

I. Définition d'un réseau

Un **réseau** c'est un ensemble de points \vec{R} tels que

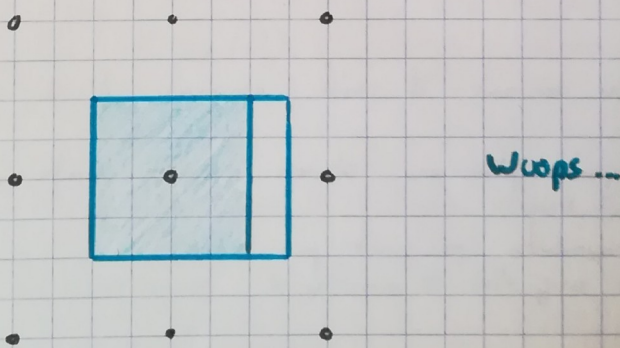
$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad \text{dans une base } (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$$

Il est donc défini par

- une origine
- un ensemble de translations $\{\vec{T}_R\}$

Tout point de l'espace est décrit par un cube et un réseau (parage de l'espace)

ex: la **cellule de Wigner-Seitz** : ensemble des points plus proches de \vec{O} que de n'importe quel autre nœud du réseau



Mais pour identifier chaque nœud à une cellule, il faut que la cellule ne contienne qu'un seul nœud : on dit qu'elle est **élémentaire**.

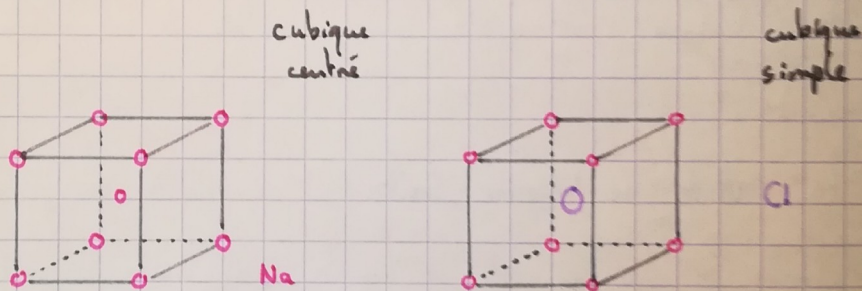
Pour l'instant, on n'a pas de physique ...

En physique, un solide est décrit par un réseau et une base.
Pour y accéder, il faut étudier ses invariances par translations.

Réseaux de Bravais

- Il existe 14 types de réseaux en 3D
- Pour déterminer si c'est un réseau, on cherche un base telle que tout nœud a des coordonnées entières

NB: Dans un solide à plusieurs espèces (ex: NaCl), les invariances sont voisines entre deux atomes de même nature :



À partir de ces 14 réseaux, il existe encadrément de cellules, elles peuvent contenir plusieurs atomes (même même élémentaire) si leurs encadrements ne sont pas le même.

II. Réseau réciproque

Réseau direct : $\{ \vec{R} = n_i \vec{a}_i \mid n_i \in \mathbb{Z} \}$

Réseau réciproque : $\{ \vec{G} \mid e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1, \forall \vec{R} \in \text{réseau direct} \}$

En effet, il s'agit bien d'un réseau car

$$\forall \vec{G}_1, \vec{G}_2 \in \text{réseau}, \quad e^{i(\vec{G}_1 + \vec{G}_2) \cdot \vec{R}} = e^{i\vec{G}_1 \cdot \vec{R}} e^{i\vec{G}_2 \cdot \vec{R}} = 1$$
$$\Rightarrow \vec{G}_1 + \vec{G}_2 \in \text{réseau}$$

- Rq: • le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau initial
• les réseaux arrivent donc par paires

ex: réciproque (réseau) =

Puisque le réseau réciproque est un réseau, il existe $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$ telle que tout vecteur \vec{G} de ce réseau s'écrit :

$$\vec{G} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$$

On doit alors avoir $\vec{a}_j \cdot \vec{b}_i = 2\pi \delta_{ij}$

donc l'unique solution est

$$\vec{b}_i = 2\pi \epsilon_{ijk} \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}$$

$$v = \vec{a}_i \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

v = volume de la cellule élémentaire (Wigner-Seitz)

On définit alors la première zone de Brillouin comme la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque. Le volume de cette zone est alors

$$\tilde{v} = \vec{b}_i \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{v}$$

Il nous reste encore quelques petits détails, avant de passer à la diffraction ...

IV. Transformée de Fourier

On s'intéresse à la TF de la "densité" de points du réseau (peigne de Dirac)

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{R} \in \text{réseau}} \delta(\vec{r} - \vec{R})$$

crystal = réseau + cellule
atomes ↙ forme!

Plaçons-nous en dimension 1, où il n'existe qu'un seul réseau :

$$\rho(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - na)$$

$\vec{G} \in$ réciproque

$$F[\rho](k) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} \rho(x) dx = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{ikna} = \frac{2\pi}{a} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(k - \frac{2\pi}{a} n\right)$$

Grâce à la formule de Poisson : $\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x-n) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{2i\pi nx}$

Et en dimension 3 :

$$F[\rho](\vec{k}) = \frac{(2\pi)^3}{v} \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{k} - \vec{G})$$

⇒ le réseau direct n'a de modes propres que dans le réseau réciproque.

