



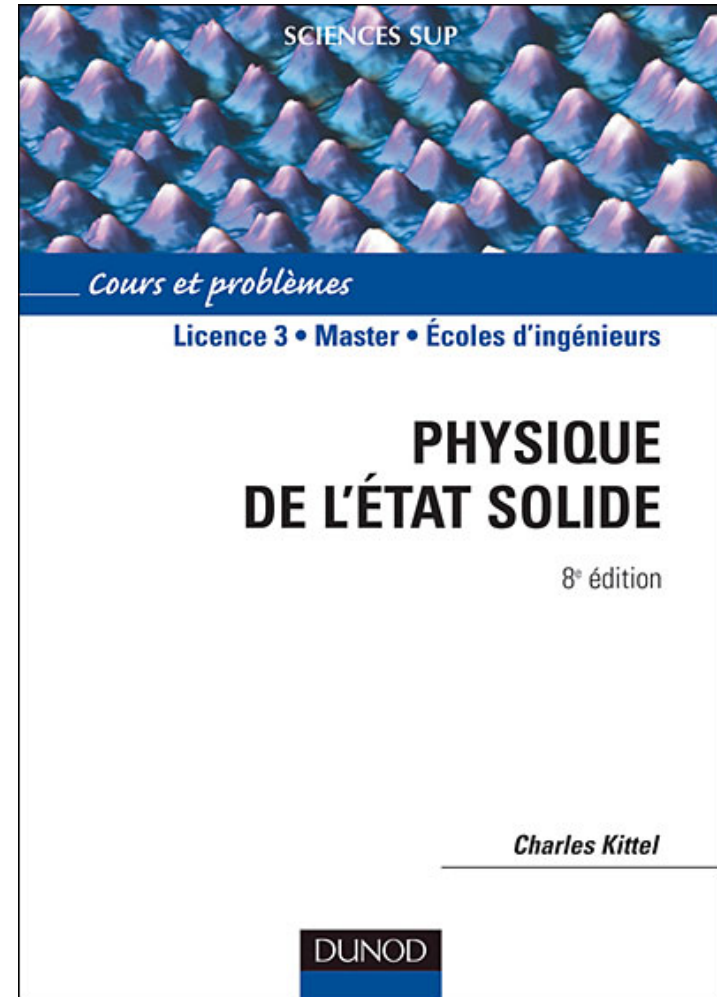
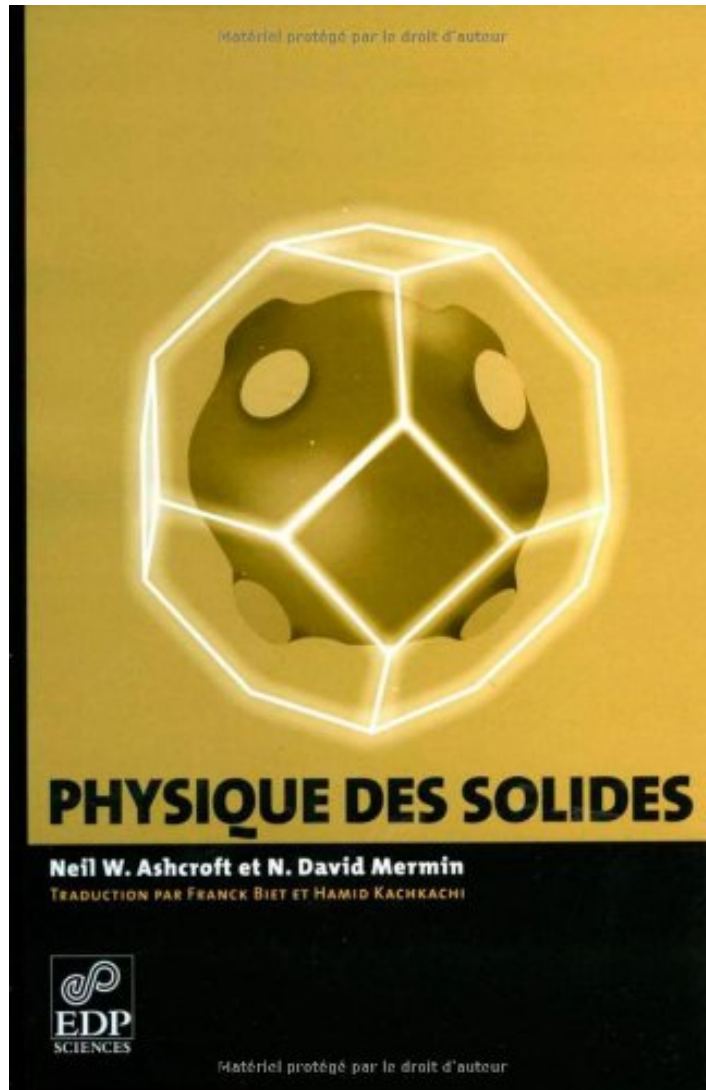
Cours de Physique du Solide 2023-2024

Matériaux & Ingénierie des Surfaces 3^{er} Année

Enseignants : Christophe Adessi
email : christophe.adessi@univ-lyon1.fr,

<http://ilm-perso.univ-lyon1.fr/~cadessi/physique-du-solide.html>

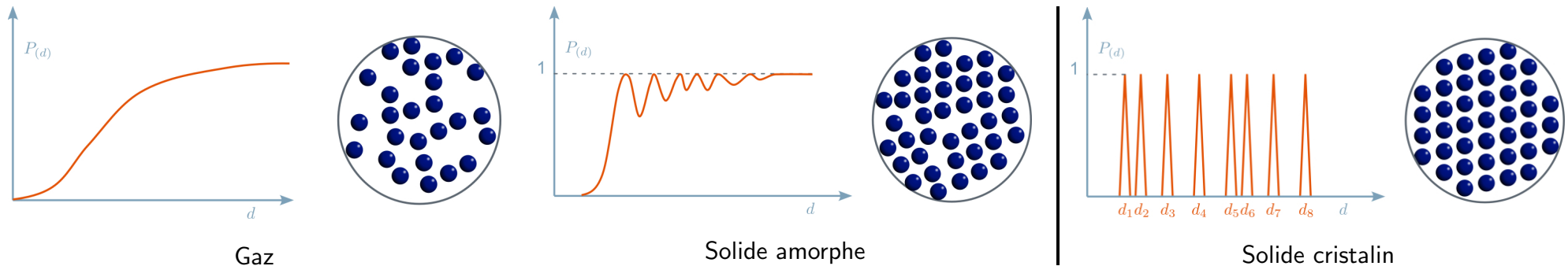
Ouvrages de Référence



I Physique Ondulatoire et Mécanique Quantique

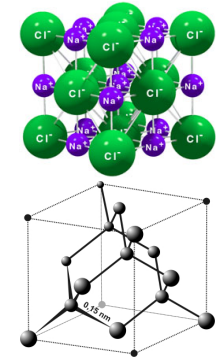
I.A Introduction

- Physique du solide (ou de la matière condensée) : Distances interatomiques de quelques Å.
- Nous nous intéresserons uniquement au solide cristalin.



La cohésion du solide est liée aux interactions des atomes :

- Liaison de Van der Waals : Interaction très faible du type dipole-dipole, $U_{vdw} \propto -\frac{1}{R^6}$. Atome de gaz rares à basse température.
- Liaison ionique : D'origine électrostatique ($\propto 1/R$), c'est une liaison forte (NaCl) de l'ordre de qq. eV.
- Liaison covalente : C'est la liaison chimique (mise en commun d'électrons). Diamant (C), Silicium (Si), Silice (SiO_2).
- Liaison métallique : La cohésion est liée à la délocalisation des électrons.
- Liaison hydrogène : Liaison faible liée à la polarité de certaines molécules. Intervient dans certaines chaînes de polymères (Kevlar).



I.B Rappel de physique ondulatoire

Les 2 grandes types de phénomènes étudiés en physique du solide sont :

- Etude des vibrations du réseau (Phonons) \Rightarrow Ondes de vibration.

Compréhension des phénomènes de transport de chaleur.

- Etude des propriétés des électrons \Rightarrow Mécanique quantique.

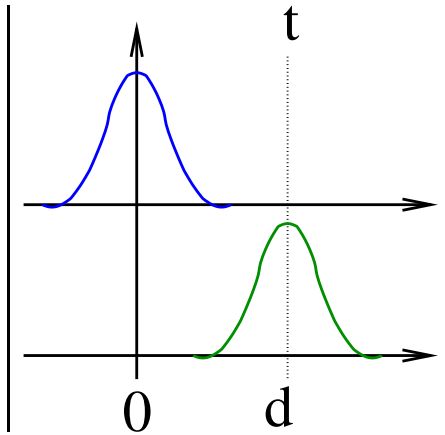
Compréhension de tous les phénomènes électriques (semi-conducteur dopé, métaux ...).

Une onde est une perturbation locale des propriétés du milieu qui se propage et qui transporte de l'énergie mais sans transport de matière.

- Les phonons correspondent à une vibration des atomes du cristal par rapport à leurs positions d'équilibre. **Les atomes ne se propagent pas seule la vibration se propage.**
- En mécanique quantique les corpuscules (matériels ou non) sont décrits par une onde (la fonction d'onde). Cette fonction d'onde sert à décrire les propriétés de la particule.

Propagation d'une onde :

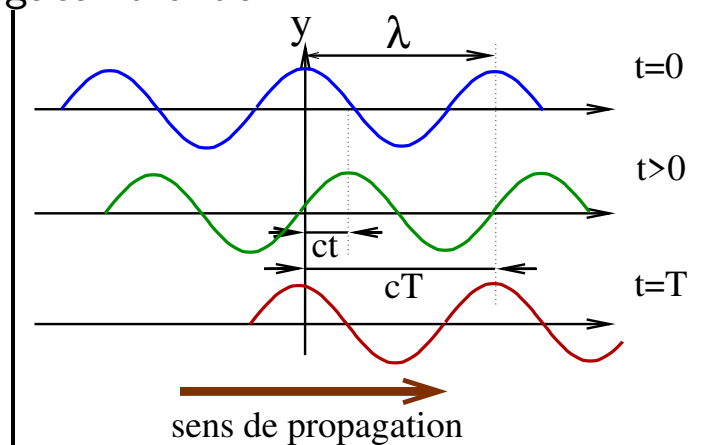
- La propagation est caractérisée par une célérité c .
- A un instant t qcq la distance parcourue est :
 $d = c.t$



Lien avec la longueur d'onde :

Au cours d'une période T la distance parcourue est λ .

$$\lambda = c.T$$



- Supposons que l'on connaisse l'expression de l'onde à l'instant $t = 0$: $f(x)$
- A un instant t quelconque, l'expression de l'onde est décrite par la fonction f traduite de ct :
 $f(x - ct)$

Onde plane réelle :

$$\begin{aligned} \text{à } t = 0 \quad y(x) &= A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x\right) \\ \text{à } t \text{ qcq} \quad y(x, t) &= A \cos\left[\frac{2\pi}{\lambda} \cdot (x - ct)\right] \\ &= A \cos(kx - \omega t) \end{aligned}$$

A : Amplitude de l'onde

λ : longueur d'onde
(ou période spatiale)

$k = 2\pi/\lambda$: Nombre (ou vecteur) d'onde

T : Période (temporelle)

$\omega = 2\pi/T$: Fréquence angulaire

- Le signe relatif entre kx et ωt définit le sens de propagation :

- Mêmes signes : Déplacement vers les x négatifs.

- Signes opposés : Déplacement vers les x positifs.

- Une onde plane peut être décrite indifféremment par un sin ou un cos. Expression générale :

$$y(x, t) = A \cos(kx - \omega t + \phi)$$

- ϕ est le déphasage (ou phase à $x = 0$ et $t = 0$).

remarque : En M.Q. la fonction d'onde est complexe :

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= A e^{i(kx - \omega t + \phi)} \\ &= A [\cos(kx - \omega t + \phi) + \\ &\quad i \sin(kx - \omega t + \phi)] \end{aligned}$$

La fonction d'onde est solution de l'équation d'onde. En physique classique (onde acoustique, corde vibrante, électromagnétisme ...) l'équation d'onde est l'équation de d'Alembert :

$$\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 y(x, y)}{\partial t^2}$$

$$\text{A 3D : } \Delta y(\vec{r}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 y(\vec{r}, y)}{\partial t^2}$$

La fonction d'onde est solution de cette équation ssi :

$$k = \omega/c$$

C'est la relation de dispersion.

Propriété : Toute combinaison linéaire de fonctions solutions de l'équation de d'Alembert est également solution.

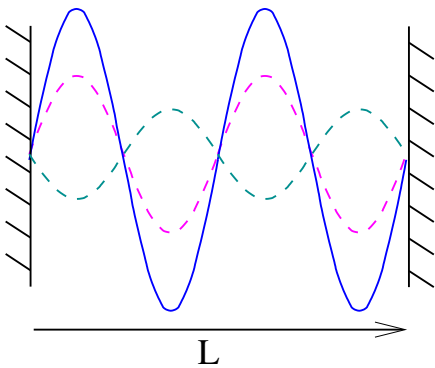
Exemple : Ondes se propageant en sens inverse.

$$\begin{aligned}
 y(x, t) &= A \cos(kx - \omega t + \phi_-) \\
 &\quad + A \cos(kx + \omega t + \phi_+) \\
 &= 2A \cdot \underbrace{\cos(kx + \phi_x)}_{f(x)} \cdot \underbrace{\cos(\omega t + \phi_t)}_{g(t)}
 \end{aligned}$$

C'est l'expression d'une onde stationnaire, produit d'une fonction d'espace et d'une fonction du temps.

Propriétés:

$$\begin{cases}
 \text{Ventres} & \left\{ \begin{aligned} f(x_n) &= \pm 1 \\ \cos(kx_n + \phi_x) &= \pm 1 \\ kx_n &= n\pi \text{ avec } \phi_x = 0 \\ x_n &= n\lambda/2 \quad n \in \mathbb{N} \end{aligned} \right. \\
 \text{Noeuds} & \left\{ \begin{aligned} f(x_n) &= 0 \\ \cos(kx_n) &= 0 \\ kx_n &= \pi/2 + n\pi \\ x_n &= \lambda/4 + n\lambda/2 \end{aligned} \right.
 \end{cases}$$



- Les ventres (ou les noeuds) sont séparés de $\lambda/2$.
- Un ventre et un noeud sont séparés de $\lambda/4$.

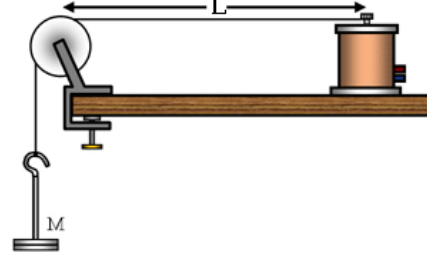
Corde vibrante (instruments à cordes) :

$$\begin{aligned}
 f(x=0) = f(x=L) &= 0 \\
 \cos(\phi_x) = \cos(kL + \phi_x) &= 0
 \end{aligned}$$

On a $\phi_x = \pi/2 + n\pi$ et $\lambda_n = \frac{2L}{n}$.

Soit, $f_n = n \frac{c}{2L}$. Les fréquences sont discrètes (harmoniques).

Corde de Melde :



La corde est en vibration forcée en $x = L$ (solénoïde).

On a une réflexion totale sur la poulie (noeud de vibration) : $y(x=0, t) = 0$. On impose à $t = 0$ $y(x=L, t) = 0$.

$$\begin{aligned}
 y(x, t) &= 2A \cos(kx - \pi/2) \cdot \cos(\omega t + \pi/2) \\
 &= 2A \cdot \sin(kx) \cdot \sin(\omega t)
 \end{aligned}$$

Vibration forcée : $u(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t)$

$$2A \sin(kL) = U_0 \Leftrightarrow 2A = U_0 / \sin(kL).$$

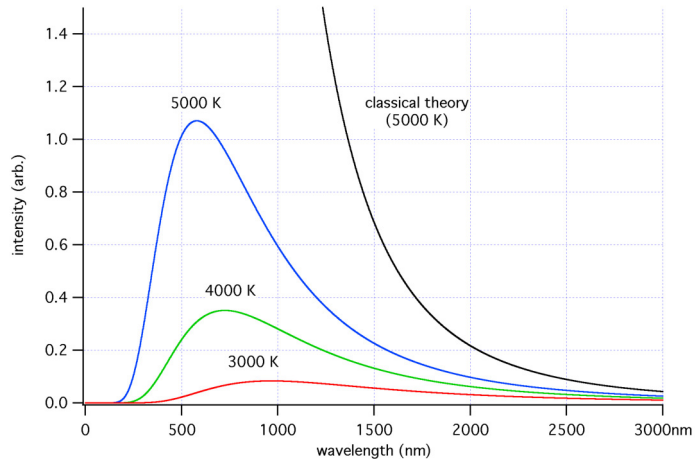
$$y(x, t) = \frac{U_0}{\sin(kL)} \cdot \sin(kx) \cdot \sin(\omega t)$$

L'amplitude des ventres dépend de λ et donc de la fréquence. Elle "diverge" (résonance) pour $kL = n\pi$ soit $f_n = n \frac{c}{2L}$.

I.C Introduction à la Mécanique Quantique

Paradoxes classiques

La catastrophe UV du corps noir :

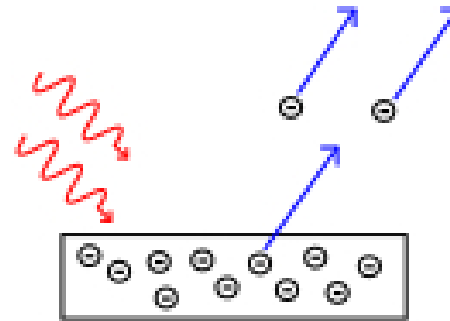


https://fr.wikipedia.org/wiki/Catastrophe_ultraviolette

- Emission d'un corps en fonction de sa température.
- Théorie classique (loi de Rayleigh) :
$$L(\lambda, T) \propto \frac{T}{\lambda^4} \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} \infty$$
- **Divergence dans l'UV !!!**
- M. Planck \Rightarrow quantification du rayonnement électromagnétique émis par le corps noir :

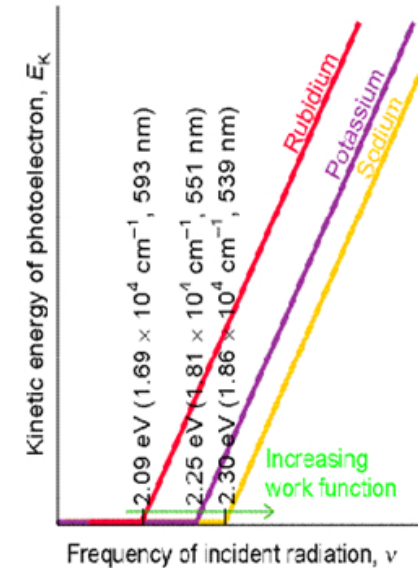
$$L(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1}$$

L'effet photoélectrique :

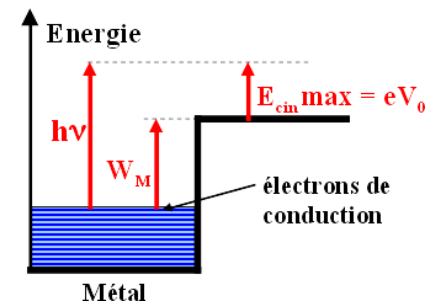


https://fr.wikipedia.org/wiki/Effet_photoélectrique

- Emission d'électrons par les métaux lorsqu'exposés à la lumière.
- Ne dépend pas de l'intensité du faisceau !!!
- Ne se produit qu'à partir d'une fréquence seuil.
- L'énergie cinétique des électrons émis dépend linéairement de la fréquence de la lumière incidente.



