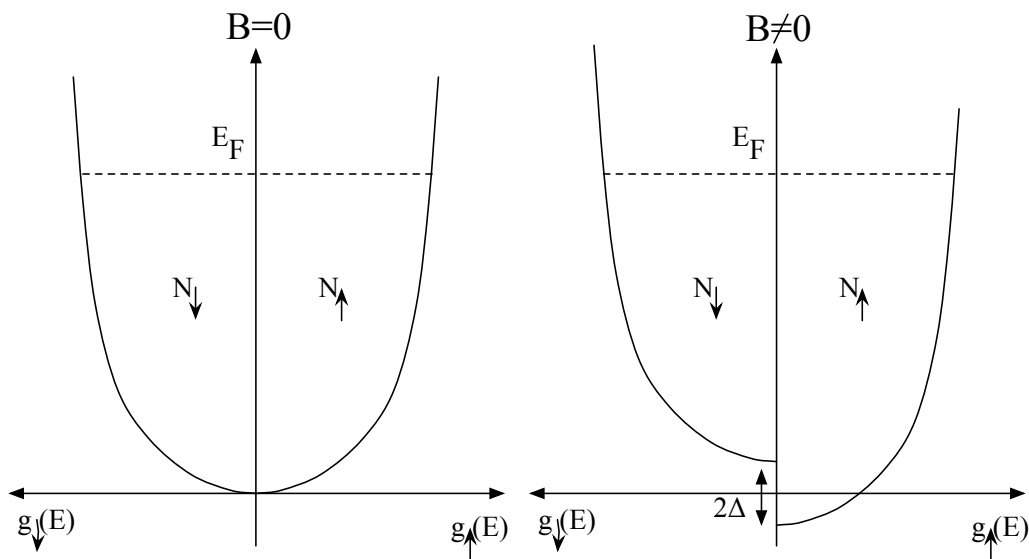


Figure 9.1 : Effet d'un champ magnétique sur la densité d'états d'un gaz d'électrons libres.

On applique au système un champ magnétique constant  $B$ , orienté de telle manière que les spins « up » ont la plus basse énergie Zeeman. D'après le chapitre précédent, les énergies pour les spins « up » et « down » vont varier comme

$$\begin{cases} E_\uparrow(B) = E(B=0) - \mu_B B \\ E_\downarrow(B) = E(B=0) + \mu_B B \end{cases}$$

Il en résulte que les densités d'états pour les états « up » et « down » vont être décalées d'une énergie  $2\Delta = 2\mu_B B$  (voir figure 9.1). Par ailleurs, comme les deux populations de spins sont en contact, leur potentiel chimique doit être identique, et donc il y aura plus d'états « up » occupés que d'états « down » :  $N_\uparrow > N_\downarrow$ . On aura alors une aimantation non nulle et parallèle au champ appliqué :

$$M = \mu_B(N_\uparrow - N_\downarrow) > 0$$

Il s'agit bien d'une réponse paramagnétique des spins du gaz d'électrons, que l'on appelle **paramagnétisme de Pauli**.

A température finie, l'aimantation peut s'exprimer en fonction des densités d'états :

$$M = \mu_B(N_\uparrow - N_\downarrow) = \frac{\mu_B}{2} \left[ \int_{-\Delta}^{\infty} g(E + \Delta) f(E) dE - \int_{+\Delta}^{\infty} g(E - \Delta) f(E) dE \right]$$

Dans la plupart des métaux l'énergie Zeeman est faible par rapport à l'énergie de Fermi :  $\Delta \ll E_F$  et on peut faire le développement limité  $g(E \pm \Delta) = g(E) \pm \Delta g'(E)$  et changer les bornes inférieures des intégrales sur l'énergie :

$$\begin{aligned} M &\approx \frac{\mu_B}{2} \left[ \int_0^{\infty} (g(E) + \Delta g'(E)) f(E) dE - \int_0^{\infty} (g(E) - \Delta g'(E)) f(E) dE \right] \\ &\approx \mu_B \Delta \int_0^{\infty} g'(E) f(E) dE \end{aligned}$$

On utilise ensuite le développement de Sommerfeld pour écrire

$$\begin{aligned} M &\approx \mu_B^2 B \left[ \int_0^{\mu(T) \approx E_F} g'(E) dE + \frac{\pi^2}{6} g''(E_F) (k_B T)^2 \right] \\ &\approx \mu_B^2 B \left[ g(E_F) + \frac{\pi^2}{6} g''(E_F) (k_B T)^2 \right] \\ &\approx \mu_B^2 B g(E_F) \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{g''(E_F)}{g(E_F)} (k_B T)^2 \right] \end{aligned}$$