Donc pour un cristal, on a introduit le réseau avec une cellule de Wigner-Seitz, on a

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r}) \quad \text{pour } \vec{R} \in \text{réseau}$$

$$F[f](\vec{k}) = \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} f(\vec{r}) d^3r = \sum_{\vec{R}} \int_{ws} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} \underbrace{f(\vec{r} + \vec{R})}_{f(\vec{r})} d^3r$$

$$F[\rho](\vec{k}) = \left(\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \right) \int_{ws} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \rho(\vec{r}) d^3r$$

Donc on peut décomposer en un produit

$$F[\rho](\vec{k}) = \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{k} - \vec{G}) \cdot V \times \left(\text{facteur de structure} \right)$$

$$\left(\text{facteur de structure} \right) = \frac{1}{V} \int_{ws} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \rho(\vec{r}) d^3r$$

Chapitre 2 :

Diffraction sur solides

I. Intro

- Ondes rayons X : $\lambda \sim 10^{-2} - 10$ nm « visible
sensible au nuage électronique (couplage aux e^-)
- Neutrons (polarisés) : $\lambda \sim 0.1$ nm
sensible au noyau

II. Amplitude de diffusion

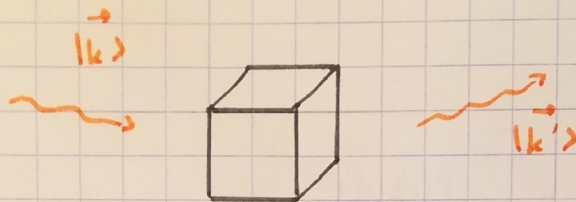
le potentiel d'interaction entre onde et les atomes du solide

$$V(\vec{r}) = \sum_{i \text{ atome}} V(\vec{r} - \vec{r}_i) = \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{x}_\alpha \in ws} V(\vec{r} - (\vec{R} + \vec{x}_\alpha))$$

2-1

1-3

On s'intéresse à l'amplitude de la transition $|k\rangle$ vers $|k'\rangle$...
 On traite ce problème comme un problème de diffusion : kin du cristal en envoi $|k\rangle$, et on reçoit $|k'\rangle$. On cherche la matrice qui lie $|k\rangle$ à $|k'\rangle$.



Cette amplitude s'écrit alors diffus. élast.

$$F(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle|^2 \delta(E_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}})$$

RÈGLE D'OR DE FERMİ

Et le terme de potentiel est une transformée de Fourier ...

On note V un volume arbitraire (ondes planes non normalisées !)

$$\langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \int \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r$$

$$\langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{V} \int V(\vec{r}) e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d^3r$$

$$\langle \vec{k}' | V(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{V_c}{V} \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}} \frac{1}{V_c} \int_{V_c} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{x}} V(\vec{x}) d^3x$$

$$\sum_{\vec{G}} \delta(\vec{k} - \vec{k}' - \vec{G})$$

On en déduit la règle de lauc

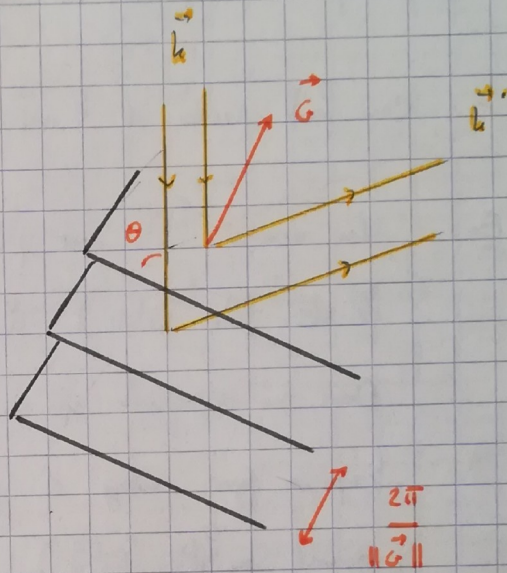
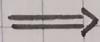
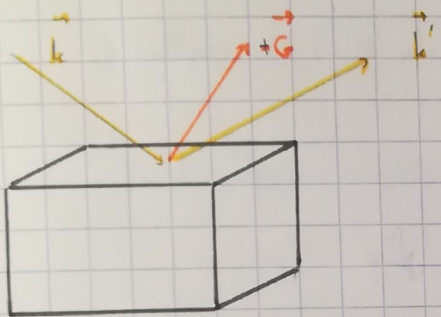
$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$$

(points discrets dans l'espace réciproque).

On fait généralement de la diffraction au poudre (ensembles de cristaux orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres)

⇒ Rotation des vecteurs \vec{G} .

III. Condition de Bragg



à partir d'un vecteur \vec{G} , on remonte à un ensemble de plans d'atomes :

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = n 2\pi \Rightarrow \vec{G} \cdot \vec{R}_n = n 2\pi$$

plans distants de $2\pi / \|\vec{G}\|$

la différence de marche pour deux plans (successifs au pas $\rightarrow n \rightarrow n-1$)

$$\boxed{d = 2d \sin \theta = n \lambda}$$

avec

$$d = \frac{2\pi}{\|\vec{G}\|}$$

On peut retrouver ça par le calcul :

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G} \Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{k} \cdot \vec{G} - (\vec{k}' \cdot \vec{G})) = \frac{2\pi}{\lambda} 2 \sin \theta = G$$

$n=1$
plans successifs

IV. Exinction systématique de pics

- À partir d'un réseau cubique, on peut déduire qu'on avait un réseau cubique centré ou faces centrées (tout deux des réseaux cubiques mais avec des cellules à plusieurs atomes !)

- On fait passer de l'information du réseau dans la cellule

Ex: Un réseau cfc est plus petit qu'un cubique simple (cellule de us plus petite), il contient 4 fois plus d'atomes.