Interprétation d'Einstein :
Interaction entre l'électron et le photon d'énergie
$$h\nu = W_M + E_c$$



L'énergie du photon est quantifié (quantum d'énergie).

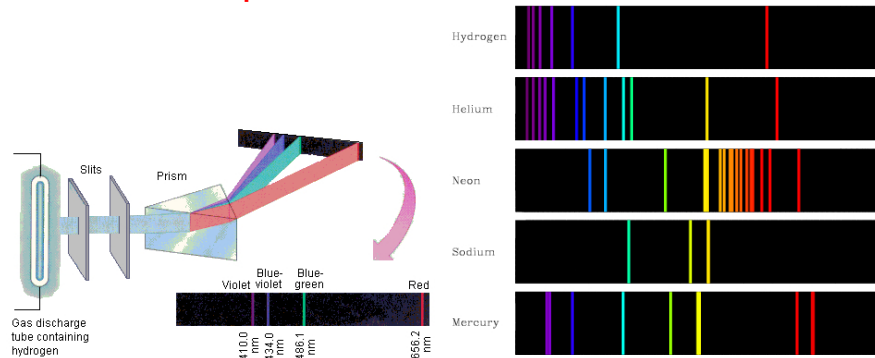
Relation de Planck-Einstein :

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

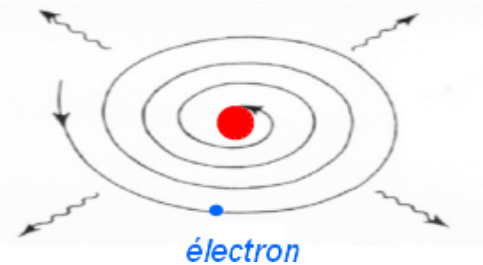
La constante h est la constante de Planck :

$$h \simeq 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad (\hbar = h/2\pi)$$

Le spectre atomique :



Modèle de Rutherford :



- Mouvement circulaire uniforme (interaction électrostatique).
- Rayonnement de l'électron dans le mvt de rotation (accélération centripète).
- Paradoxe : L'électron devrait s'effondrer sur le noyau.
- Le spectre d'émission d'un atome est discret.
- Le modèle de Rutherford (mouvement circulaire uniforme) donne un spectre continu et l'atome n'est pas stable.

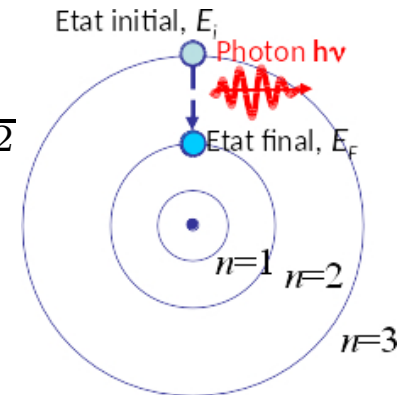
Modèle de Bohr :

- Modèle de Bohr : Quantification du moment cinétique $\Rightarrow L_z = (\vec{r} \wedge \vec{p})_z = n\hbar$
- Bohr fait une hypothèse *ad hoc*. On la justifie maintenant par la M.Q.
- Appliquer au mouvement circulaire uniforme (électron dans le champ central du noyau) elle donne une énergie quantifiée :

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{me^4}{(4\hbar\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2}$$

$$E_n = -E_I \cdot \frac{1}{n^2}$$

avec $E_I \simeq 13,6 \text{ eV}$



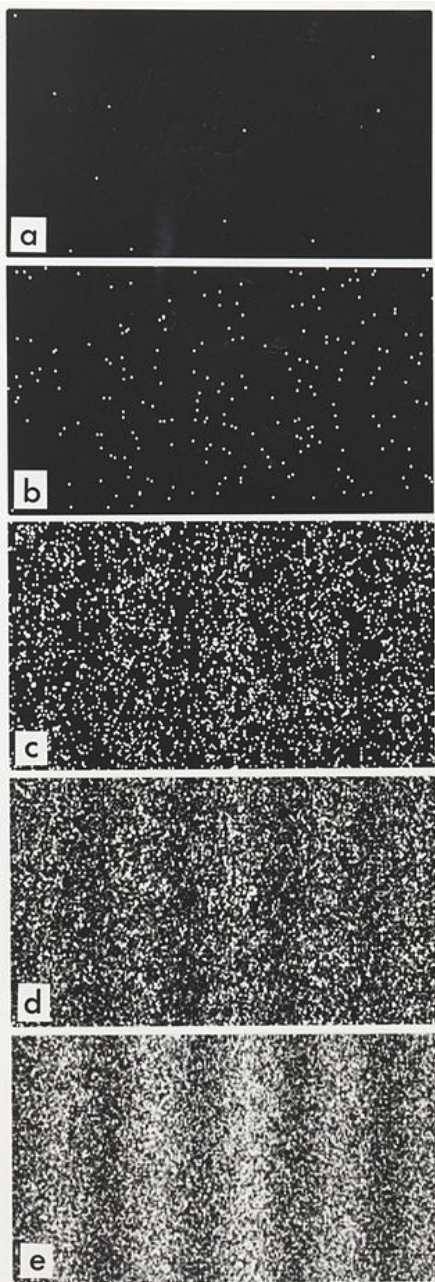
- Justification du spectre de raie.
- Transition entre 2 états quantifiés.

Emission Photon :

$$h\nu = E_p - E_n$$

$$= E_I \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

I.D Hypothèse de de Broglie



Louis de Broglie propose d'associer une onde à toute particule matérielle :

Particule

Energie : E

Impulsion : p

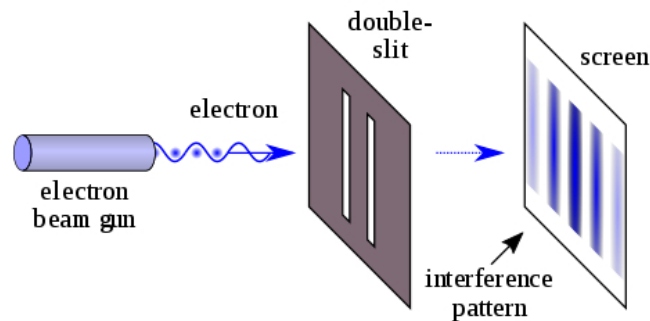


Onde

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(k.x - \omega t)}$$

Pulsation : $\omega = E/\hbar$

Vecteur d'onde : $k = p/\hbar$ ($\lambda = h/p$)



https://en.wikipedia.org/wiki/Double-slit_experiment

Figure d'interférence des électrons traduisant la nature ondulatoire des électrons.

Quantique ou Classique?

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energie} \times \text{temps} \\ \text{Quantité de mouvement} \times \text{Longueur} \\ (\text{Energie.Masse})^{1/2} \times \text{Longueur} \end{array} \right.$$

Pour un système, si l'on a :

“action” $\leq h \Rightarrow$ Quantique.

“action” $\gg h \Rightarrow$ Classique.

Electron dans un atome :

$$E_I = 13.6 \text{ eV}$$

$$a_0 \simeq 0.5 \text{ \AA}, m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$(m.E_I)^{1/2}.a_0 = 7.10^{-35} \text{ J.s} \leq h$$

$h \Rightarrow$ Quantum d'action

$$[h] = M.L^2.T^{-1}$$

I.E Fonction d'onde d'une particule

En mécanique quantique, toute l'information permettant de décrire la particule est contenue dans la fonction d'onde : $\Psi(x, t)$.

- Un état quantique \Rightarrow Une fonction d'onde.
- Ψ est une grandeur complexe.
- **Interprétation probabiliste** : $|\Psi(x, t)|^2 dx$ représente la probabilité de présence de la particule dans le volume dx .
- La Mécanique Quantique **postule** que $\Psi(x, t)$ vérifie l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x, t) \right] \Psi(x, t) \quad (1)$$

- On doit avoir $\int |\Psi(x, t)|^2 dx = 1$ *i.e.* Ψ doit être de carré sommable et normalisée à 1.

Interprétation : La probabilité de trouver la particule dans tout l'espace doit être certaine.

- $|\Psi(x, t)|^2$ est appelé la densité de probabilité.
- La superposition (l'addition) de deux f.o. est une f.o.

- *Onde plane* : $\Psi(x, t) = A.e^{i(k.x - \omega t)}$, vérifie (1) mais n'est pas de carré sommable.

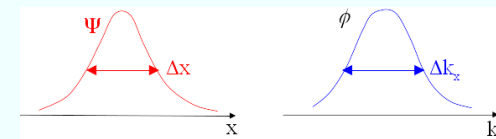
- *Somme d'ondes planes (ou paquet d'ondes)* :

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \phi(k, t) e^{i(k.x - \omega t)} dk$$

- *Propriété* : Si la fonction ϕ est de carré sommable alors Ψ également.

On montre que : $\Delta x \cdot \Delta k_x \geq 1$

- Cette relation correspond à la relation d'incertitude de Heisenberg : $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$



- On appelle le Hamiltonien l'opérateur :

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t)$$

- Un opérateur agit sur une fonction d'onde.
- Interprétation de l'eq. de Schrödinger :
L'action de H sur Ψ définit l'évolution dans le temps de Ψ .

Principe de correspondance :

<i>Grandeurs Classiques</i>	E	p	x	$V(x)$
<i>Opérateurs Quantiques</i>	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$	X	$V(X)$

L'action de ces opérateurs sur la fonction d'onde donne comme résultat la grandeur correspondante.

Potentiel indépendant de t :

- Cela correspond au système classique conservatif (E cst du mouvement).
- On cherche des solutions du type $\Psi(x, t) = \Phi(x) \cdot \chi(t)$
- On montre que Φ et χ répondent aux équations :

$$H\Phi(x) = E\Phi(x) \quad (2)$$

$$\chi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E \cdot t}$$

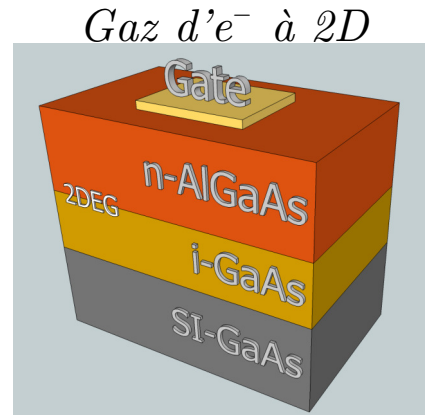
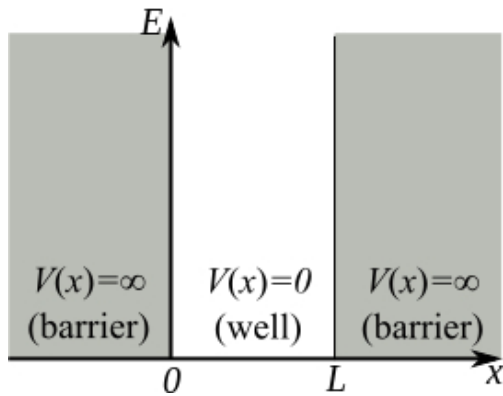
(2) est l'équation de Schrödinger indépendante du temps. On parle d'équation aux valeurs propres.

Remarques :

- Si V indépendant de t , la densité de proba ne dépend pas de t : $|\Psi(x, t)|^2 = |\Phi(x)|^2$
- Les solutions de (2) donnent des **valeurs quantifiées de E** .
- A chaque valeur quantifiée de E (ou valeur propre) correspond une fonction d'onde (ou vecteur propre).

A 1D, l'équation de Schrödinger indépendante du temps est : $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Phi(x)}{dx^2} + V(x)\Phi(x) = E\Phi(x)$
 Cette équation est solvable pour des formes simples de l'énergie potentielle $V(x)$.

Exemple : Le puit de potentiel infini ou particule dans une boîte



$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < L \\ +\infty & x \leq 0; x \geq L \end{cases}$$

La particule ne peut se trouver dans la région où le potentiel est infini.

$$\Rightarrow \phi(x) = 0 \text{ si } x \leq 0 \text{ ou } x \geq L$$

Dans la région comprise entre $0 < x < L$ l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} &= E\Phi(x) \\ \frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} &= -\frac{2m}{\hbar^2} E\Phi(x) \end{aligned}$$

Les solutions sont du type :

$$\Phi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx)$$

$$\text{avec } k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$$

Pour déterminer les coefficients A et B on impose les conditions de continuité et de normalisation à Φ .

$$\begin{aligned} \Phi(x=0) &= 0; & \Phi(x=L) &= 0 \\ A &= 0; & B \sin(k.L) &= 0 \end{aligned}$$

B ne peut être nul $\Rightarrow k_n.L = n\pi, n \in \mathbb{N}^*$.

Soit, $k_n = n\pi/L$ et donc $E_n = \frac{(n\pi\hbar)^2}{2mL^2}$.

L'énergie est quantifiée! Elle dépend de n , le nombre quantique. L'énergie du fondamental (état de plus basse énergie) ne peut être nul.

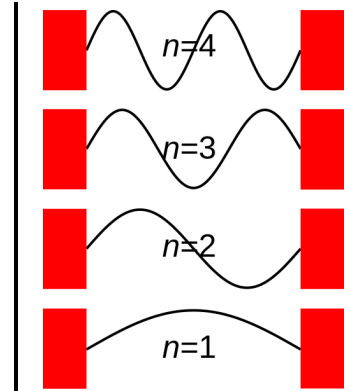
Enfin,

$$\int_0^L |\Phi_n(x)|^2 dx = 1$$

$$|B|^2 \int_0^L \sin^2(k_n.x) dx = 1$$

$$|B|^2 \frac{L}{2} = 1$$

$$|B| = \sqrt{\frac{2}{L}}$$



$$\Phi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n\frac{\pi}{L}x\right)$$

I.F Physique atomique

Etats électroniques de l'atome d'hydrogène

Pour l'électron de l'atome d'hydrogène la symétrie est sphérique:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cotan \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + V(r) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

Les fonctions d'ondes peuvent s'écrire :

$$\Psi(\vec{r}) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

$R_{n,l}$ est une fonction radiale solution de l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} \right] u_{n,l}(r) = E_{n,l} u_{n,l}(r) \text{ avec } R_{n,l}(\vec{r}) = \frac{1}{r} u_{n,l}(r)$$

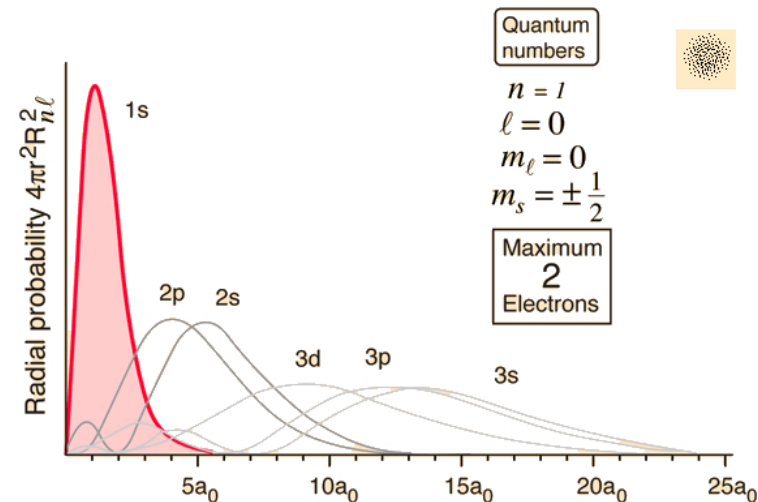
$Y_{l,m}(\theta, \phi)$ sont les solutions de la partie angulaire de l'équation de Schrödinger.

Ce sont les harmoniques sphériques (Elles sont fonctions propres du moment angulaire).

