



# Elements de Physique des solides:

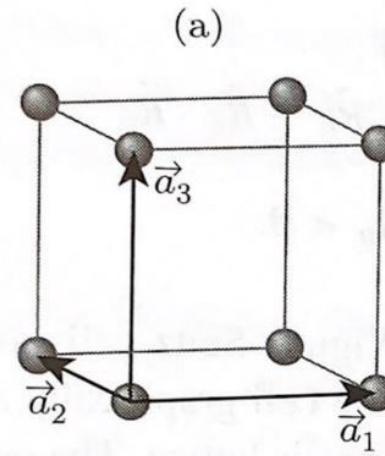
## Cours 1: structure cristalline, théorème de Bloch, bandes d'énergie

Gwendal Fèvre, [gwendal.feve@ens.fr](mailto:gwendal.feve@ens.fr)

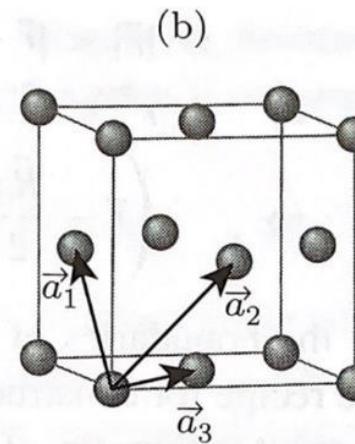
Un cristal est un arrangement périodique d'atomes (avec une distance interatomique de l'ordre de l'Angström) dans lequel un même motif est répété à l'identique selon un réseau régulier. Ce réseau est appelé *réseau de Bravais (RB)* du cristal. Le réseau est défini par trois vecteurs de translation fondamentaux:  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$

Invariance par translation,  $\vec{R} \in RB: \vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ ,  $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$

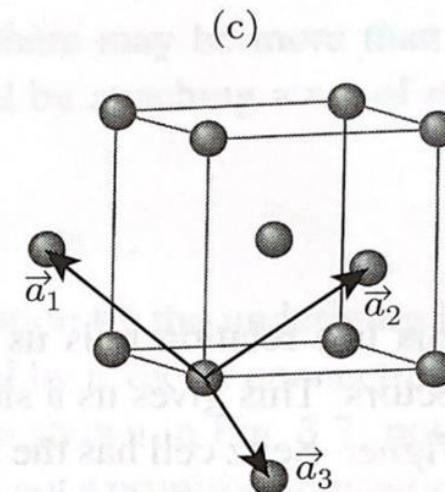
Exemples:



Cubique simple

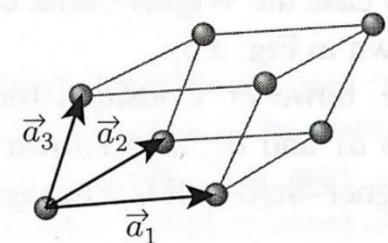


Cubique faces centrées  
 (Ag, Al, Au, Cu...)



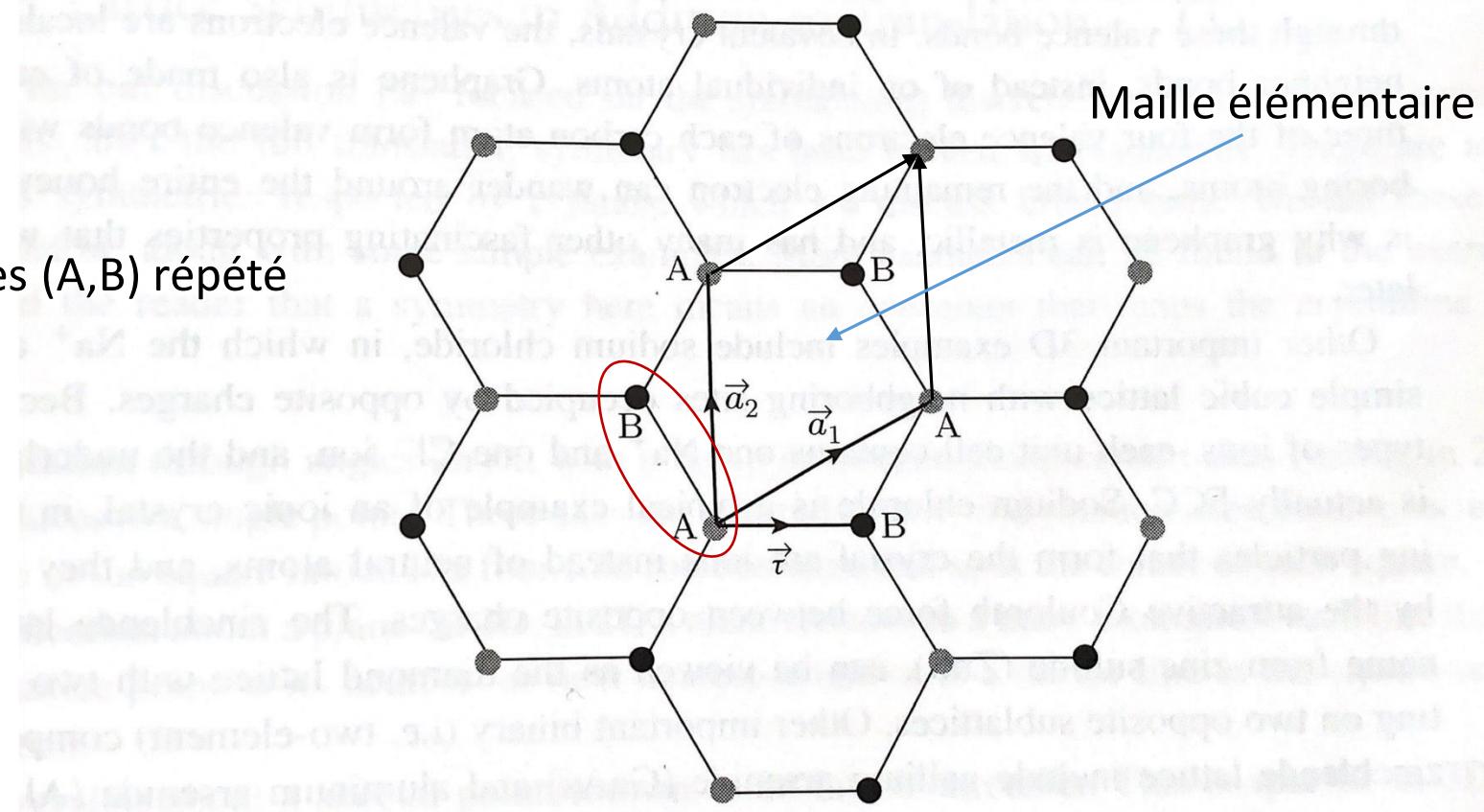
Cubique centré (Fe, Li, Na...)

Maille élémentaire: en répétant la maille élémentaire avec la périodicité du réseau de Bravais, on obtient le cristal sans recouvrement. Exemple, parallélépipède défini par  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$



Exemple: Graphène, monocouche atomique de graphite

Motif à deux atomes (A,B) répété



Cristal = motif (aussi appelé base) + réseau

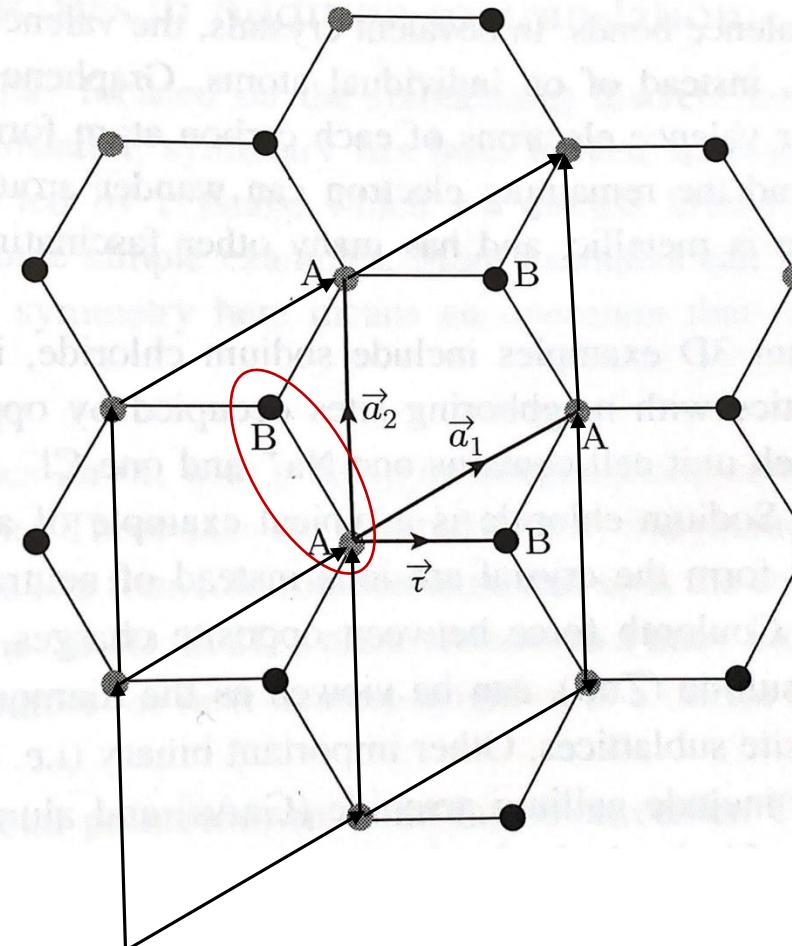
Exemple: Graphène, monocouche atomique de graphite

Motif à deux atomes (A,B) répété

Maille élémentaire:

- 4 atomes A aux sommets
- 1 atome A par maille
- 1 atome B à l'intérieur
- 1 atome B par maille

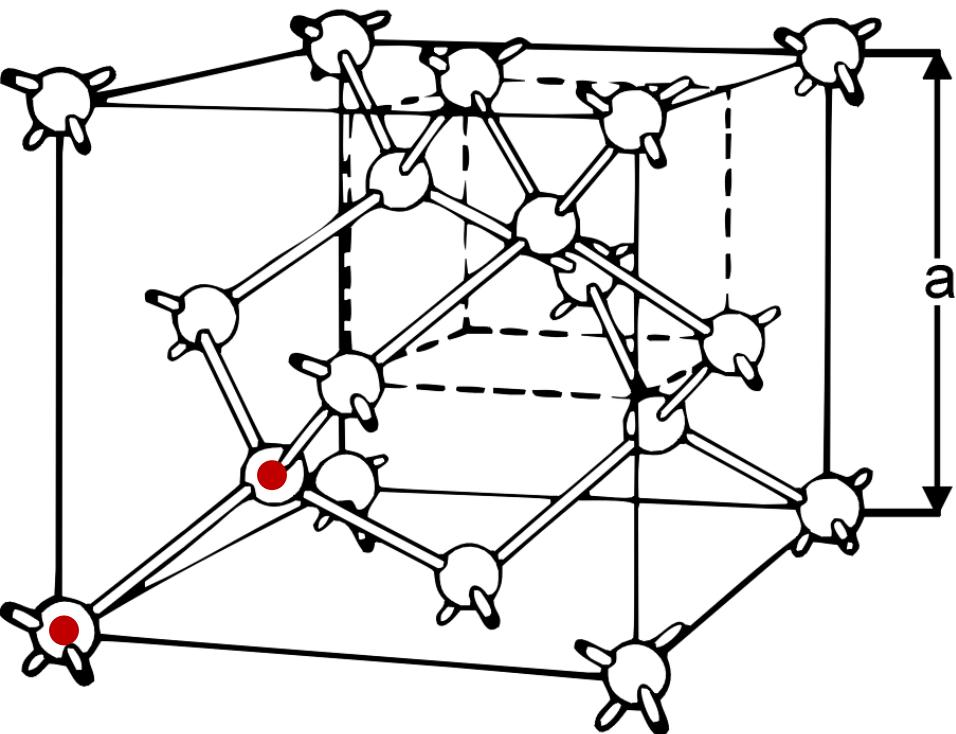
2 atomes par maille élémentaire



Cristal = motif (aussi appelé base) + réseau

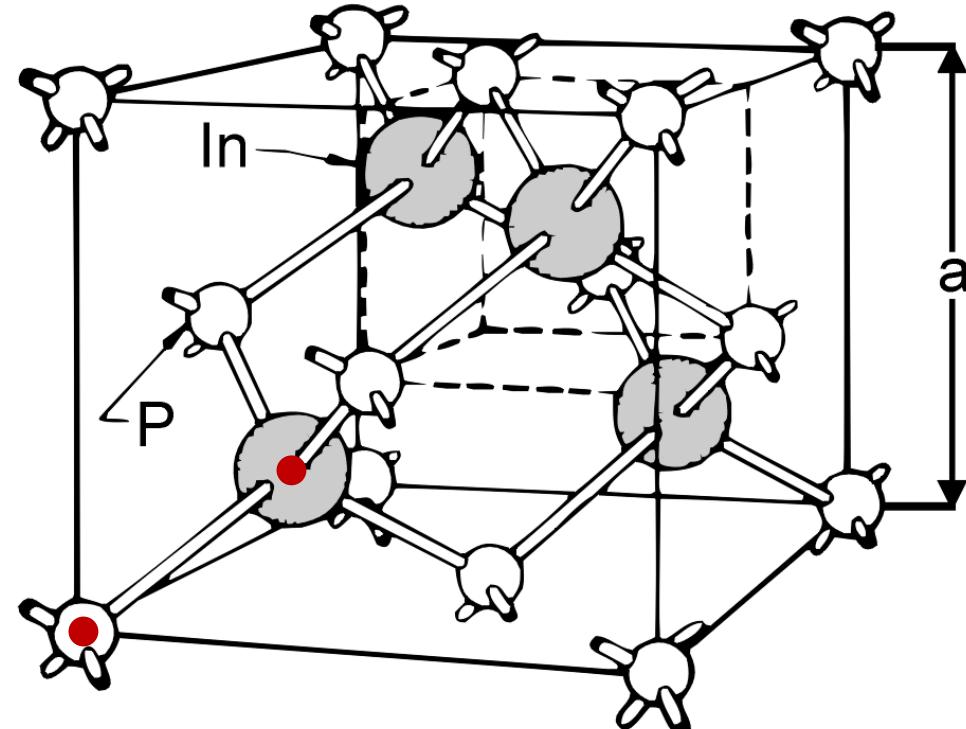
# Réseaux cubiques avec motif

Exemple: réseau cubique à faces centrées



Diamant  
(C, Ge, Si, etc.)

2 atomes par maille



Zinc Blende  
(GaAs, InP, etc.)

2 atomes par maille

# Réseau réciproque (RR)

Soit  $\vec{K} \in RR$ , alors

$$\vec{K} = n_1 \vec{a}_1^* + n_2 \vec{a}_2^* + n_3 \vec{a}_3^* \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad \text{Avec: } \vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \vec{a}_2^* = \dots$$

Propriétés importantes:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$$

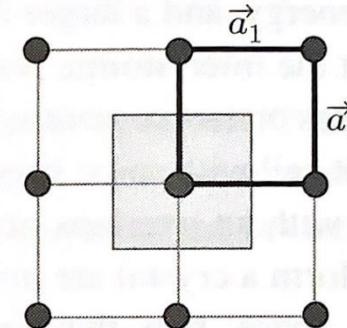
$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \quad \text{pour tout } \vec{R} \in RB \text{ et tout } \vec{K} \in RR$$

Exemples:

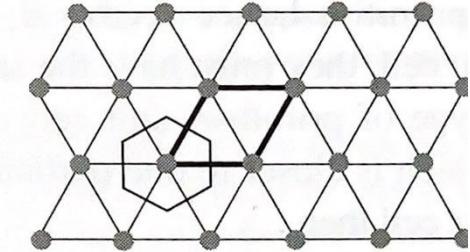
	Réseau de bravais	Réseau réciproque
Cubique simple		Cubique simple
Cubique centré		Cubique faces centrées
Cubique faces centrées		Cubique centré

# Première zone de Brillouin

Cellule de Wigner-Seitz: c'est une maille élémentaire regroupant tous les points les plus proches d'un noeud du réseau



Cellule de Wigner-Seitz (zone grisée) d'un réseau carré



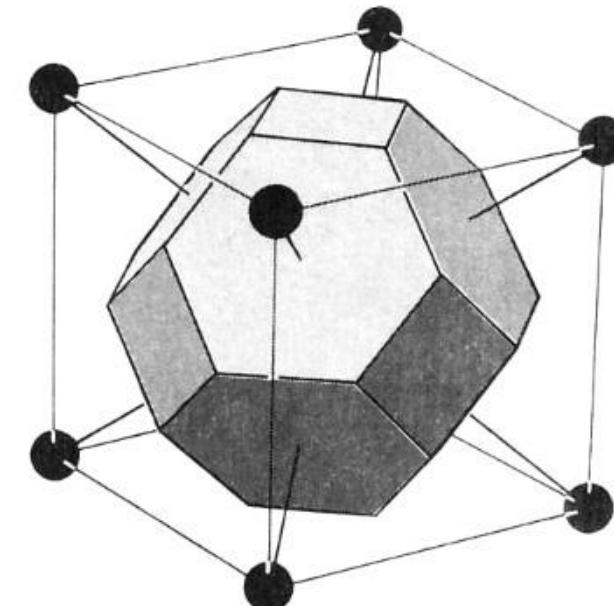
Cellule de Wigner-Seitz (zone grisée) d'un réseau triangulaire

La cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque s'appelle la première zone de Brillouin

Exemple:

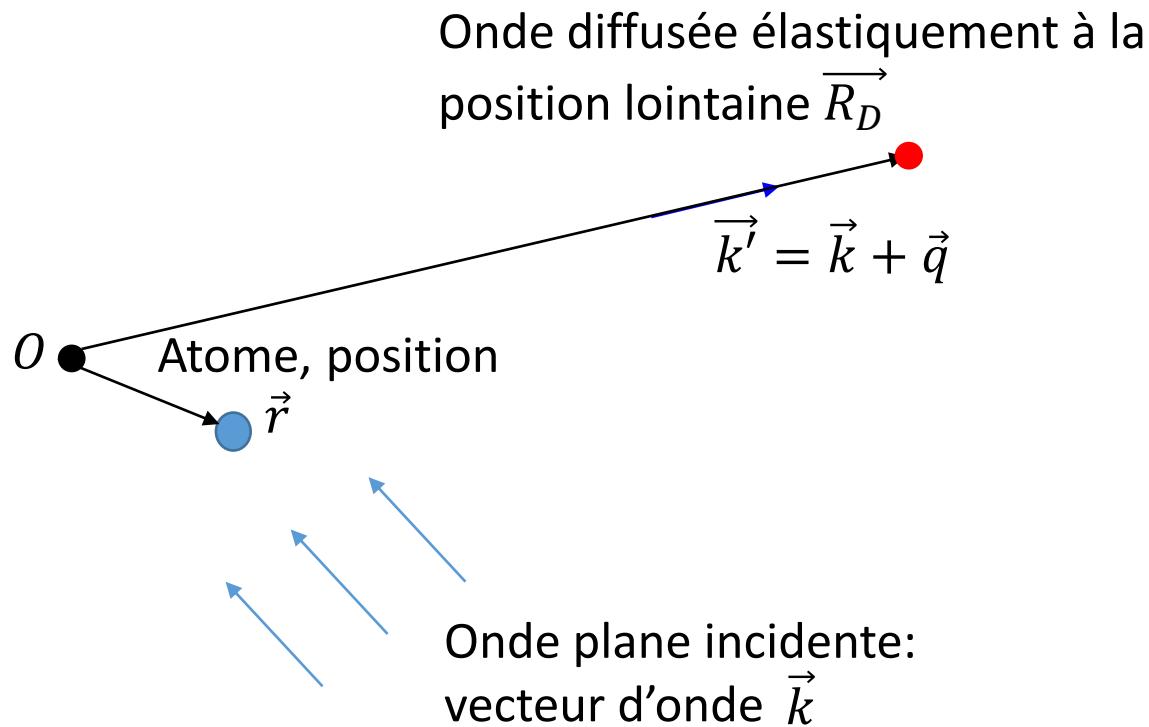
RB: réseau cubique à faces centrées

RR: réseau cubique centré



première zone de Brillouin grisée

# Diffraction de rayons X



Amplitude du champ e.m:

$$E(\vec{R}_D) \propto e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{e^{ik|\vec{R}_D - \vec{r}|}}{|\vec{R}_D - \vec{r}|}$$

$$\approx e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{e^{ikR_D}}{R_D} e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}}$$

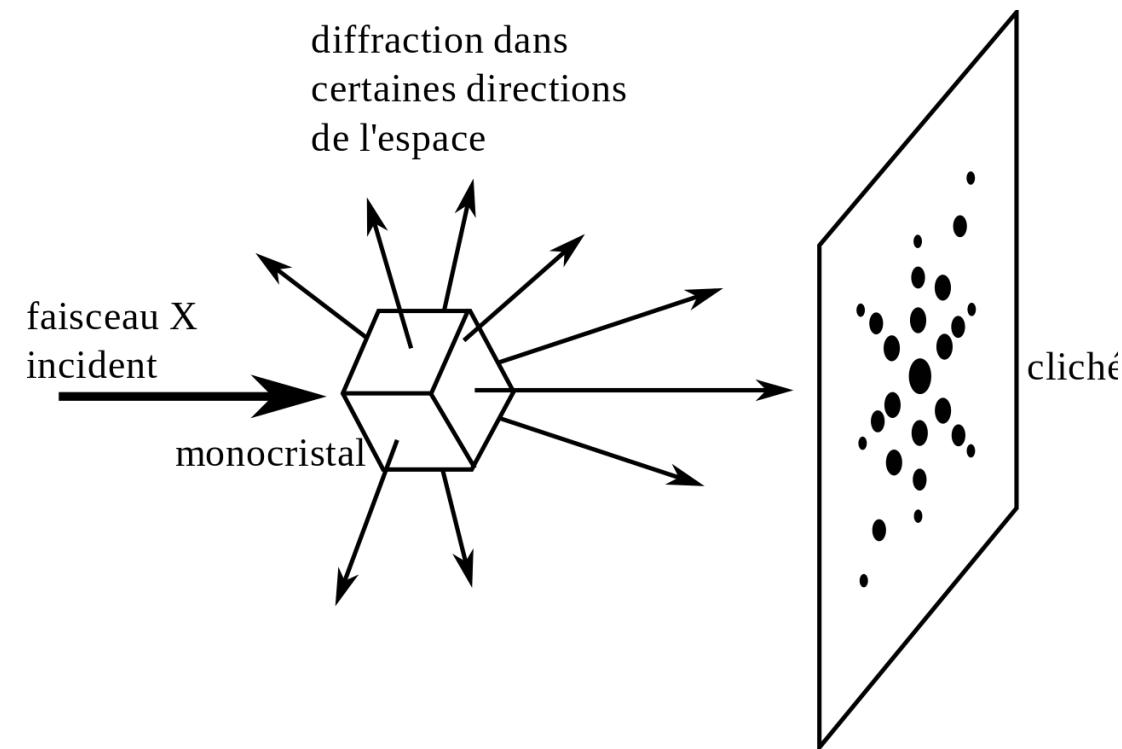
$$= \frac{e^{ikR_D}}{R_D} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