Donc en supposant qu'on a un réseau direct cubique, on verra trop ou pas assez de points \vec{G} (selon si PR est plus grand ou plus petit)

\Rightarrow le facteur de structure compense : s'annule pour tous les \vec{G} tels que

• $\vec{G} \in$ réseau réciproque du réseau cubique

• $\vec{G} \notin$ " " " " " faces centrées

Exemple: Si on a un cubique centré, la cellule de us du cubique est deux fois trop grande. On s'attend donc à avoir

deux fois trop de pics (mais c'est l'inverse)

\Rightarrow facteur de structure $S(\vec{G}) = \sum_{\vec{x}_n \in \text{cellule}} e^{i\vec{x}_n \cdot \vec{G}}$

Avec $\vec{x}_n \in \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right\} \Rightarrow S(\vec{G}) = 1 + e^{i\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)a}$



Notation

$\vec{G} = (h, k, l)$ dans base

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{a} \vec{a}_i$$

$$= 2\pi \epsilon_{ijk} \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{v}$$

pour cubique

Donc $S(\vec{G}) = 1 + (-1)^{h+k+l} = 0$ si $h+k+l$ est impair

ce qui arrive dans la moitié des cas

\Rightarrow Extinction de la moitié des pics

Exemple: Cubique faces centrées

$$\vec{X}_a = \left\{ \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \right\}$$

$$S(\vec{G}) = 1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{l+h}$$

$$S(\vec{G}) = 0 \quad \text{sauf si } h, k, l \text{ ont même parité}$$

\Rightarrow Extinction de $3/4$ des pics

Chapitre 3 :

Structure électronique des solides

I. Théorème de Bloch

Idee : On étudie le comportement d'un électron (on néglige les interactions électroniques de façon à factoriser le hamiltonien)

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(\vec{r})$$

Où $V(\vec{r})$ est dû à la présence des atomes

$$\forall \vec{R} \in \text{RD}, \quad V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$$

$$\Leftrightarrow \forall \vec{R} \in \text{RD}, \quad \underline{[H, T_{\vec{R}}^2]} = 0 \quad \text{avec} \quad \langle \vec{r} | T_{\vec{R}}^2 | \psi \rangle = \psi(\vec{r} + \vec{R})$$

3-1

2-3

De plus, les translations commutent entre elles donc on peut diagonaliser simultanément toutes les $T_{\vec{R}}$.

⇒ les états électroniques dans un cristal sont décrits par des fonctions d'onde $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ avec $u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r} + \vec{R}), \forall \vec{R} \in RD$

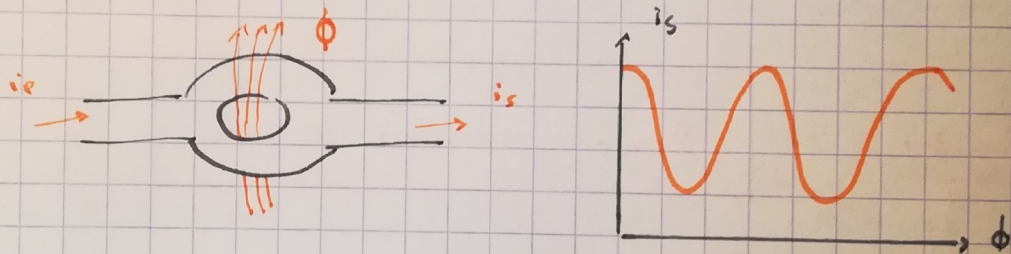
THÉORÈME DE BLOCH



On a introduit les nombres quantiques (n, \vec{k})

NB: les translations ne commutent plus en présence d'un flux

cf. Effets Aharonov-Bohm



Effet purement quantique du au fait que

$$H = \frac{(p - qA)^2}{2m}$$

Donc passer en haut ou en bas induit une différence d'impulsion... Et un électron qui fait le tour du trou prend un signe \ominus !

→ Pas de commutation des translations

le théorème s'applique donc tant qu'on n'a pas pas de champ magnétique et que l'espace n'est pas courbe.

On vérifie :

$$\langle \vec{r} | T_{\vec{R}} | \psi \rangle = \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} u_{\vec{k}}^*(\vec{r} + \vec{R})$$

$$\langle \vec{r} | T_{\vec{R}} | \psi \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}^*(\vec{r})) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \vec{r} | \psi \rangle$$

$$\Rightarrow \underline{T_{\vec{R}} | \psi_{\vec{k}} \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} | \psi_{\vec{k}} \rangle}$$

Les valeurs propres sont de module 1 car une translation ne doit changer la probabilité de présence (Peu qu'on qu'on translate d'un vecteur du réseau de Bravais).

La fonction d'onde translative n'est déterminée que par un seul \vec{k} :

On appelle **quasi-moment** ou **moment cristallin** la grandeur $\hbar \vec{k}$.

Il s'agit d'une quantité conservée pour les électrons dans un cristal.

Mais si on translate $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{G}$, ça ne

change pas les valeurs propres... Donc il

suffit de choisir

\vec{k} est le nombre qui permet de déterminer l'ensemble des valeurs propres

Si on note $Sp(\vec{k})$ l'ensemble des valeurs propres associées à \vec{k}

$$Sp(\vec{k} + \vec{G}) = Sp(\vec{k}), \forall \vec{G} \in RR$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{k} \in \text{Première de Brillouin} \\ \vec{k} \in \text{Cellule de WS du RR} \end{array} \right\}$$

II- Méthode des liaisons fortes

Hyp : On suppose que la fonction d'onde de l'électron est proche de celle des orbitales atomiques.

⇒ On va donc pouvoir développer cette fonction d'onde sur les orbitales des atomes : on distribue l'électron sur les orbitales du réseau.

$$|\psi\rangle = \sum_n \lambda_n |n\rangle$$

orbitale sur l'atome n

NB : En considérant plusieurs orbitales par atome

$$|\psi\rangle = \sum_{n,\alpha} \lambda_{n\alpha} |n,\alpha\rangle$$

nb quantique d'orbitale

Avantage : On passe d'un espace de Hilbert de dimension infinie à un espace de dimension dénombrable.