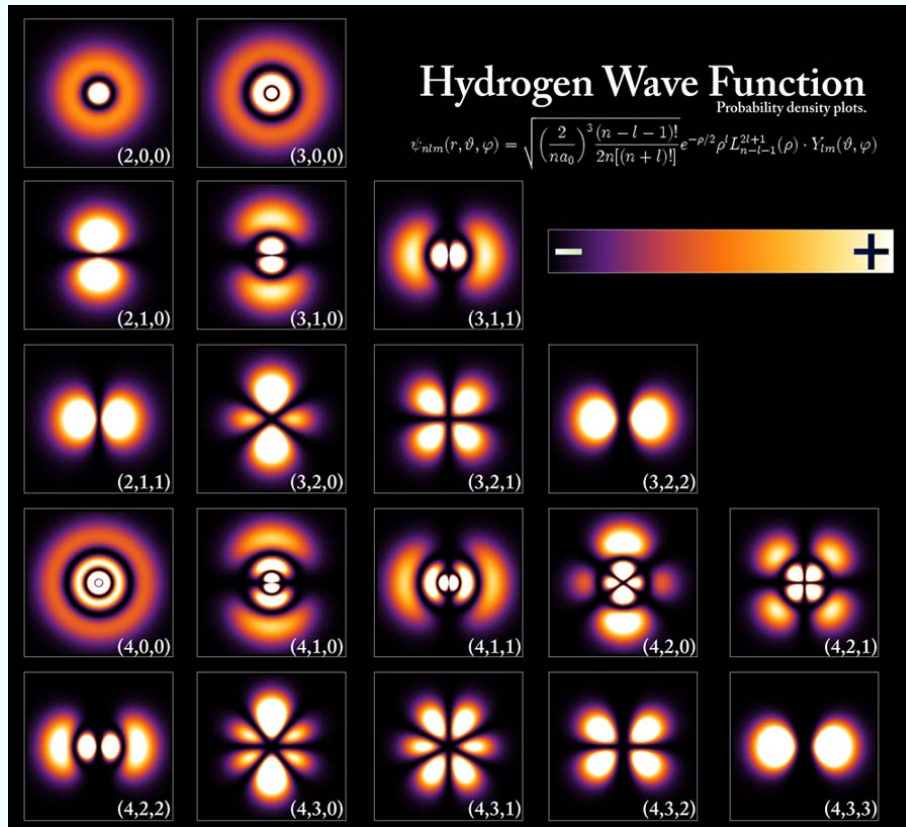
Les fonctions d'ondes atomiques sont caractérisées par 4 nombres quantiques :

Probabilité de présence radiale : $r^2 |R_{n,l}(r)|^2 dr$

- n** : nombre quantique principale
 $n = 1, 2, 3, \dots$
- l** : nombre quantique orbitale
 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
- m_l** : nombre quantique magnétique
 $-l \leq m \leq l$
- m_s** : nombre quantique de spin
 $m_s = \pm 1/2$



	n	l	m	$\Psi_{n,l,m}(\vec{r})$
1s	1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$
2s	2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2p	2	1	1	$-\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\phi}$
	2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$
	2	1	-1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{-i\phi}$



$$\left\{ \begin{array}{ll} l = 0 & \text{couche } s, \quad 2e^{-max} \\ l = 1 & \text{couche } p, \quad 6e^{-max} \\ l = 2 & \text{couche } d, \quad 10e^{-max} \\ l = 3 & \text{couche } f, \quad 14e^{-max} \end{array} \right.$$

On exprime habituellement les orbitales atomiques sous forme réelle :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{2px} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{1,1,-1} - \Psi_{1,1,1}) \\ \quad = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \phi \\ \Psi_{2py} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\Psi_{1,1,-1} + \Psi_{1,1,1}) \\ \quad = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \phi \\ \Psi_{2pz} = \Psi_{1,1,0} \end{array} \right.$$

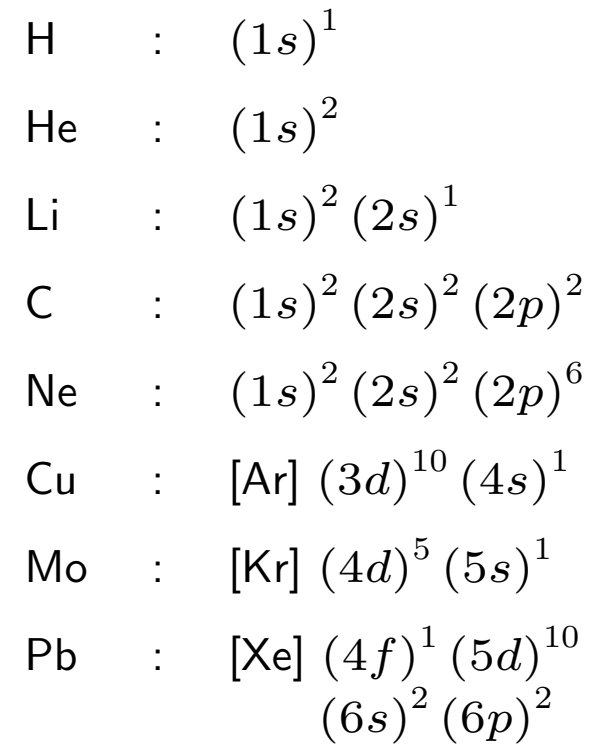
$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{3d_{3z^2-r^2}} = \Psi_{3,2,0} \\ \Psi_{3d_{zx}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{3,2,-1} - \Psi_{3,2,1}) \\ \Psi_{3d_{yz}} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\Psi_{3,2,-1} + \Psi_{3,2,1}) \\ \Psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{3,2,-2} + \Psi_{3,2,2}) \\ \Psi_{3d_{xy}} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\Psi_{3,2,-2} - \Psi_{3,2,2}) \end{array} \right.$$

- Chaque état électronique (n, l, m) peut être occupé par 2 électrons avec des spins opposés ($\uparrow \downarrow$)
- Le remplissage se fait en partant des états de plus basse énergie :
 $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \dots$ (règle de Klechkowski)
- Un atome neutre (numéro atomique Z) possède Z protons et Z électrons.
- On distinguera dans la suite les électrons de cœur (couches profondes) et les électrons de valences.

Tableau Périodique des Éléments

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Note: The subgroup numbers 1-10 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

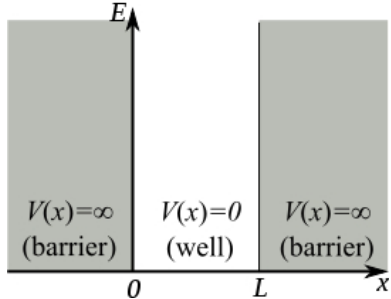


II Le gaz d'électrons libres et le modèle de Sommerfeld

II.A Conditions aux limites

- Les électrons sont traités dans le cadre de la théorie quantique.
- Dans ce modèle, ils sont soumis à un **potentiel constant** *i.e.* les interactions électrons-noyaux électrons-électrons sont moyennées.
- En toute rigueur le problème est un problème à N électrons quasi-insolvable (théorie de la DFT).
- Dans le modèle de Drude, la distribution de vitesse des électrons est décrite par la distribution de Maxwell-Boltzmann (modèle classique).
- Dans le modèle de Sommerfeld on prend en compte le principe d'exclusion de Pauli \Rightarrow distribution de Fermi-Dirac.
- Deux options pour décrire le solide : Conditions aux limites bornées ou périodiques.

Conditions aux limites bornées



$$\begin{aligned} V(x) &= 0 & 0 < x < L \\ V(x) &\rightarrow \infty & x < 0; x > L \end{aligned}$$

- On montre que : $\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin kx$ avec $k = n\frac{\pi}{L}$ ($n \in \mathbb{N}^*$)
- Les niveaux d'énergie sont quantifiés
$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2.$$
- Le Niveau fondamental est non nul.
- Chaque niveau contient 2 électrons.

Conditions aux limites périodiques de Born von Karman (BVK)

- Permet de considérer les propriétés volumiques (pas de surfaces).
- On impose : $\Psi(x + L) = \Psi(x)$
- On montre que : $\Psi(x) = \sqrt{\frac{1}{L}} e^{ikx}$ avec $k = n\frac{2\pi}{L}$ ($n \in \mathbb{Z}$)
- Le facteur de normalisation est obtenu avec la condition : $\int_0^L |\Psi(x)|^2 dx = 1$
- $$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2.$$

II.B Niveau de Fermi et Statistique de Fermi-Dirac

L'énergie de Fermi E_F est l'énergie du niveau rempli le plus élevé.

Gaz d'électrons libres à 3 dimensions :

• On reprendre les conditions BVK :

$$\begin{cases} \Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x, y + L, z) = \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x, y, z + L) = \Psi(x, y, z) \end{cases}$$

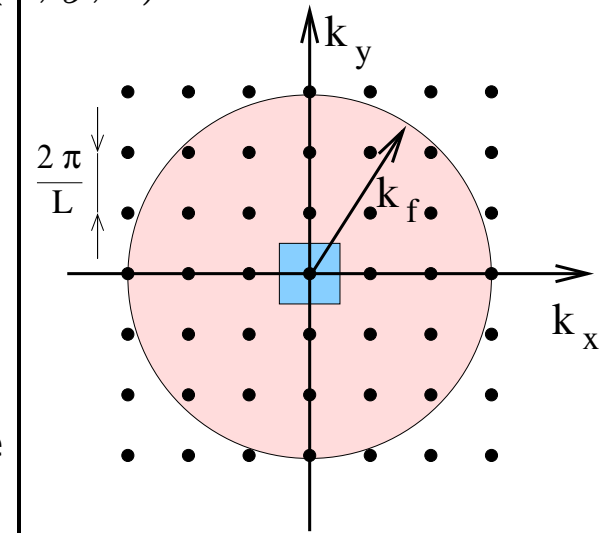
• Les solutions sont : $\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$

• L'énergie d'un niveau est : $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{2\hbar^2}{m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

• $k_x = 0; k_x = \pm \frac{2\pi}{L}; k_x = \pm \frac{4\pi}{L}; \dots$ (idem pour k_y et k_z).

• Le volume correspondant à un point \vec{k} est $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}$

• L'occupation des états par les électrons se fait de l'état de plus basse énergie jusqu'au niveau de Fermi.



• Le niveau de Fermi correspond à $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$, où k_F est le vecteur d'onde à la surface de Fermi.

• Du fait de l'isotropie, et en supposant le nb de point k occupés très grand, on peut définir la surface de Fermi comme une sphère de volume $\frac{4}{3}\pi k_F^3$.

• Le nombre d'états occupés est : $\frac{4}{3}\pi k_F^3 / \frac{8\pi^3}{V}$

• Les électrons sont des Fermions, ils ne peuvent occuper 2 états quantiques identiques.

• Si le système possède N électrons et sachant qu'un état est occupée 2 fois (spin $\uparrow \downarrow$) :

$$N = 2 \cdot \frac{4}{3}\pi k_F^3 / \frac{8\pi^3}{V}$$

• On en conclut : $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$ avec $n = N/V$.

On peut également définir une vitesse de Fermi : $v_F = \frac{\hbar}{m}k_F$.

Cette vitesse (contrairement aux particules classique) ne dépend pas de T .

Température de Fermi : $T_F = \frac{E_F}{k_B}$.

Une interprétation de cette température est que : C'est la température à partir de laquelle les électrons peuvent être décrits classiquement par la distribution de Maxwell-Boltzmann.

Valeurs typiques

Elément	$n = N/V (10^{22} \text{ cm}^{-3})$	$E_F (eV)$	$v_F (10^8 \text{ cm/s})$	$T_F (10^4 \text{ K})$
Li	4,6	4,7	1,3	5,5
K	1,3	2,0	0,8	2,5
Cu	8,5	7,0	1,6	8,2
Ag	5,9	5,5	1,4	6,4
Au	5,9	5,5	1,5	6,4
Al	18,1	11,7	2,0	13,6
Pb	13,2	9,5	1,8	11,0
Fe	16,9	11,1	2,0	13,0
Ni	18,3	11,7	2,0	13,5

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/fermi.html>

Position du problème :

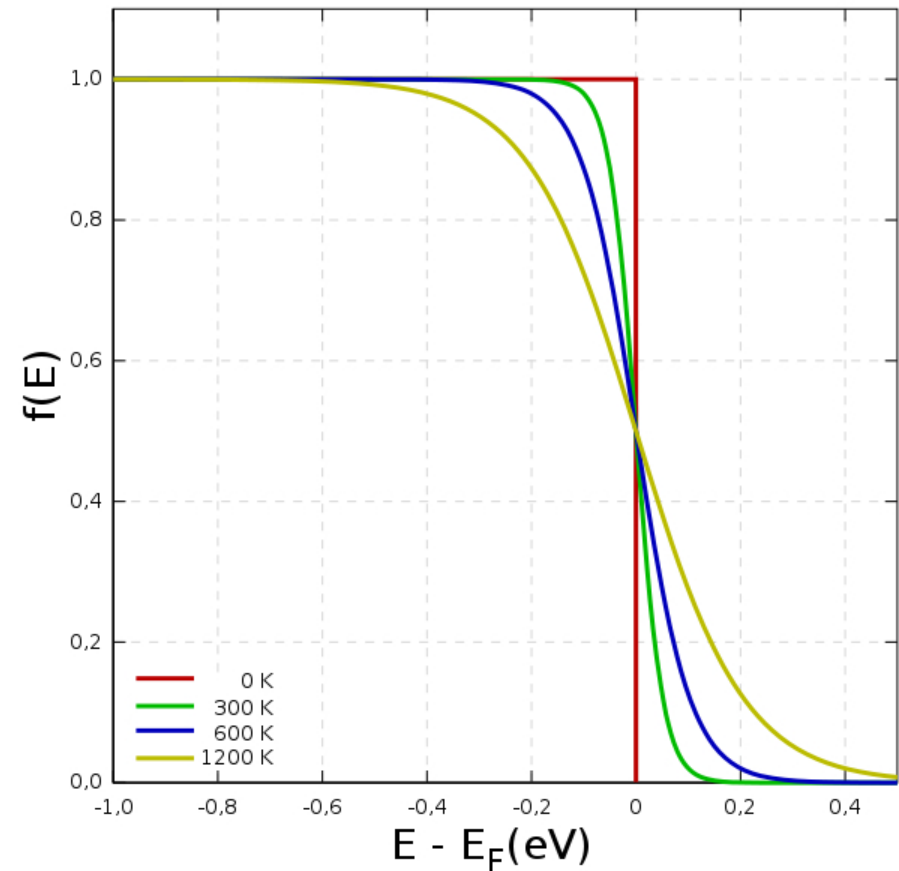
- La statistique classique de Boltzmann ne fonctionne pas avec les électrons (seulement à haute température).
- Ils possèdent un spin non entier $\Rightarrow 1/2$ et sont des Fermions.
- **Principe de Pauli** : 2 électrons ne peuvent occuper le même état quantique.
- On s'intéresse au cas de N électrons en équilibre thermo à la température T .

La physique statistique montre, que compte tenu de ces propriétés, la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie par un électron est définie par la statistique de Fermi-Dirac :

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/k_B \cdot T}}$$

$$\text{Exemple : } U = \frac{1}{(2\pi)^3} \int E(\vec{k}) f(E) d^3 k$$

$$N = \frac{2}{(2\pi)^3} \int f(E) d^3 k$$



- A $T = 0$ K, $f(E, T)$ est une “marche d'escalier”.
 - Si $E < E_F$, $f(E) = 1$ (état occupé)
 - Si $E > E_F$, $f(E) = 0$ (état inoccupé).
- La température provoque un léger aplatissement au voisinage de E_F .
- Si $E \gg E_F$ la stat. de F.D. tend vers la stat. de Boltzmann.

II.C Densité d'états

On définit la quantité $g(E)dE$ comme le nombre d'état compris entre E et $E + dE$

On peut ainsi définir N comme :

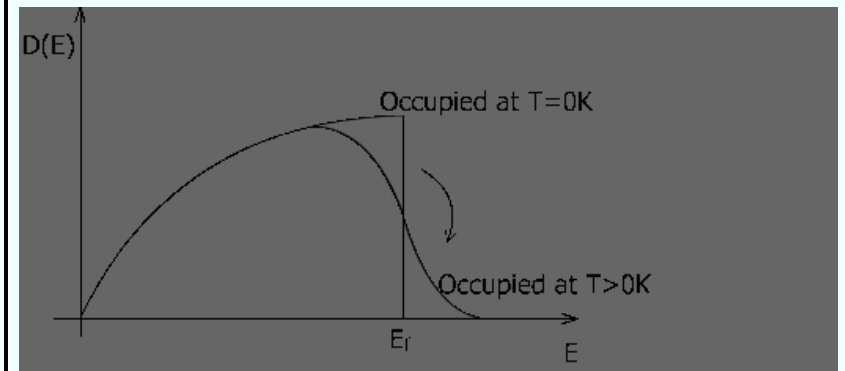
$$N = 2 \times \int_0^{E_F} g(E) dE .$$

$$\begin{aligned} \text{De plus, à } T = 0 \text{ K, } N &= 2 \times \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \times \iiint_{k < k_F} d^3 k \\ &= 2 \times \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \times \int_0^{k_F} 4\pi k^2 dk . \end{aligned}$$

Sachant que $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$, nous avons $dE = \frac{\hbar^2}{m} k dk$ on en déduit :

$$g(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \quad [g(E)] = (M.L^2.T^{-2})^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{à } T \text{ qcq : } N &= 2 \times \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \times \iiint f(E(k)) d^3 k \\ &= 2 \times \int_0^\infty g(E) \cdot f(E) dE \end{aligned}$$



2 Dimensions :

$$\begin{aligned} N &= 2 \times \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2} \times \iint_{k < k_F} d^2 k \\ N &= 2 \times \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2} \times \int_0^{k_F} 2\pi k dk \\ g_{2D}(E) &= \frac{L^2 m}{2\pi \hbar^2} \end{aligned}$$

1 Dimensions :

$$\begin{aligned} N &= 2 \times \frac{1}{\frac{2\pi}{L}} \times \int_0^{k_F} dk \\ N &= 2 \times \frac{1}{\frac{2\pi}{L}} \times \int_0^{E_F} \left(\frac{m}{8\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{dE}{\sqrt{E}} \\ g_{1D}(E) &= \frac{L}{2\pi} \left(\frac{m}{8\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{E}} \end{aligned}$$

II.D Application à la Chaleur spécifique (hors programme)

Chaleur spécifique : $c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

L'énergie libre U est dans le modèle d'électrons indépendants :

$$U = 2 \int_0^\infty E \cdot g(E) \cdot f(E, T) dE \quad \text{soit,} \quad \frac{\partial U}{\partial T} = 2 \int_0^\infty E \cdot g(E) \cdot \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} dE$$

Pour résoudre cette équation on utilise $N = 2 \int_0^\infty g(E) \cdot f(E) dE$, soit :

$$E_F \cdot \frac{\partial N}{\partial T} = 2 E_F \cdot \int_0^\infty g(E) \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} dE = 0 \Rightarrow c_v - 0 = 2 \int_0^\infty (E - E_F) \cdot g(E) \cdot \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} dE$$

Pour T petit, $\frac{\partial f(E, T)}{\partial T}$ n'est $\neq 0$ qu'au voisinage de E_F de sorte que l'on peut approximer c_v sous la forme :

$$c_v \simeq 2 \cdot g(E_F) \cdot \int_0^\infty (E - E_F) \cdot \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} dE$$

$$\text{avec, } \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} = \frac{E - E_F}{K_B T^2} \frac{e^{(E - E_F)/k_B T}}{(e^{(E - E_F)/k_B T} + 1)^2}$$

$$\int_0^\infty (E - E_F) \cdot \frac{\partial f(E, T)}{\partial T} dE \simeq K_B^2 T \int_{-\infty}^\infty \frac{x^2 \cdot e^x}{(1 + e^x)^2} dx$$

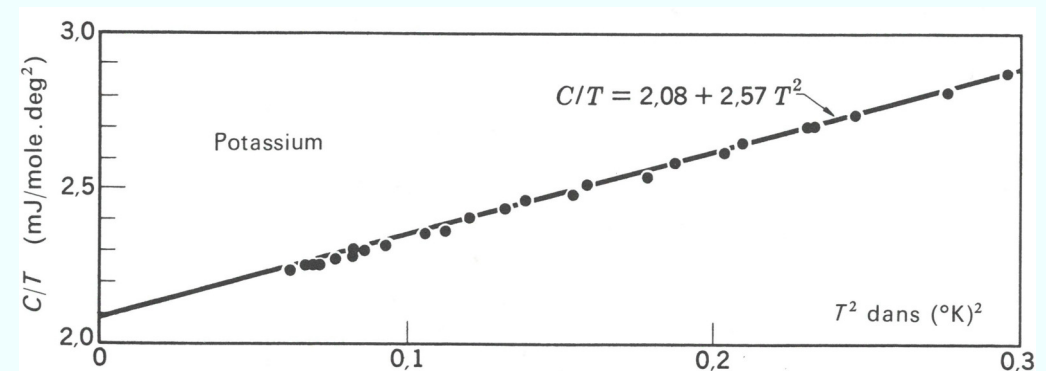
avec $N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} E_F \right)^{3/2}$,
on obtient :

$$c_v = 2 \cdot g(E_F) \cdot k_B^2 \cdot T \frac{\pi^2}{3} \underbrace{\frac{N \cdot k_B^2}{2 E_F}}_{\gamma} \cdot T$$

On montre que c_v à 2 contribution,

$$c_v = \underbrace{\gamma T}_{\text{électron}} + \underbrace{AT^3}_{\text{réseau}} \Leftrightarrow \frac{c_v}{T} = \gamma + AT^2$$

A T ambient c_v est dominé par la contribution réseau.