Diffraction par une ensemble d'atomes organisés en réseau:

$$E(\vec{R}_D) = \frac{e^{ikR_D}}{R_D} \sum_{\vec{R} \in RB} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} = C \frac{e^{ikR_D}}{R_D} \sum_{\vec{K} \in RR} \delta^{(3)}(\vec{q} - \vec{K}) \quad \rightarrow \quad \vec{q} \in RR$$

Imagerie du réseau réciproque

## Méthode de Laue (historique)



# Propriétés électroniques

N électrons ( $Z$  électrons par noyau),  $N_N$  noyaux supposés fixes aux positions  $\vec{R}_I$

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{P}_i^2}{2m} - \sum_{I=1}^{N_N} \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Energie cinétique  
des électrons

Interaction Coulombienne  
noyau-électron: périodicité  
du réseau

Interaction Coulombienne  
électron-électron: négligée



Electrons sans interactions dans un potentiel périodique

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right) \quad \text{avec } U(\vec{r}_i + \vec{R}) = U(\vec{r}_i) \quad \text{pour tout } \vec{R} \in RB$$

# Théorème de Bloch

Opérateur de translation  $\vec{R}$ :  $\hat{T}_{\vec{R}} = e^{i\hat{\vec{p}} \cdot \vec{R}/\hbar}$

Action sur une fonction d'onde  $\psi(\vec{r})$ :  $\hat{T}_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = \int \frac{d^3\vec{p}}{\hbar^3} e^{i\vec{p} \cdot \vec{R}/\hbar} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar} \tilde{\psi}(\vec{p}) = \psi(\vec{r} + \vec{R})$

Action sur un opérateur  $\hat{V}(\vec{r})$ :  $\hat{T}_{\vec{R}}\hat{V}(\vec{r})\hat{T}_{\vec{R}}^+ = \hat{V}(\vec{r} + \vec{R})$

→  $[H, T_{\vec{R}}] = 0$  car  $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$ , on a par ailleurs  $[T_{\vec{R}}, T_{\vec{R}'}] = 0$

On peut chercher des vecteurs propres communs à  $H$  et  $\{T_{\vec{R}}\}$

→ Solution générale de l'équation de Schrodinger:  $H\psi_{n,\vec{k}} = \varepsilon_{n,\vec{k}}\psi_{n,\vec{k}}$  avec  $\psi_{n,\vec{k}}$  vecteur de Bloch:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \text{ avec } u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Ou de manière équivalente:  $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  (état propre de  $T_{\vec{R}}$ )

Important: si  $\vec{K} \in RR$ ,  $\psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r})$

→  $\psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}$  et  $\psi_{n,\vec{k}}$  sont les mêmes états propres (valeurs propres identiques)

Pour éviter de compter deux fois des états identiques, il faut restreindre  $\vec{k}$  à une maille élémentaire du réseau réciproque, en pratique on choisit la **première zone de Brillouin**.

# Notes (calculs plus détaillés)

- En notations bra et ket:  $\langle \vec{r} | \psi \rangle = \psi(\vec{r})$

$$\langle \vec{r} | \hat{T}_{\vec{R}} | \psi \rangle = \int \frac{d^3 \vec{p}}{\hbar^3} \langle \vec{r} | \hat{T}_{\vec{R}} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \psi \rangle = \int \frac{d^3 \vec{p}}{\hbar^3} e^{i \vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar} e^{i \vec{p} \cdot \vec{R} / \hbar} \tilde{\psi}(\vec{p})$$

$$\langle \vec{r} | \hat{T}_{\vec{R}} | \psi \rangle = \psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{Valable pour tout } |\psi\rangle \rightarrow \langle \vec{r} | \hat{T}_{\vec{R}} = \langle \vec{r} + \vec{R} |$$

Action sur un opérateur  $\hat{V}(\vec{r})$ :  $\langle \vec{r} | V(\vec{r}) | \psi \rangle = V(\vec{r}) \psi(\vec{r})$

$$\langle \vec{r} | \hat{T}_{\vec{R}} V(\vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}}^+ | \psi \rangle = \langle \vec{r} + \vec{R} | V(\vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}}^+ | \psi \rangle = V(\vec{r} + \vec{R}) \langle \vec{r} + \vec{R} | \hat{T}_{\vec{R}}^+ | \psi \rangle = V(\vec{r} + \vec{R}) \psi(\vec{r})$$

→  $\hat{T}_{\vec{R}} V(\vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}}^+ = V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$  si  $V(\vec{r})$  est périodique

Dans ce cas on a bien:  $\hat{T}_{\vec{R}} U(\vec{r}) = U(\vec{r}) \hat{T}_{\vec{R}}$  c'est à dire  $[U(\vec{r}), T_{\vec{R}}] = 0$

- $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  est bien un état propre de  $T_{\vec{R}}$ :

$$\langle \vec{r} | \hat{T}_{\vec{R}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle = e^{i \vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

# Exemple: les électrons libres : $U(\vec{r}) = 0$

Energies propres:  $\varepsilon_{n,\vec{k}}$ , bandes d'énergies repérées par l'indice  $n$  fonction de  $\vec{k}$  restreint à la première zone de Brillouin.

$\hbar\vec{k}$  est appelé quasi-impulsion, elle est différente de l'impulsion  $\vec{p}$ , valeur propre de l'opérateur  $\hat{\vec{p}}$ .

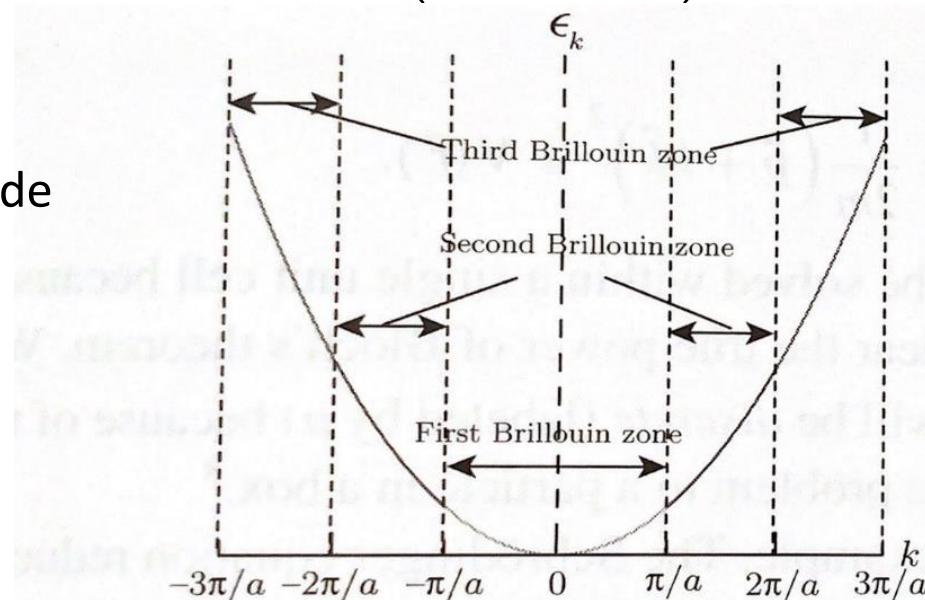
Lien entre les deux types d'états propres: un état propre de l'impulsion  $\vec{p}$  (valeur propre  $\vec{p}$ ) est aussi état propre de  $T_{\vec{R}}$  (valeur propre  $\vec{k} \in PZB$ ) avec  $\frac{\vec{p}}{\hbar} = \vec{k} + \vec{K}$ , où  $\vec{K} \in RR$ .

En revanche, un état propre de  $T_{\vec{R}}$  n'est pas nécessairement un état propre de  $\hat{\vec{p}}$

Exemple, électrons libres dans un solide 1D:

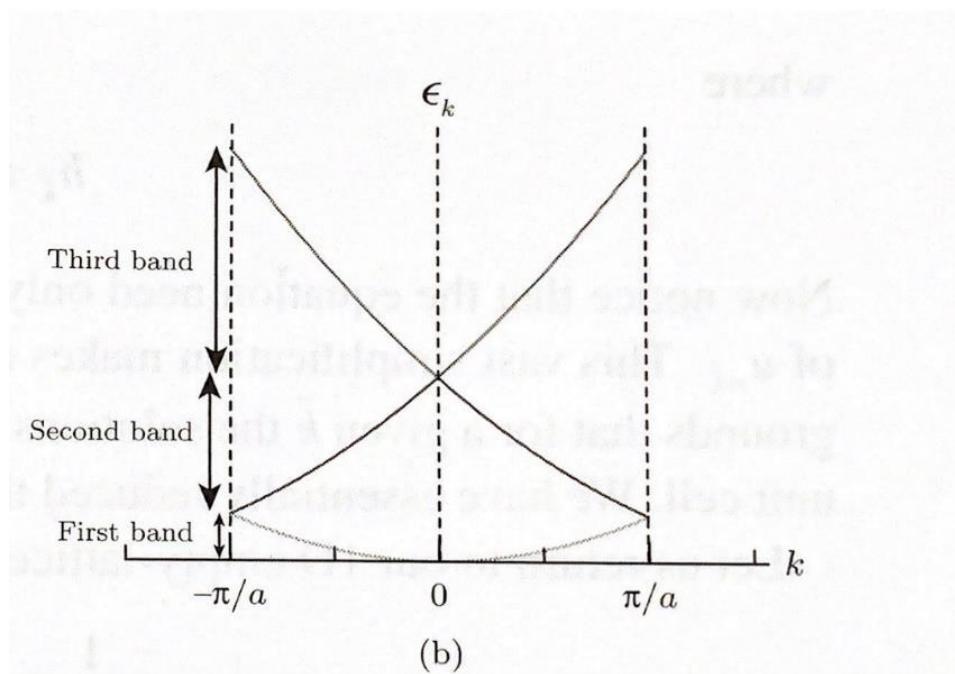
$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right) \quad \text{avec } U(\vec{r}_i) = 0$$

Représentation usuelle, états propres de l'impulsion  $\hat{\vec{p}}$  (zone étendue):  $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$



# Exemple: les électrons libres : $U(\vec{r}) = 0$

Représentation en états de Bloch  $\epsilon_{n,k}$ , états propres de  $T_{\vec{R}}$  car  $U(\vec{r}_i) = 0$  est un cas particulier de potentiel périodique



première zone de Brillouin  $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}$

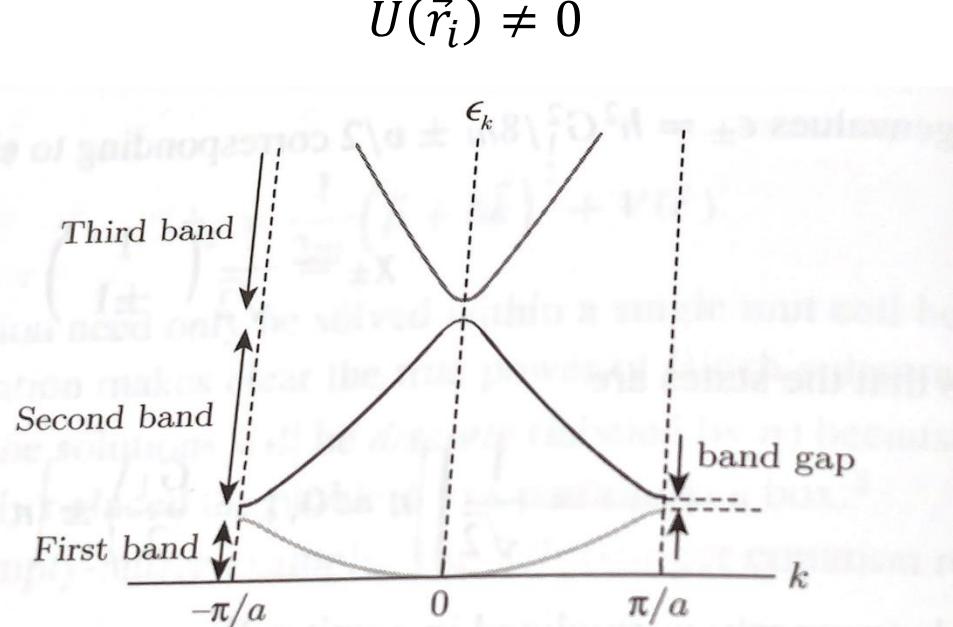
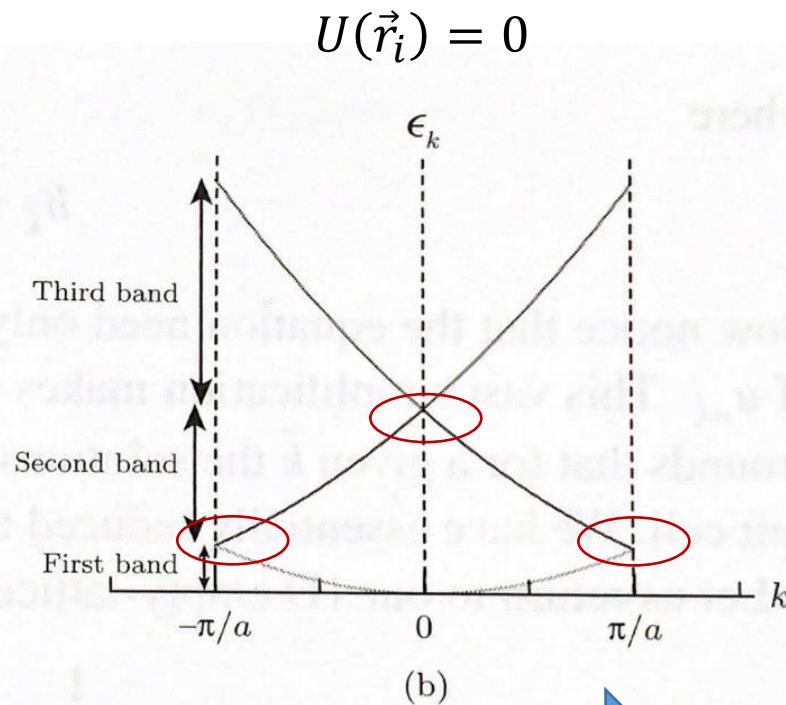
Lien entre les deux représentations,  
 deux types d'états propres:  
 état propre de l'impulsion:  $p/\hbar = k + n \frac{2\pi}{a}$   
 est état propre de  $T_{\vec{R}}$  avec la valeur  
 propre  $k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$

$$\epsilon_{n,k} = \frac{\hbar^2}{2m} p^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k + n \frac{2\pi}{a}\right)^2$$

On considère maintenant  $H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right)$  avec  $U(\vec{r}_i) \neq 0$  mais faible

On peut traiter de manière perturbative l'effet du potentiel  $U(\vec{r}_i)$  en partant des électrons libres

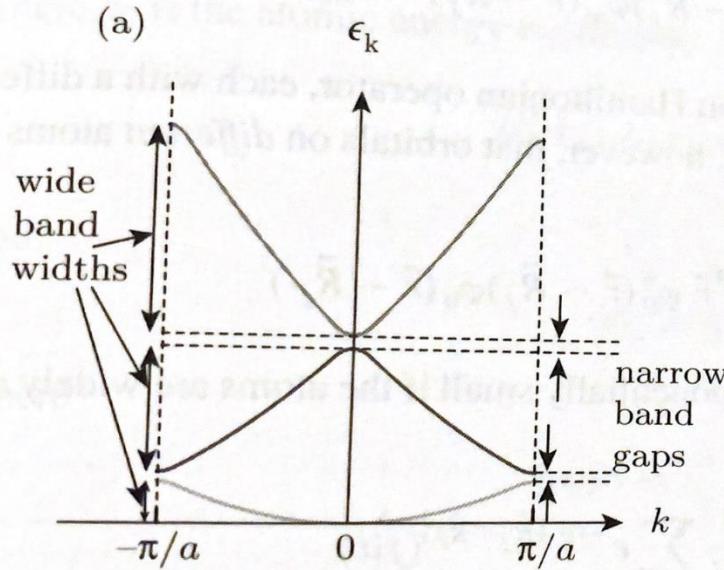
Levée de dégénérescence des états dégénérés:  $\epsilon_{n,k} = \epsilon_{n+1,k}$   $\rightarrow k = 0, \pm \frac{\pi}{a}$



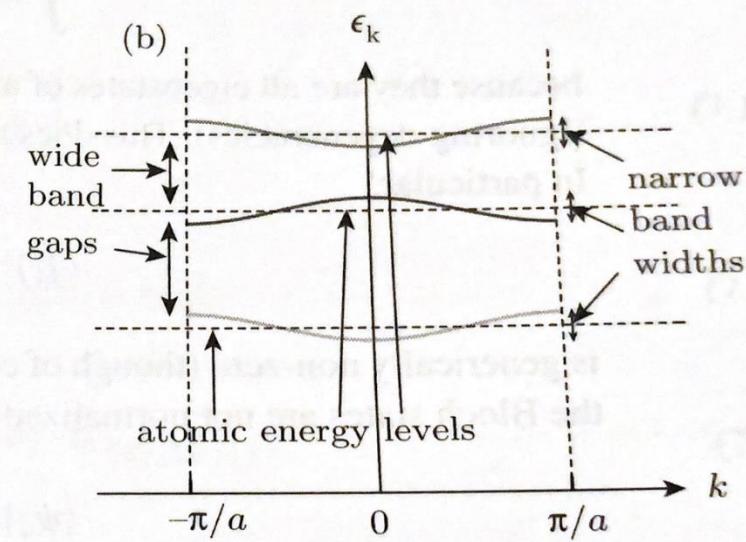
$\rightarrow$  Apparition de gap (bande interdite) et bandes d'énergie

# Electrons presque libres vs méthode des liaisons fortes

Méthode des liaisons fortes: combinaison linéaire des orbitales atomiques



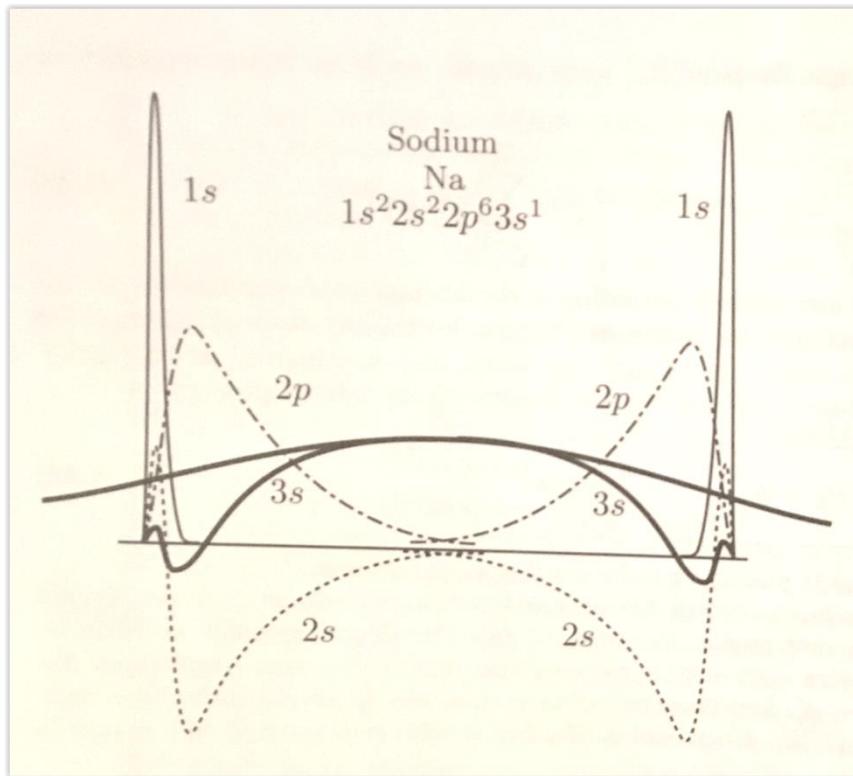
Électrons presque libres



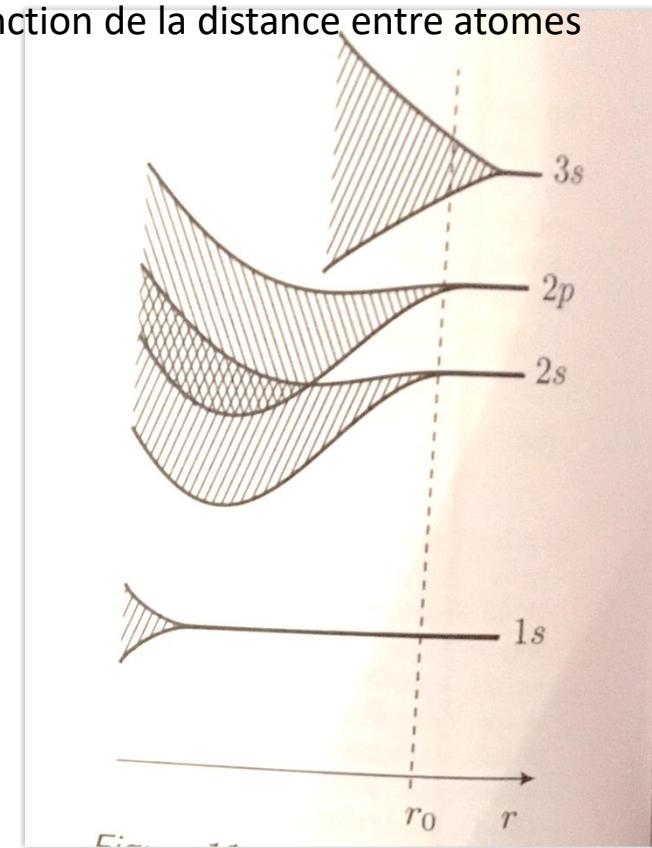
Orbitales atomiques → liaisons fortes

# Remplissage des bandes: électrons de valence et de cœur

Fonction d'onde des niveaux électroniques du sodium



Représentation des énergies de bandes en fonction de la distance entre atomes



Les électrons des couches atomiques profondes (électrons de cœur) ne donnent pas naissance à des bandes d'énergie (largeur de bande très faible).