On déduit de cette expression de l'aimantation la susceptibilité paramagnétique du gaz d'électrons :

$$\chi_{Pauli} = \mu_0 \frac{M}{B} = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) \left[ 1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{g''(E_F)}{g(E_F)} (k_B T)^2 \right]$$

Pour un gaz tridimensionnel isotrope de densité volumique  $n$ , on a  $g(E_F) = \frac{3n}{2E_F}$  et  $g''(E_F) = \frac{3n}{E_F^3}$ , de sorte que

$$\chi_{Pauli} = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) \left[ 1 + \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) \left[ 1 + \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

Dans de nombreux métaux  $T_F \approx 10^4 K$  et  $(T/T_F)^2 \ll 1$  même à 300K. On peut donc en bonne approximation dire que la susceptibilité de Pauli d'un gaz d'électrons est quasiment indépendante de la température et vaut

$$\chi_{Pauli} \approx \mu_0 \mu_B^2 g(E_F)$$

La mesure de la susceptibilité magnétique d'un métal normal donne directement accès à la densité d'états au niveau de Fermi de ce dernier. Avec le coefficient de Sommerfeld de la chaleur spécifique, cela constitue deux méthodes indépendantes permettant de déterminer cette grandeur microscopique fondamentale.

## 2. Diamagnétisme de Landau (partie optionnelle)

Après avoir étudié les spins électroniques, nous allons maintenant nous intéresser à la réponse orbitale d'un gaz d'électrons à l'application d'un champ magnétique.

Le point de départ de cette étude est l'Hamiltonien d'une particule libre sous champ magnétique :

$$\hat{H} = \frac{(\vec{p} + |e| \vec{A})^2}{2m} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + |e| \left( \frac{\vec{p} \cdot \vec{A}}{2m} + \frac{\vec{A} \cdot \vec{p}}{2m} \right) + \frac{|e|^2 \hat{A}^2}{2m}$$

où  $\vec{p}$  est l'impulsion de la particule et  $\vec{A}$  le potentiel vecteur.

Pour simplifier le problème on suppose que le champ magnétique est uniforme et dirigé selon l'axe cartésien  $Oz$  :  $\vec{B} = B \vec{u}_z$ .

On choisit le potentiel vecteur de la forme  $\vec{A} = \frac{\vec{B} \wedge \vec{r}}{2}$ , ce qui lui donne les propriétés suivantes :  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$  et  $[\vec{p}, \vec{A}] = 0 \Leftrightarrow \vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$ . Cette jauge est la jauge de Coulomb; dans ce cas précis on l'appelle également jauge de Landau.

En termes d'opérateurs on peut maintenant expliciter les composantes de  $\hat{p}$  et  $\hat{A}$  :

$$\hat{p} = \begin{pmatrix} \hat{p}_x \\ \hat{p}_y \\ \hat{p}_z \end{pmatrix} \text{ et } \hat{A} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -B\hat{y} \\ B\hat{x} \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ et l'Hamiltonien devient}$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} + \frac{|e|B}{2m} (\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) + \left( \frac{|e|B}{2m} \right)^2 \frac{1}{2} m (\hat{x}^2 + \hat{y}^2)$$

Le deuxième terme fait apparaître la composante Oz du moment cinétique orbital :  $(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) \equiv \hat{L}_z$  par définition. Le troisième terme est un potentiel harmonique dans lequel intervient la pulsation cyclotron  $\omega_c = \frac{|e|\hbar B}{m}$ .

On regroupe maintenant les termes de l'Hamiltonien par composante :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 \hat{x}^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2}m\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 \hat{y}^2 - \frac{\omega_c}{2}\hat{L}_z + \frac{\hat{p}_z^2}{2m}$$

Ecrit sous cette forme, il est plus facile de discuter les différents termes : classiquement on sait que l'application d'un champ magnétique sur une particule libre oblige celle-ci à décrire une orbite cyclotron, circulaire, à vitesse constante dans le plan perpendiculaire au champ magnétique, et n'a aucun effet dans la direction d'application du champ. Avec la géométrie choisie l'orbite cyclotron classique correspond à un mouvement harmonique dans le plan xOy, ce qui génère un moment cinétique dans la direction Oz, et l'apparition d'un moment magnétique opposé au champ : la réponse orbitale classique est diamagnétique, comme on l'a déjà vu.