II.E Conductivité électrique

Modèle classique de Drude :

Les électrons sont soumis à un champ E et à une force de frottement visqueuse.

$$\text{Eq. du mouvement : } m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - \frac{m}{\tau}\vec{v}$$

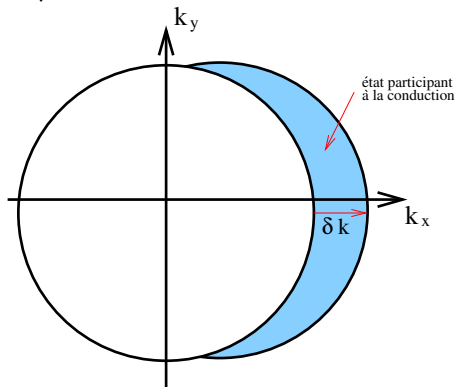
Les électrons subissent des "collisions" caractérisées par un temps de relaxation τ .

$$\vec{v} = -e\vec{E}\tau/m + Ce^{-t/\tau}$$

Pour $t \gg \tau$, $\vec{v} = -e\vec{E}\tau/m$.

Cela correspond à un déplacement

$\delta\vec{k} = -e\vec{E}\tau/\hbar$ de la sphère de Fermi.



Loi d'Ohm : $\vec{j} = \sigma\vec{E}$, où σ est la conductivité.

On peut relier \vec{j} avec la vitesse des porteurs

$\vec{j} = -ne\vec{v}$, ce qui conduit à : $\vec{j} = ne^2\tau/m \vec{E}$

$$\sigma = ne^2\tau/m$$

Les diffusions dans les métaux ont principalement 2 origines :

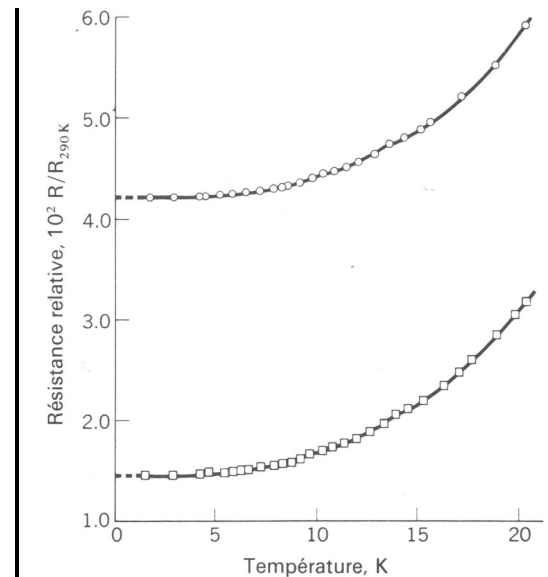
- Collisions Électrons-Défauts
- Collisions Électrons-Phonons

Règle de Matthiessen :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_{Ph}}$$

Implication :

$$\begin{aligned} \rho &= 1/\sigma \\ &= \frac{m}{ne^2} \cdot \frac{1}{\tau} \\ &= \rho_D + \rho_{Ph} \end{aligned}$$



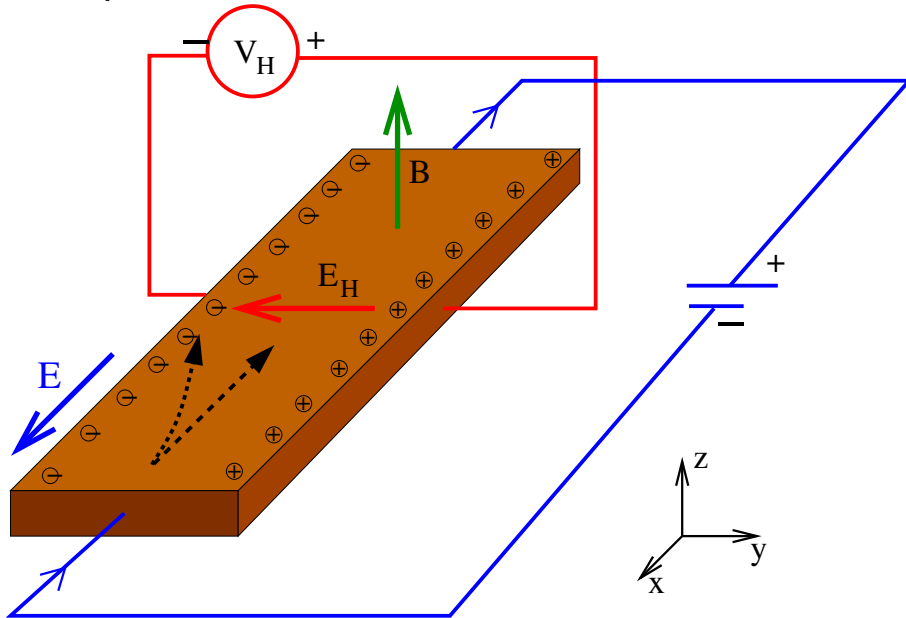
Résistance du potassium (C. Kittel)

La résistivité permet de remonter au temps de relaxation ainsi qu'au libre parcours moyen : $l_e = v_F \cdot \tau$

	$\rho(\mu\Omega.cm)$	$\tau(10^{-14}s)$	$l_e(\text{\AA})$	$T(K)$
Li	12,40	0,62	81	373
	1,04	7,40	962	77
Cu	2,24	1,86	149	373
	0,20	20,90	1672	77

II.F Effet Hall

On applique un champ magnétique à un conducteur dans lequel circule un courant.



- Les électrons sont soumis à la force de Lorentz.
- Cette force donne lieu à une accumulation de charge dans la direction \perp au courant.
- Un champ électrique apparaît dans cette direction.
- Application : Mesure du champ magnétique.

Les électrons sont soumis à une force de Lorentz et une force de "frottement" :

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

L'équation de la dynamique donne :

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

$$\text{Soit : } \begin{cases} m \frac{d}{dt} v_x &= -e(E_x + v_y B) - \frac{m}{\tau} v_x \\ m \frac{d}{dt} v_y &= -e(E_y - v_x B) - \frac{m}{\tau} v_y \end{cases}$$

en notant $\omega_c = eB/m$, on obtient en régime continu ($d\vec{v}/dt = \vec{0}$) :

$$\begin{cases} v_x &= -\frac{e\tau}{m} E_x - \omega_c \tau v_y \\ v_y &= -\frac{e\tau}{m} E_y + \omega_c \tau v_x \end{cases}$$

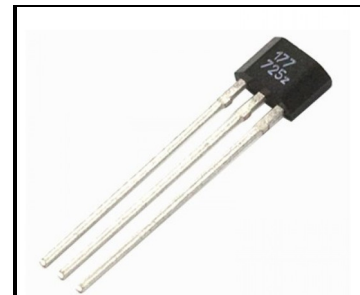
Dans la direction y nous devons avoir $v_y = 0$ d'où :
 $E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{1}{ne} j_x B$

On définit la constante Hall :

$$R_H = -\frac{1}{ne}$$

Remarques :

- Pour un métal R_H est très petit (n grand). On utilise des semiconducteurs dopés (n petit).
- Selon la nature des porteurs (électron ou trou) R_H peut être positif ou négatif.



Capteur pour moteur brushless

III Le Réseau Direct et le Réseau Réciproque

III.A Structure Cristalline

Un cristal est un solide dont les constituants sont construits par une répétition régulière d'unités structurales (ou motifs) identiques.

- La structure d'un cristal est décrite par un **réseau périodique**.
- A chaque nœud du réseau est attaché un groupe d'atomes, la **base**.
- L'unité structurale est la **maille** qui est un volume contenant un (ou plusieurs) nœud du réseau.

Réseau + Base = Structure Cristalline

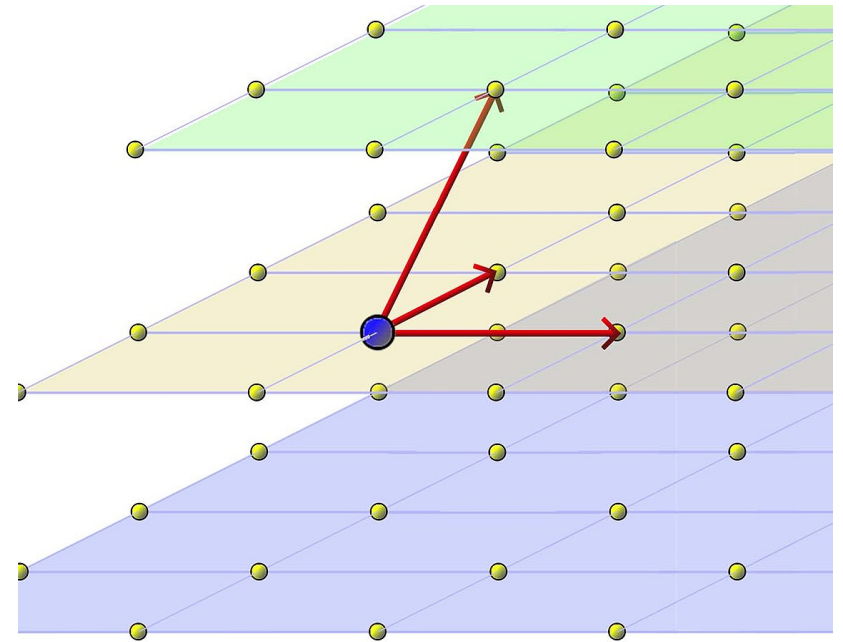
- Le réseau est défini par 3 vecteurs de translation fondamentaux (ou primitifs) :

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

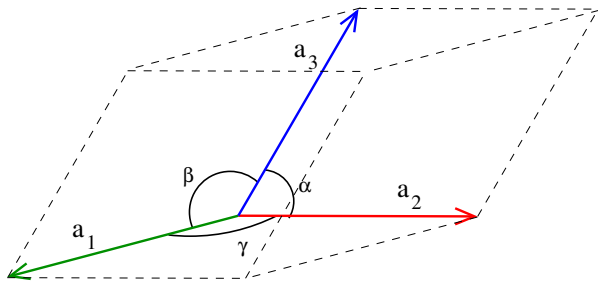
- Les 3 vecteurs \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 caractérisant la maille.
- Le choix de la maille et de la base ne sont pas uniques.
- Si la maille ne contient qu'un nœud, on parle de maille primitive (ou élémentaire).
- Le volume de la maille (parallélépipède défini par les axes \vec{a}_i) est :

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

- On distingue plus particulièrement les réseaux de Bravais invariants dans des opérations de symétrie.
- On distingue 14 réseaux de Bravais se classant dans 7 systèmes cristallins.



Les 7 Systèmes Cristallins et les 14 Réseaux de Bravais



Primitive (P) : Un atome à chaque sommet

Centré (I) : Un atome en plus au centre

Faces centrées (F) : Un atome en plus au centre de chaque face.

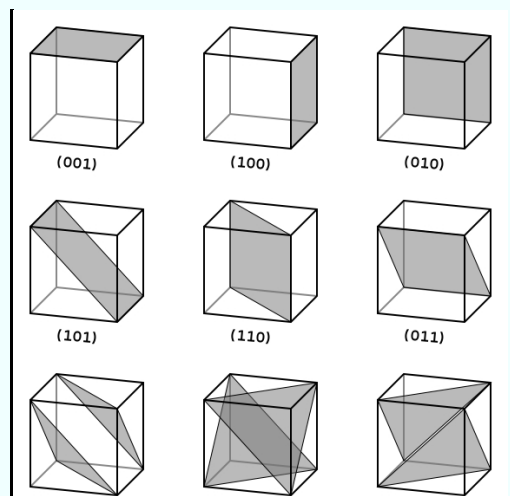
Deux faces centrées (A) : Un atome au centre de deux faces opposées.

<https://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/generalites/structure-cristalline-principale>

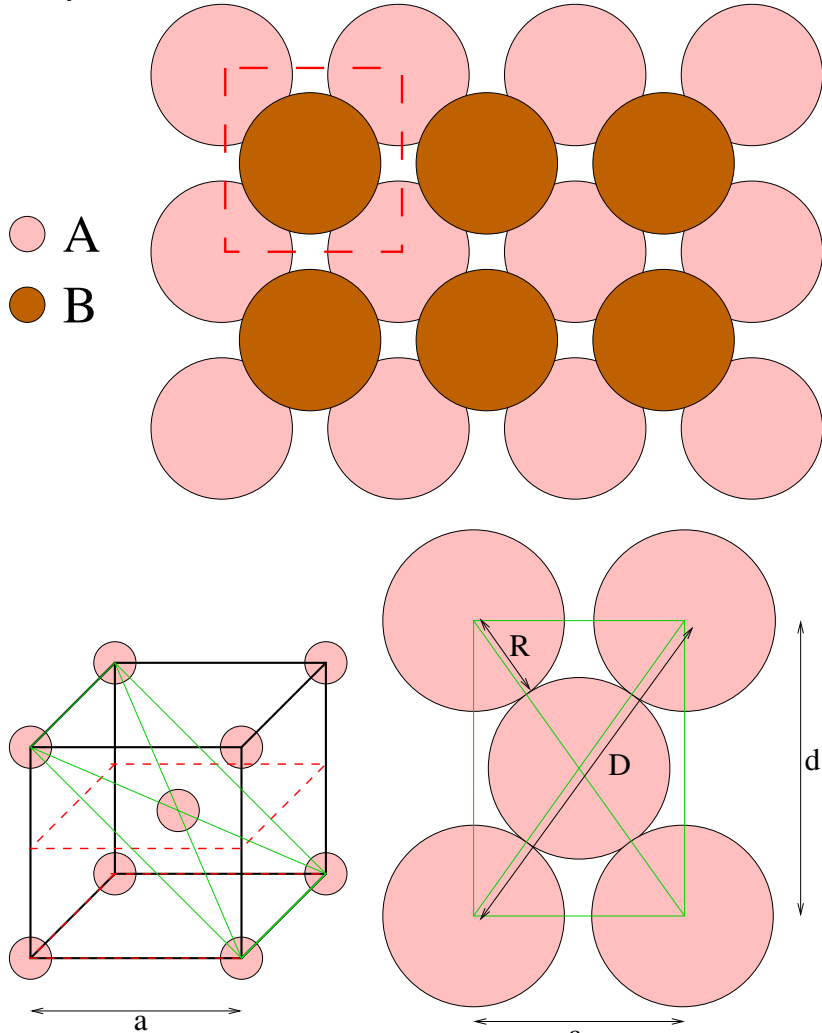
Cubic	Quadratic	Orthorombic	Monoclinic	Triclinic	Rhomboedric	Hexagonal
$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta = \gamma = 90^\circ$	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
P, I et F	P, I	P, I, F et A	P, A	P	P	P

Indices de Miller

- Permet de désigner un plan dans un cristal.
- Un plan est défini par trois noeuds du réseau caractérisés en indentifiant les points (p, q, r) d'intersection avec les 3 axes du réseau.
- Pour un réseau cubique, le plan a pour équation $\frac{x}{p} + \frac{y}{q} + \frac{z}{r} = 1$
- Les indices de Miller correspondent à $(h = 1/p, k = 1/q, l = 1/r)$
- Plan // à x, y coupant z en 1: $p \rightarrow \infty, q \rightarrow \infty, r = 1$ et donc les indices de Miller de ce plan sont $(0, 0, 1)$



Cubique Centré :



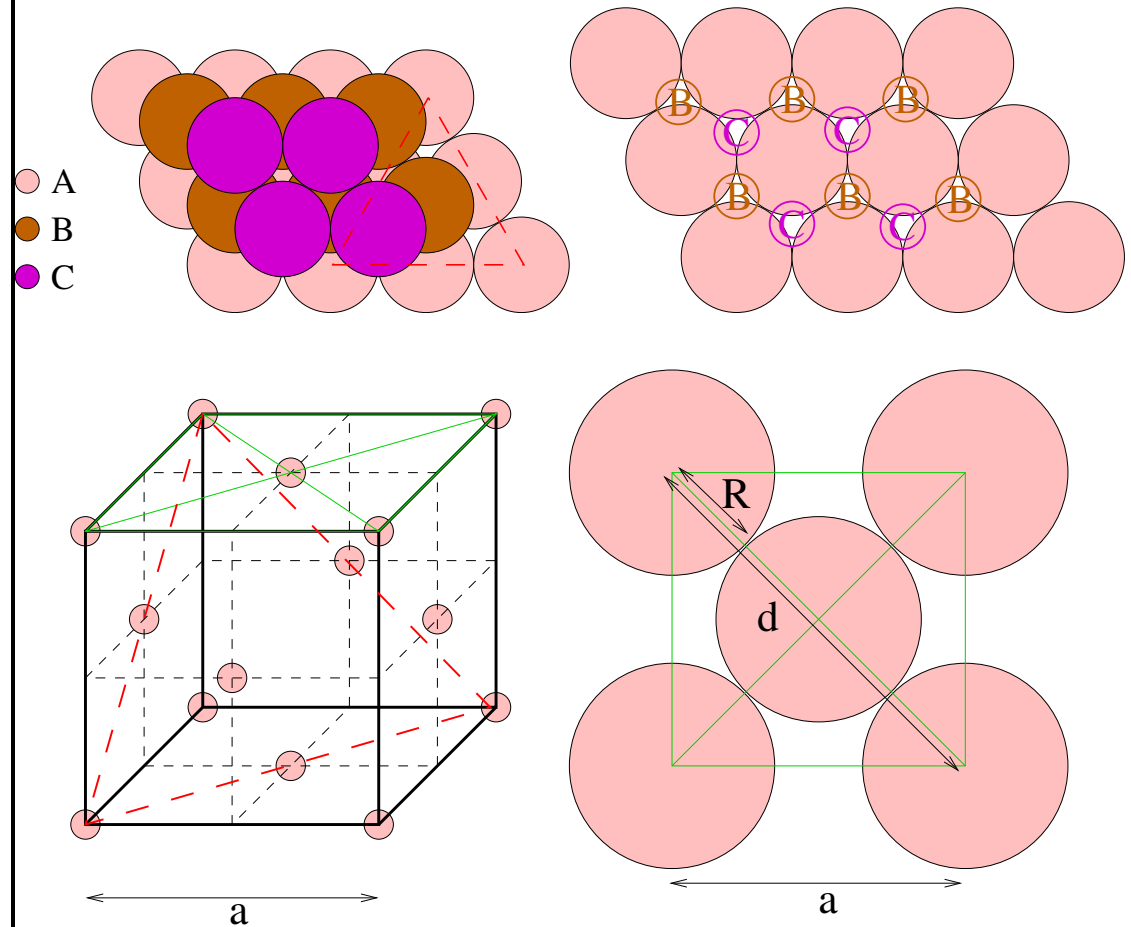
$$d = a\sqrt{2}, D = 4R = a\sqrt{3}$$

2 atomes par maille

Coordinance : 8 atomes plus proches voisins (ppv) à $a\sqrt{3}/2$

$$\text{Compacité} = \frac{\text{Volume atomes}}{\text{Volume maille}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = 0.68$$

Cubique Faces Centrées :



$$d = 4R = a\sqrt{2}$$

4 atomes par maille

Coordinance : 12 atomes ppv à $a/\sqrt{2}$

$$\text{Compacité} = \frac{\text{Volume atomes}}{\text{Volume maille}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = 0.74$$

III.B Réseau Réciproque

Fonction Périodique :

- Considérons la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui possède la périodicité du R.D. :

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

- On peut faire un développement en série de Fourier.
- Pour un réseau cubique, nous aurons :

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= \sum_{n_1, n_2, n_3} A_{n_1, n_2, n_3} e^{2i\pi n_1 \frac{x}{a}} \cdot e^{2i\pi n_2 \frac{y}{a}} \cdot e^{2i\pi n_3 \frac{z}{a}} \\ &= \sum_{n_1, n_2, n_3} A_{n_1, n_2, n_3} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}\end{aligned}$$

$$\text{avec } \vec{K} = \frac{2\pi}{a} n_1 \vec{e}_x + \frac{2\pi}{a} n_2 \vec{e}_y + \frac{2\pi}{a} n_3 \vec{e}_z$$

On peut généraliser à tout Réseau. On cherche à définir les vecteurs \vec{K} sachant que :

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

$$\sum A_{n_1, n_2, n_3} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = \sum A_{n_1, n_2, n_3} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$$

Le réseau réciproque (R.R.) est l'ensemble des vecteurs \vec{K} tels que : $e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1$.