On ne considère que les électrons de valence pour le remplissage des bandes d'énergie

$N_v$ : nombre d'électrons de valence par atome  $\times$  nombre d'atomes par maille

# Nombre d'états pour une bande: conditions aux limites périodiques

Cristal de taille finie:

$N_1$  sites suivant  $\vec{a}_1$ ,  $N_2$  sites suivant  $\vec{a}_2$ ,  $N_3$  sites suivant  $\vec{a}_3$  ( $N_T = N_1 N_2 N_3$  sites au total)

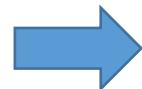
$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_1) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{car état de Bloch}$$

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{car conditions aux limites périodiques}$$



$$e^{iN_1 \vec{k}\cdot\vec{a}_1} = 1$$

Valeurs de  $\vec{k}$  quantifiées:  $\vec{k}_{l_1, l_2, l_3} = \frac{l_1}{N_1} \vec{a}_1^* + \frac{l_2}{N_2} \vec{a}_2^* + \frac{l_3}{N_3} \vec{a}_3^*$       avec  $-\frac{N_i}{2} \leq l_i < \frac{N_i}{2}$

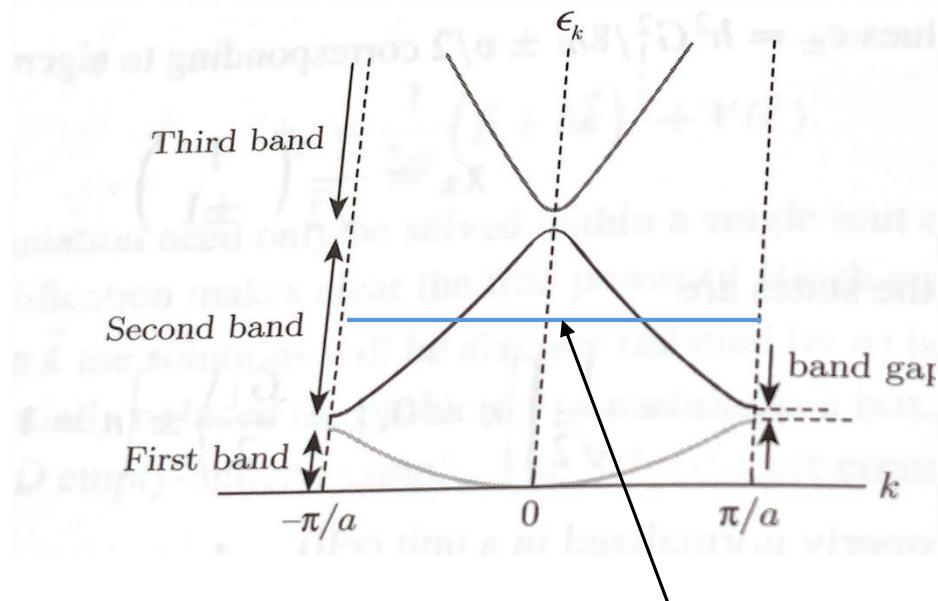


Nombre d'états par bande:  $2(\text{spin}) \times N_T (\text{nombre de valeurs de } \vec{k})$

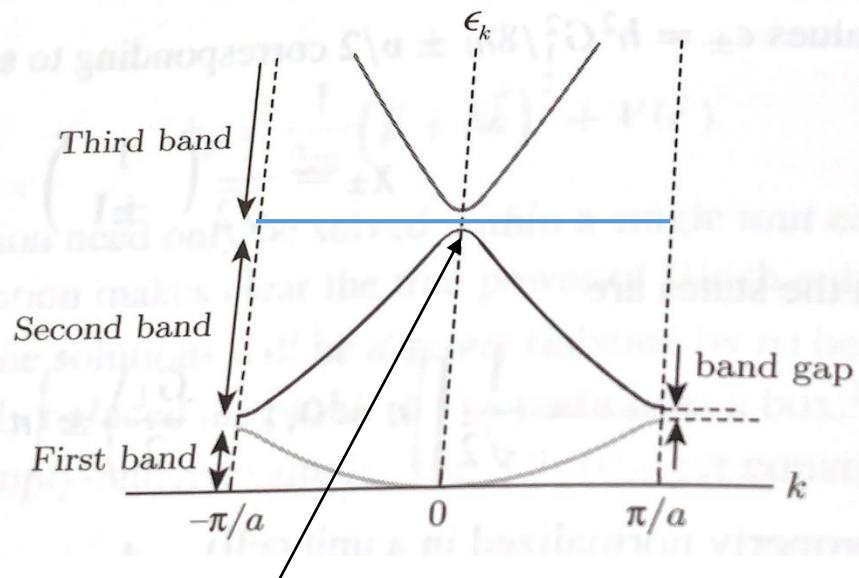
Nombre de bandes remplies  $\frac{N_\nu N_T}{2N_T} = \frac{N_\nu}{2}$  (attention, si les bandes ne se recouvrent pas!)

Exemple du cas unidimensionnel:

Métal



Isolant/Semi-conducteur



Dernier niveau d'énergie occupé, énergie de Fermi  $E_F$

Métal, états accessibles à énergie arbitrairement faible: pas de gap

Isolant (ou SC): cout énergétique fini pour accéder à un niveau inoccupé: gap d'énergie

Différence entre isolant et semi-conducteur: valeur du gap, pour quelques eV on parle de semi-conducteur (un peu arbitraire)

# Tableau de Mendeleïev

Alcalins:

$Li: 1s^2 2s^1$

$Na: [Ne]3s^1$

$K: [Ar]3s^1$

## TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.periodni.com/fr/>

The Periodic Table of Elements is a tabular arrangement of all known chemical elements. It consists of 18 groups, 7 periods, and 3 blocks (s, p, d). The table includes element symbols, atomic numbers, atomic masses, and various properties like electronegativity and ionization energy.

GROUPE 1 IA		GROUPE 2 IIA		MASSE ATOMIQUE RELATIVE (1)			GROUPE 13 IIIA		GROUPE 14 IVA		GROUPE 15 VA		GROUPE 16 VIA		GROUPE 17 VIIA		GROUPE 18 VIIIIA	
PÉRIODE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H	Li	Be	B									B	C	N	O	F	He
2	HYDROGÈNE	LITHIUM	BÉRYLLIUM	BORE									CARBONE	AZOTE	OXYGÈNE	FLUOR	NÉON	HÉLIUM
3	Na	Mg											SILICIUM	PHOSPHORE	SOUFRE	CHLORE	ARGON	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	ALUMINIUM	RUBIDIUM	GERMANIUM	ARSENIC	SÉLÉNIUM	BROME
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	GALLIUM	STRONTIUM	ANTIMOINE	TELLURE	IODE	XÉNON
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	In	ETAIN	ETANIUM	ASTATE	RADON	
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		Actinides	Rutherfordium	Dubnium	Seaborgium	Bohorium	Hassium	Méitnerium	Darmstadtium	Röntgenium	Copernicium	Ununtrium	Flerovium	Ununpentium	Livermorium	Ununseptium	Ununoctium	

Copyright © 2012 Eni Generali

Maille cubique centrée  
1 atome par maille

$$N_v = 1$$

Bande demi-remplie:  
métal

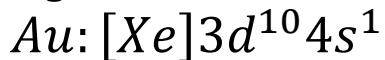
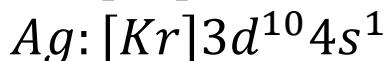
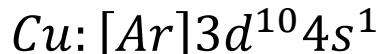
(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009)

La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

LANTHANIDES																	
57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.05	71 174.97			
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
LANTHANE	CÉRIUM	PRASÉODYME	NEODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIDIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTERBIUM	LUTÉTIUM			
ACTINIDES																	
89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRIDIUM	CURIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDÉLIUM	NOBÉLIUM	LAWRENCEIUM			

## Tableau de Mendeleiev

Métaux nobles:



## TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.periodni.com/fr/>

The Periodic Table of Elements is a tabular arrangement of all known chemical elements. It consists of 18 groups (Groups 1-18) and 7 periods (Periods 1-7). Elements are color-coded based on their properties: Metals (blue), Metalloids (orange-red), Non-metals (green), Alkaline metals (light blue), Alkaline earth metals (medium blue), Transition metals (dark blue), Chalcogens (yellow-green), Halogens (dark green), Noble gases (light green), Lanthanides (pink), and Actinides (purple).

**Legend:**

- Métaux (Metals)
- Métalloïdes (Metalloids)
- Non-métaux (Non-metals)
- Métaux alcalins (Alkaline metals)
- Métaux alcalino-terreux (Alkaline earth metals)
- Métaux de transition (Transition metals)
- Chalcogènes (Chalcogens)
- Halogènes (Halogens)
- Gaz nobles (Noble gases)
- Lanthanides (Lanthanides)
- Actinides (Actinides)

**States of Matter at 25 °C; 101 kPa:**

- Ne - gaz (gas)
- Fe - solide (solid)
- Hg - liquide (liquid)
- Tc - synthétique (synthetic)

1 IA	2 IIA	3 IIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIIB	8 VIIA	9 VIIIA	10 IB	11 IIB	12 IIB
H	Be	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
HYDROGÈNE	BÉRYLLIUM	SCANDIUM	TITANE	VANADIUM	CHROME	MANGANESE	FER	COBALT	NICKEL	CUVRE	ZINC
1.0079	9.0122	21 44.956	22 47.867	23 50.942	24 51.996	25 54.938	26 55.845	27 58.933	28 58.693	29 63.546	30 65.38
3 6.941	11 22.990	12 24.305	19 39.098	20 40.078	21 44.956	22 47.867	23 50.942	24 51.996	25 54.938	26 55.845	27 58.933
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
SODIUM	MAGNÉSIUM	SCANDIUM	TITANE	VANADIUM	CHROME	MANGANESE	FER	COBALT	NICKEL	CUVRE	ZINC
13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
B	C	N	O	F	He	B	Si	P	S	Cl	Ar
BORE	CARBONE	AZOTE	OXYGÈNE	FLUOR	HÉLIUM	BORE	SILICIUM	PHOSPHORE	SOUFRE	CHLORE	ARGON
10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	4.0026	10.811	28.086	30.974	32.065	35.453	39.948
13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
Al	Si	P	S	Cl	Ar	Al	Si	P	S	Cl	Ar
ALUMINIUM	SILICIUM	PHOSPHORE	SOUFRE	CHLORE	ARGON	ALUMINIUM	SILICIUM	PHOSPHORE	SOUFRE	CHLORE	ARGON
26.982	28.086	30.974	32.065	35.453	39.948	26.982	28.086	30.974	32.065	35.453	39.948
14	15	16	17	18	19	14	15	16	17	18	19
13	14	15	16	17	18	13	14	15	16	17	18
28.086	30.974	32.065	35.453	39.948	43.96	28.086	30.974	32.065	35.453	39.948	43.96
16	17	18	19	20	21	16	17	18	19	20	21
32.065	35.453	38.96	40.88	42.96	44.96	32.065	35.453	38.96	40.88	42.96	44.96
17	18	19	20	21	22	17	18	19	20	21	22
35.453	39.948	43.96	46.96	49.96	51.96	35.453	39.948	43.96	46.96	49.96	51.96
18	19	20	21	22	23	18	19	20	21	22	23
39.948	43.96	46.96	49.96	51.96	54.96	39.948	43.96	46.96	49.96	51.96	54.96
19	20	21	22	23	24	19	20	21	22	23	24
43.96	46.96	49.96	51.96	54.96	55.96	43.96	46.96	49.96	51.96	54.96	55.96
24	25	26	27	28	29	24	25	26	27	28	29
55.96	54.96	53.96	52.96	51.96	50.96	55.96	54.96	53.96	52.96	51.96	50.96
25	26	27	28	29	30	25	26	27	28	29	30
54.96	53.96	52.96	51.96	50.96	49.96	54.96	53.96	52.96	51.96	50.96	49.96
26	27	28	29	30	31	26	27	28	29	30	31
53.96	52.96	51.96	50.96	49.96	48.96	53.96	52.96	51.96	50.96	49.96	48.96
27	28	29	30	31	32	27	28	29	30	31	32
52.96	51.96	50.96	49.96	48.96	47.96	52.96	51.96	50.96	49.96	48.96	47.96
28	29	30	31	32	33	28	29	30	31	32	33
51.96	50.96	49.96	48.96	47.96	46.96	51.96	50.96	49.96	48.96	47.96	46.96
29	30	31	32	33	34	29	30	31	32	33	34
50.96	49.96	48.96	47.96	46.96	45.96	50.96	49.96	48.96	47.96	46.96	45.96
30	31	32	33	34	35	30	31	32	33	34	35
49.96	48.96	47.96	46.96	45.96	44.96	49.96	48.96	47.96	46.96	45.96	44.96
31	32	33	34	35	36	31	32	33	34	35	36
48.96	47.96	46.96	45.96	44.96	43.96	48.96	47.96	46.96	45.96	44.96	43.96
32	33	34	35	36	37	32	33	34	35	36	37
47.96	46.96	45.96	44.96	43.96	42.96	47.96	46.96	45.96	44.96	43.96	42.96
33	34	35	36	37	38	33	34	35	36	37	38
46.96	45.96	44.96	43.96	42.96	41.96	46.96	45.96	44.96	43.96	42.96	41.96
34	35	36	37	38	39	34	35	36	37	38	39
45.96	44.96	43.96	42.96	41.96	40.96	45.96	44.96	43.96	42.96	41.96	40.96
35	36	37	38	39	40	35	36	37	38	39	40
44.96	43.96	42.96	41.96	40.96	39.96	44.96	43.96	42.96	41.96	40.96	39.96
36	37	38	39	40	41	36	37	38	39	40	41
43.96	42.96	41.96	40.96	39.96	38.96	43.96	42.96	41.96	40.96	39.96	38.96
37	38	39	40	41	42	37	38	39	40	41	42
42.96	41.96	40.96	39.96	38.96	37.96	42.96	41.96	40.96	39.96	38.96	37.96
38	39	40	41	42	43	38	39	40	41	42	43
41.96	40.96	39.96	38.96	37.96	36.96	41.96	40.96	39.96	38.96	37.96	36.96
39	40	41	42	43	44	39	40	41	42	43	44
40.96	39.96	38.96	37.96	36.96	35.96	40.96	39.96	38.96	37.96	36.96	35.96
41	42	43	44	45	46	41	42	43	44	45	46
35.96	34.96	33.96	32.96	31.96	30.96	35.96	34.96	33.96	32.96	31.96	30.96
42	43	44	45	46	47	42	43	44	45	46	47
30.96	29.96	28.96	27.96	26.96	25.96	30.96	29.96	28.96	27.96	26.96	25.96
43	44	45	46	47	48	43	44	45	46	47	48
25.96	24.96	23.96	22.96	21.96	20.96	25.96	24.96	23.96	22.96	21.96	20.96
47	48	49	50	51	52	47	48	49	50	51	52
20.96	19.96	18.96	17.96	16.96	15.96	20.96	19.96	18.96	17.96	16.96	15.96
51	52	53	54	55	56	51	52	53	54	55	56
15.96	14.96	13.96	12.96	11.96	10.96	15.96	14.96	13.96	12.96	11.96	10.96
56	57	58	59	60	61	56	57	58	59	60	61
10.96	9.96	8.96	7.96	6.96	5.96	10.96	9.96	8.96	7.96	6.96	5.96
62	63	64	65	66	67	62	63	64	65	66	67
5.96	4.96	3.96	2.96	1.96	0.96	5.96	4.96	3.96	2.96	1.96	0.96
68	69	70	71	72	73	68	69	70	71	72	73
1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96

Copyright © 2012 Eni Generali

(1) Pure Appl. Chem., **81**, No. 11, 2131-2156 (2009)

La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
138.91 LANTHANE	140.12 CÉRIUM	140.91 PRASÉODYME	144.24 NÉODYME	145 PROMÉTHIUM	150.36 SAMARIUM	151.96 EUROPIUM	157.25 GADOLINIUM	158.93 TERBIUM	162.50 DYPROSIDIUM	164.93 HOLMIUM	167.26 ERBIUM	168.93 THULIUM	173.05 YTTERBIUM	174.97 LUTÉTIUM
59 Rf	60 Db	61 Sg	62 Bh	63 Hs	64 Mt	65 Ds	66 Rg	67 Cn	68 Cf	69 Es	70 Fm	71 Md	72 No	73 Lr
227 ACTINIUM	232.04 THORIUM	231.04 PROTACTINIUM	238.03 URANIUM	237 NEPTUNIUM	244 PLUTONIUM	243 AMÉRICIUM	247 CURIUM	247 BERKÉLIUM	251 CALIFORNIUM	252 EINSTEINIUM	257 FERMIDIUM	258 MENDELÉVIUM	259 NOBÉLIUM	262 LAWRENCEIUM

5 Bandes remplies, une bande demi-remplie:  
métal

# Tableau de Mendeleïev

Semi-conducteurs IV:

C:  $1s^2 2s^2 2p^2$

Si:  $[Ne]3s^2 3p^2$

Ge:  $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$

Maille cubique faces centrées

2 atomes par maille (2cfc décalés)

$$N_v = 8$$

4 Bandes remplies: semi-conducteur

Gap:

Diamant: 5.5eV

Silicium: 1.12eV

Germanium: 0.67eV

**TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS**

<http://www.periodni.com/fr/>

The periodic table displays elements from Hydrogen (H) to Ununoctium (Uuo). It includes columns for Group 1 (IA), Group 2 (IIB), Groups 13-18 (IIIA-VIIA), and the transition metals (IIIB-VIIB). The lanthanides (Ce-Lu) and actinides (Ac-Lr) are also shown. Each element entry includes its symbol, name, atomic number, mass, and state at 25°C/101 kPa. A legend identifies element types: Métaux (blue), Métalloïdes (orange), Non-métaux (green), Métaux alcalins (light blue), Métaux alcalino-terreux (medium blue), Métaux de transition (dark blue), Chalcogènes (yellow-green), Halogènes (dark green), Gaz nobles (grey), Lanthanides (pink), and Actinides (purple). A red box highlights the group IV elements Boron (B), Carbon (C), Silicon (Si), and Germanium (Ge).

(1) Pure Appl. Chem., **81**, No. 11, 2131-2156 (2009)

La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Copyright © 2012 Eni Generali

LANTHANIDES																	
57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.05	71 174.97			
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
LANTHANE	CÉRIUM	PRASÉODYME	NEODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIDIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTERBIUM	LUTÉTIUM			

ACTINIDES														
89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELÉVIUM	NOBÉLIUM	LAWRENCIUM

# Tableau de Mendeleiev

Semi-conducteurs III-V:

*GaAs, InAs*

Semi-conducteurs II-VI:

*CdTe, ZnTe, HgTe*

Maille cubique faces centrées

2 atomes par maille (2cfc décalés)

$$N_v = 3 + 5 = 8$$

4 Bandes remplies: semi-conducteurs

**TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS**

<http://www.periodni.com/fr/>

The diagram shows a portion of the periodic table highlighting groups IIA, IIIA, IVB, VIB, VIIA, and VIII. Group IIA includes Be, Mg, Ca, Sr, Ba, and Ra. Group IIIA includes B, Al, Si, Ge, As, Sb, and Te. Group IVB includes Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, and Kr. Group VIB includes Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, and Kr. Group VIIA includes N, O, F, Ne, Cl, Ar, and Kr. Group VIII includes Bore, Carbone, Azote, Oxygène, Fluor, Néon, Aluminium, Silicium, Phosphore, Soufre, Chlore, Argon, Gallium, Germanium, Arsenic, Sélenium, Bromé, Krypton, Indium, Etain, Antimoine, Tellure, Iode, Thallium, Plomb, Bismuth, Polonium, Astate, Radon, Francium, Radium, Actinium, Thorium, Protactinium, Uranium, Neptunium, Plutonium, Américium, Curium, Berkélium, Californium, Einsteinium, Fermium, Mendelevium, Nobelium, and Lawrencium.