Hyp : On suppose également qu'il n'y a pas de recouvrement entre les orbitales :

$$\langle n,\alpha | m,\beta \rangle = \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta}$$

On est donc en train de dire que la famille des $|n,\alpha\rangle$ est une bonne base... On va décomposer le hamiltonien dans cette base :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_n V(\vec{r} - \vec{r}_n)$$

potentiel d'un atome

$$H_{nm} = \langle m,\alpha | H | n,\beta \rangle = \langle m,\alpha | \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r} - \vec{r}_n) + \sum_{i \neq n} V(\vec{r} - \vec{r}_i) | n,\beta \rangle$$

$$0_n \left(V(\vec{r} - \vec{r}_n) + \frac{p^2}{2m} \right) | n,\beta \rangle = E_{n\beta} | n,\beta \rangle$$

Donc on retrouve le hamiltonien pour un atome mais perturbé par le reste du réseau...

On oublie pour simplifier les α, β (une seule orbitale par atome)

$$H_{nm} = E_n \delta_{nm} + \sum_{i \neq n} \underbrace{\langle m | V(\hat{r} - \hat{r}_i) | n \rangle}_{\substack{\text{intégrale de transfert} \\ n \rightarrow m}} = \text{terme de saut}$$

\uparrow
 $\langle m | n \rangle$

On fait alors une approximation supplémentaire :

approximation de couplage entre plus proches voisins :

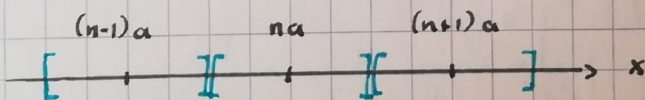
$$\sum_{i \neq n} \langle m | V(\hat{r} - \hat{r}_i) | n \rangle = \begin{cases} V_0 & \text{si } m=n \\ -t & \text{si } m \text{ et } n \text{ sont voisins} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Et puisque $|\psi\rangle = \sum_n \lambda_n |n\rangle$ doit être une fonction de Bloch,

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} \lambda_n &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-ik(na)} && \text{en dimension 1} \\ \lambda_n &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} && \text{dans un cas général} \end{aligned} \right\} N = \text{nombre d'atomes}$$

Application

Chaîne d'atomes identiques



$$\sum_n H_{nm} \psi_m = \left[(E_0 + V_0) - t(e^{ika} + e^{-ika}) \right] \psi_n$$

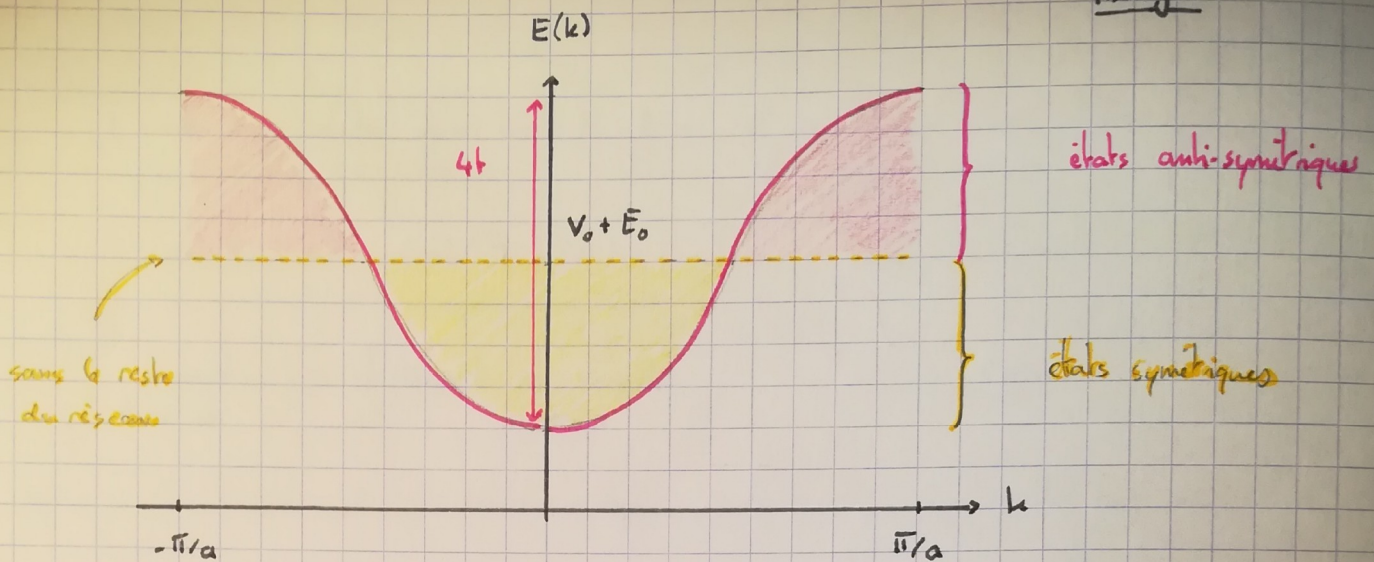
$$\Rightarrow E(k) = E_0 + V_0 - 2t \cos(ka)$$

$$(E_0 + V_0) \delta_{mn} - t \delta_{m, n \pm 1}$$

$$\text{On } |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ik(na)} |n\rangle$$

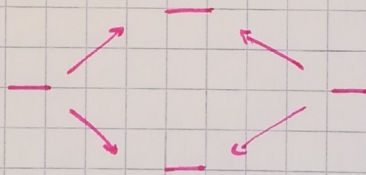
$$\text{Donc } \langle m | H | \psi \rangle = \langle m | E | \psi \rangle = \frac{E}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ikna} \langle m | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-ikna} \langle m | H | n \rangle$$

Analogie



le couplage des orbitales déplace les niveaux énergétiques, mais il y en a autant qui gagne de l'énergie que des états qui en perdent.