Le Hamiltonien quantique que nous venons de dériver décrit exactement la même situation physique : les termes en « x » et « y » décrivent l'orbite cyclotron, et les termes en « z » décrivent le moment cinétique acquis et l'absence d'effet dans la direction Oz.

Le découplage du plan xOy et de la direction Oz permet de diagonaliser séparément les termes harmoniques et les termes « en z », et l'on obtient les énergies suivantes :

$$E = \hbar\omega_c \left( \frac{n_x + n_y - m_z}{2} + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = \hbar\omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

On a défini un nombre quantique effectif  $n = \frac{n_x + n_y - m_z}{2}$ , où  $n_x$ ,  $n_y$ , et  $m_z$  sont des entiers tels que  $n \geq 0$ . Pour chaque valeur de n on peut avoir plusieurs triplets  $(n_x, n_y, m_z)$ , ce qui signifie que la dégénérescence des niveaux à n donné sera supérieure à 1.

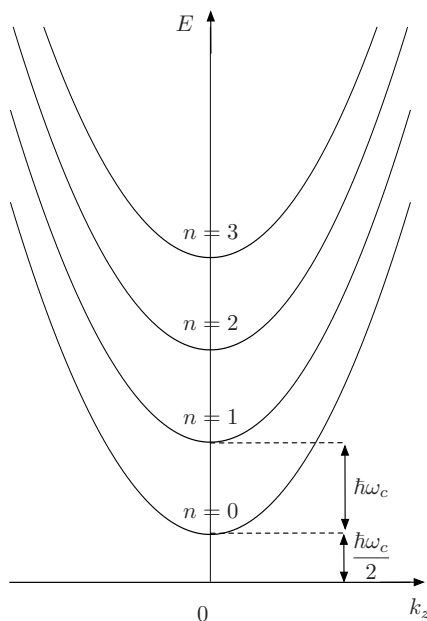


Figure 9.2 : Relations de dispersion d'un gaz d'électrons 3D isotrope sous champ magnétique. La quantification en niveaux de Landau est clairement apparente.

Le spectre en énergie du système devient une série de dispersions paraboliques dans la direction  $k_z$  séparées de l'énergie cyclotron  $\hbar\omega_c$  (voir figure 9.2). Les niveaux d'énergie définis par une valeur de  $n$  sont appelés **niveaux de Landau**.

Le calcul de la susceptibilité diamagnétique à température finie nécessite des outils de physique statistique que vous ne connaissez pas encore. C'est pourquoi on va se contenter d'un calcul presque exact à température nulle, dans le cas d'un gaz d'électrons 3D et isotrope.

Pour cela, on va se servir de la propriété suivante : la densité d'états 3D est la convolution de la densité d'états 2D et de la densité d'états 1D correspondantes (si, si, vous pouvez le démontrer à condition d'introduire des fonctions de Heavyside dans le produit de convolution...).

On va évidemment choisir la densité d'états 2D pour traiter le plan xOy et la densité 1D pour la direction Oz :

- en l'absence de champ, la densité d'états pour un gaz occupant une surface  $S$  est

$$g_{2D,0} = \frac{mS}{2\pi\hbar^2} \text{ (cf chapitre 3)}$$

- sous champ magnétique, tous les états d'énergie compris dans une gamme  $\Delta E = \hbar\omega_c$  sont condensés dans le même niveau de Landau, dont la dégénérescence  $\nu$  est alors

$$\nu = \frac{mS}{2\pi\hbar^2} \hbar\omega_c. \text{ La densité d'états 2D sous champ devient alors un peigne de Dirac et}$$

$$\text{s'écrit } g_{2D,B} = \nu \sum_n \delta(E - \hbar\omega_c(n + 1/2)) = \frac{mS}{2\pi\hbar^2} \hbar\omega_c \sum_n \delta(E - \hbar\omega_c(n + 1/2))$$

La densité d'états totale se calcule alors comme

$$\begin{aligned} g_{3D,B}(E) &= g_{2D,B} \otimes g_{1D} = \frac{SL}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \hbar\omega_c \sum_n \int_0^\infty \delta(E' - \hbar\omega_c(n + 1/2)) \frac{1}{\sqrt{E - E'}} dE' \\ &= \frac{\hbar\omega_c}{2} \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_n \frac{1}{\sqrt{E - \hbar\omega_c(n + 1/2)}} \end{aligned}$$

Le résultat est présenté en figure 9.3 : la densité d'états initiale (en pointillés) devient une succession de singularités séparées de  $\hbar\omega_c$ . Lorsque le champ augmente l'écart entre niveaux de Landau augmente, mais leur dégénérescence également. Lorsque le champ est assez intense on peut arriver dans une situation où  $\hbar\omega_c \approx E_F$  et l'ensemble des électrons du gaz peuvent être rassemblés dans un petit nombre de niveaux de Landau, voire dans un seul ! C'est dans ce régime qu'on voit apparaître l'effet Hall quantique.