**Legend:**

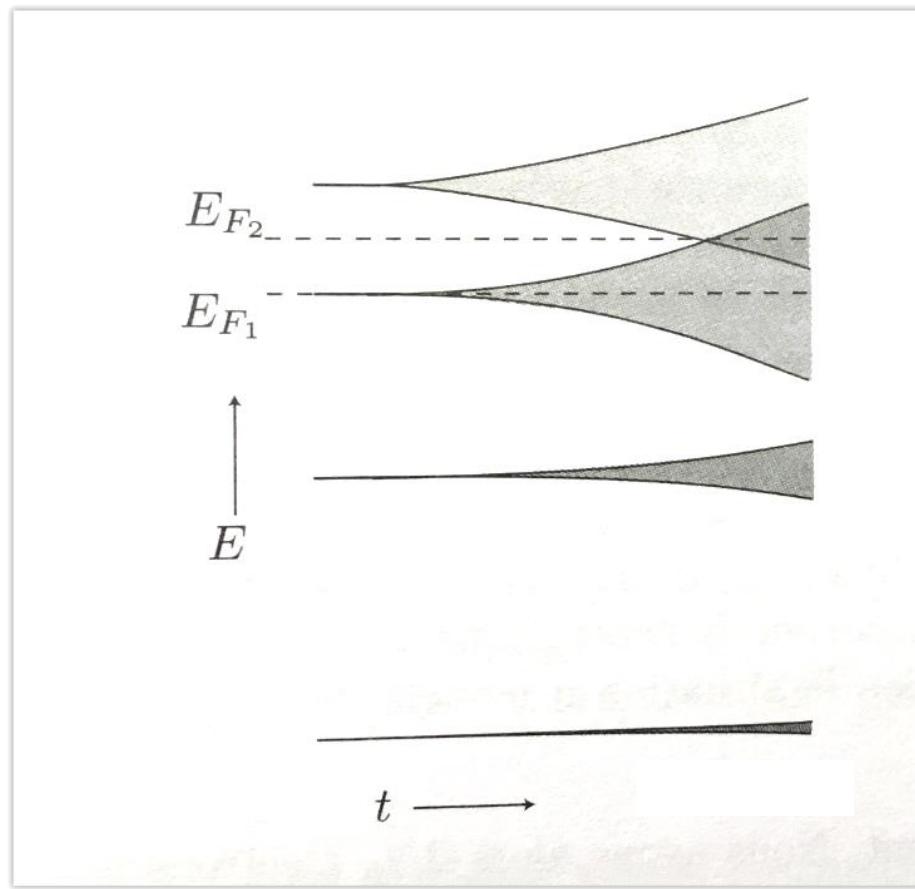
- Métaux (Metals)
- Métalloïdes (Metalloids)
- Non-métaux (Non-metals)
- Métaux alcalins (Alkaline metals)
- Métaux alcalino-terreux (Alkaline earth metals)
- Métaux de transition (Transition metals)
- Chalcogénies (Chalcogens)
- Halogénées (Halogens)
- Gaz nobles (Noble gases)
- Lanthanides (Lanthanides)
- Actinides (Actinides)
- Etat physique (25 °C; 101 kPa):
  - Ne - gaz (gas)
  - Fe - solide (solid)
  - Hg - liquide (liquid)
  - Tc - synthétique (synthetic)

**Notes:**

(1) Pure Appl. Chem., **81**, No. 11, 2131-2156 (2009)  
 La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Copyright © 2012 Eni Generali

# Recouvrement de bandes: Exemple de Ca, métal à deux électrons de valence



$t$ : couplage entre atomes voisins  
(intégrale de transfert)  
 $t \nearrow$  augmente quand la distance  
entre atomes diminue

$E_{F_1}$ : énergie de Fermi pour un  
atome monovalent  
 $E_{F_2}$ : énergie de Fermi pour un  
atome divalent

Recouvrement de bandes pour couplage fort entre sites

$E_{F_1}$ : 1 e de valence, exemple Potassium, on a toujours un métal

$E_{F_2}$ : 2 e de valence, métal ou isolant en fonction du recouvrement (Ca est un métal)

# Elements de Physique des solides:

## Cours 2: diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme

Gwendal Fève

# Absence de magnétisme classique

Particule i de charge  $-e$  dans un champ magnétique  $\vec{B}$ ,  
 $\vec{A}(\vec{r})$  potentiel vecteur

$$H_i = \frac{(\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i))^2}{2m}$$

Fonction de partition:  $Z(\vec{B}) = \prod_i \int \frac{d^3\vec{p}_i d^3r_i}{h^3} e^{-\frac{\beta(\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i))^2}{2m}} = \prod_i \int \frac{d^3\vec{p}_i d^3r_i}{h^3} e^{-\frac{\beta\vec{p}_i^2}{2m}} = Z(\vec{B} = \vec{0})$

Energie libre:  $F = -k_B T \ln[Z]$ ,  $F(\vec{B}) = F(\vec{B} = \vec{0})$

Aimantation:  $M_i = -\frac{\partial f}{\partial B_i} = 0$ ,  $f = \frac{F}{V}$  densité d'énergie libre  $\rightarrow$  susceptibilité,  $\chi = 0$

La thermodynamique classique ne prévoit pas de magnétisme à l'équilibre (théorème de Bohr-van Leeuwen)



Il est nécessaire de développer une approche quantique

# Magnétisme des atomes

Electron de charge  $-e$  dans un champ magnétique  $\vec{B} = B\vec{e}_z$ ,  $\vec{A}(\vec{r}) = \frac{B}{2}[-y\vec{e}_x + x\vec{e}_y]$

(On ne prend pas en compte le spin pour l'instant).

$$H = \frac{(\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}))^2}{2m} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{e}{m}\vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{B^2 e^2}{8m}(x^2 + y^2)$$

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{e}{2m}(\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{B} + \frac{B^2 e^2}{8m}(x^2 + y^2) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{e\hbar}{2m}\vec{L} \cdot \vec{B} + \frac{B^2 e^2}{8m}(x^2 + y^2)$$



paramagnétisme



diamagnétisme

Ordre de grandeur du terme diamagnétique:

$$\chi \approx -n\mu_0 \frac{e^2 a_0^2}{m} \sim -\alpha^2 n a_0^3 \sim -10^{-5}$$



Constante de structure fine

# Magnétisme des atomes

On laisse maintenant de côté le terme diamagnétique, ajout du spin  $\vec{S}$  et du terme zeeman  $H_Z = 2 \frac{e\hbar}{2m} \vec{S} \cdot \vec{B}$

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}, \quad \text{avec } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

$$\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} A \cdot m^2$$

Note théorème de Wigner Eckart (cf Cohen par exemple):

base des états atomiques  $|J, L, S, m_J\rangle$  avec  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , moment cinétique total dans le sous-espace de  $J, L, S$  fixés, on a  $\vec{L} + 2\vec{S} = g_J \vec{J}$  avec  $g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$   
où  $g_J$  est le facteur de Landé

→ Moment magnétique:  $\vec{\mu} = -g_J \mu_B \vec{J}$

Moment magnétique non nul pour couches atomiques partiellement remplies (atomes isolés)

Démonstration (on admet le théorème de Wigner Eckart), dans le sous espace de  $J, L, S$  fixés:

$$(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{J} = g_J \vec{J}^2 = g_J J(J+1) = \vec{L}^2 + 3\vec{L} \cdot \vec{S} + 2\vec{S}^2$$

$$g_J J(J+1) = L(L+1) + \frac{3}{2} \left[ (\vec{L} + \vec{S})^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2 \right] + 2S(S+1) \quad \rightarrow \quad g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

# Paramagnétisme de Curie

Solides comportant des ions aux couches atomiques incomplètes:

moment magnétique:  $\vec{\mu} = -g_J \mu_B \vec{J} \neq \vec{0}$

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g_J \mu_B J_z B$$

$2J + 1$  valeurs de  $m_J$ , valeur propre de  $J_z$

$N$  atomes indépendants, fonction de partition  $Z = z^N$

$$z = \sum_{m_J=-J}^J e^{-\beta g_J m_J \mu_B B}$$

$$z_J = \frac{\sinh\left(\frac{g_J \mu_B B}{k_B T} (J + 1/2)\right)}{\sinh\left(\frac{g_J \mu_B B}{2 k_B T}\right)}$$

$$F_J = -N k_B T \ln(z_J) \quad \rightarrow \quad M_J = n k_B T \frac{\frac{\partial z_J}{\partial B}}{z_J}$$

Cas du spin  $1/2$ ,  $J = 1/2$

$$M_{1/2} = \frac{n g_J \mu_B}{2} \tanh\left(\frac{g_J \mu_B B}{2 k_B T}\right)$$

$$\frac{\mu_B B}{k_B T} \ll 1 \quad M_{1/2} \approx n \mu_B^2 \frac{B}{k_B T} \quad \text{Loi de Curie}$$

$$\frac{\mu_B B}{k_B T} \gg 1 \quad M_{1/2} \approx n \mu_B \quad \text{Aimantation à saturation}$$

# Paramagnétisme de Curie

Pour  $J$  quelconque,  $M_J = n g_J \mu_B J B_J \left( \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \right)$

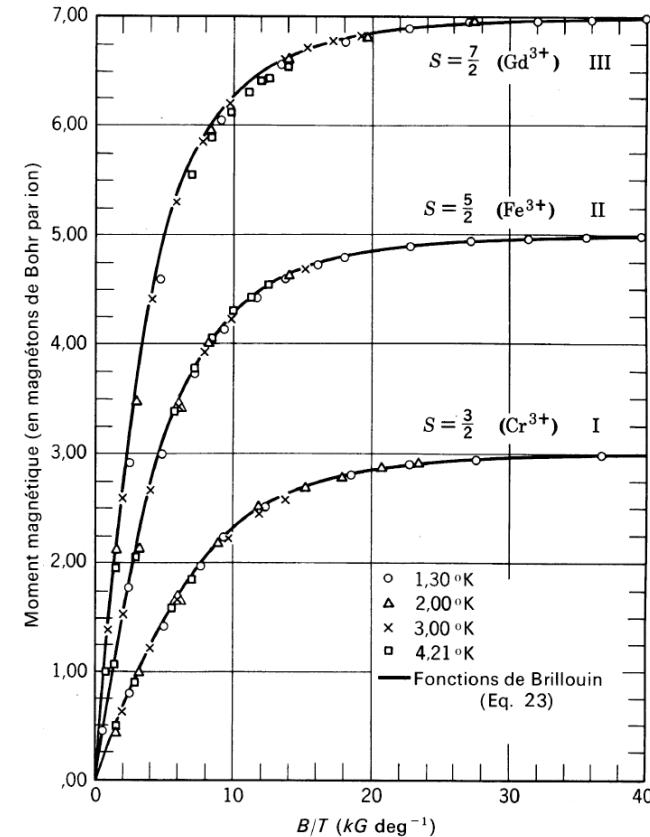
$$\text{avec } B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

Fonction de Brillouin ( $\neq$  calcul classique Langevin)

$$\frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \ll 1 \rightarrow M_J = n (g_J \mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3} \frac{B}{k_B T}$$

$$\frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \gg 1 \rightarrow M_J = n g_J \mu_B J = n \mu$$

Exemple,  $J = S = \frac{N}{2} \rightarrow g_J = 2, \mu = N \mu_B$



(cf Alloul)

Courbes du moment magnétique en fonction de  $B/T$  pour des échantillons sphériques d'alun de chrome et de potassium (I), d'alun de fer ammoniacal (II), et d'octahydrate de sulfate de gaolinium (III). La saturation magnétique est atteinte à 0.5% près, à 1.3K et pour 5T environ.

Ex: solides ioniques/ sels à base de métaux de transition ou de terres rares

# Paramagnétisme de Curie

Pour  $J$  quelconque,  $M_J = n g_J \mu_B J B_J \left( \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \right)$

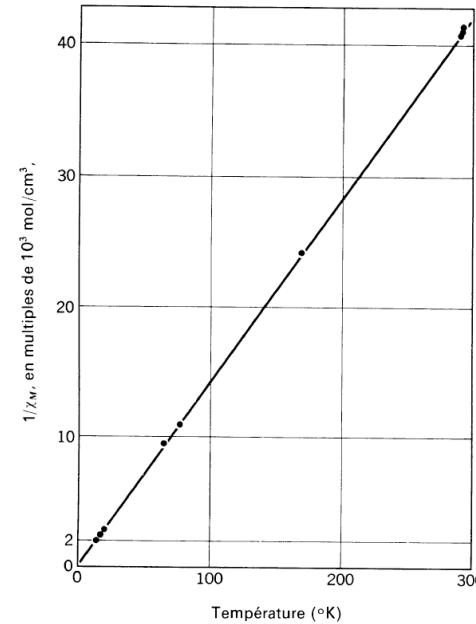
**LOI DE CURIE**

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

Fonction de Brillouin ( $\neq$  calcul classique Langevin)

$$\frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \ll 1 \rightarrow M_J = n (g_J \mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3} \frac{B}{k_B T}$$

$$\frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \gg 1 \rightarrow M_J = n g_J \mu_B J = n \mu$$



Exemple,  $J = S = \frac{N}{2} \rightarrow g_J = 2, \mu = N \mu_B$

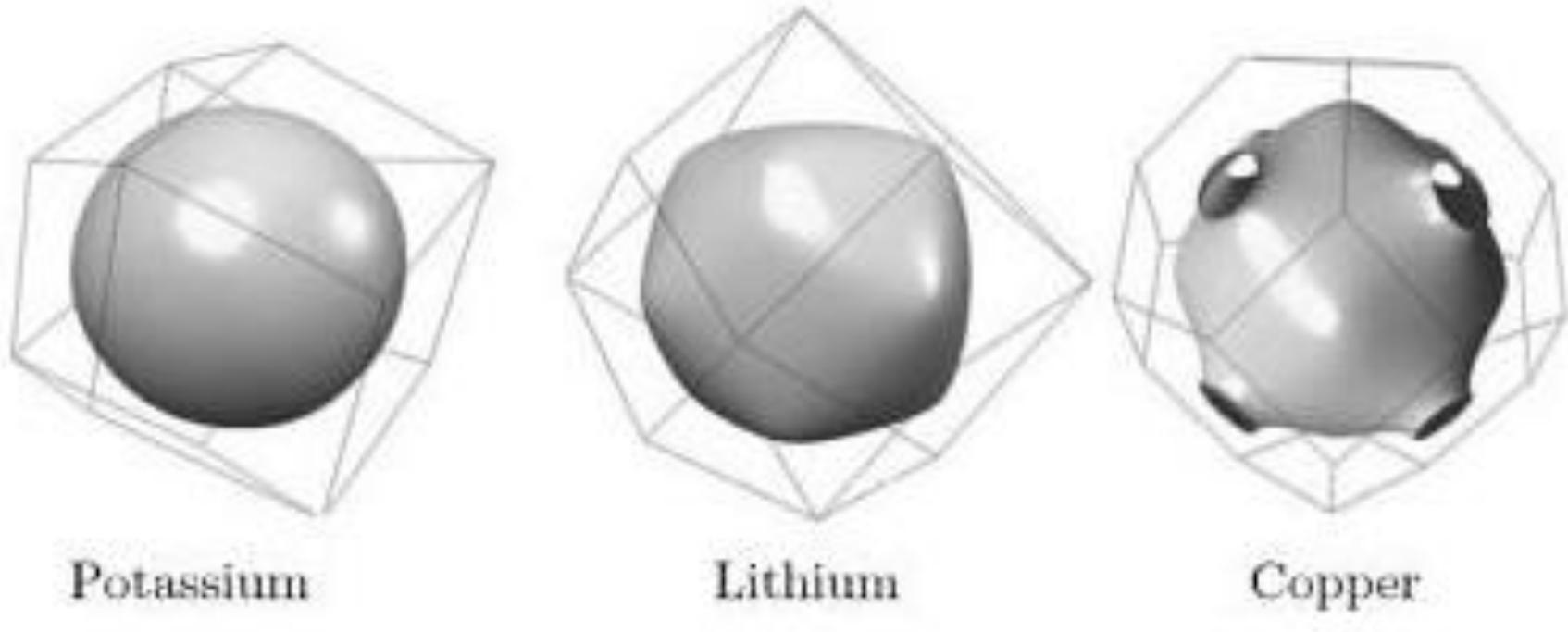
Inverse de la susceptibilité en fonction de T pour un sel de gadolinium  $\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . La droite correspond à la loi de Curie

Ex: solides ioniques/ sels à base de métaux de transition ou de terres rares

(cf Alloul)

# Paramagnétisme de Pauli (métaux)

## Surface de Fermi des métaux



Alcalins: très proches des électrons libres

## RR: réseau cubique faces centrées

Métaux nobles: proches des électrons libres sauf au voisinage des plans de Bragg  
 $(\vec{k} \cdot \frac{\vec{K}}{K} = \frac{K}{2})$

## RR: réseau cubique centré

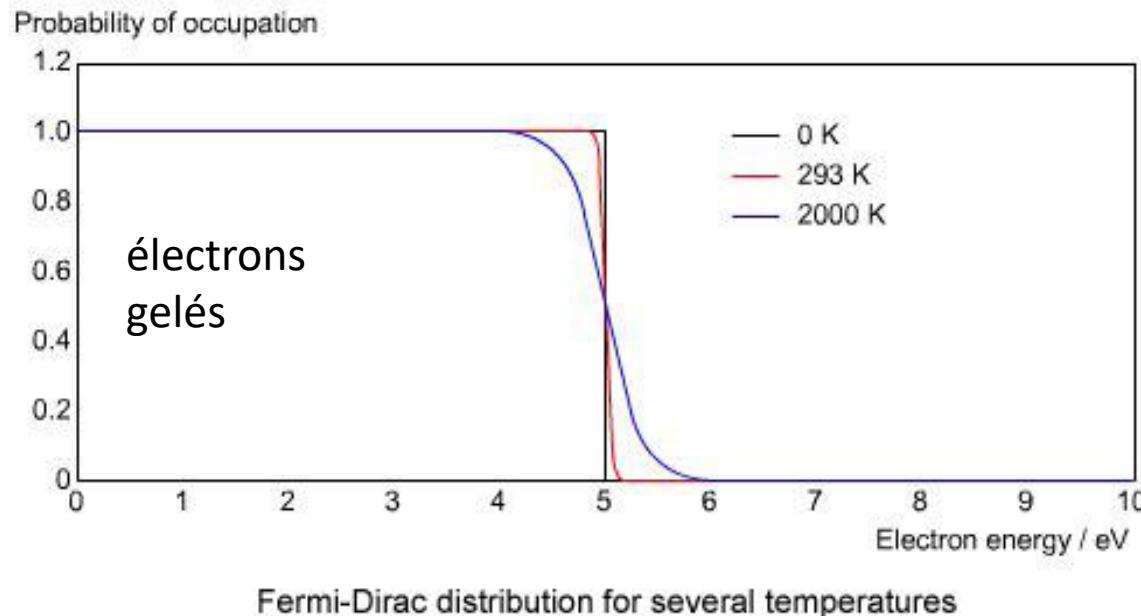
# Paramagnétisme de Pauli (métaux)

Métaux ne peuvent pas être considérés comme atomes isolés, les électrons sont délocalisés dans la bande de conduction

$$\text{Approx électrons libres: } \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

$$\text{Densité d'états: } \rho(\varepsilon) = A\sqrt{\varepsilon}$$

$$\text{Energie de Fermi, énergie du dernier état occupé: } \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*}$$

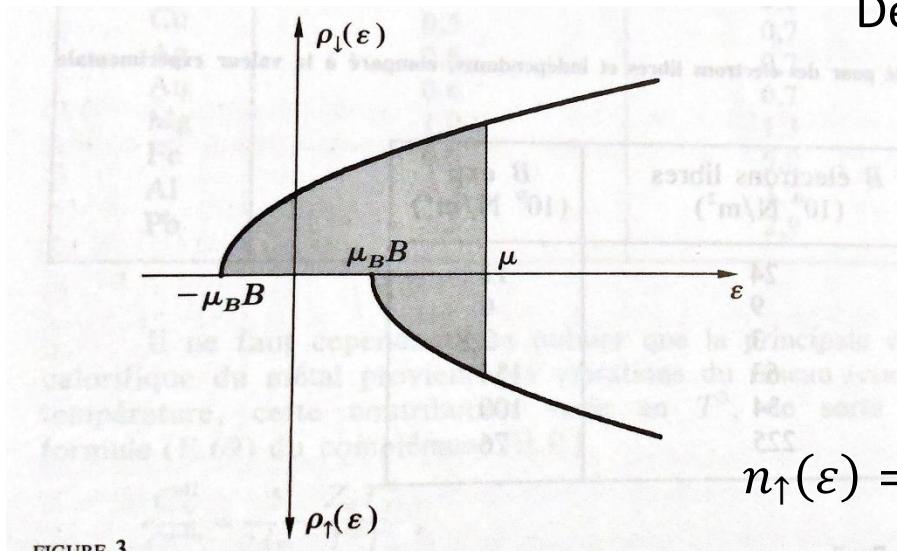


$$\text{Température de Fermi} \quad \varepsilon_F = k_B T_F$$

$$T_F \approx 10^4 K \gg 300 K$$

Gaz d'électrons dégénéré: les propriétés d'un métal sont reliées aux électrons au voisinage de la surface de Fermi.

# Paramagnétisme de Pauli (métaux)



Densité d'états en présence d'un champ magnétique:

$$\rho_{\uparrow}(\varepsilon) = \frac{A}{2} \sqrt{\varepsilon - \mu_B B}$$

$$\rho_{\downarrow}(\varepsilon) = \frac{A}{2} \sqrt{\varepsilon + \mu_B B}$$

$$T \ll T_F \rightarrow T \approx 0$$

$$n_{\uparrow}(\varepsilon) = \frac{A}{2} \int_{\mu_B B}^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon - \mu_B B} d\varepsilon \quad n_{\downarrow}(\varepsilon) = \frac{A}{2} \int_0^{\varepsilon_F - \mu_B B} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

$$n_{\downarrow}(\varepsilon) = \frac{A}{2} \int_0^{\varepsilon_F + \mu_B B} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

$$M = -\mu_B (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \approx \mu_B \mu_B B A \sqrt{\varepsilon_F} = \mu_B^2 \rho(\varepsilon_F) B$$

$$\chi = \mu_0 \mu_B^2 \rho(\varepsilon_F) \rightarrow \frac{3}{2} \frac{n \mu_0 \mu_B^2}{k_B T_F} \text{ dans l'approximation des électrons libres}$$

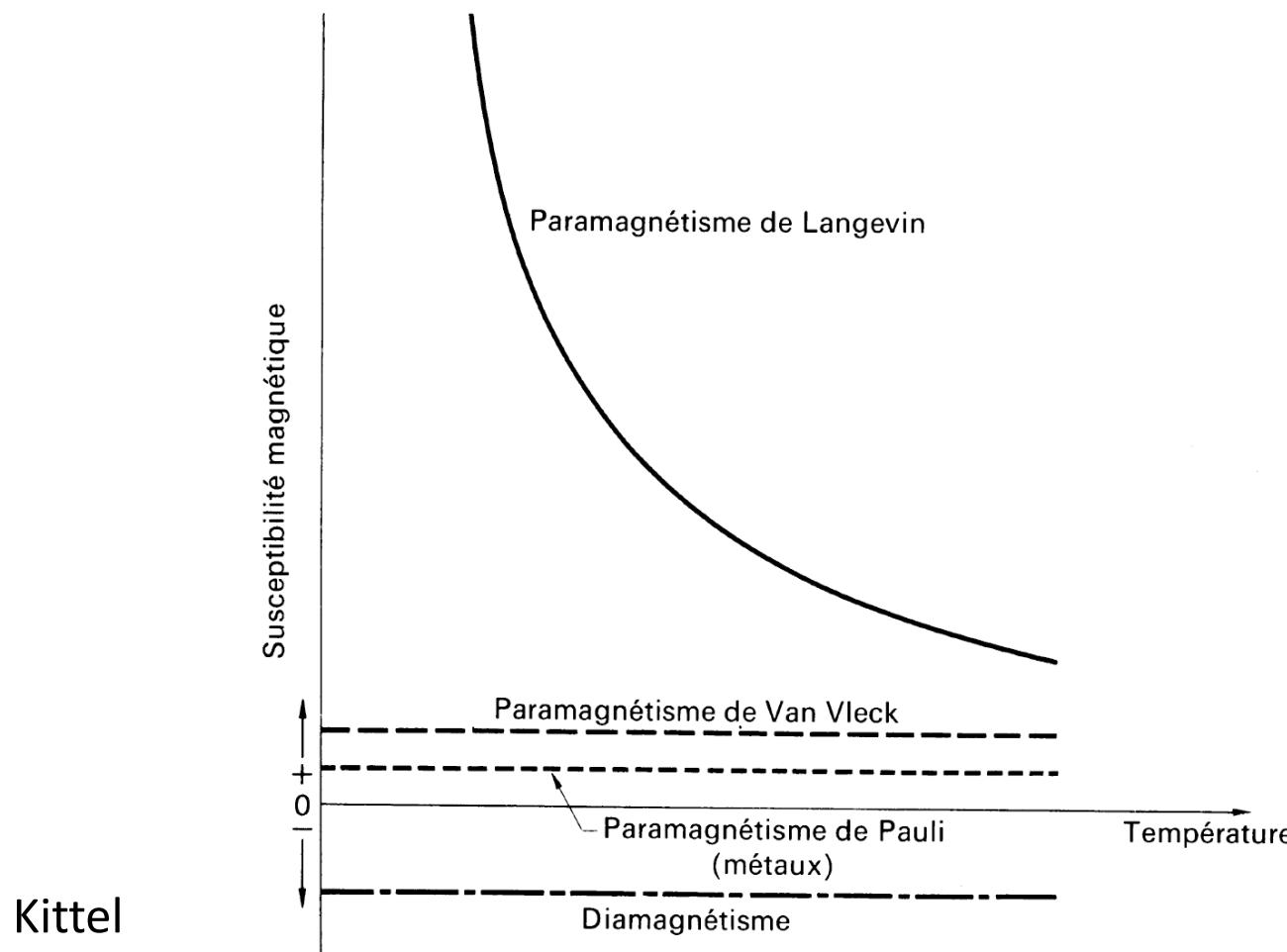
Susceptibilité magnétique des métaux est indépendante de T:  $\chi_m \propto \chi_{class} \times \frac{T}{T_F}$



Dépend de  $\rho(\varepsilon_F)$ , valeur plus élevée pour les métaux de transition (contribution de la couche d)

# Diamagnétisme/Paramagnétisme

Susceptibilités magnétiques caractéristiques de substances diamagnétiques et paramagnétiques



# Ferromagnétisme

$$H = -g\mu_B \vec{B} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{S}_i - J \sum_{(i,j)_v} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (J > 0: \text{ferro}, J < 0: \text{antiferro})$$

Couplage au champ extérieur (paramagnétisme) + interaction entre spins qui va donner naissance au ferromagnétisme

Attention, l'origine de couplage ne vient pas de l'interaction entre moments magnétiques:  $E_{mag} \sim \frac{\mu_0}{4\pi} \times \frac{\mu_B^2}{r^3}$ , avec  $r$  distance entre atomes,  $E_{mag} \sim 10^{-24} J$

Echelle d'énergie beaucoup trop faible,  $T_C = E_{mag}/k_B < 1K$ , n'explique pas les températures critiques observées,  $T_C = 1000K$  pour le Fer par exemple.