- Un réseau réciproque est défini pour un réseau de Bravais spécifique.
- On note $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ les vecteurs primitifs du réseau de Bravais.
- On définit les vecteurs primitifs du réseau réciproque comme $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$.
- Un vecteur quelconque du R.R. se définit comme : $\vec{K} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$
- les vecteurs \vec{b}_j peuvent être choisis avec la condition : $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$

Pour respecter cette condition nous devons avoir :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V} \cdot \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3$$

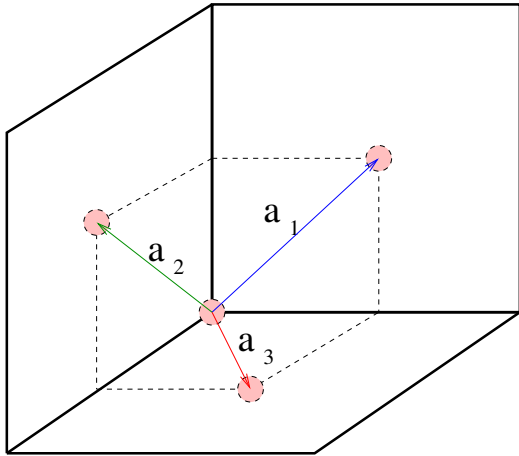
$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V} \cdot \vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V} \cdot \vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2$$

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

On retrouve bien $\vec{R} \cdot \vec{K} = 2\pi \times n$ où n est un entier.

Exemple : Réseau cubique faces centrées



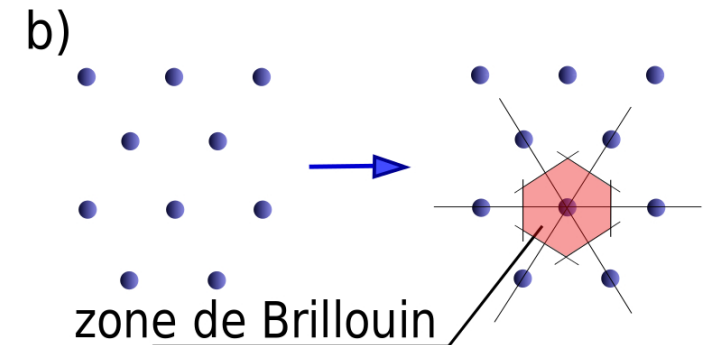
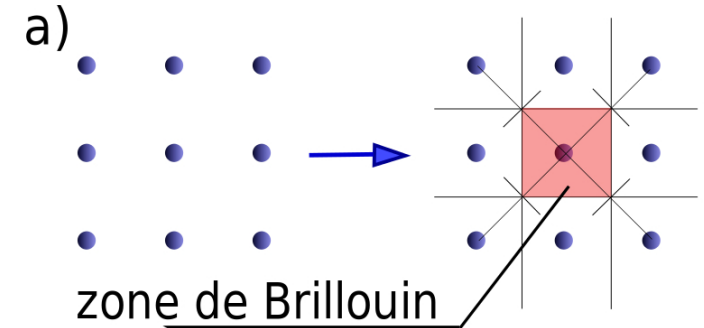
$$\begin{cases} \vec{a}_1 &= a (\vec{e}_y + \vec{e}_z) \\ \vec{a}_2 &= a (\vec{e}_z + \vec{e}_x) \\ \vec{a}_3 &= a (\vec{e}_x + \vec{e}_y) \end{cases}$$

paramètre de maille = $\sqrt{2} \cdot a$

$$\Rightarrow \begin{cases} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} (\vec{e}_y + \vec{e}_z - \vec{e}_x) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} (\vec{e}_z + \vec{e}_x - \vec{e}_y) \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{a} (\vec{e}_x + \vec{e}_y - \vec{e}_z) \end{cases}$$

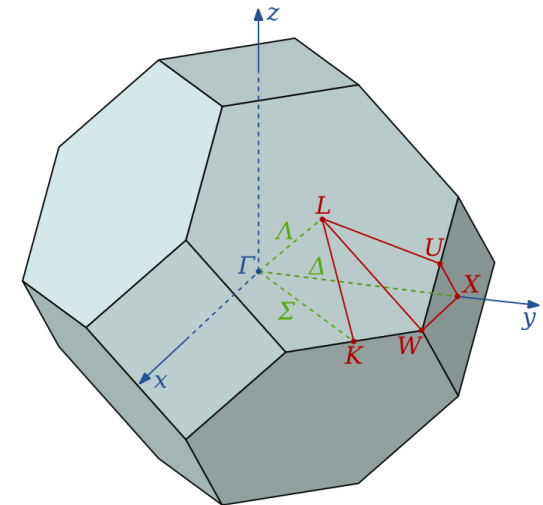
Remarque : Si V est le volume de la cellule primitive du R.D., alors le volume de la cellule primitive du R.R. est $\frac{(2\pi)^3}{V}$.

Construction de la 1^{ère} zone de Brillouin pour un réseau cubique et hexagonal 2D.



III.C La première zone de Brillouin

- La 1^{ère} zone de Brillouin est l'équivalent pour le R.R. de la maille primitive du R.D.
- Sa construction se base sur les médiatrices des vecteurs \vec{K} du R.R. entre p.p.v.

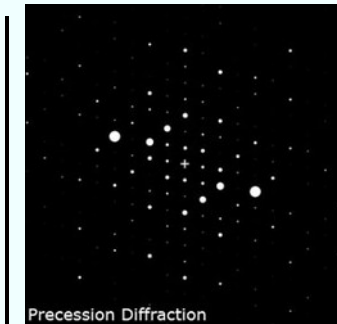


https://fr.wikipedia.org/wiki/Zone_de_Brillouin

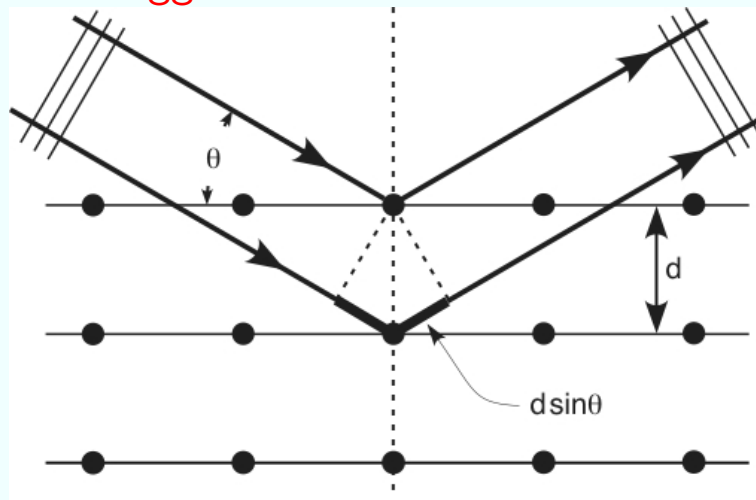
1^{ère} zone de Brillouin du réseau fcc

III.D La diffraction cristalline :

- On étudie la structure cristalline par diffraction.
- Il faut que le rayonnement ait une $\lambda \simeq a$, i.e. qq. Å.
- Rayonnement possible : Rayons X, électrons, neutrons.



La Loi de Bragg :



Le Rayonnement n'est diffracté que dans des directions privilégiées.

$$2d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda$$

Cette loi de Bragg n'est qu'un cas particulier d'une loi plus générale : $2\vec{k} \cdot \vec{K} = K^2$ où \vec{k} est le vecteur d'onde des rayons X.

On montre que : $d_{h,k,l} = 2\pi/|\vec{K}|$ avec $\vec{K} = h\vec{b}_1 + l\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$

Méthodes expérimentales :

- Méthode de Laue : Cristal immobile irradié par un faisceau polychromatique X.
- Méthode du cristal tournant : Le cristal est sur un axe tournant irradié par un faisceau monochromatique X.

IV La Structure de Bande

IV.A Le théorème de Bloch

Limites du modèle d'électrons libres :

- Ne permet pas de distinguer les métaux, semiconducteurs et isolants.
- Dans un champ électrique, la masse effective des électrons diffère de la masse de l'électron libre.

Pour décrire correctement ces propriétés, il est nécessaire de prendre en compte la périodicité du cristal.

1^{ère} formulation du théorème de Bloch :

On considère un système périodique

$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$ où \vec{R} est un vecteur du R.D.

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

La fonction d'onde est telle que :

$$|\Psi(\vec{r} + \vec{R})|^2 = |\Psi(\vec{r})|^2$$

$$\text{d'où } \begin{cases} \Psi(\vec{r} + \vec{a}_1) = e^{i\theta_1} \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + \vec{a}_2) = e^{i\theta_2} \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + \vec{a}_3) = e^{i\theta_3} \Psi(\vec{r}) \end{cases}$$

où θ_i sont des facteurs de phase.

En définissant, $\vec{k} = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3$ (1D $k = l \cdot \frac{2\pi}{Na}$)

$$e^{2i\pi(n_1 \cdot \frac{l_1}{N_1} + n_2 \cdot \frac{l_2}{N_2} + n_3 \cdot \frac{l_3}{N_3})} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

avec $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ (rappel $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij}$)

Pour une translation quelconque,

$$\begin{cases} \Psi(\vec{r} + n_1 \vec{a}_1) = (e^{i\theta_1})^{n_1} \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + n_2 \vec{a}_2) = (e^{i\theta_2})^{n_2} \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + n_3 \vec{a}_3) = (e^{i\theta_3})^{n_3} \Psi(\vec{r}) \end{cases}$$

ou encore,

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i(n_1 \cdot \theta_1 + n_2 \cdot \theta_2 + n_3 \cdot \theta_3)} \Psi(\vec{r})$$

Si l'on considère les conditions de BVK :

$$\begin{cases} \Psi(\vec{r} + N_1 \cdot \vec{a}_1) = \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + N_2 \cdot \vec{a}_2) = \Psi(\vec{r}) \\ \Psi(\vec{r} + N_3 \cdot \vec{a}_3) = \Psi(\vec{r}) \end{cases}$$

Cela implique $e^{iN_1 \cdot \theta_1} = e^{iN_2 \cdot \theta_2} = e^{iN_3 \cdot \theta_3} = 1$

Soit, $\theta_1 = 2\pi \frac{l_1}{N_1}$, $\theta_2 = 2\pi \frac{l_2}{N_2}$, $\theta_3 = 2\pi \frac{l_3}{N_3}$

avec, $l_1, l_2, l_3 \in \mathbb{Z}$.

On a donc,

$$e^{i(n_1 \cdot \theta_1 + n_2 \cdot \theta_2 + n_3 \cdot \theta_3)} = e^{2i\pi(n_1 \cdot \frac{l_1}{N_1} + n_2 \cdot \frac{l_2}{N_2} + n_3 \cdot \frac{l_3}{N_3})}$$

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

IV.B Propriétés du théorème

Remarques :

- Le nombre de vecteurs d'onde possible correspond au nombre de mailles N du R.D. Si N tend vers l'infini, \vec{k} varie de façon continue.

2^{eme} écriture du théorème de Bloch :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \phi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

démonstration :

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot \underbrace{\phi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})}_{\phi_{\vec{k}}(\vec{r})} \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \cdot \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

où $\phi_{\vec{k}}$ est périodique.

Equation de Schrödinger à 1D:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + U(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

On utilise un développement en série de Fourier :

$$\Psi(x) = e^{ik \cdot x} \sum_n C_n e^{iK_n \cdot x} \quad \Bigg| \quad U(x) = \sum_n C_n e^{iK_n \cdot x}$$

On peut ainsi réécrire l'équation de Schrödinger :

$$\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}_n)^2}_{E_n^0} C_n + \sum_m U_{n-m} \cdot C_m = E C_n$$

C'est une équation aux valeurs propres.

$$\begin{pmatrix} \dots & & & & & & \\ U_{-1} & E_{-1}^0 & U_1 & U_2 & & & \\ & U_{-1} & E_0^0 & U_1 & & & \\ & & U_{-2} & U_{-1} & E_{+1}^0 & U_1 & \\ & & & & & \dots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ C_{-1} \\ C_0 \\ C_{+1} \\ \vdots \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \vdots \\ C_{-1} \\ C_0 \\ C_{+1} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Pour un point \vec{k} de la zone de Brillouin la résolution de cette équation aux valeurs propres conduit à un ensemble d'énergies (propres) $E_n(\vec{k})$ et de fonctions d'onde (propres) $\Psi_{n,\vec{k}}$ indexées par un indice n , l'indice de bande.

On appelle **structure de bande** la représentation de $E_n(\vec{k})$ en fct de \vec{k} .

Approximation du réseau vide :

On suppose que $U(\vec{r}) = 0$
(idem Sommerfeld).

On obtient, $E_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}_n)^2$

\vec{K}_n étant un vecteur du R.R. et \vec{k} un vecteur de la 1^{ère} zone de Brillouin.

A 1D, on a $E_n(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (k \pm n \frac{2\pi}{a})^2$

⇒ Approximation parabolique.

https://en.wikipedia.org/wiki/Empty_lattice_approximation

Les électrons presque libres :

On se place en limite de zone de Brillouin :
 $\vec{k} = -\frac{1}{2}\vec{K}_1$, soit :

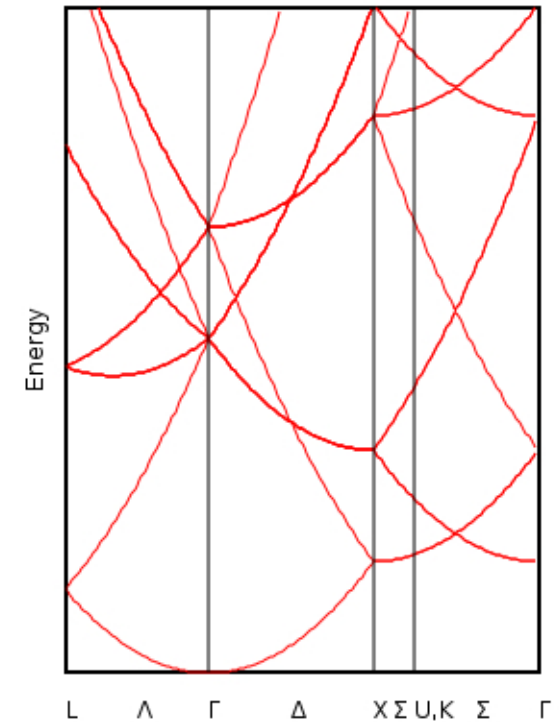
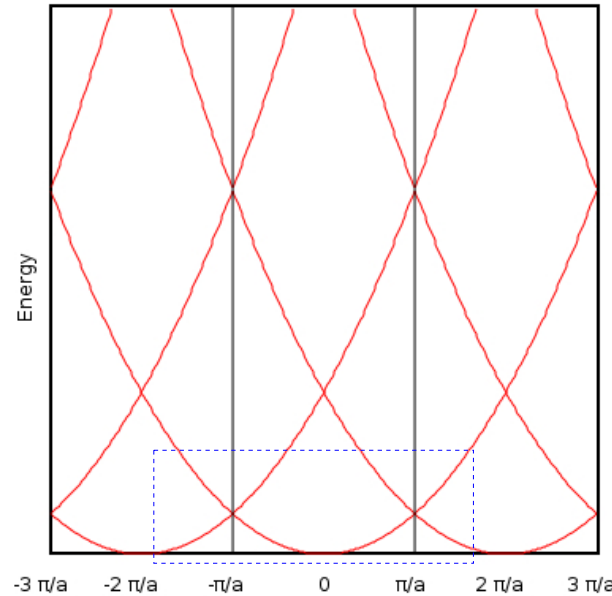
$$E^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{K}_1)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (\frac{1}{2}\vec{K}_1)^2.$$

En prenant uniquement C_0 et C_1 non nuls et $U_n = U$ constant, on obtient :

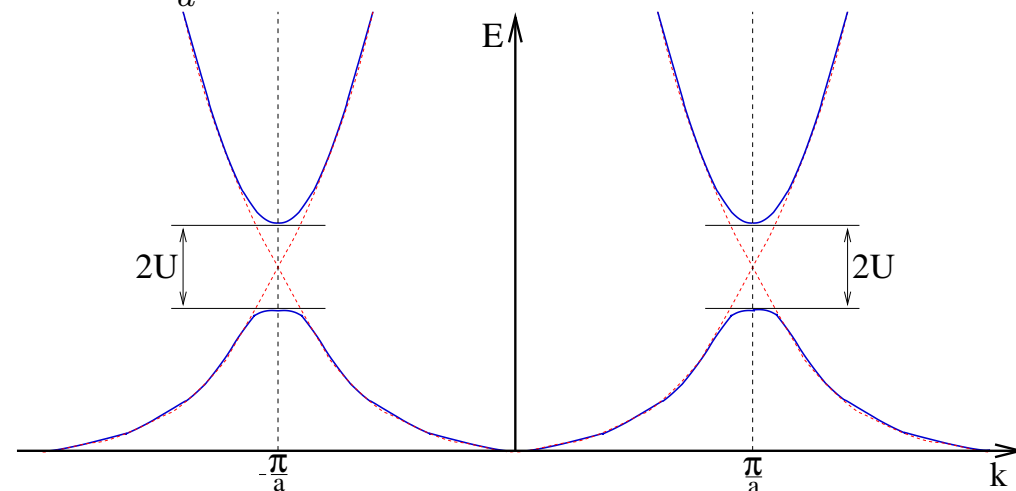
$$\begin{cases} (E^0 - E)C_0 + U.C_1 = 0 \\ U.C_0 + (E^0 - E)C_1 = 0 \end{cases}$$

Solutions : $E = E^0 \pm U$.