En ce qui nous concerne nous nous limitons aux faibles champs :  $\hbar\omega_c \ll E_F$  : le nombre de niveaux de Landau occupés est grand et leur dégénérescence est faible. Dans ce cas la densité d'états est peu perturbée par le champ : on aura en particulier  $g_{3D,B}(E_F) \approx g_{3D,0}(E_F)$ , et on peut montrer que l'énergie totale du gaz d'électrons à  $T=0$  s'écrit

$$N\bar{E} = \frac{3}{5}NE_F + \frac{(\mu_B B)^2}{6} g_{3D,0}(E_F)$$

Le premier terme correspond à l'énergie moyenne calculée dans le chapitre 3, augmentée de la contribution diamagnétique en  $B^2$ .

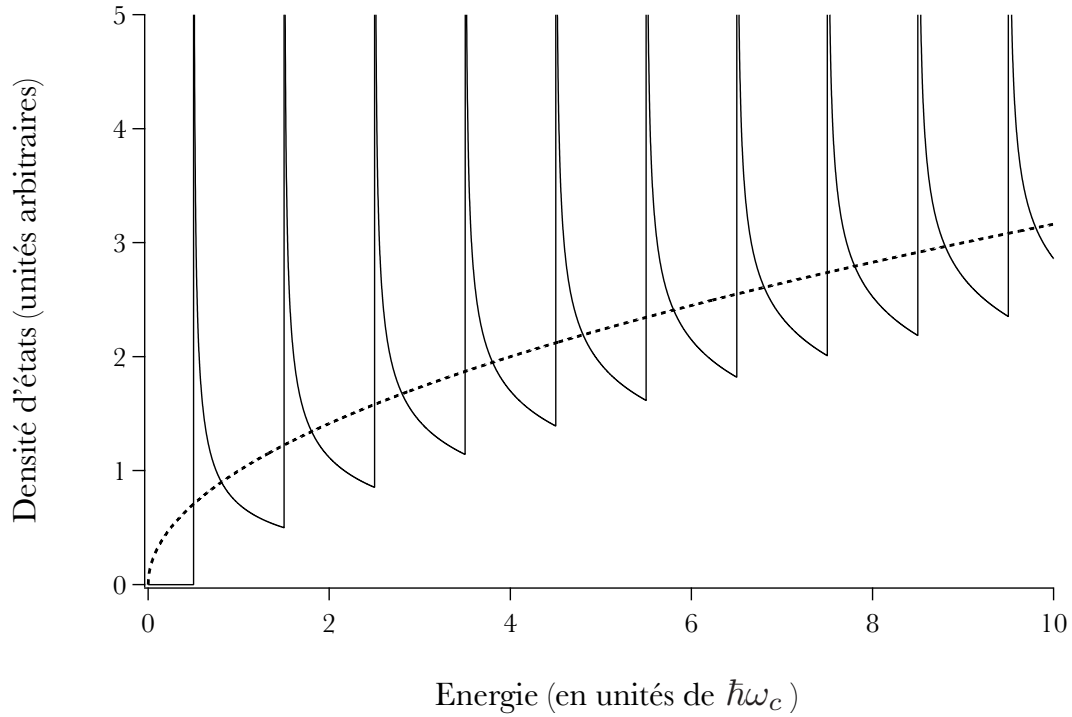


Figure 9.3 : Densité d'états d'un gaz d'électrons 3D isotrope en l'absence de champ magnétique (en pointillés) et sous champ magnétique (en traits pleins). La quantification en niveaux de Landau donne lieu à des singularités dans la densité d'états.

L'aimantation du gaz s'écrit  $M = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial B} = -\frac{1}{3}\mu_B^2 g_{3D,0}(E_F)B$

et la susceptibilité  $\chi = -\frac{1}{3}\mu_0\mu_B^2 g_{3D,0}(E_F) = -\frac{1}{3}\chi_{Pauli}$

La susceptibilité magnétique de Landau est donc opposée et du même ordre de grandeur que la susceptibilité paramagnétique de Pauli, mais pas égale et opposée comme dans le cas classique ! Encore une fois c'est le principe de Pauli et l'existence du spin de l'électron qui permettent d'avoir une réponse magnétique non nulle de la matière.