Analogie : Couplage à deux orbitales :



les énergies peuvent être comprises dans une bande de largeur $4|t|$.
En bas de bande, on a

$$E(k) \sim E_{\min} + \hbar^2 k^2 = E_{\min} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

On a introduit une masse effective

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2ta^2}$$

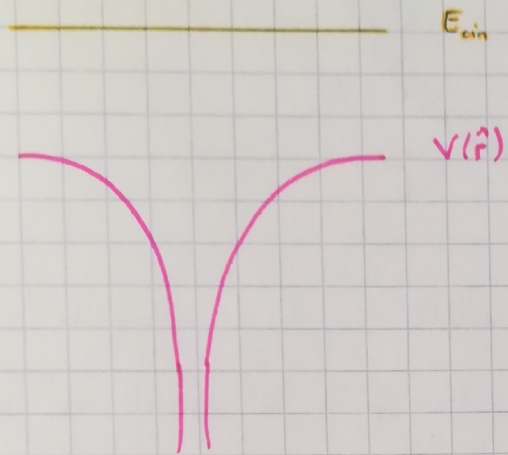


En haut de bande, on a $m^* < 0$!!!

(courbure négative

III. Electrons quasi-libres

La limite opposée aux interactions fortes est de considérer que $V(\vec{r})$ est une perturbation du hamiltonien vis-à-vis de l'énergie cinétique



Et sont des électrons quasi-libres

à l'ordre 0, on n'a que

$$\psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$E^{(0)}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$

Alors... On va appliquer la théorie des perturbations avec $\langle \vec{r} | \psi_{\vec{k}}^{(0)} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

$$E(\vec{k}) = E^{(0)}(\vec{k}) + \langle \vec{k} | V | \vec{k} \rangle + \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{|\langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle|^2}{E^{(0)}(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k}')} \quad \langle \vec{r}, \vec{k}' \rangle$$

$$|\vec{k}' \rangle = |\vec{k} \rangle + \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle}{E^{(0)}(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k}')} |\vec{k}' \rangle$$

⚠ Valable si états dégénérés ^{non V} $E^{(0)}(\vec{k}) \neq E^{(0)}(\vec{k}')$

Valable si $|\langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle| \ll |E^{(0)}(\vec{k}) - E^{(0)}(\vec{k}')|$

Or on a $\langle \vec{k} | V | \vec{k}' \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \int V(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int \sum_{\vec{G} \in \text{RR}} \delta(\vec{k}-\vec{k}'-\vec{G})$

TF d'un champ périodique cf. avant

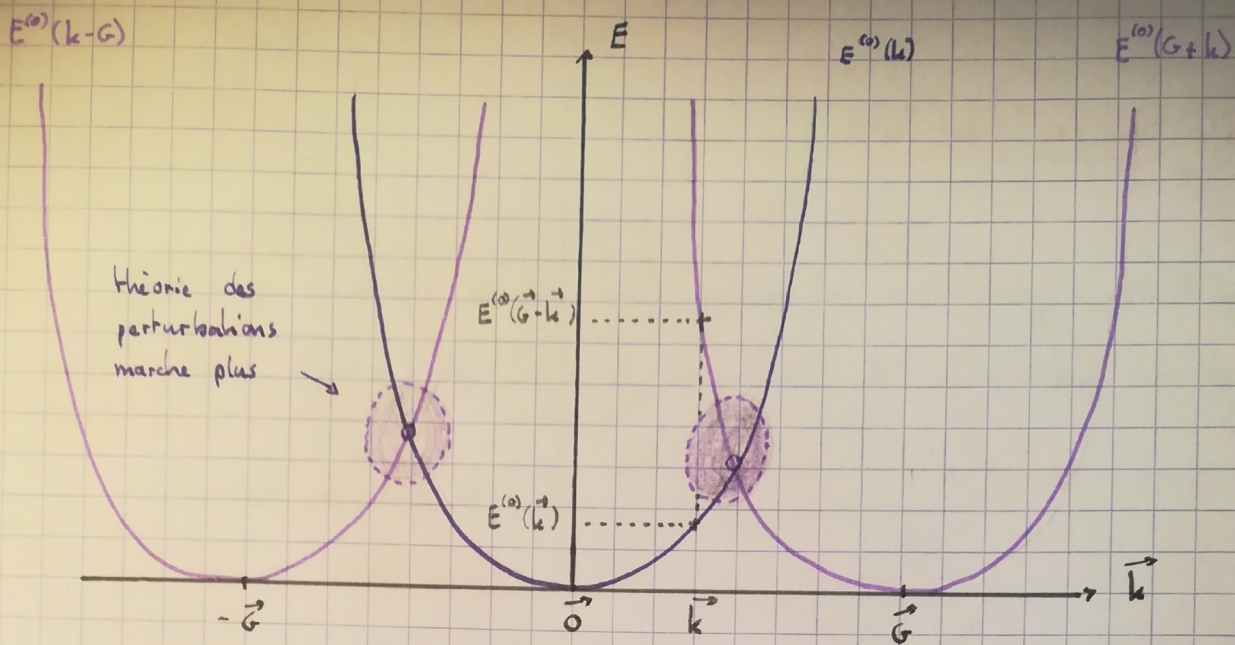
Il faut donc $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$ pour avoir un terme non nul.

On va faire un joli petit schéma derrière pour mieux comprendre...

N'oublions pas que

↳ Ainsi le paramètre E n'est non nul que pour $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$

$$E^{(0)}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$$



La théorie des perturbations est valable sur le \vec{k} représenté sur $E^{(0)}(k)$ est pair de $E^{(0)}(k')$: $E^{(0)}(G-k)$. Mais qu'on se rapproche des points de croisement, la différence $E^{(0)}(k') - E^{(0)}(k)$ devient très faible et la théorie des perturbations ne fonctionne plus !

Les croisements se font lorsque

$$E^{(0)}(k) = E^{(0)}(G-k) \Rightarrow k^2 = (G-k)^2 \Rightarrow \frac{1}{2}G^2 = \vec{k} \cdot \vec{G}$$

$$\Rightarrow \vec{k} \in \partial(\text{Zone de Brillouin})$$

La théorie des perturbations n'est plus valable aux bords de la première zone de Brillouin !