Pour un réseau fcc (3D), Le repliement se complique :

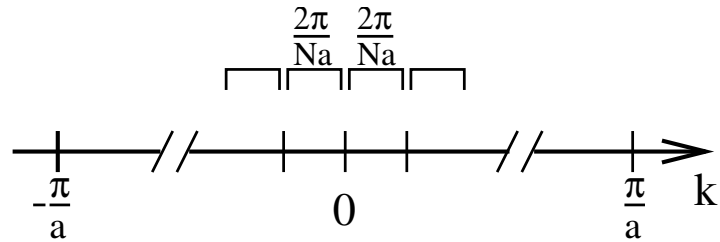


Pour $k = \pm \frac{\pi}{a}$, on a un **anti-croisement**.



Remarques :

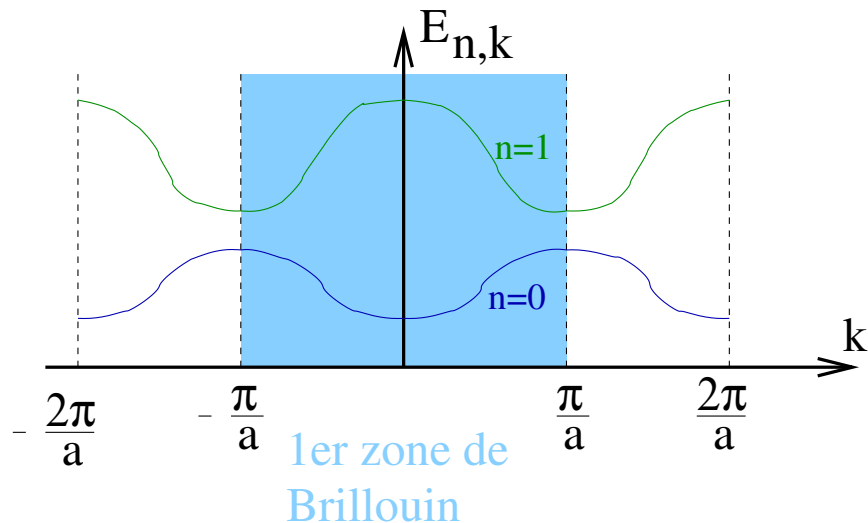
- Les vecteur \vec{k} sont discrets :



- Invariance par translation d'un vecteur \vec{K} du R.R. : $E_n(\vec{k} + \vec{K}) = E_n(\vec{k})$
- Symétrie : $E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$

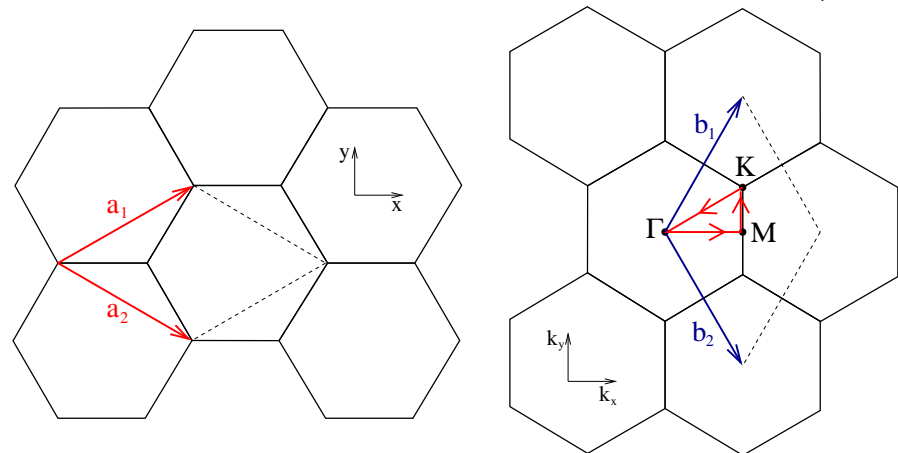
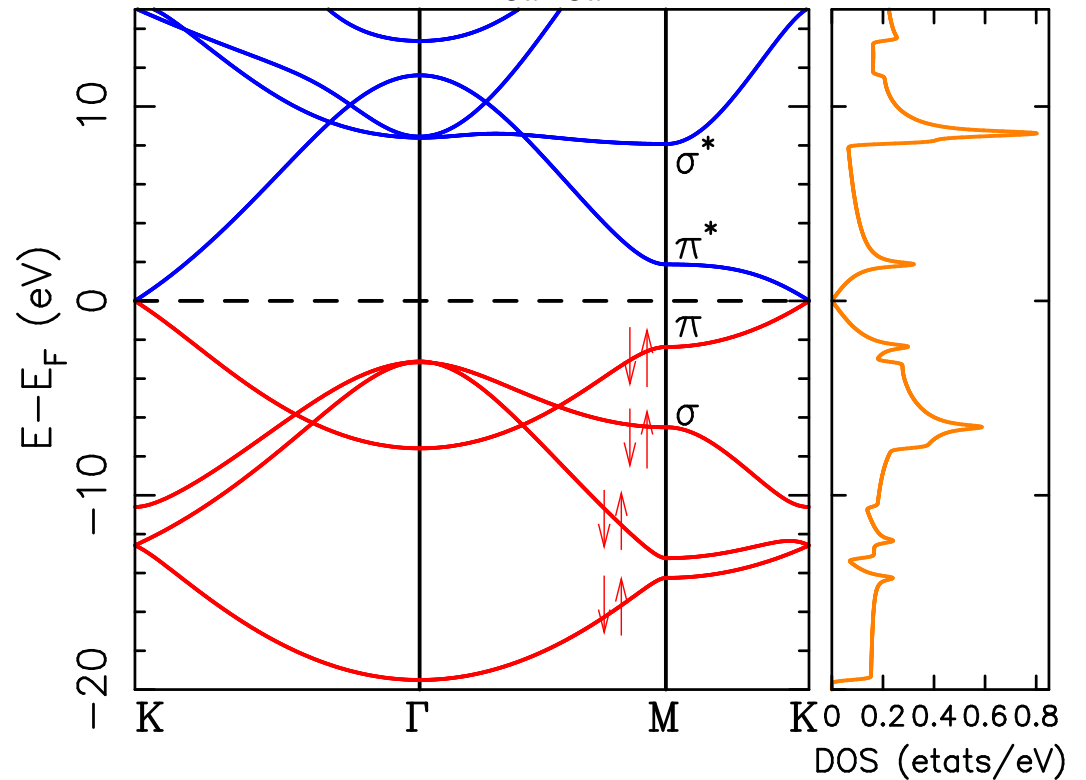
Conséquences :

- La représentation de la structure de bande se répète. On se limiter à la première zone de Brillouin.
- A 1D la 1^{er} zone de Brillouin s'étend de $]-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}]$. On se limite à $[0; \frac{\pi}{a}]$



Exemple du Graphène :

Pour des système à 2 et 3D, on utilise des points de haute symétries : $\Gamma \rightarrow (0, 0)$, $K \rightarrow (\frac{2\pi}{3a}, \frac{\pi}{3a})$, $M \rightarrow (\frac{\pi}{a}, 0)$

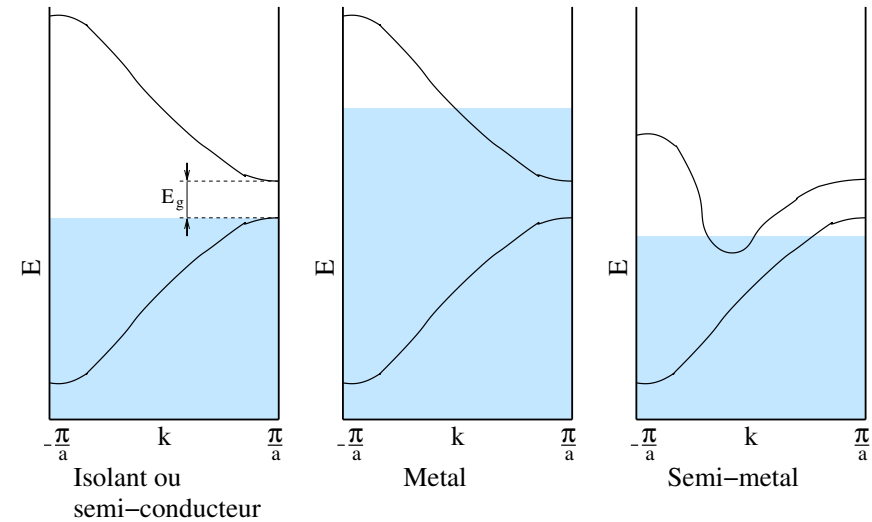


IV.C Métaux, isolants et semi-conducteurs

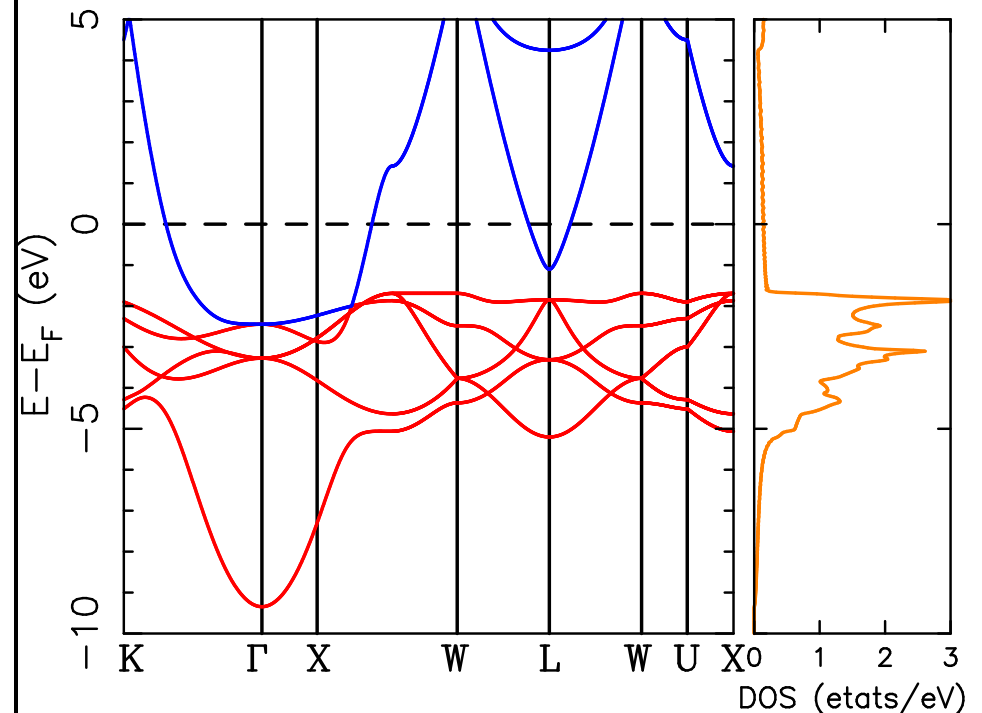
- Les valeurs permises de k à 1D sont : $k = l \times \frac{2\pi}{Na}$ avec $l \in [-\frac{N}{2}+1; +\frac{N}{2}] \Leftrightarrow k \in]-\frac{\pi}{a}; +\frac{\pi}{a}]$
- Le nombre total de points \vec{k} correspond exactement à N le nombre de mailles élémentaires.
- En tenant compte du spin, nous avons $2N$ états indépendants pour chaque bande.
- Ces états sont occupés par les électrons des atomes de chaque maille.

Conséquences :

- **Nombre impair d'électrons de valence** par maille (K, Cu, Al ...) : La dernière bande est à moitié remplie (N états occupés sur $2N$). On a alors obligatoirement un comportement métallique.
- **Nombre pair d'électrons de valence** : On a une bande totalement remplie éventuellement séparée de la suivante par une bande interdite. Cependant, cela n'assure pas d'avoir un isolant.
 - S'il y a recouvrement entre bandes \Rightarrow Métal
 - S'il n'y a pas de recouvrement, alors il s'agit d'un isolant (Si, Ge, C diamant ...)
- Si la largeur du gap $E_g \geq 2 \text{ eV} \Rightarrow$ Isolant
- Si la largeur du gap $E_g < 2 \text{ eV} \Rightarrow$ Semi-conducteur



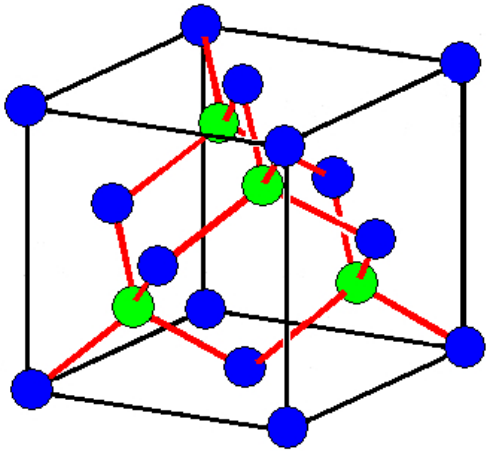
Exemple 1 : Cu: [Ar], (3d)¹⁰, (4s)¹



11 électrons de valence/maille occupant 5 bandes complètement remplies et 1 bande à moitié remplie. Cu, Ag, Au sont de métaux nobles.

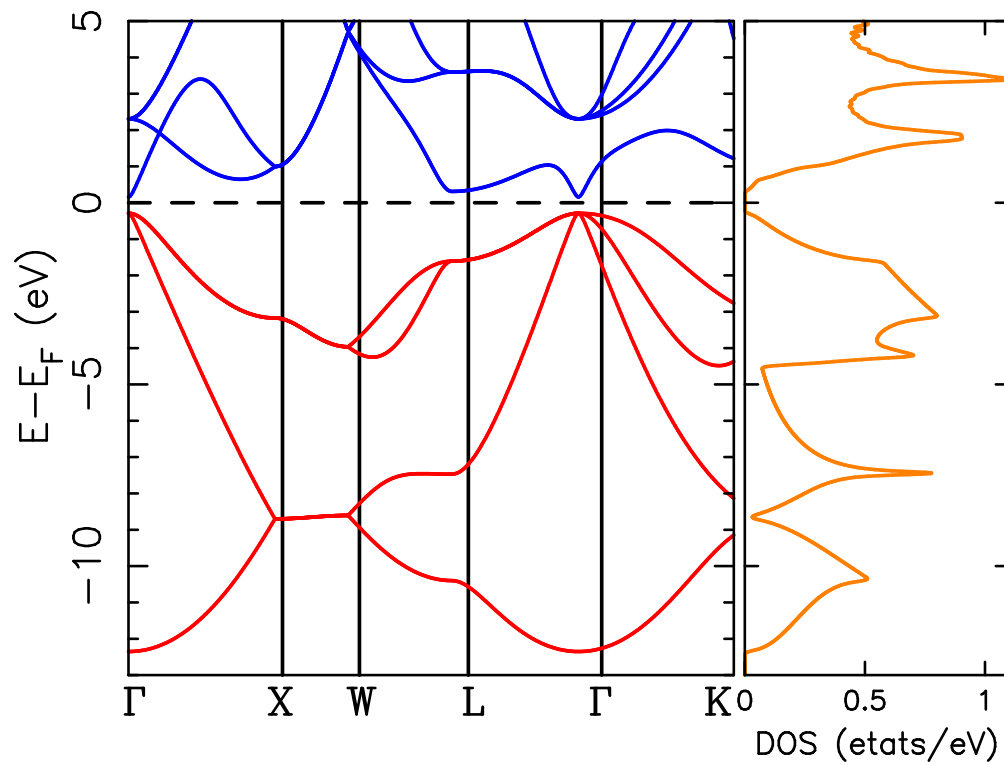
Exemple 2 :

La structure Diamant



- C'est un réseau cubique face centrée avec un motif de 2 atomes.
- C'est la structure du carbone diamant. Isolant avec $E_g = 5.5$ eV.
- Le silicium et le germanium cristallin ont également cette structure. Ils sont semi-conducteurs.
- Le silicium présente un gap indirect. Pour faire une transition optique (émission) entre la bande de conduction et la bande de valence, il faut une variation de moment :
$$\hbar\omega = E_{\text{gap}} + E_{\text{phonon}} \text{ et } \vec{k}_{\text{valence}} - \vec{k}_{\text{conduction}} = \vec{k}_{\text{phonon}}$$
- Les transitions sont beaucoup moins probables.

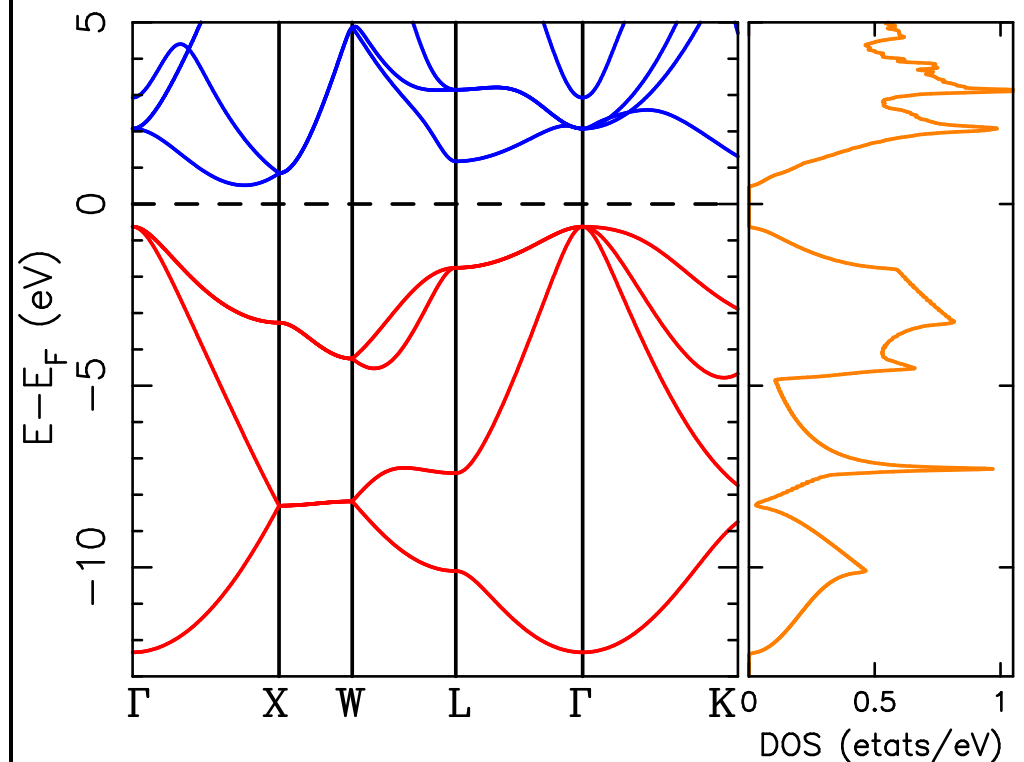
Ge: [Ar], (4s)², (4p)²



Semi-conducteur à gap direct (point Γ).