L'origine du ferromagnétisme provient de la force électrostatique combinée à la statistique de Fermi.

$$E_{elec} \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sim qq 10^{-19} J \rightarrow T_c \sim 10000K$$

Modèle simple, 2 électrons occupants deux états distincts décrits par les fonctions d'onde  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ .

On considère les 4 état de spin: l'état singulet de spin  $S = 0$  et les trois états triplet de spin  $S = 1$

$|S\rangle = \frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$  antisymétrique dans l'échange des particules

$|T\rangle: \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}, |\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ , symétrique dans l'échange des particules

Les électrons sont des fermions, la fonction d'onde totale (orbitale et spin) doit être antisymétrique. Il y a donc 4 états dégénérés:

$\frac{|\varphi_1\varphi_2\rangle + |\varphi_2\varphi_1\rangle}{\sqrt{2}} |S\rangle$  partie orbitale symétrique, spin antisymétrique, 1 état

$\frac{|\varphi_1\varphi_2\rangle - |\varphi_2\varphi_1\rangle}{\sqrt{2}} |T\rangle$  partie orbitale antisymétrique, spin symétrique, 3 états

Cette dégénérescence va être levée par l'interaction électrostatique entre les électrons:  $H_{int} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$

Approche perturbative de l'interaction: les niveaux d'énergie d'un état  $|\psi\rangle$  sont déplacés par  $\langle\psi|H_{int}|\psi\rangle$ . On peut ignorer la partie de spin car  $H_{int}$  n'agit pas sur le spin

Singulet

$$\frac{\langle\varphi_1\varphi_2| + \langle\varphi_2\varphi_1|}{\sqrt{2}} H_{int} \frac{|\varphi_1\varphi_2\rangle + |\varphi_2\varphi_1\rangle}{\sqrt{2}} = \underbrace{\langle\varphi_1\varphi_2|H_{int}|\varphi_1\varphi_2\rangle}_{\text{Terme direct}} + \underbrace{\langle\varphi_1\varphi_2|H_{int}|\varphi_2\varphi_1\rangle}_{\text{Terme d'échange}}$$

Triplet: résultat différent

$$\frac{\langle\varphi_1\varphi_2| - \langle\varphi_2\varphi_1|}{\sqrt{2}} H_{int} \frac{|\varphi_1\varphi_2\rangle - |\varphi_2\varphi_1\rangle}{\sqrt{2}} = \langle\varphi_1\varphi_2|H_{int}|\varphi_1\varphi_2\rangle - \langle\varphi_1\varphi_2|H_{int}|\varphi_2\varphi_1\rangle$$

On note  $J = 2\langle\varphi_1\varphi_2|H_{int}|\varphi_2\varphi_1\rangle$ , le terme d'interaction d'échange

Différence d'énergie  $E_S - E_T = J$

Différence d'énergie  $E_S - E_T = J \rightarrow$

On peut réécrire  $H_{int}$  comme  $H_{int} = E_S \mathbb{I} + \frac{E_T - E_S}{2} \vec{S}^2$   
car  $\vec{S}^2 = 0$  pour  $S = 0$  et  $\vec{S}^2 = 2$  pour  $S = 1$

$$\text{avec } \vec{S}^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + 2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$H_{int} = \left( \frac{1}{4} E_S + \frac{3}{4} E_T \right) \mathbb{I} + (E_T - E_S) \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

Constante, peut être soustraite



$$H_{int} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$J/2 \text{ intégrale d'échange: } \frac{J}{2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \varphi_1^*(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1)$$

Signe arbitraire (ferromagnétisme ou antiferromagnétisme possibles)

Non-nul uniquement pour  $\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_1) \neq 0$ , recouvrement entre les deux orbitales

## Table périodique magnétique

### 3d, électrons délocalisés, magnétisme itinérant

## 4f, magnétisme localisé

# Approximation de champ moyen

$$H = \sum_{i=1}^N H_i$$

$$H_i = -\vec{S}_i \cdot \left[ g\mu_B \vec{B} + J \sum_{j \in \text{voisins}} \vec{S}_j \right]$$

Champ moléculaire  
↓

On voit apparaître l'interaction d'un spin avec un champ effectif  $\vec{B}_{eff,i} = \vec{B} + \frac{J}{g\mu_B} \sum_{j \in \nu} \vec{S}_j$

Approximation de champ moyen: on néglige les fluctuations du champ moléculaire et on l'assimile à sa valeur moyenne:  $\frac{J}{g\mu_B} \sum_{j \in \nu} \vec{S}_j \approx \frac{pJ}{g\mu_B} \langle \vec{S}_j \rangle = \frac{pJ}{g\mu_B} \frac{\vec{M}}{ng\mu_B}$        $p$ , nombre de voisins

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B} + \frac{pJ}{n(g\mu_B)^2} \vec{M} = \vec{B} + \lambda \vec{M} z$$

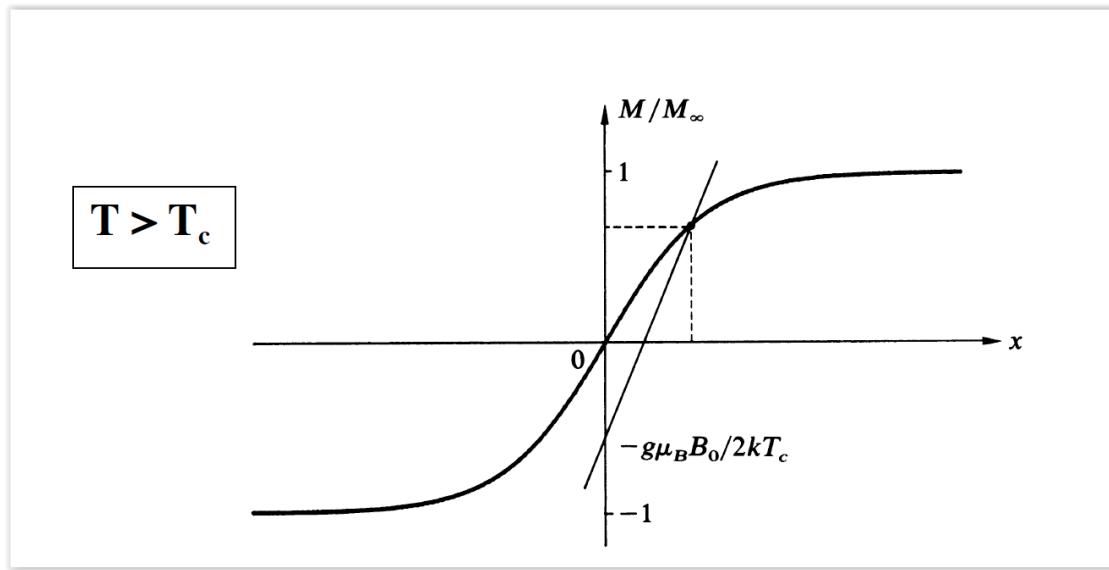
On a déjà vu (dans le cadre du paramagnétisme), le lien entre  $\vec{M}$  et  $\vec{B}_{eff}$

Relation d'autocohérence:  $M = \frac{ng\mu_B}{2} \tanh\left(\frac{g\mu_B B_{eff}}{2k_B T}\right) \rightarrow M = \frac{ng\mu_B}{2} \tanh\left(\frac{g\mu_B(B + \lambda M)}{2k_B T}\right)$

On pose:  $M_\infty = \frac{ng\mu_B}{2}$ ,  $T_c = \frac{pJ}{4k_B}$        $\frac{M}{M_\infty} = \tanh(x)$  et  $\frac{M}{M_\infty} = \frac{T}{T_c} x - \frac{g\mu_B}{2k_B T_c} B$

# Approximation de champ moyen, $T > T_c$

On pose:  $M_\infty = \frac{ng\mu_B}{2}$ ,  $T_c = \frac{pJ}{4k_B}$        $\frac{M}{M_\infty} = \tanh(x)$  et  $\frac{M}{M_\infty} = \frac{T}{T_c}x - \frac{g\mu_B}{2k_B T_c}B$

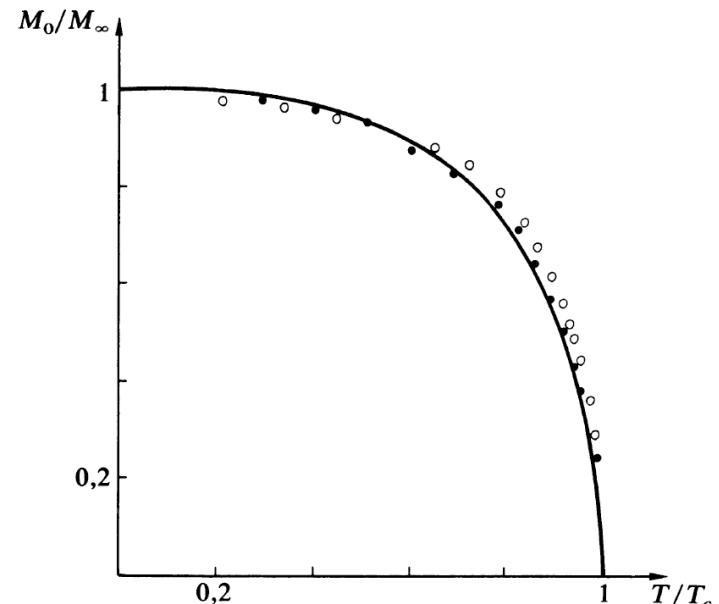
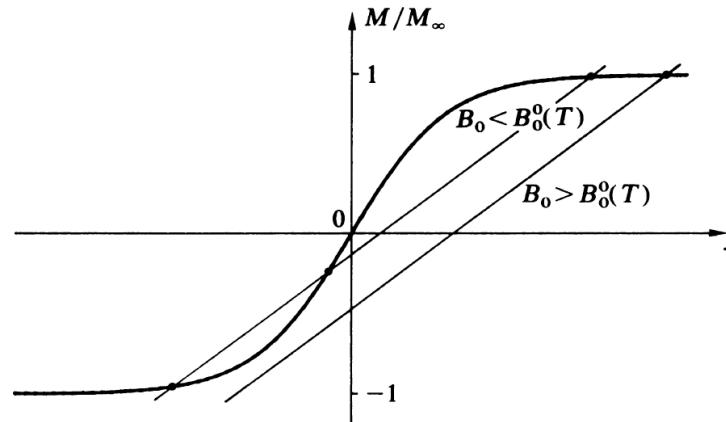


Pour  $B \rightarrow 0, M \rightarrow 0$ ,  $\frac{M}{M_\infty} = \tanh(x) \approx x$        $\rightarrow \frac{M}{M_\infty} = \frac{T}{T_c} \frac{M}{M_\infty} - \frac{g\mu_B}{2k_B T_c} B$

$$\frac{M}{M_\infty} = \frac{g\mu_B B}{2k_B(T-T_c)} \rightarrow \chi = \frac{C}{T-T_c} \text{ loi de Curie-Weiss}$$

On pose:  $M_\infty = \frac{ng\mu_B}{2}$ ,  $T_c = \frac{pJ}{4k_B}$        $\frac{M}{M_\infty} = \tanh(x)$  et  $\frac{M}{M_\infty} = \frac{T}{T_c}x - \frac{g\mu_B}{2k_B T_c}B$

$T < T_c$



Diu

Ronds vides: fer  
 Ronds pleins: cobalt et nickel

$$T \ll T_c, \frac{M}{M_\infty} = 1 - 2e^{-2\frac{T_c}{T}}$$

$$T \approx T_c^-, \frac{M}{M_\infty} = \sqrt{3 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)}$$

$$H_{cm} = -g\mu_B \vec{B}_{eff} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{S}_i + K$$

La constante  $K$  est nécessaire afin d'avoir  $\langle H_{cm} \rangle = \langle H \rangle$  :

$$\langle H_{cm} \rangle = -g\mu_B \vec{B}_{eff} \cdot \sum_{i=1}^N \langle \vec{S}_i \rangle + K = -V \vec{B} \cdot \vec{M} - V \frac{pJ}{n(g\mu_B)^2} M^2 + K$$

$$\langle H \rangle = -g\mu_B \vec{B} \cdot \sum_{i=1}^N \langle \vec{S}_i \rangle - J \sum_{(i,j) \in \nu} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$$

$$\langle H \rangle = -V \vec{B} \cdot \vec{M} - \frac{1}{2} V \frac{pJ}{n(g\mu_B)^2} M^2$$


Pour ne pas compter deux fois  
l'interaction entre paires

en cohérence avec le champ moyen, on néglige les corrélations entre spins:  $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = \langle \vec{S}_i \rangle \cdot \langle \vec{S}_j \rangle$

$$K = J \frac{Np}{2} \left( \frac{VM}{Ng\mu_B} \right)^2$$

$K$  dépend de  $M$ , il faut donc le prendre en compte pour minimiser l'énergie libre

$$Z_{cm} = z_{cm}^N \quad z_{cm} = \sum_{S_i=\pm 1/2} e^{\frac{-H_{cm,S_i}}{k_B T}} = 2 e^{\frac{-K}{k_B T}} \cosh\left(\frac{g\mu_B}{2k_B T}(B + \lambda M)\right)$$

$$F_{cm} = \frac{N J p}{2} \left( \frac{V M}{N g \mu_B} \right)^2 - N k_B T \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{g \mu_B}{2 k_B T} (B + \lambda M) \right) \right]$$

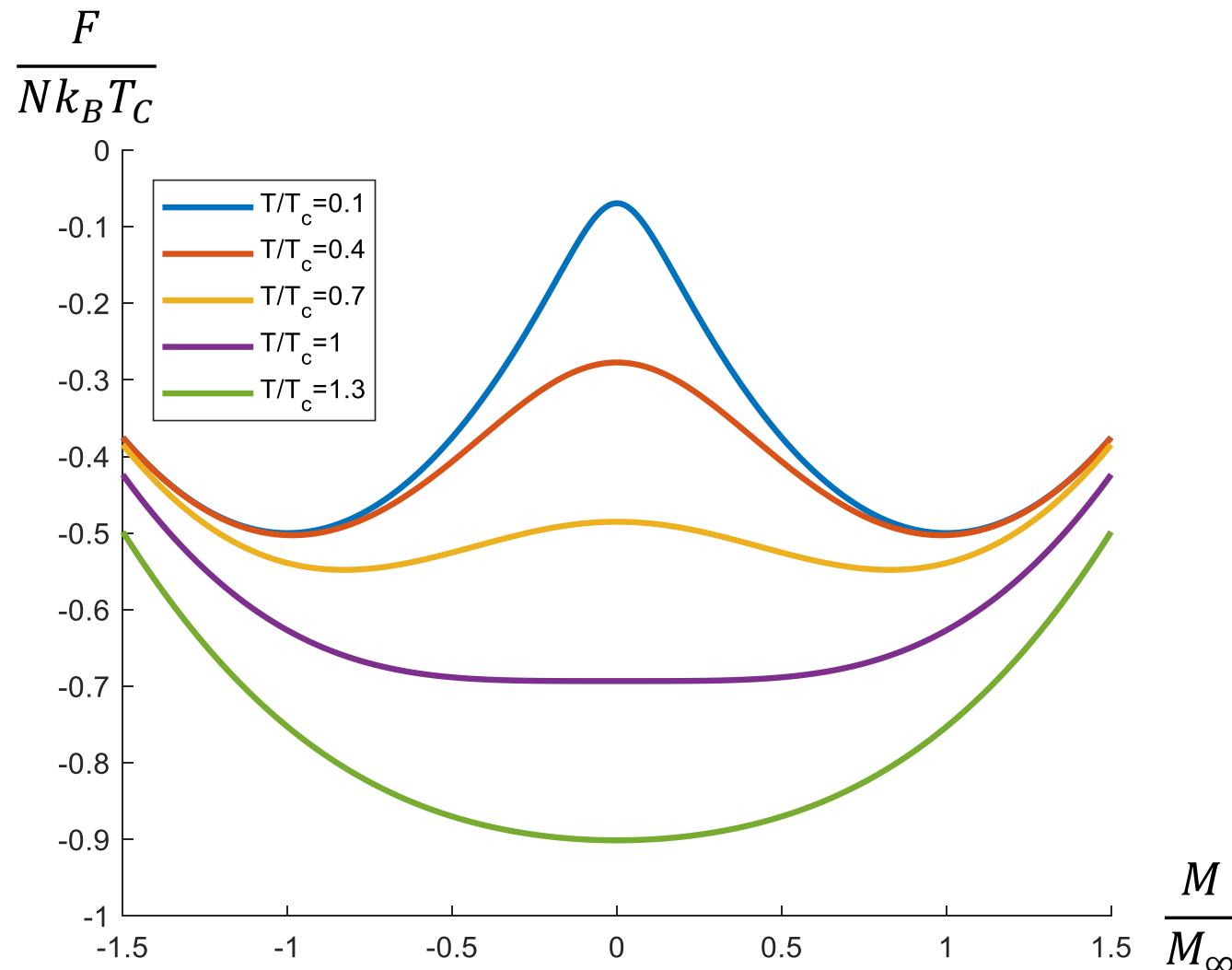
On pose:  $M_\infty = \frac{n g \mu_B}{2}$ ,  $T_c = \frac{p J}{4 k_B}$

$$F_{cm} = N k_B \left[ \frac{T_c}{2} \left( \frac{M}{M_\infty} \right)^2 - T \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{T_c}{T} \frac{M}{M_\infty} + \frac{g \mu_B}{2 k_B T} B \right) \right] \right]$$

# Energie libre en approximation de champ moyen, champ extérieur nul

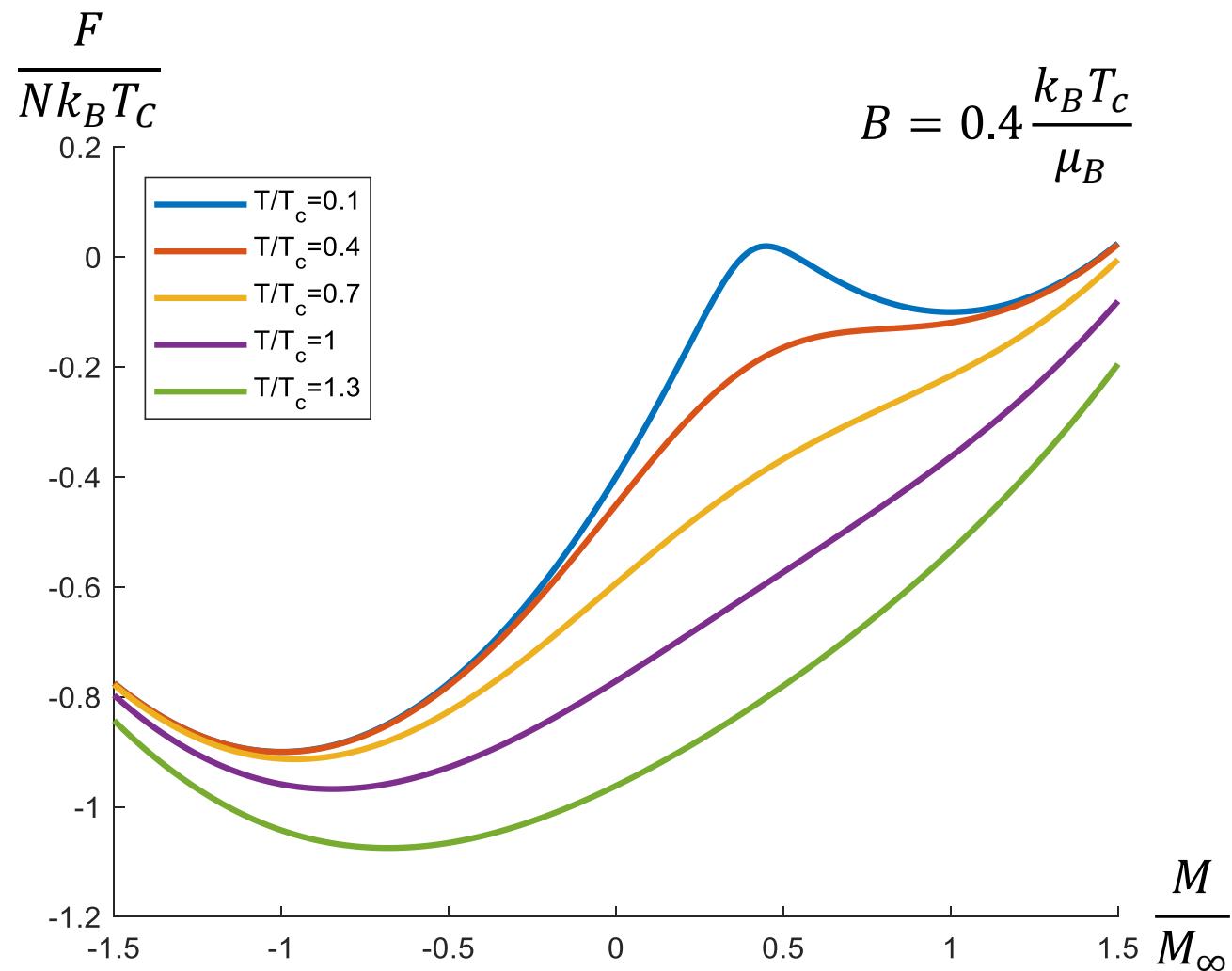
$$B = 0$$

$$\frac{F_{cm}}{Nk_B T_c} = \frac{1}{2} \left( \frac{M}{M_\infty} \right)^2 - \frac{T}{T_c} \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{T_c}{T} \frac{M}{M_\infty} \right) \right]$$



# Energie libre en approximation de champ moyen, champ extérieur nul

$$B \neq 0 \quad \frac{F_{cm}}{Nk_B T_c} = \frac{1}{2} \left( \frac{M}{M_\infty} \right)^2 - \frac{T}{T_c} \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{T_c}{T} \frac{M}{M_\infty} + \frac{T_c}{T} \frac{\mu_B B}{k_B T_c} \right) \right]$$



# Elements de Physique des solides:

## Cours 3: capacité thermique des solides, phonons

Gwendal Fève

# Gaz parfait classique

Physique statistique dans l'ensemble canonique: on repère les états par l'indice  $l$ , leur énergie est  $\varepsilon_l$ .