On revient à un problème aux valeurs propres projetées avec le changement de base suivant :

$$|\psi\rangle = \alpha |\vec{k}^{(0)}\rangle + \beta |\vec{k} + \vec{G}_1^{(0)}\rangle$$

vecteur proche de $\vec{0}$

$$\begin{pmatrix} E^{(0)}(\vec{k}) & V_{G_1}^* \\ V_{G_1} & E^{(0)}(\vec{k} + \vec{G}_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E(k) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

avec $\langle \vec{k} | V | \vec{k} + \vec{G}_1 \rangle = V_{G_1}^*$

l'équation matricielle précédente se traduit par :

$$(E^{(0)}(\vec{k}) - E(k))(E^{(0)}(\vec{k} + \vec{G}_1) - E(k)) - |V_{G_1}|^2 = 0$$

On se place en 1D et proche de la zone de Brillouin (du bord) :

$$k \sim -\frac{1}{2}G_1 + q \quad \text{et} \quad k + G_1 \sim \frac{1}{2}G_1 + q, \quad q \ll |G_1|$$

Alors $E^{(0)}(\pm \frac{1}{2}G_1 + q) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_1^2}{4} \pm G_1 q + q^2 \right)$

troublant car déjà
|G1| est petit...

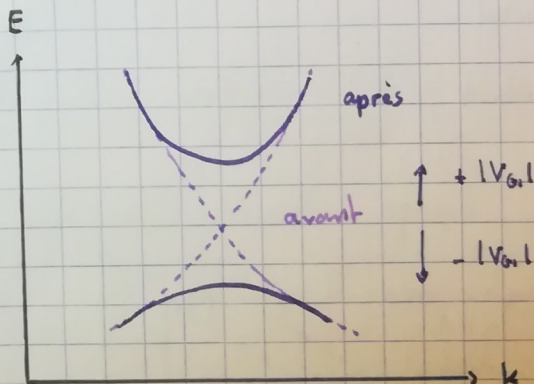
Donc $0 = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_1^2}{4} + q^2 \right) - E + \frac{\hbar^2}{2m} G_1 q \right) \left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_1^2}{4} + q^2 \right) - E - \frac{\hbar^2}{2m} G_1 q \right) - |V_{G_1}|^2$

D'où $\left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_1^2}{4} + q^2 \right) - E \right)^2 - \left(\frac{\hbar^2}{2m} G_1 q \right)^2 = |V_{G_1}|^2$

Ainsi $E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\left(\frac{G_1}{2} \right)^2 + q^2 \right) \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m} G_1 q \right)^2 + |V_{G_1}|^2}$

Donc finalement, on écrit

$$E(k) \sim \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G_1}{2} \right)^2 \pm |V_{G_1}|^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \left(1 \pm \frac{\hbar^2 G_1}{4m|V_{G_1}|^2} \right) q^2$$



On assiste à une levée de dégénérescence.

Et au voisinage du point de croisement,

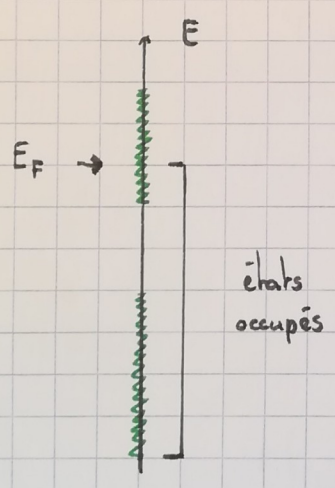
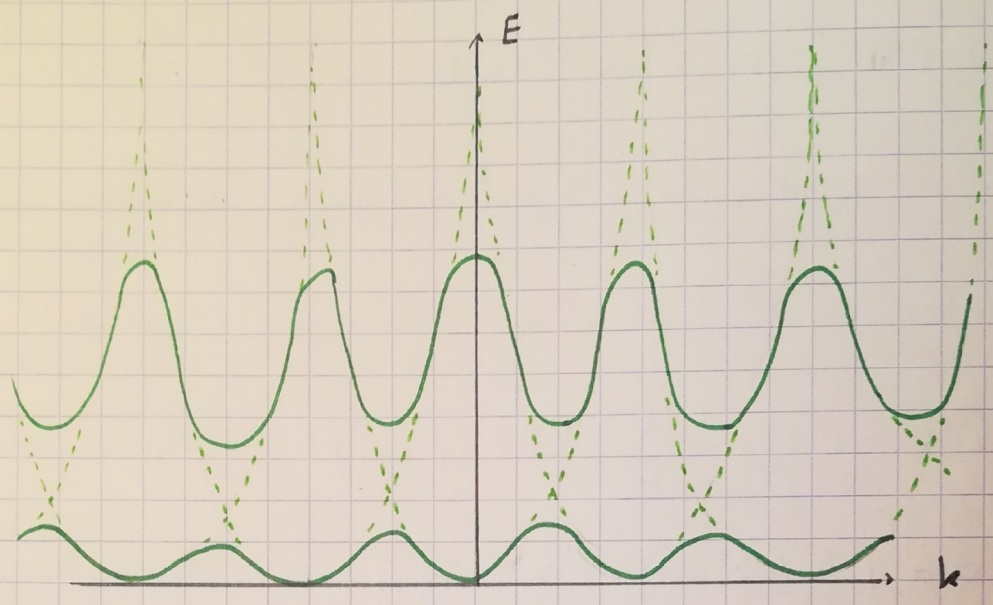
On peut définir une masse effective

$$E(k) = \text{cte} \pm \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}$$

⇒

$$m^* \sim \pm \frac{4|V_{G_1}|^2}{\hbar^2 G_1^2 m^2}$$

De retour sur le joli dessin précédent, le repliement des courbes implique l'apparition de bandes (une infinité)



On a placé à nombre d'électrons fixé
 ⇒ statistique de Fermi-Dirac
 ⇒ relation entre N et μ
 (à $T=0$, $\mu = E_F$)
 ↑
 énergie de Fermi

- 2 cas :
- ① $\mu \in$ bande \Rightarrow métal
 - ② $\mu \notin$ bande \Rightarrow isolant

Def: la surface de Fermi est la surface dans la ZB pour laquelle $\mathcal{E}(\vec{k}) = E_F$



Dans les bons métaux $E_F \sim 995 \text{ eV}$

$$\text{Or } 1 \text{ eV} = (11\,605 \text{ K}) k_B$$

$$\text{Donc } \mu(300 \text{ K}) \sim \mu(0 \text{ K}) = E_F$$

On peut observer les surfaces de Fermi dans le tableau périodique (cf. internet). Dans le cas des bons métaux (Cu, Au ...) elle ressemble à une sphère \Rightarrow même masse effective dans toutes les directions \Rightarrow électrons quasi-libres !