$E_g = 0,67$ eV (300 K)

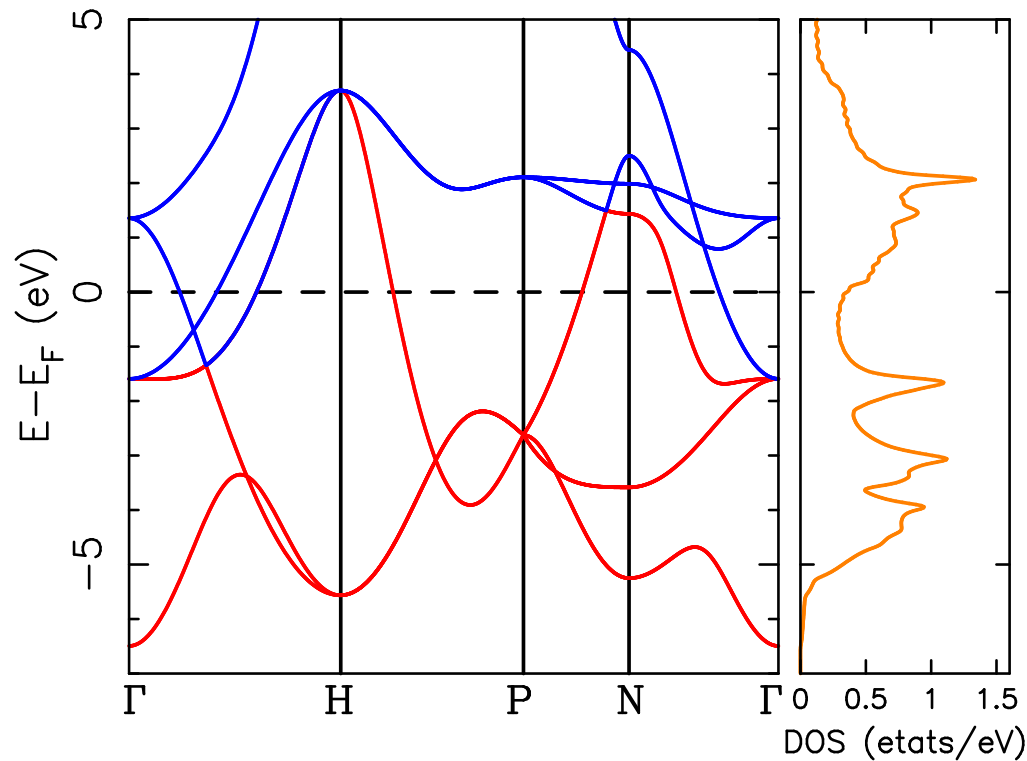
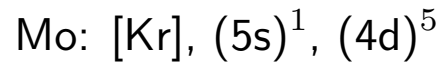
Si: [Ne], (3s)², (3p)²



Semi-conducteur à gap indirect. Le Gap est entre le point K et le point Γ .

$E_g = 1,12$ eV (300 K)

Exemple 3 : Les métaux de transition



Métal dit de transition avec une sous-couche d incomplète.

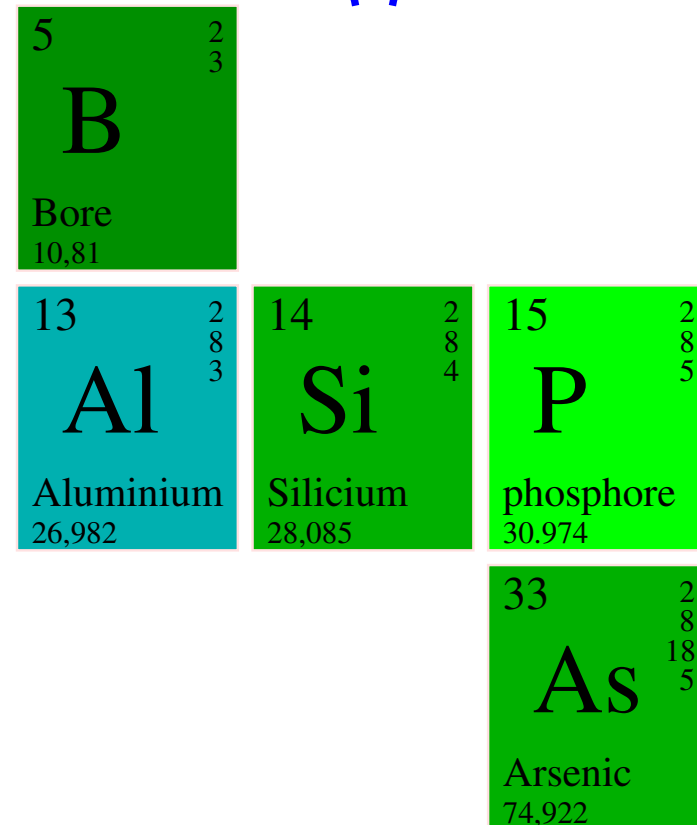
Du fait du recouvrement des bandes d, les électrons vont se répartir sur plusieurs bandes (bandes incomplètement remplies) ce qui conduit à un métal.

IV.D Semi-conducteurs dopés

- Le dopage correspond à l'insertion d'un atome étranger dans la structure cristalline.

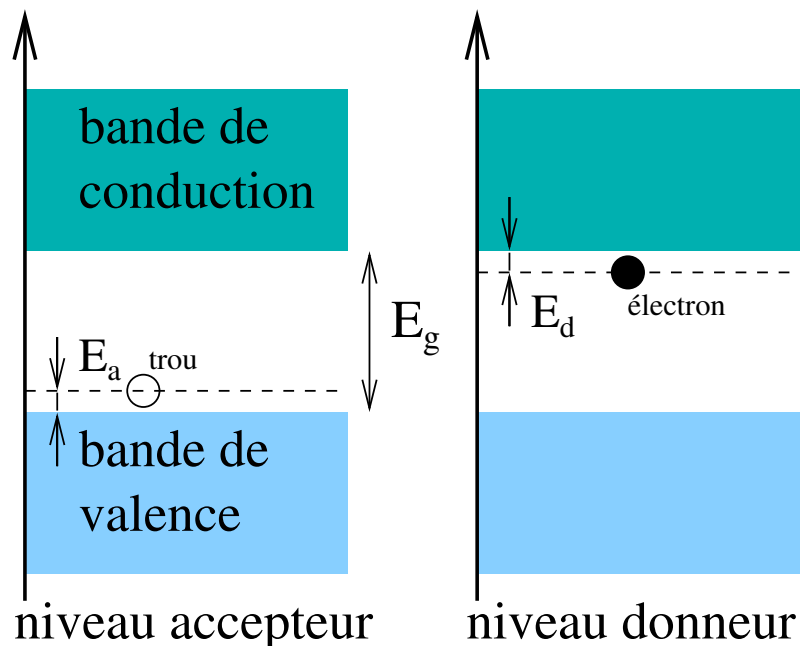
dopage p et n du silicium

dopage par trous dopage par électrons



- Cette insertion pouvant être en substitution ou en intercalation.
- Le dopant est choisi de façon à apporter un électron de valence en plus ou en moins.

- Le dopant en substitution va former un niveau d'énergie au voisinage de la bande de valence ou de conduction.



$$E_a(B) = 45 \text{ meV}, E_d(P) = 45 \text{ meV}, E_d(As) = 49 \text{ meV}$$

- Si $E_d \simeq 3/2k_B.T$, alors un électron du niveau donneur peut passer dans la bande de conduction.
- Idem, Si $E_a \simeq 3/2k_B.T$, alors un électron de la bande de valence peut passer sur le niveau accepteur et créer un trou dans la bande de valence.

rq : $T = 300 \text{ K}$, $3/2k_B.T = 38.8 \text{ meV}$

IV.E Masse effective

Rappel : Pour un électron libre, la vitesse se définit comme ω/k (relation de dispersion). Dans un cristal, il faut considérer : $v_g = \frac{d\omega}{dk}$.

$$\text{Or, } E = \hbar\omega \Leftrightarrow v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \Rightarrow \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dkdt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dk}{dt}$$

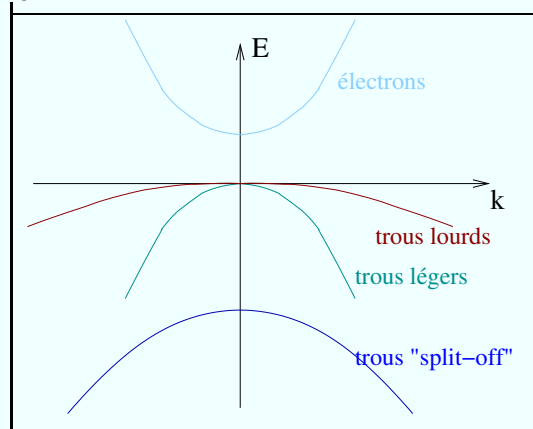
Loi classique de la dynamique pour un porteur de charge (trou ou électron) : $F = \frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt}$ (De Broglie).

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \cdot F \Leftrightarrow F = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1} \frac{dv_g}{dt}$$

En comparant avec la loi de la dynamique :

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1}$$

La masse des porteurs dépend de la courbure des bandes. Selon les bandes, la masse varie.



Exemple : Germanium m^*/m_e

Trous			électrons
Lourd	Léger	Split-off	
0,33	0,043	0,084	0,041

V.A Vibrations des réseaux monoatomiques

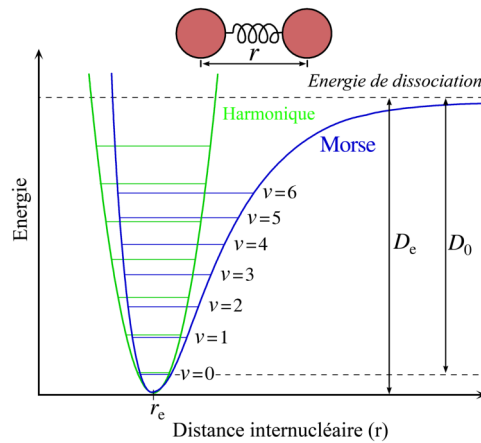
- On considère les vibrations des atomes d'un cristal monoatomique selon une direction privilégiée ([100],[110]...).
- On décrit les vibrations classiquement *i.e.* résolution de l'équation de la dynamique.

- Le potentiel de Morse est un modèle d'interaction pour les molécules diatomiques :

$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2$$

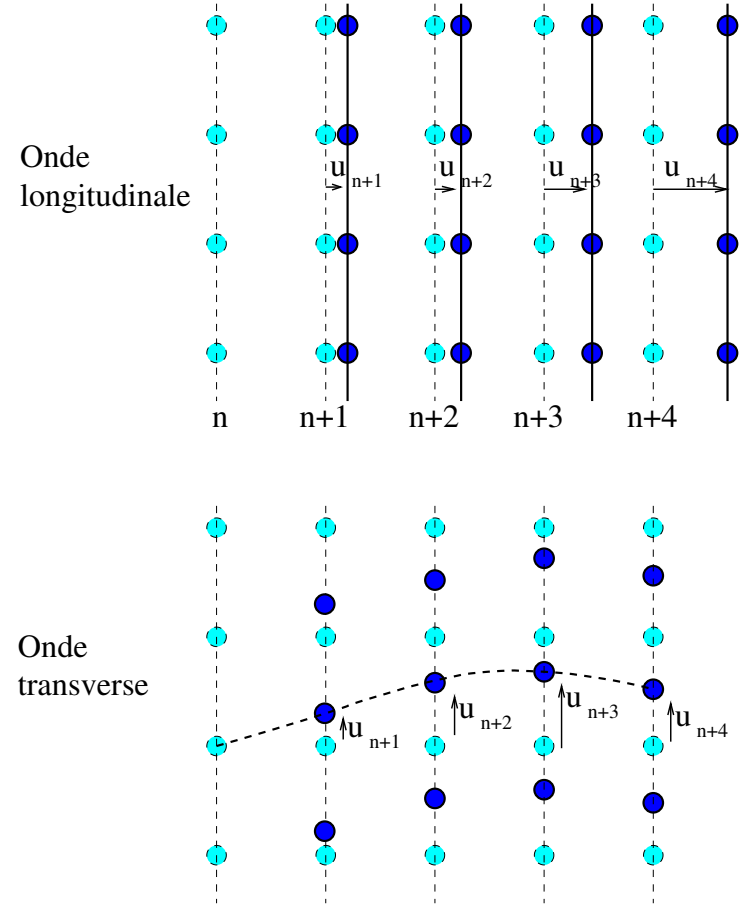
- Al'ordre 2, les interactions atomiques sont approximées par un potentiel harmonique :

$$V(r) = \frac{1}{2}C(r - r_e)^2$$



Approximation harmonique du potentiel de Morse.

- C est la constante de force de rappel.
- Les vibrations peuvent être : $\begin{cases} \text{Longitudinales (1 mode)} \\ \text{Transverses (2 modes)} \end{cases}$
- On résout l'équation de la dynamique pour un plan atomique n en interaction avec les autres plans.



A 1D, nous avons $x_n(t) = na + u_n(t)$

L'énergie potentielle sur le plan n est :

$$V_n(t) = \frac{1}{2} \sum_p C_p [u_n(t) - u_p(t)]^2$$

Si l'on considère uniquement les interactions entre les plans plus proches

$$V_n = \frac{1}{2}C \left[(u_n - u_{n-1})^2 + (u_n - u_{n+1})^2 \right]$$

La force sur le plan n est : $F_n = -\frac{dV_n}{du_n}$ (force conservative)

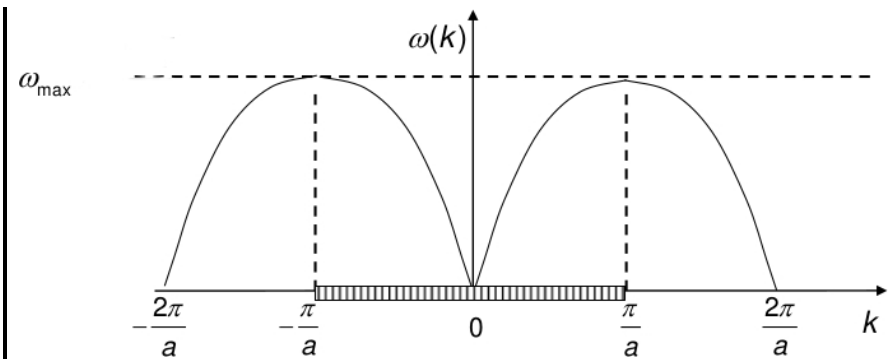
$$\begin{aligned} M \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= F_n = -C(u_n - u_{n-1}) - C(u_n - u_{n+1}) \\ &= -C(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) \end{aligned}$$

- Nous cherchons des solutions harmoniques de la forme :

$$u_n(t) = U_n e^{i\omega t}$$

$$\Rightarrow M\omega^2 u_n = C(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})$$

- Les positions atomiques sont discrètes : $x_n = na$
- Théorème de Bloch : $U_n = U_{n-1} e^{ika} = U_0 \cdot e^{ik \cdot (na)}$



On peut se limiter à la 1^{er} zone de Brillouin : $\omega(k) = \omega(k + K)$.

$$M\omega^2 = 2C [1 - \cos(ka)] \Leftrightarrow \omega(k) = \underbrace{\sqrt{\frac{4C}{M}}}_{\omega_{\max}} |\sin(ka/2)|$$

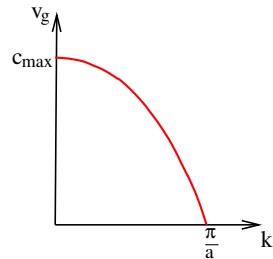
La vitesse de groupe est :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{C \cdot a^2}{M}} |\cos(ka/2)|$$

Elle représente la vitesse du centre du paquet d'ondes.

Cas du continuum : $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\rho}{E} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$

u représente l'onde de déplacement et $c = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$



Module d'Young (Loi de Hook $\sigma = E \epsilon$) : $E = a \frac{\partial^2 V}{\partial u^2}$.

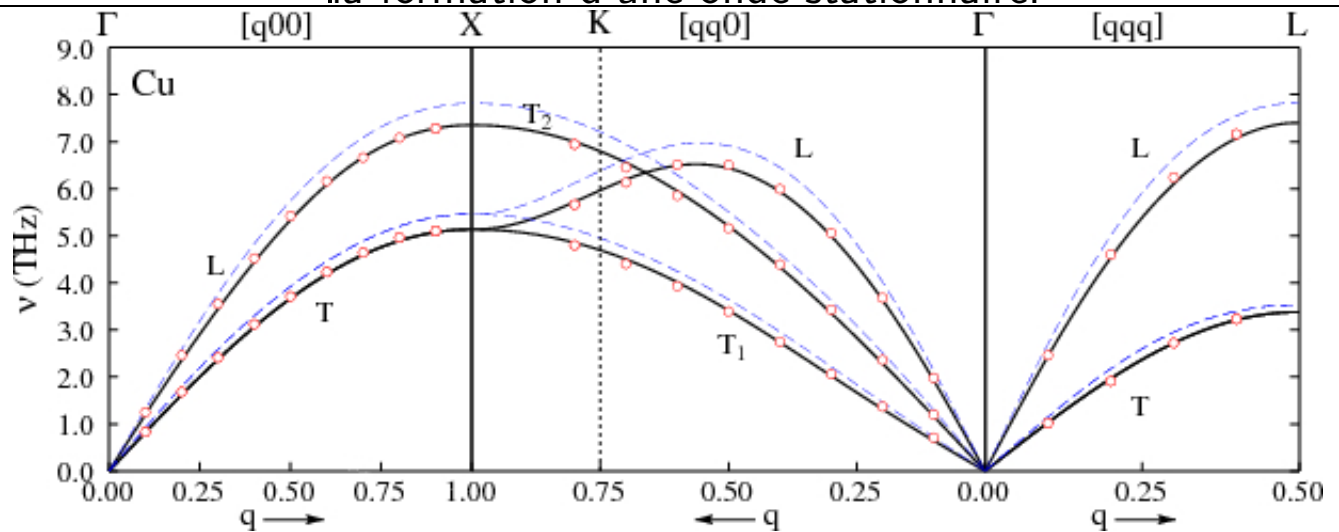
avec $\rho = M/a$ (1D), on obtient $c = \sqrt{\frac{C \cdot a^2}{M}}$

On retrouve la célérité si $\lambda \rightarrow \infty$ ($k = 0$) : c_{max}

Rq : Pour $k = \pm\pi/a$, $v_g = 0$. Cela correspond à la formation d'une onde stationnaire.