La fonction de partition s'écrit:  $Z = \sum_l e^{-\beta \varepsilon_l}$

$$\text{L'énergie moyenne: } \langle E \rangle = \frac{\sum_l \varepsilon_l e^{-\beta \varepsilon_l}}{Z} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \quad \text{La capacité thermique: } C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T})_{N,V}$$

Physique statistique classique pour 1 particule. Les états sont repérés par la position et l'impulsion:  $l = (\vec{r}, \vec{p})$

$$Z_1 = \int \frac{d^3 \vec{r} d^3 \vec{p}}{h^3} e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})} \quad \text{Sans interactions, } Z = (Z_1)^N$$

$$\text{Particule libre: } H = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad Z_1 = \frac{V}{h^3} \sqrt{2\pi m/\beta}^3 \quad \langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad C_v = \frac{3}{2} N k_B$$

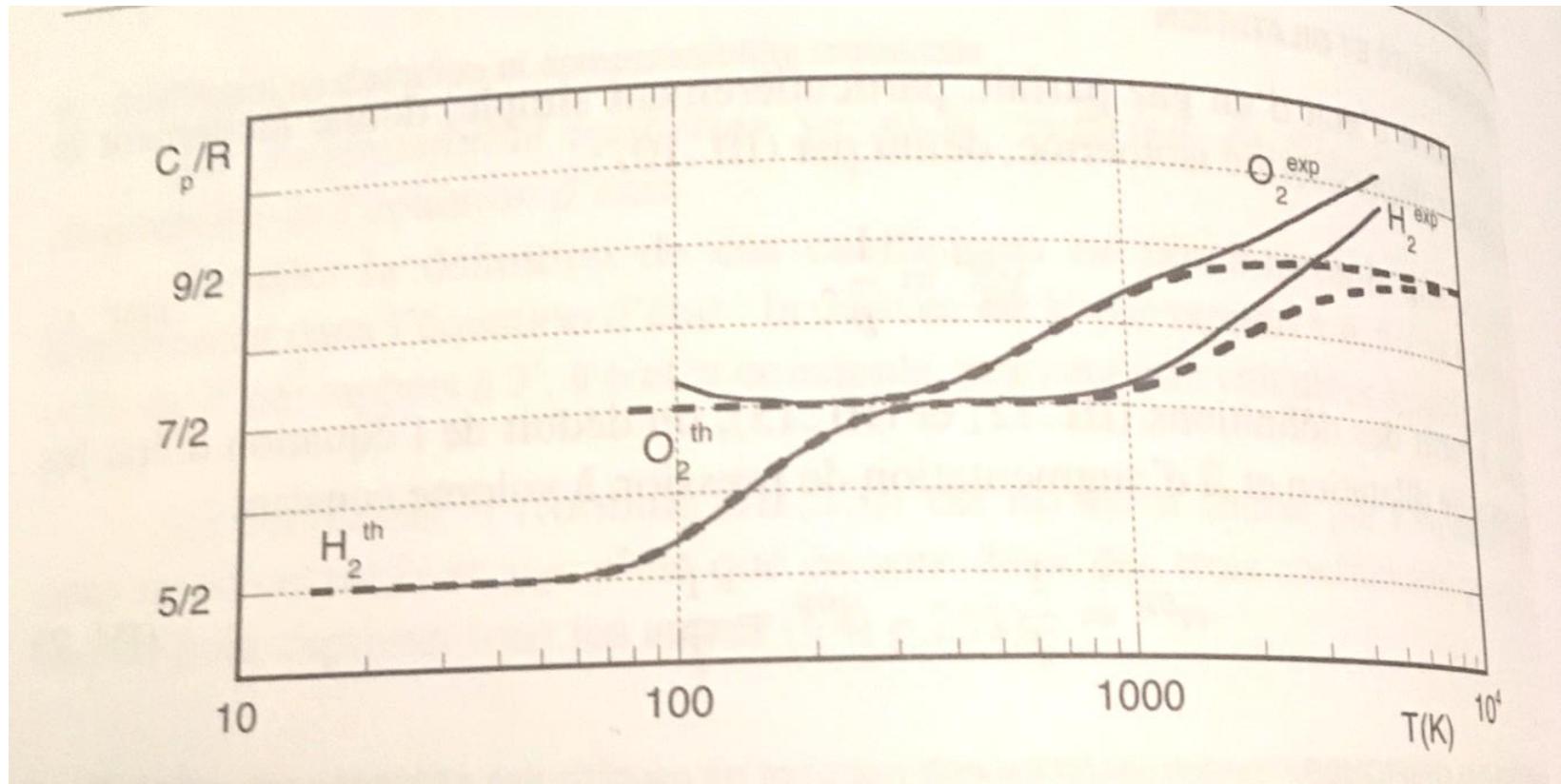
$$\text{Oscillateur harmonique 1D: } H = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + \frac{p^2}{2m} \quad Z_1 = \frac{1}{h^3} \sqrt{2\pi/(\beta m \omega^2)} \sqrt{2\pi m/\beta}$$

$$\langle E \rangle = N k_B T \quad C_v = N k_B$$

# Capacité thermique des gaz diatomiques

2 ddl de rotation,  $T_r \approx \frac{\hbar^2}{2I} \approx 80K$  ( $H_2$ ),  $2K$  ( $O_2$ )  $\downarrow$  quand  $m \nearrow$ :  $\frac{C_p}{R} = \frac{5}{2} + 1$  pour  $T \gg T_R$

1 ddl de vibration,  $T_v \approx qq 1000K \downarrow$  quand  $m \nearrow$ :  $\frac{C_p}{R} = \frac{7}{2} + 1$  pour  $T \gg T_V$



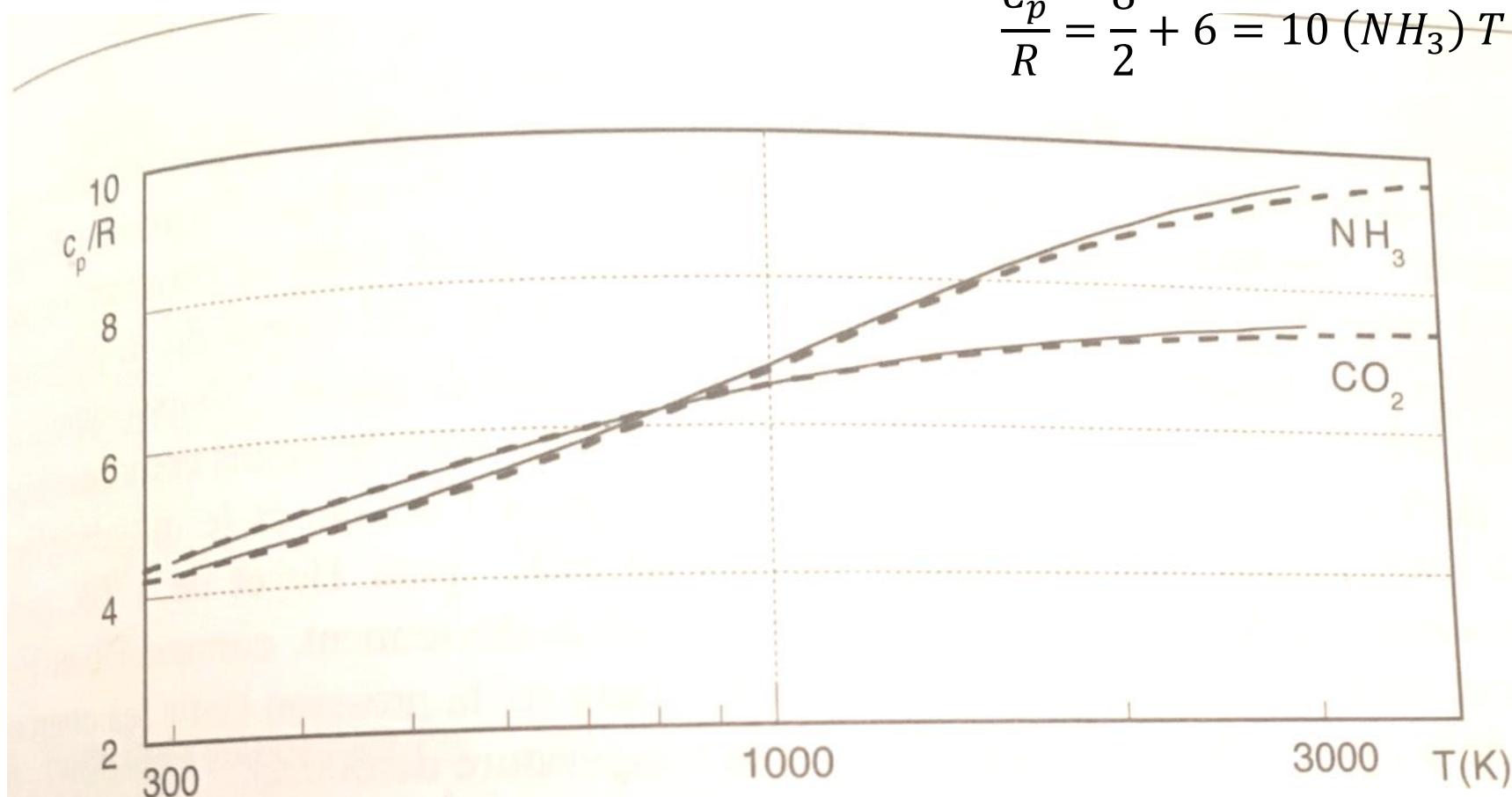
## Capacité thermique des gaz polyatomiques

2 ddl de rotation, pour molécule linéaire ( $\text{CO}_2$ ) 3 sinon ( $\text{NH}_3$ )     $\frac{C_p}{R} = \frac{7}{2}$  ou  $\frac{8}{2}$  pour  $T \gg T_R$

ddl de vibration:  $3n-5$  (linéaire) ou  $3n-6$  sinon:     $\frac{C_p}{R} = \frac{7}{2} + 4 = 7,5$  ( $\text{CO}_2$ )  $T \gg T_V$

$$\frac{C_p}{R} = \frac{7}{2} + 4 = 7,5 \quad (\text{CO}_2) \quad T \gg T_V$$

$$\frac{C_p}{R} = \frac{8}{2} + 6 = 10 \quad (\text{NH}_3) \quad T \gg T_V$$



# Capacité thermique des gaz réels

Développement du viriel pour un gaz réel

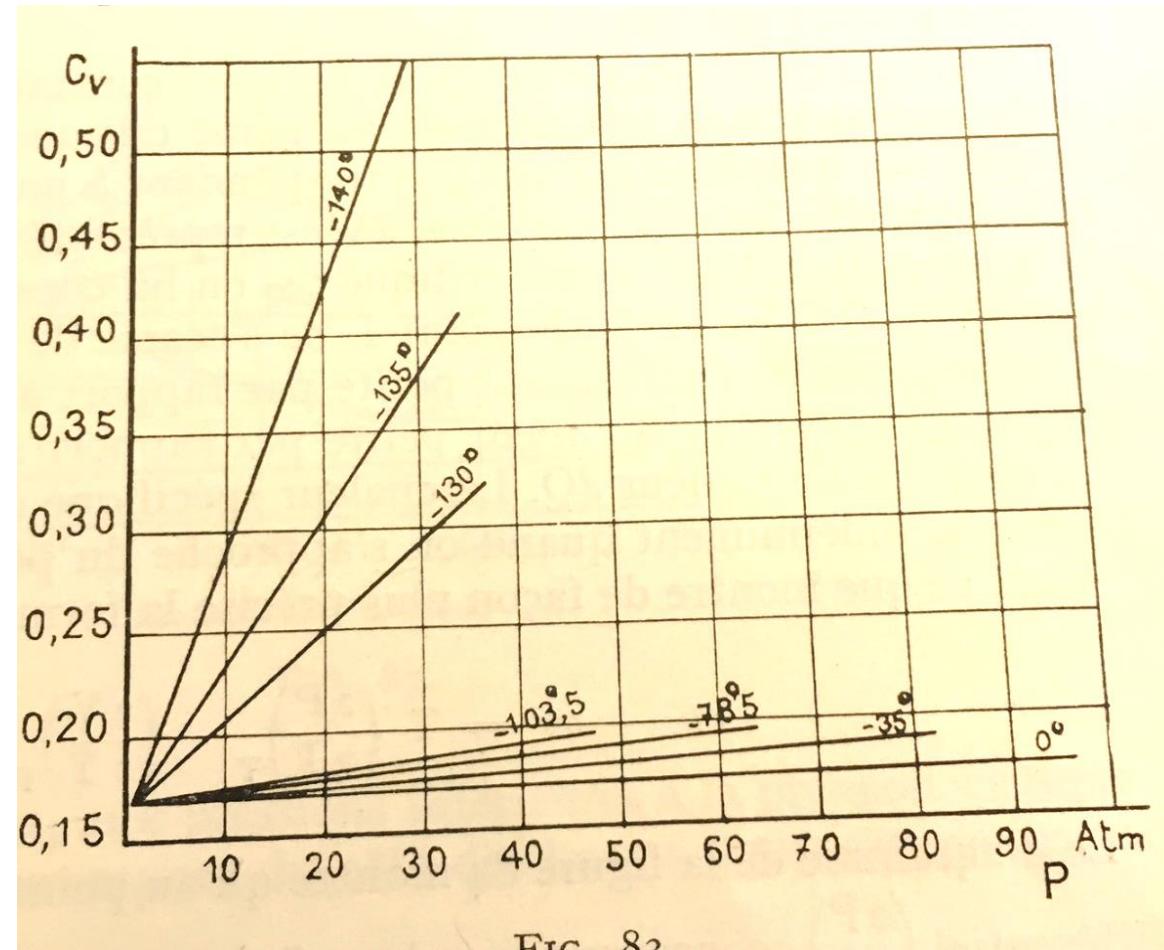
$$p = \frac{nRT}{V} \left[ 1 + \frac{n}{V} B_2(T) + \dots \right]$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial V})_T = \frac{\partial}{\partial V} \left( -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} |_V$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial V})_T \approx \frac{nR}{V} \frac{n}{V} \frac{d}{dT} \left[ T^2 \frac{dB_2}{dT} \right]$$

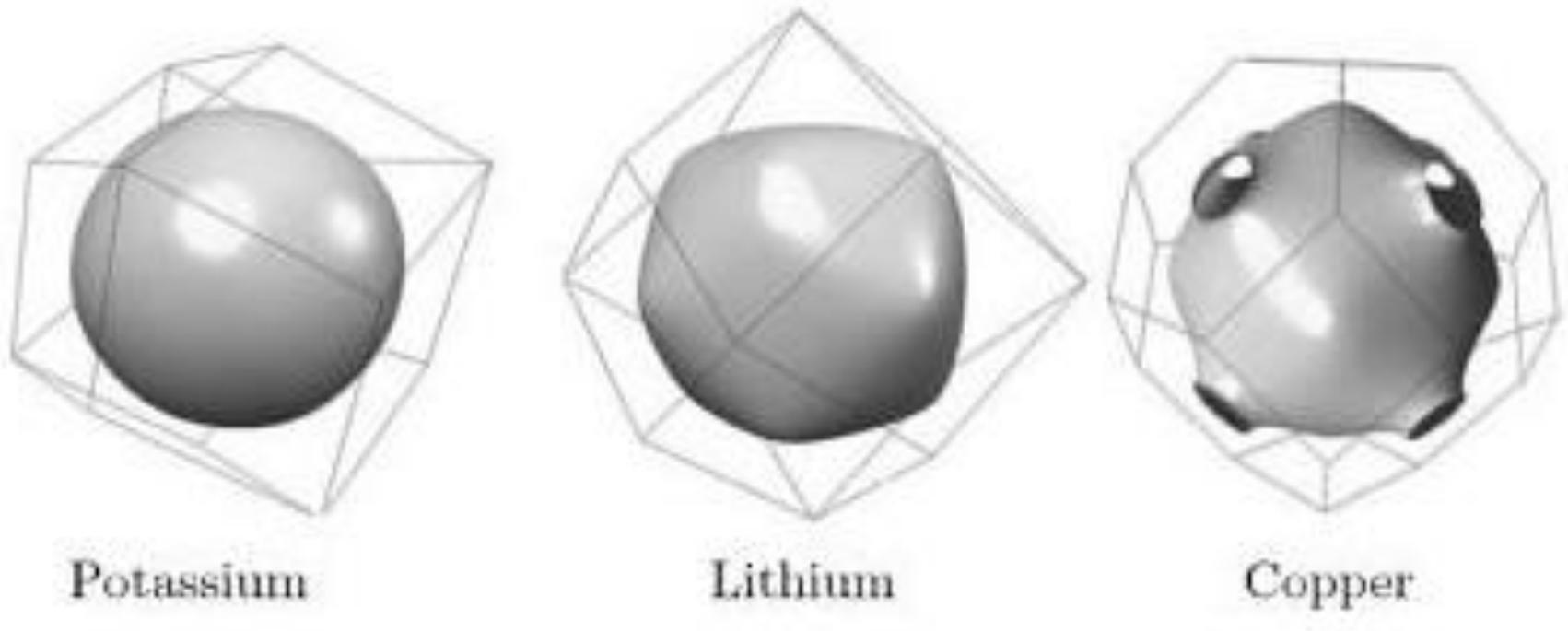
$$C_v(V) \approx C_v(V \rightarrow \infty) - nR \frac{n}{V} \frac{d}{dT} \left[ T^2 \frac{dB_2}{dT} \right]$$

$$\underbrace{\frac{nP}{T}}_{< 0}$$



Bruhat, Thermodynamique

# Surface de Fermi des métaux



Alcalins: très proches des électrons libres

## RR: réseau cubique faces centrées

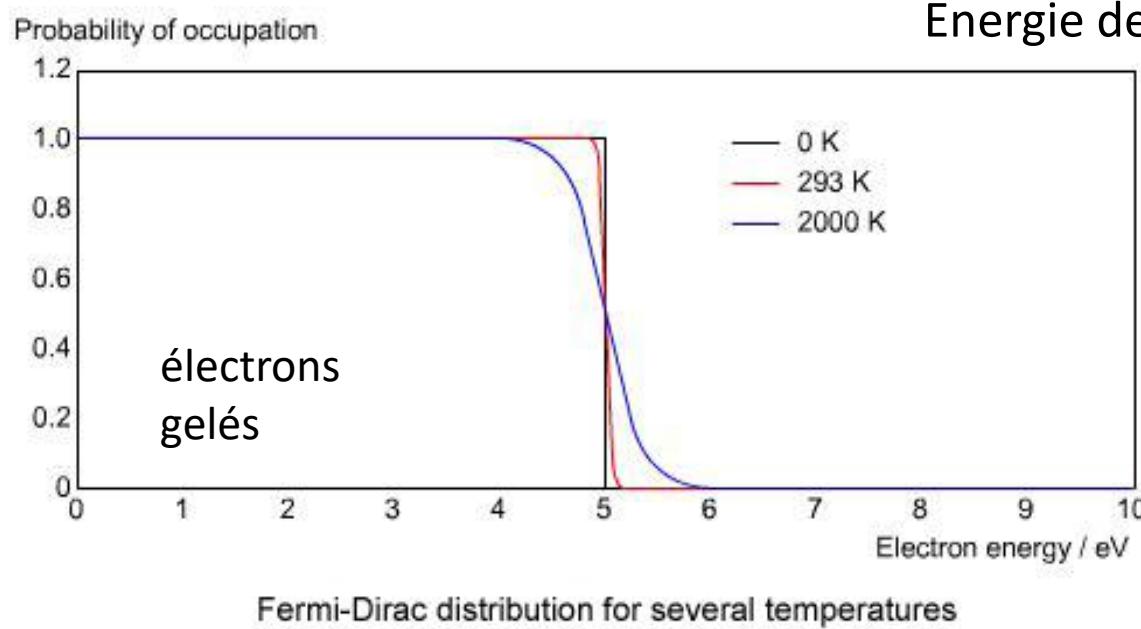
Métaux nobles: proches des électrons libres sauf au voisinage des plans de Bragg  
 $(\vec{k} \cdot \frac{\vec{K}}{K} = \frac{K}{2})$

## RR: réseau cubique centré

# Développement de Sommerfeld (métaux)

$$\text{Approx électrons libres: } \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

$$\text{Densité d'états: } \rho(\varepsilon) = A\sqrt{\varepsilon}$$



$$\text{Energie de Fermi: } \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \quad \varepsilon_F = k_B T_F$$

$$T_F > 10^4 K \gg 300 K$$

Gaz d'électrons dégénéré: les propriétés d'un métal sont reliées aux électrons au voisinage de la surface de Fermi.