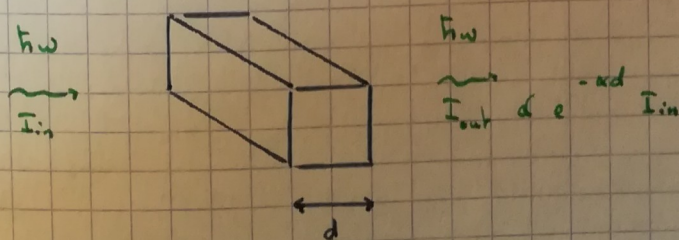
On peut aussi se dire que ce sont les atomes pour lesquels il y a un électron ou une couche éloignée donc faiblement liée à l'atome.

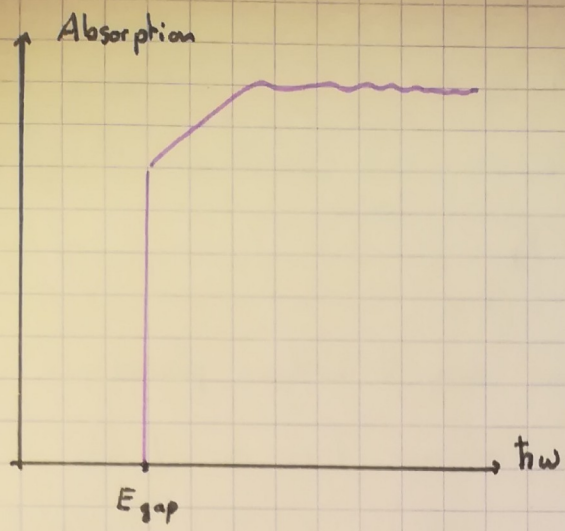
On voit très bien la perturbation du au réseau cristallin : ces quasi-sphères sont déformées aux bords de la ZB, comme ce qu'on a vu précédemment !

Les surfaces sont dessinées pour les réseaux dans lesquels cristallise chaque élément (pas le même car chaque élément cristallise sous une forme stable !)

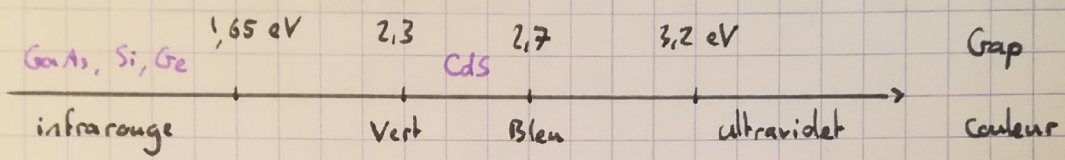
Détermination expérimentale de structure de bandes

① Iséant : absorption optique

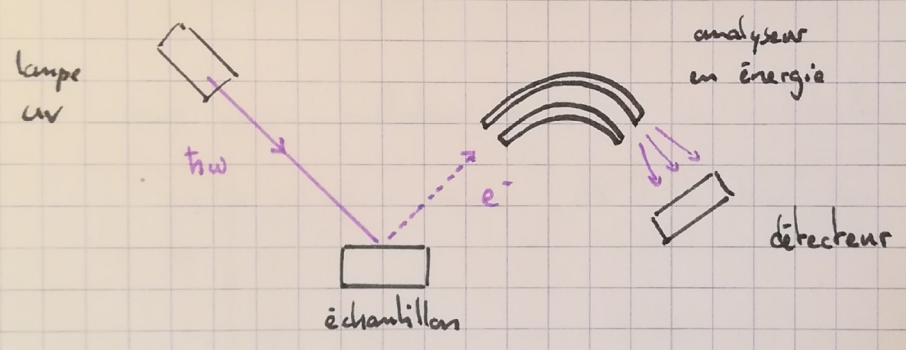




En dessous d'une certaine valeur, le matériau est transparent (les électrons n'absorbent pas d'énergie car ils n'en gagnent pas assez pour franchir le gap)

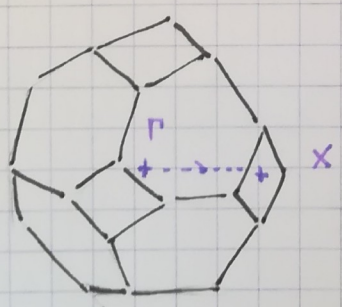


Autre méthode : Photo-émission (métaux!)