Exemple : Cuivre

- On retrouve 2 modes transverses et 1 mode longitudinal.
- On mesure expérimentalement la dispersion par diffusion inélastique des neutrons.



V.B Vibrations des réseaux diatomiques

Nous avons cette fois deux équations :

$$\begin{cases} M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \\ M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = C(u_{n+1} + u_n - 2v_n) \end{cases}$$

Les solutions sont du type :

$$\begin{cases} u_n(t) = U_0 e^{ik(na)} \cdot e^{-i\omega t} \\ v_n(t) = V_0 e^{ik(na)} \cdot e^{-i\omega t} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \omega^2 M_1 U_0 = 2C \cdot U_0 - C \cdot V_0 (1 + e^{-ika}) \\ \omega^2 M_2 V_0 = 2C \cdot V_0 - C \cdot U_0 (e^{ika} + 1) \end{cases}$$

Ces équations admettent une solution ssi :

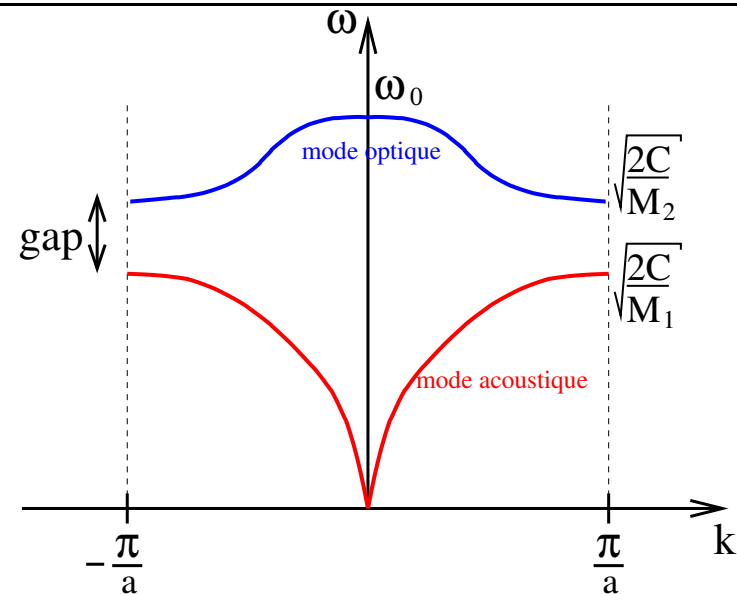
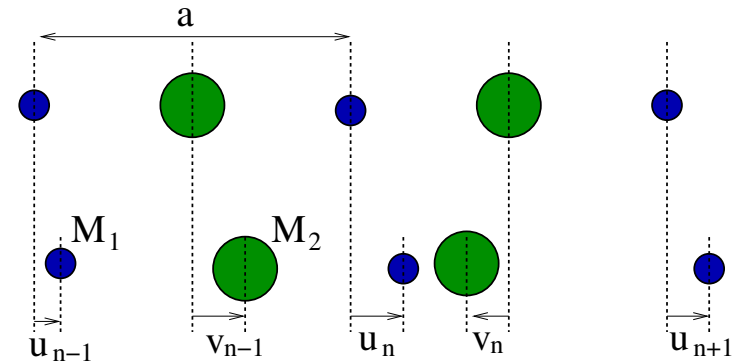
$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C(1 + e^{-ika}) \\ -C(1 + e^{ika}) & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2(1 - \cos(ka)) = 0$$

Les solutions sont :

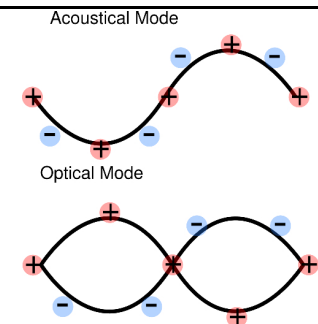
$$\omega^2(k) = \frac{\omega_0^2}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2(ka/2)} \right)$$

avec $\omega_0^2 = \frac{2C(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}$ et $\gamma^2 = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$.



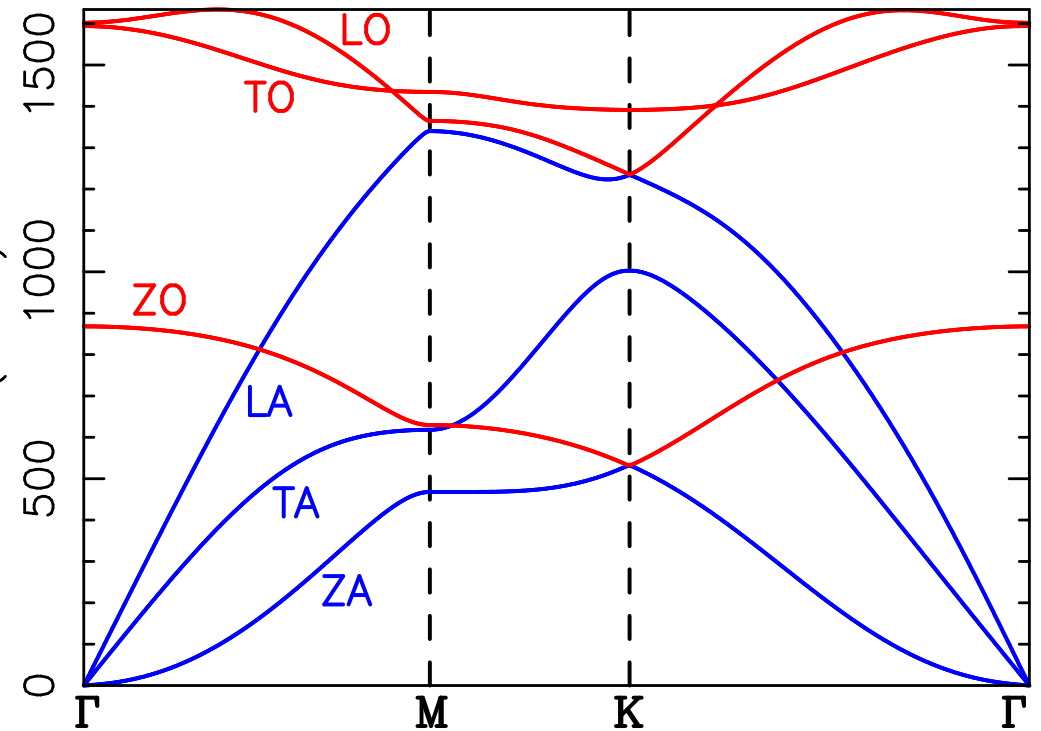
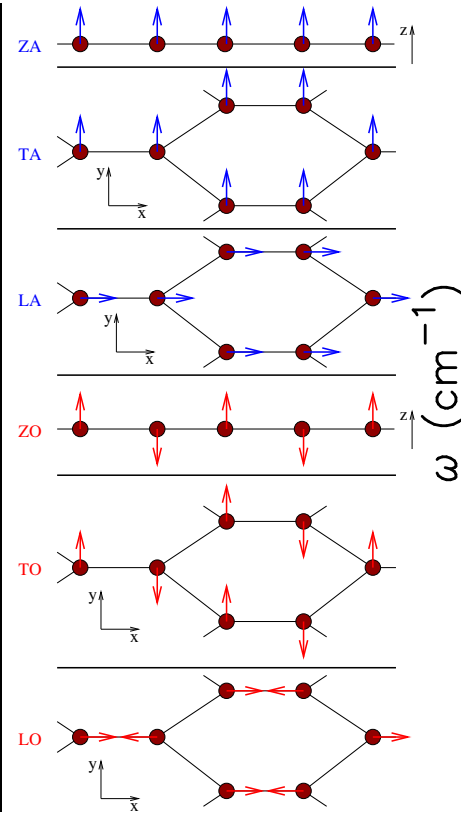
Remarques :

- Pour les modes acoustiques la vibration est en phase.
- Pour les modes optiques la vibration est en opposition de phase.
- Quand il y a N_a atomes/maille, on a $3N_a - 3$ modes optiques et toujours 3 modes acoustiques.



Exemple 1 : Graphène

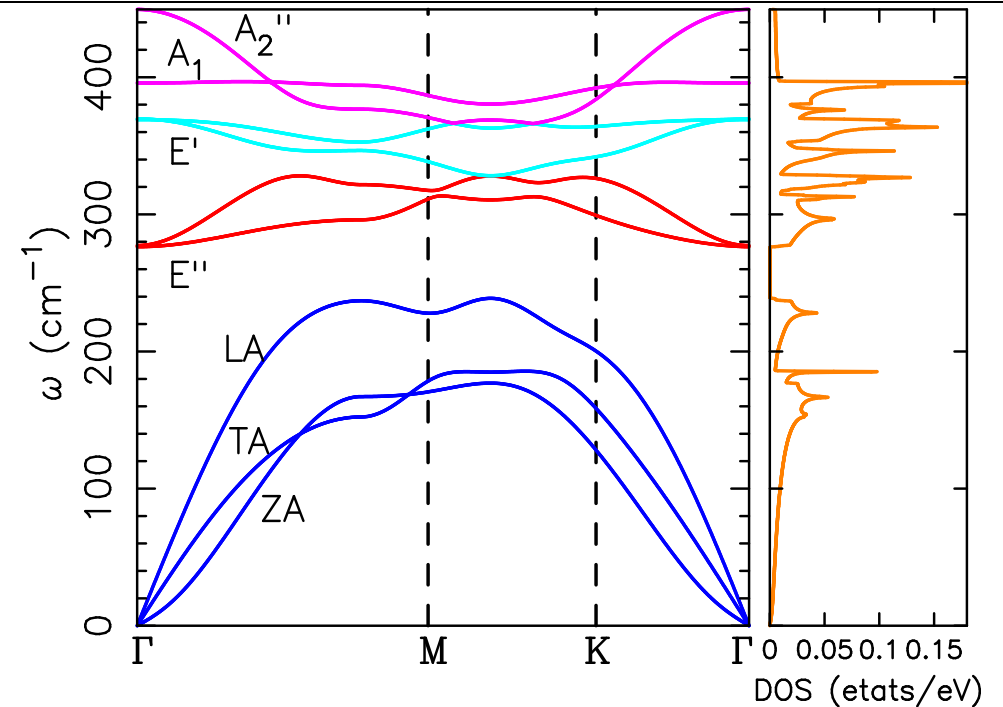
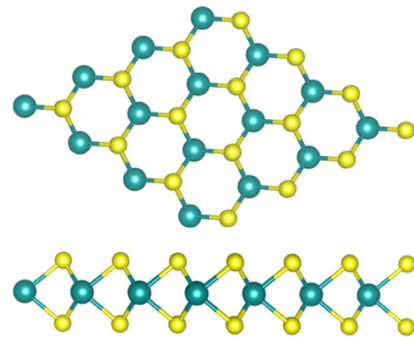
- Il y a 2 atomes par maille (même masse).
- Les 2 modes transverses sont selon y et z (\perp au plan).
- Il n'y a pas de gap car les 2 atomes ont la même masse.
- Les modes optiques sont en opposition sur les 2 atomes.



Exemple 2 : MoS₂

groupe D_{3h}	Direction	Atomes
E''	// plan	S
E'	// plan	Mo+S
A_1	\perp plan	S
A''_2	\perp plan	Mo+S

- 3 atomes par maille : 6 modes optiques.
- Un gap apparaît entre les modes acoustiques et optiques



V.C Propriétés Energétiques et Thermiques

- Un phonon correspond à un mode de vibration. Ce sont des quasi-particules.
- Ils permettent d'expliquer entre autres la propagation des ondes sonores, la chaleur spécifique, la conductivité thermique ...
- A l'échelle atomique l'étude des vibrations du réseau est un problème quantique. La principale implication est la quantification de l'énergie.
- La M.Q. montre que l'énergie des phonons de fréquence ω est : $E = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$
- n représente le nombre de phonons ayant une fréquence ω .
- **Propriété remarquable** : En l'absence de phonon ($n = 0$), l'énergie n'est pas nulle. C'est une propriété purement quantique.
- Les phonons sont des Bosons. Contrairement aux électrons ils peuvent occuper le même état d'énergie. A $T = 0$ K ils se condensent tous dans l'état fondamental (condensat de Bose-Einstein).
- Occupation moyenne (statistique de Bose-Einstein) : $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}$, $\tau = k_B.T$

Probabilité d'avoir n phonons de fréquence ω (Boltzmann) : $P_n(T) = \frac{1}{Z} e^{-E/\tau} = \frac{1}{Z} e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/\tau}$

Par normalisation, on doit avoir $\sum_{n=0}^{\infty} P_n(T) = 1$, soit : $\frac{1}{Z} e^{-\hbar\omega/2\tau} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/\tau} = 1$.

$$\frac{1}{Z} e^{-\hbar\omega/2\tau} \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} x^n}_{1/(1-x)} = 1 \text{ avec } x = e^{-\hbar\omega/\tau} \Rightarrow \text{d'où } Z = e^{-\hbar\omega/2\tau} / (1 - e^{-\hbar\omega/\tau})$$

On peut ainsi définir l'occupation moyenne d'un mode : $\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n.P_n(T)$

Energie moyenne :

L'énergie moyenne pour un mode de fréquence $\omega_\alpha(\vec{k})$ s'exprime comme :

$$\langle E_\alpha(T, \omega) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n(T) = \frac{1}{2} \hbar \omega_\alpha(\vec{k}) + \hbar \omega_\alpha(\vec{k}) \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot P_n(T) = E_0 + \hbar \omega_\alpha(\vec{k}) (1-x) \sum_{n=0}^{\infty} n x^n$$

or $x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \sum_{n=0}^{\infty} n x^n = \frac{x}{(1-x)^2}$, d'où :

$$\langle E_\alpha(T, \omega) \rangle = \hbar \omega_\alpha(\vec{k}) \left(\underbrace{\frac{1}{e^{\hbar \omega_\alpha(\vec{k})/\tau} - 1}}_{\langle n \rangle} + \frac{1}{2} \right)$$

L'énergie totale de vibration à T due à l'ensemble des modes et pour tous les vecteurs d'ondes est :

$$E_{vib}(T) = \sum_{\alpha=1}^{3N_a} \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_\alpha(\vec{k}) \left(\frac{1}{e^{\hbar \omega_\alpha(\vec{k})/\tau} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

Rappel : Le nb de vecteur \vec{k} est discret (N nb de cellules). Si N est grand, on peut remplacer la somme

par une intégrale. $\sum_{\vec{k}} f(\omega(\vec{k})) \simeq \frac{1}{(2\pi)^3/V} \int f(\omega(\vec{k})) d^3k = \int f(\omega) \cdot g(\omega) d\omega$

Comme pour les électrons, il est possible de définir une densité d'état $g(\omega) d\omega$ correspondant aux nombres d'états compris entre ω et $\omega + d\omega$. On normalise g de sorte que : $\int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = 3N \cdot N_a$.

$$E_{vib}(T) = \int_0^{\infty} \hbar \omega \cdot g(\omega) \left(\frac{1}{e^{\hbar \omega/\tau} - 1} + \frac{1}{2} \right) d\omega$$

Chaleur spécifique : $c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$

En première approximation, la contribution des phonons à la chaleur spécifique s'exprime comme :

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\infty} \hbar\omega \cdot g(\omega) \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau_{-1}}} + \frac{1}{2} \right) d\omega \simeq \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\infty} \hbar\omega \cdot g(\omega) \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau_{-1}}} \right) d\omega$$

Modèle classique de Dulong-Petit :

Si l'on considère $k_B T \gg \hbar\omega$ alors :

$$\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \simeq \frac{1}{1 + \hbar\omega/k_B T - 1} = k_B T / \hbar\omega, \text{ d'où}$$

$$\begin{aligned} c_v &\simeq \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\infty} \hbar\omega \cdot g(\omega) \cdot \frac{k_B T}{\hbar\omega} d\omega \\ &= k_B \int_0^{\infty} g(\omega) d\omega \\ &= \mathbf{3k_B \cdot N \cdot N_a} \end{aligned}$$

On retrouve la loi classique qui ne prend pas en compte la nature quantifiée des vibrations.

Cette loi ne permet pas d'expliquer pourquoi $c_v \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0$.

Modèle d'Einstein :

Dans ce modèle on considère qu'il n'y a qu'une fréquence de vibration ω_E , soit :

$$g(\omega) = 3 \cdot N \cdot N_a \delta(\omega - \omega_E)$$

$$\begin{aligned} c_v &= 3 \cdot N \cdot N_a \hbar\omega_E \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1} \right) \\ &= 3 \cdot N \cdot N_a k_B \left(\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \right), \text{ avec } x = \hbar\omega_E / k_B T \end{aligned}$$

On définit la température d'Einstein comme :

$$T_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$$

- Pour $T \gg T_E$ ($x \ll 1$) on retrouve la loi de Dulong-Petit.
- Pour $T \ll T_E$ ($x \gg 1$), $c_v \rightarrow 0$.

Par contre, pour $T \ll T_E$ la décroissance est exponentielle : $c_v \simeq 3 \cdot N \cdot N_a k_B \frac{T_E^2}{T^2} e^{-T_E/T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$

On observe expérimentalement que $c_v \propto T^3$ pour $T \rightarrow 0$. Le modèle d'Einstein permet de prendre en compte la nature discrète des niveaux d'énergie mais ne décrit pas correctement le comportement des modes acoustiques qui sont prépondérants à basse température.

Modèle de Debye :

On considère cette fois les modes acoustiques en prenant comme relation de dispersion $\omega = ck$ (approximation des grandes longueurs d'onde), où c est la vitesse de groupe. De plus on considère une fréquence limite ω_D de façon à retrouver le nombre correct de modes.

Densité d'état :

Nous avons :

$$\begin{aligned} 3.N.N_a &= \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint_{k < k_D} d^3k = \frac{V}{8\pi^3} \int_0^{k_D} 4\pi k^2 dk \\ &= V \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3} d\omega \end{aligned}$$

La densité d'état est donc : $g(\omega) = V \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3}$

Par intégration, nous avons $3.N.N_a = V \frac{\omega_D^3}{6\pi^2 c^3}$ soit :

$$\omega_D = \left(18\pi^2 \frac{N.N_a}{V} \right)^{1/3} c$$

On définit également la température de Debye :

$$T_D = \hbar\omega_D / k_B$$

Chaleur spécifique :

$$c_v = V \int_0^{\omega_D} \hbar\omega \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3} \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega$$

$$\begin{aligned} c_v &= V \frac{k_B}{2\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \\ &= 9.N.N_a k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned}$$

- $T \ll T_D : \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \simeq \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$

et donc $c_v \simeq \frac{12\pi^4}{5} N.N_a k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \propto T^3$

- $T \gg T_D : c_v \simeq 9N.N_a k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x_D} x^4 \frac{1}{x^2} dx$

Soit, $c_v = 3N.N_a k_B$