Pour  $T \ll T_F$ : développement de Sommerfeld:

$$g(T, \mu) = \int d\varepsilon f(\varepsilon, T, \mu) h(\varepsilon) \approx g(0, \mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{dh}{d\varepsilon}(\mu) + O(T^4)$$

$$n(T, \mu) = \int d\varepsilon f(\varepsilon, T, \mu) \rho(\varepsilon) \approx \frac{2}{3} A \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{1}{2\sqrt{\mu}} + O(T^4) \text{ mais on a aussi: } n = \frac{2}{3} A \varepsilon_F^{3/2}$$

$$\boxed{\mu = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + O \left( \frac{T}{T_F} \right)^4 \right]}$$

# Capacité thermique des métaux, contribution électronique

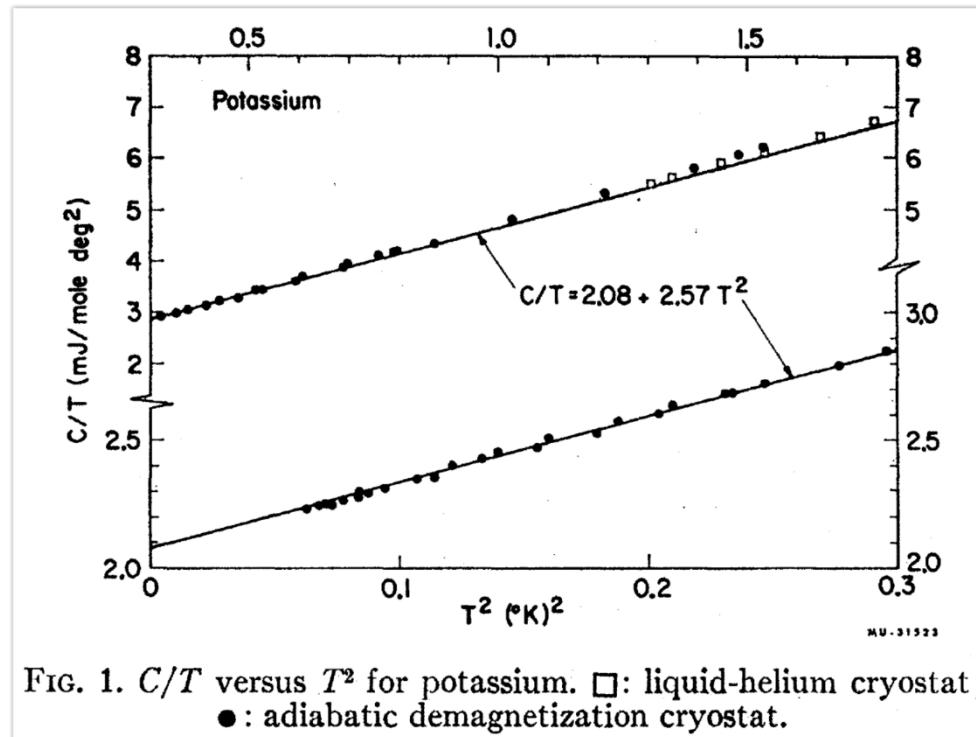
## Energie du gaz de Fermions libres pour $T \ll T_F$ :

$$U = V \int d\varepsilon f(\varepsilon, T, \mu) \varepsilon \rho(\varepsilon) \approx \frac{2}{5} A V \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3}{2} A V \mu^{1/2} + O(T^4)$$

$$U = U_0 \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 + O \left( \frac{T}{T_F} \right)^4 \right]$$

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

Gaz parfait de fermions dégénérés: seule une fraction  $T/T_F$  des électrons ne sont pas gelés:



W.H. Lin and N.E. Phillips,  
Phys. Rev. 133, A 1370 (1964)

$$C = \gamma T + AT^3$$

## electrons

## Réseau basse Température (phonons)

- N atomes dans le cristal= N oscillateurs harmoniques 3D

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \vec{r}_i^2 \right)$$

$$\varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = (n_1 + n_2 + n_3 + 3/2) \hbar \omega_0$$

- Fonction de partition 1 atome:

$$Z = \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{-\beta \varepsilon_{n_1, n_2, n_3}} = \left( \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar \omega_0} \right)^3 = \left( \frac{e^{-\beta\hbar\omega_0/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} \right)^3$$

- Fonction de partition N atomes:

$$Z = \left( \frac{e^{-\beta\hbar\omega_0/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} \right)^{3N}$$

Distribution de Bose-Einstein

- Energie:  $U = \frac{-\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = 3N \frac{\hbar \omega_0}{2} + \frac{3N\hbar \omega_0}{e^{\beta\hbar\omega_0} - 1} = (\langle n \rangle + 1/2) \hbar \omega_0 3N$

- Capacité thermique:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk_B \left( \frac{\beta\hbar\omega_0}{2 \sinh(\beta\hbar\omega_0/2)} \right)^2$$

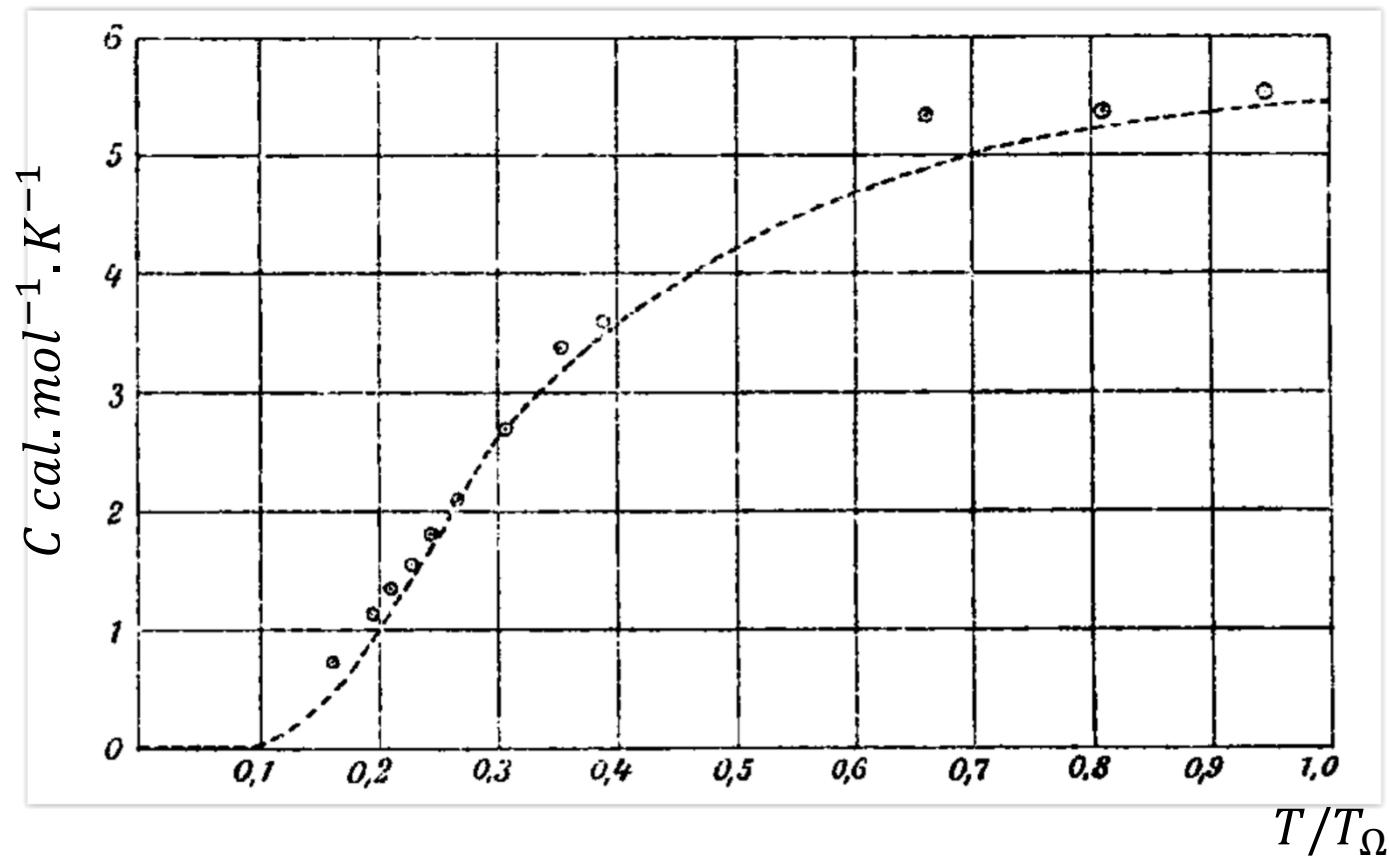
$C \approx 3Nk_B$  pour  $\beta\hbar\omega_0 \ll 1$

Limite classique (Dulong et Petit)

$C \approx e^{-\beta\hbar\omega_0}$  pour  $\beta\hbar\omega_0 \gg 1$

Gap

# Capacité thermique des solides: modèle d'Einstein



A.Einstein, Annalen der Physik, 22 180 (1906)

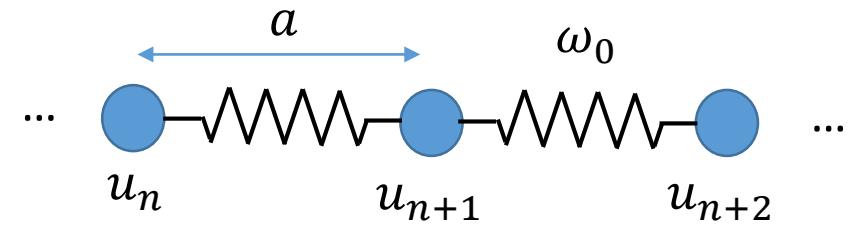
Points expérimentaux=capacité thermique du diamant

Problème à basse température, on n'observe pas de décroissance exponentielle de la capacité thermique

# Capacité thermique des solides: modèle de Debye

Chaine d'oscillateurs couplés, pour simplifier,  
 on traite le cas 1D

$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_n^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2$$



On passe en espace de Fourier:

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \tilde{u}_q e^{iqna}$$

$$p_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \tilde{p}_q e^{iqna}$$

$$\sum_n p_n^2 = \frac{1}{N} \sum_{n,q,q'} \tilde{p}_q \tilde{p}_{q'} e^{iqna} e^{iq'n a} = \sum_{q,q'} \tilde{p}_q \tilde{p}_{q'} \delta_{q,-q'} = \sum_q |\tilde{p}_q|^2$$

$$\sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 = \sum_q |\tilde{u}_q|^2 |e^{iqa} - 1|^2 = 4 \sum_q |\tilde{u}_q|^2 \sin^2(qa/2)$$

$$H = \sum_q \frac{|\tilde{p}_q|^2}{2m} + 2m\omega_0^2 \sum_q |\tilde{u}_q|^2 \sin^2(qa/2)$$

# Capacité thermique des solides: modèle de Debye

$q$  est limité à la première zone de Brillouin,  $q \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$  en effet, soit  $q' = q + \frac{2\pi}{a}$ :

$$\tilde{u}_{q'} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{-iq'ma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_n e^{-iqna} e^{-i2\pi n} = \tilde{u}_q$$

Conditions aux limites périodiques:  $u_{n+N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \tilde{u}_q e^{iq(n+N)a} = u_n \rightarrow e^{iqNa} = 1 \rightarrow q = \frac{2\pi m}{a} \frac{m}{N}$

$m \in \left[-\frac{N}{2}, \frac{N}{2}\right]$  (PZB), N modes normaux indicés par q

$$\varepsilon_{q,n} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_q \quad \omega_q = 2\omega_0 |\sin(qa/2)|$$

$$C = k_B \sum_q \left( \frac{\beta \hbar \omega_q}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_q}{2}\right)} \right)^2 = k_B \int d\omega g(\omega) \left( \frac{\beta \hbar \omega}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)} \right)^2$$

$$g(\omega) = \frac{dN}{d\omega}: \text{dos}$$

## Modes de phonons: densité d'états

Basse énergie: seuls les modes de basse énergie sont peuplés  $\omega \approx v_s |\vec{q}|$

On revient au cas 3D:  
 nombre d'états dans une sphère de rayon  $q_0$

$$N_m = 3 * \frac{\frac{4}{3}\pi q_0^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = 3 * \frac{\frac{4}{3}\pi\omega_0^3}{\left(v_s \frac{2\pi}{L}\right)^3} \rightarrow g(\omega) = \frac{3}{2} \frac{V\omega^2}{v_s^3 \pi^2}$$

Directions de polarisation

On sait que le nombre total de modes est de  $3N$ , cela impose une fréquence maximum pour les modes de phonons  $\omega_D$  appelée la fréquence de Debye:

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3}{2} \frac{V\omega^2}{v_s^3 \pi^2} = \frac{1}{2} \frac{V\omega_D^3}{v_s^3 \pi^2} \rightarrow \omega_D = v_s \left( \frac{6N\pi^2}{V} \right)^{1/3}$$

qui fixe une échelle de température:  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$

Ordres de grandeur: Na:150K, Cu:315K, Ag:215K.... qq 100K

Liée à la dureté du matériau (vitesse du son), Pb (mou) 96K, Diamant (dur) 2200K

$T \gg \theta_D$ , régime classique, tous les modes sont peuplés par des phonons

$T \ll \theta_D$ , régime quantique, beaucoup de modes sont gelés, seuls les modes de très basse température sont peuplés

# Capacité thermique dans le modèle de Debye

$$C = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3}{2} \frac{V\omega^2}{v_s^3 \pi^2} \left( \frac{\beta \hbar \omega}{2 \sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)} \right)^2$$

$T \gg \theta_D$ :  $\beta \hbar \omega \ll 1$

$$C \approx \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3}{2} \frac{V\omega^2}{v_s^3 \pi^2} = 3Nk_B$$

on retrouve Dulong et Petit

$T \ll \theta_D$ :  $\beta \hbar \omega \gg 1$

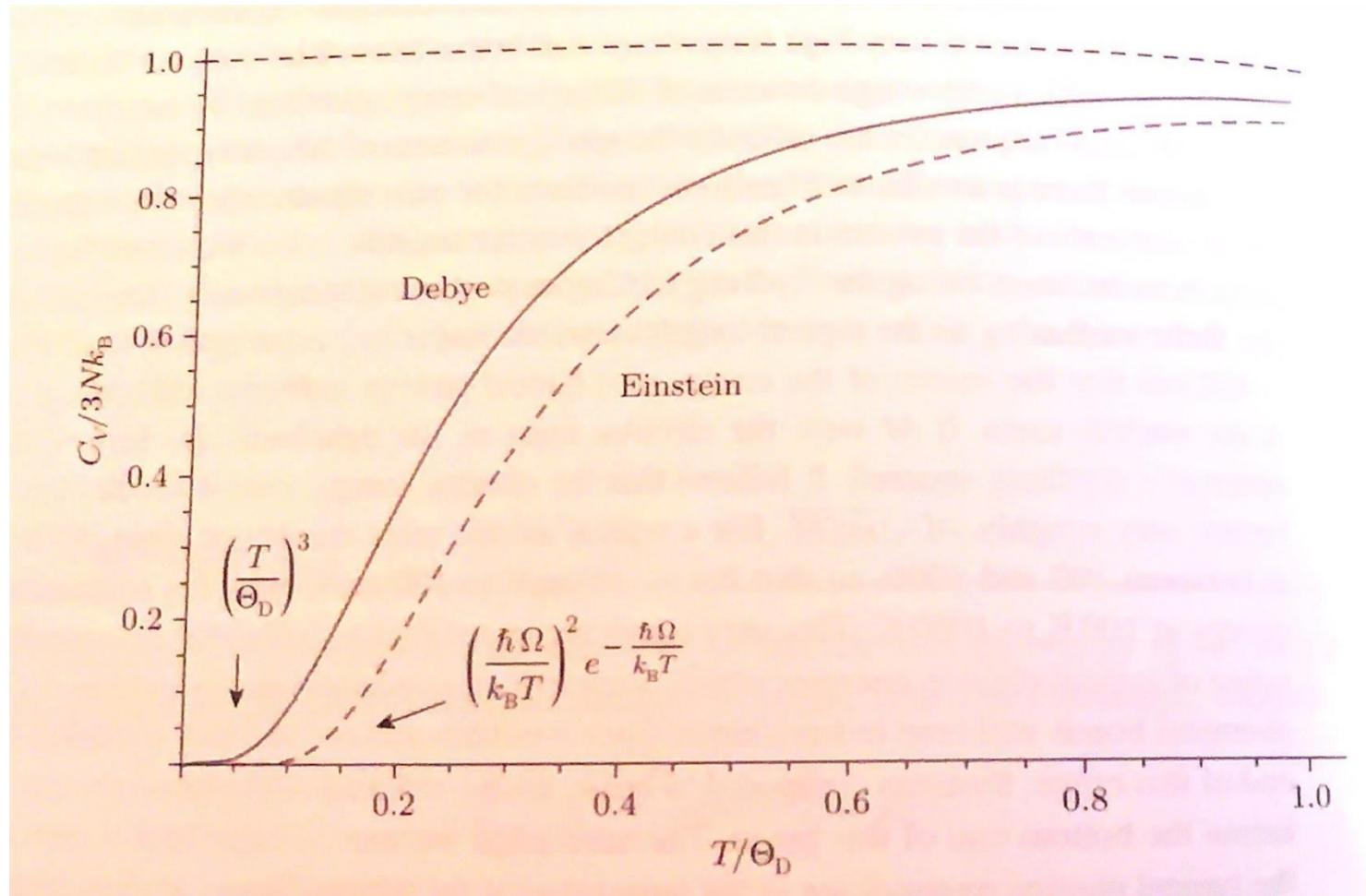
$$C = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3}{2} \frac{V\beta^2 \hbar^2 \omega^4}{v_s^3 \pi^2} \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

$$x = \beta \hbar \omega \quad C \approx 9Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} dx x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \approx 9Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{+\infty} dx x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$$