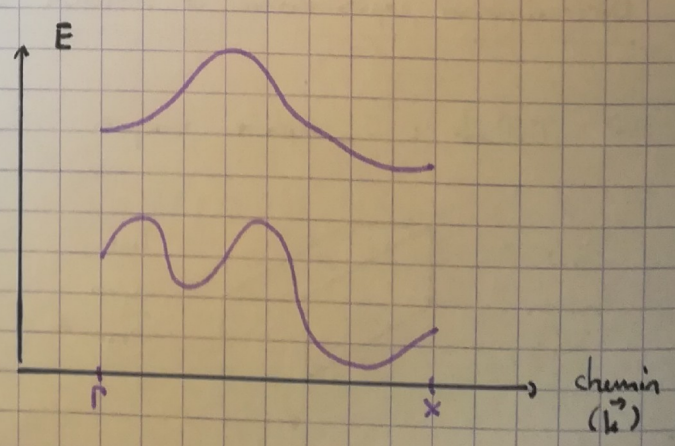
On tourne l'échantillon pour explorer tous les angles

Cela revient à regarder l'énergie sur un chemin dans la zone de Brillouin



Zone de Brillouin

(ex : $\Gamma \rightarrow X$)



IV. Propriétés de transport d'un métal

1: Vitesse de groupe

On s'intéresse à la bande d'énergie qui coupe E_F (Bande n)

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

On évalue alors la moyenne de l'impulsion

$$\langle \hat{p} \rangle = \langle \psi_{n\vec{k}} | -i\hbar \vec{\nabla} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = \hbar \vec{k} - i\hbar \langle u_{n\vec{k}} | \vec{\nabla} | u_{n\vec{k}} \rangle$$

$$\langle \hat{p} \rangle \neq \hbar \vec{k}$$

Il y a un moment cristallin qui vient modifier l'impulsion.

Parlons à présent de la vitesse d'un électron ... On le caractérise par un paquet d'onde de Bloch :

$$P(\vec{k}_0, \vec{r}_0) = \int_{ZB} d^3k f(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - \frac{i}{\hbar} E_n(\vec{k})t} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

On fait l'approximation de la phase stationnaire

$$\Rightarrow \text{position } \vec{r}_0 = \vec{r}_0(t=0) + \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}_0) t$$

On peut alors définir une vitesse de groupe

$$\vec{v}_{g\vec{k}_0} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k}_0)$$

C. Colliaux, 17 janv 2020 :

" Tu t'rends compte que si tout va bien, dans notre vie on se dira tous les jours « Putain trop bien, demain j'ai le son ! » "



2° Équation du mouvement

Approche (semi-)classique des électrons

⇒ les e^- gardent une cohérence de phase sur une longueur $L_p(\tau)$


ex: Dans les meilleurs métaux $L_p(10 \text{ mK}) \sim 10 \cdot 100 \text{ nm}$

⇒ Diffusion élastique

⇒ Ceci justifie l'évaluation classique

Les sources de diffusion élastique sont

- Déformations du réseau (phonon = quanta de déformation)

- Impuretés  Pas les atomes

On note L_c le libre parcours moyen $\sim 100 \text{ nm}$

$L_c \ll L_p(\tau) \ll$ taille du conducteur

↳ régime mésoscopique : physique du solide
MAIS on a un transport cohérent de phase
(diffusion avec interférence)

→ cf. Effet Aharonov-Bohm

Ainsi on décrit l'électron classique + un terme de diffusion

$$\alpha = 1, \dots, d \quad \partial_t v_\alpha(\vec{k}) = \sum_\beta \frac{\partial v_\alpha}{\partial k_\beta} \frac{\partial k_\beta}{\partial t} \quad ?$$

Si on applique une force \vec{F} , le travail reçu par un électron est

$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{v} dt = dE_n(\vec{k}) = \frac{\partial E_n}{\partial k_\beta} dk_\beta$$

$$\Rightarrow \frac{\partial k_\beta}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} F_\beta$$

Donc
$$\partial_t v_x = \int \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_x \partial k_x} F_n \sim \frac{F}{m}$$

Donc la masse effective d'un électron est

$$\frac{1}{m_{eff}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_x \partial k_x} \Big|_{E_F} \quad (\text{conduction})$$

Donc $m_{eff} > 0$ près d'un minimum

Et $m_{eff} < 0$ près d'un maximum

Ex : Dans un semi-conducteur

→ GeAs : $m^* \sim 0,067 m_e$

→ In Sb : $m^* \sim 0,014 m_e$

Théorie de Drude - Sommerfeld

On traite les électrons comme des particules d'un gaz

- approche statistique
 - i) diffusion des e^- → temps de diffusion τ
 - ii) après diffusion, \vec{k} est redistribué aléatoirement

$$\langle \vec{p}(t+dt) \rangle = \vec{0} \frac{dt}{\tau} + \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) (\langle \vec{p}(t) \rangle + \vec{F} dt)$$

en moyenne après diffusion, $\vec{p} = \vec{0}$ ↑ ↑ proba d'évolution libre / proba de diffusion

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = \vec{F} - \frac{1}{\tau} \langle \vec{p} \rangle \quad \triangle \quad \vec{p} = m^* \vec{v}$$

Et
$$\vec{j} = -e n^* \vec{v} = -\frac{n^* e}{m^*} \tau \vec{F} \quad \text{en régime stationnaire} \quad \left(\frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = \vec{0} \right)$$

! n^* = densité d'électrons qui peuvent longer ($n^* = n(E_F)$)

Et si $\vec{F} = -e\vec{E}$, on peut définir

$$\underline{\underline{\vec{j} = \sigma \vec{E}}}$$

Avec

$$\sigma = n^* \frac{e^2 \tau}{m^*}$$

Relation
d'Einstein

En ajoutant un champ magnétique $\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$

On trouve alors

$$\vec{E} = \frac{1}{n^* e} \vec{j} \times \vec{B} + \frac{1}{\sigma} \vec{j}$$

$$\vec{E} = \underline{\underline{\rho}} \vec{j}$$

Avec $\vec{B} \parallel \vec{e}_z$, on retrouve le terme diagonal

$$\rho_{xx} = \rho_{yy} = \rho_{zz} = \frac{1}{\sigma}$$

Mais aussi des composantes hors-diagonales

$$\rho_{xy} = -\rho_{yx} = \frac{B}{n^* e} \Rightarrow \text{Effet Hall}$$



La tension mesurée pour l'effet Hall peut avoir deux signes expérimentalement : masse > 0 ou < 0 ...

On change le signe de \vec{j} donc de $\vec{j} \times \vec{B}$