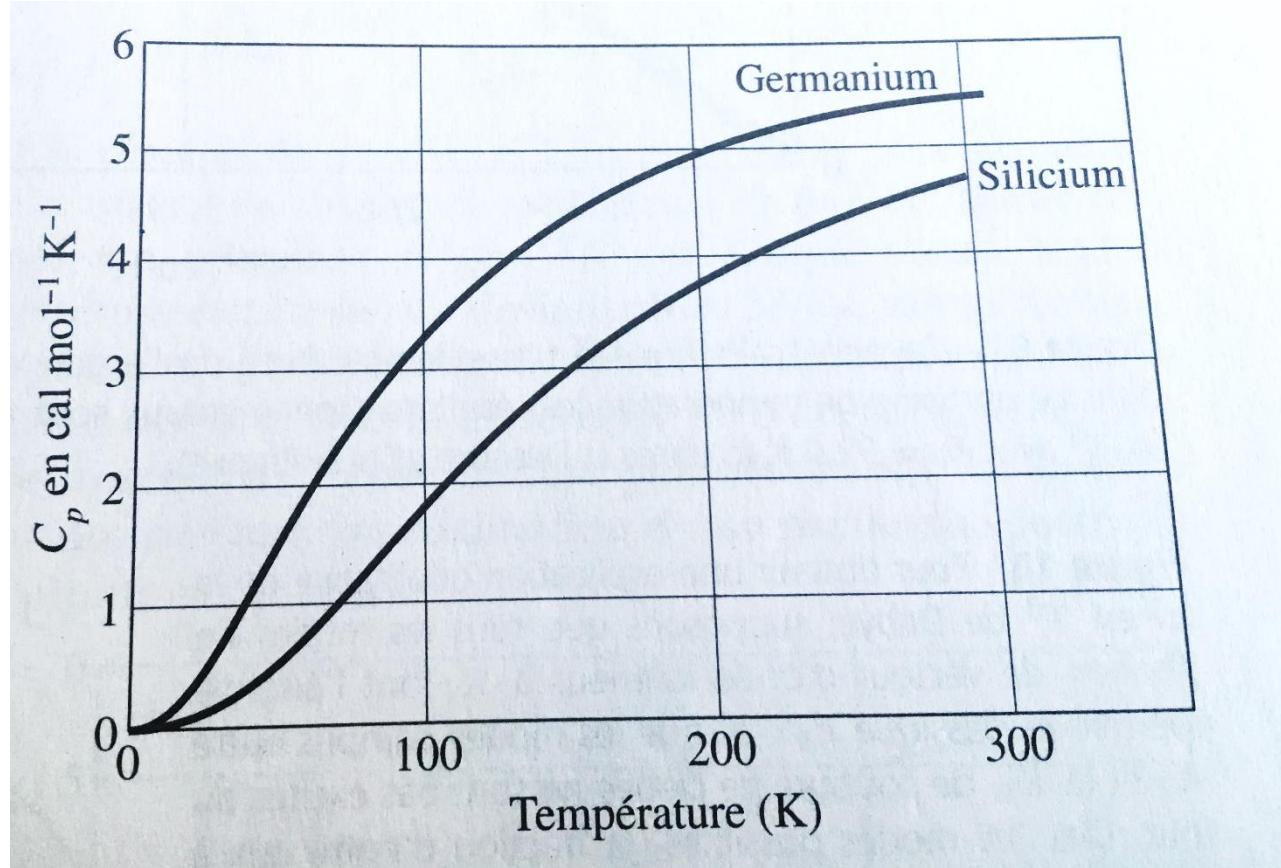
$= \frac{4\pi^4}{15}$

$C \approx \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$

## Comparaison modèle de Debye et modèle d'Einstein



# Modèle de Debye

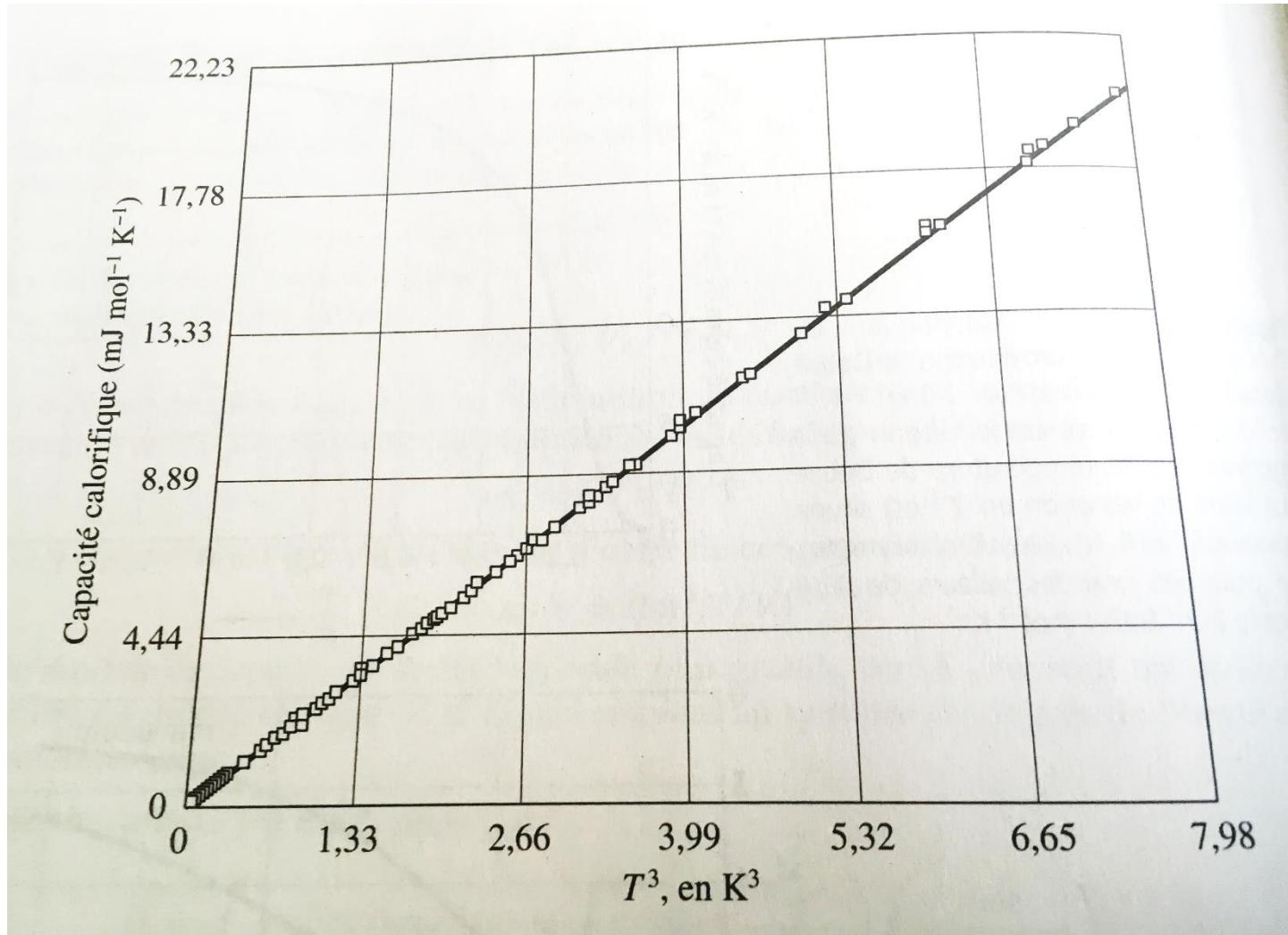


$$\theta_D = 645 \text{ K (Si)}$$

$$\theta_D = 374 \text{ K (Ge)}$$

Kittel

# Mesure capacité thermique Argon solide à basse température



Kittel

$\theta_D = 92 \text{ K (Ar)}$

L. Finegold et N.E. Phillips

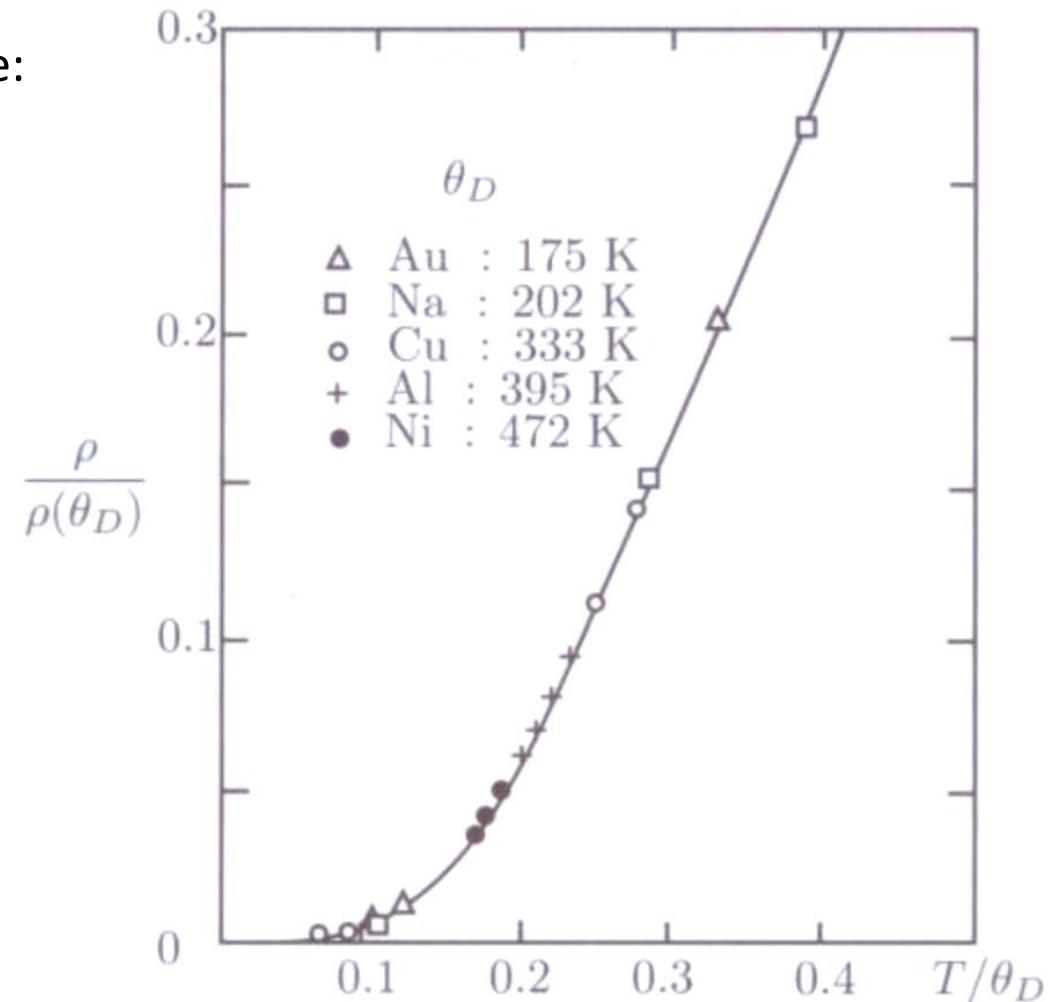
# La température de Debye joue aussi un rôle dans la conduction électronique des métaux

$T \gg \theta_D$ : nombre moyen de phonons par mode:

$$n_B(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

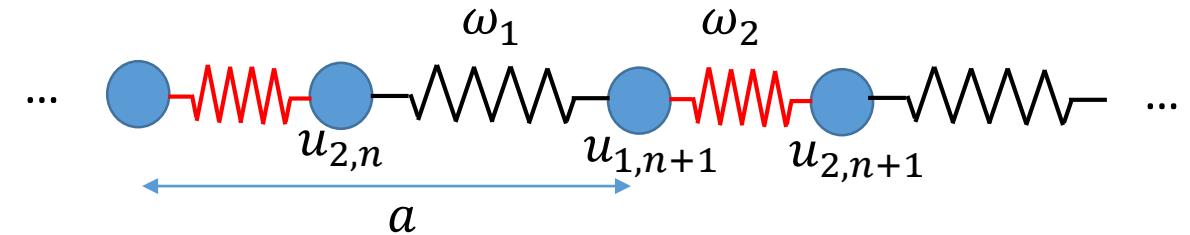
Évolution linéaire en température  $\rho \sim T$

$T \ll \theta_D$ : les modes de phonons sont gelés, la contribution des phonons à la résistivité est limitée aux modes de très basse énergie,  $\rho \sim \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5$ , évolution algébrique, cf  $C_\nu$



# Phonons optiques

2 atomes par maille (on suppose les atomes identiques), modèle 1D pour simplifier



$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_{1,n}^2}{2m} + \sum_n \frac{\vec{p}_{2,n}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_1^2 \sum_n (u_{1,n+1} - u_{2,n})^2 + \frac{1}{2} m \omega_2^2 \sum_n (u_{2,n+1} - u_{1,n+1})^2$$

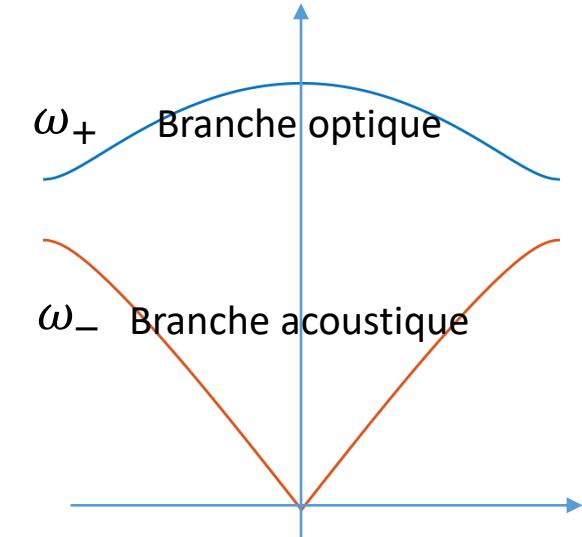
$$\tilde{u}_{q,i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n u_{n,i} e^{-iqna}$$

$$H = \sum_n \frac{\vec{p}_{1,n}^2}{2m} + \sum_n \frac{\vec{p}_{2,n}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \sum_n \overrightarrow{\tilde{u}_q} M \overleftarrow{\tilde{u}_q}$$

$$\overrightarrow{\tilde{u}_q} = \begin{pmatrix} \tilde{u}_{q,1} \\ \tilde{u}_{q,2} \end{pmatrix}$$

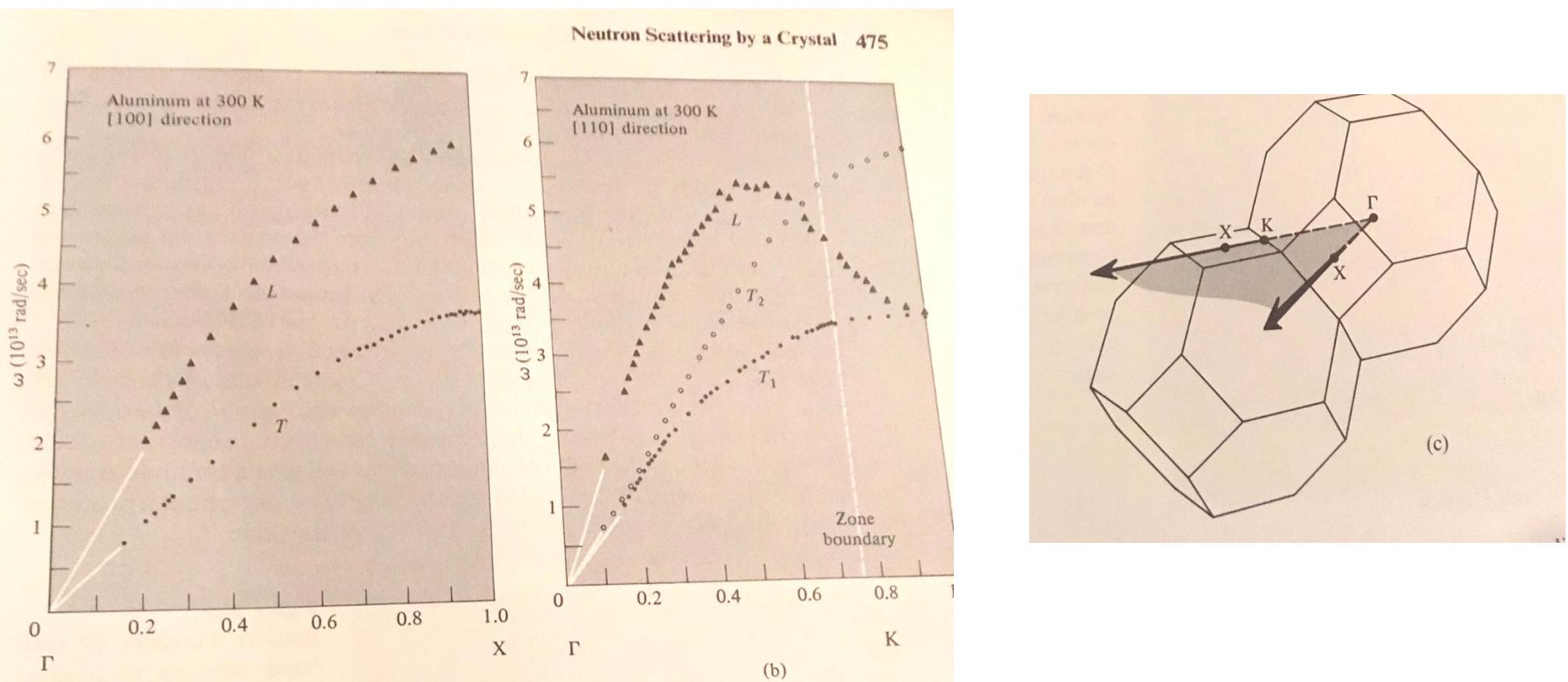
$$M = \begin{pmatrix} \omega_1^2 + \omega_2^2 & \omega_1^2 e^{iqa} + \omega_2^2 \\ \omega_1^2 e^{-iqa} + \omega_2^2 & \omega_1^2 + \omega_2^2 \end{pmatrix}$$

Modes propres:  
deux branches  $\omega_{+-}^2 = \omega_1^2 + \omega_2^2 \pm \sqrt{\omega_1^4 + \omega_2^4 + 2\omega_1^2\omega_2^2 \cos(qa)}$

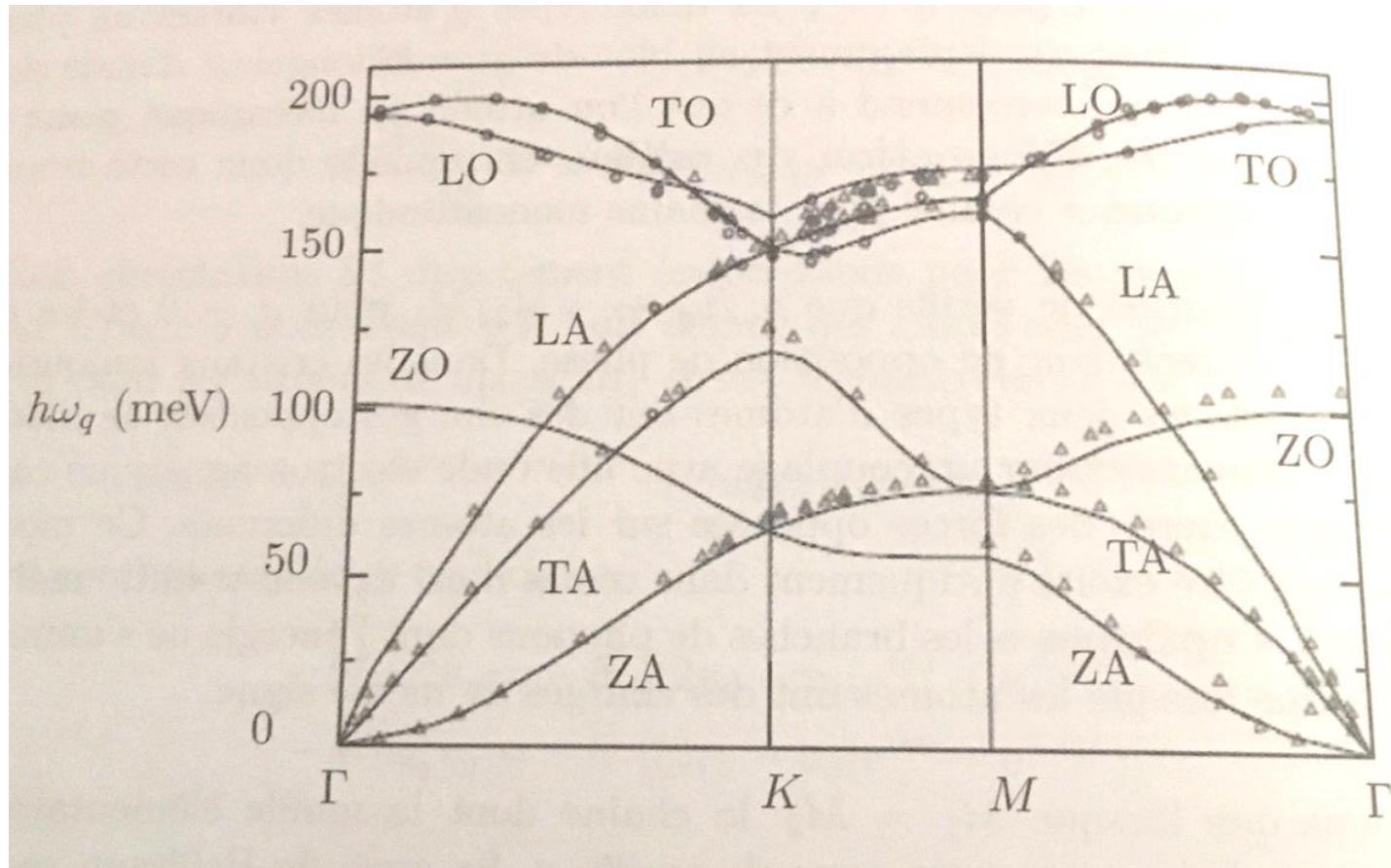


Gap entre la branche acoustique et la branche optique  
→ décroissance exponentielle de la contribution des phonons optiques à la capacité thermique à basse température

# Relation de dispersion des modes de phonons: diffusion inélastique de neutrons dans l'Aluminium



# Diffusion inélastique X Graphite



# Eléments de Physique des solides:

## Cours 4: transport, conductivité électrique et thermique

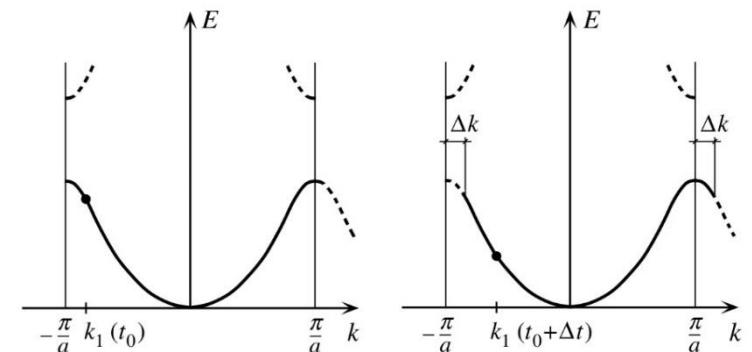
Gwendal Fève

Description semi-classique du transport des électrons d'une bande d'énergie  $\varepsilon_{n,\vec{k}}$

Vitesse d'un électron de Bloch:  $\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}_{n,\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon_{n,\vec{k}}$

$\vec{E}(\vec{r})$  varie lentement à l'échelle de la maille du réseau, on reste dans une bande donnée:

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E} \rightarrow \vec{k}(t) = \vec{k}_0 - \frac{e\vec{E}}{\hbar} t$$



→ Pour une bande non-pleine, à priori oscillations (de Bloch) avec une période  $T = \frac{\hbar}{eEa} \sim ps$  mais le temps de collision est plus court

Densité de courant totale portée par une bande (approximation des électrons libres):

$$\langle \vec{j}_{e,n} \rangle = \int d^3\vec{k} \rho(\vec{k})(-e\vec{v}_{n,\vec{k}})f(\vec{k}) = -2\left(\frac{e}{V}\right) \int \frac{d^3\vec{k}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \frac{\hbar\vec{k}}{m} f(\vec{k})$$

vitesse

densité d'états par unité de volume      spin      densité de charge d'un e-

$f(\vec{k})$ : probabilité d'occupation d'un état de quasi-impulsion  $\hbar\vec{k}$

→  $\langle \vec{j} \rangle = \vec{0}$  pour une bande pleine: une bande pleine ne conduit pas

# Effet des collisions: loi d'Ohm

Bandes partiellement remplies (métal), collisions avec un temps moyen  $\tau$  entre deux collisions

$dP = \frac{dt}{\tau}$ , probabilité de subir une collision pendant  $dt$

$$\langle \vec{k}(t + dt) \rangle = (1 - \frac{dt}{\tau}) \langle \vec{k}(t) \rangle - \frac{e\vec{E}}{\hbar} dt \quad \rightarrow \quad \frac{d \langle \vec{k} \rangle}{dt} = - \frac{\langle \vec{k} \rangle}{\tau} - \frac{e\vec{E}}{\hbar}$$

Régime permanent:

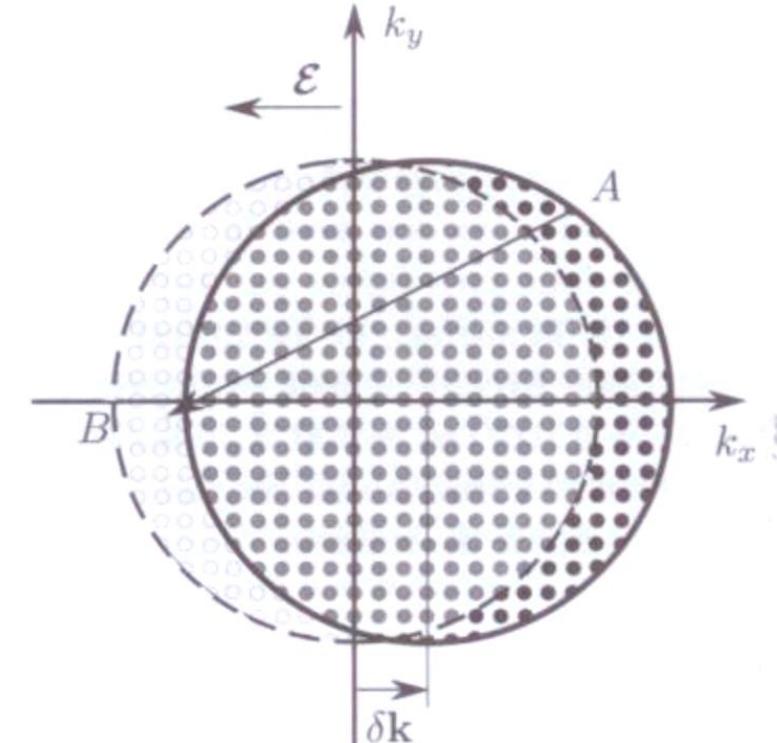
$$\langle \vec{k} \rangle = - \frac{e\tau}{\hbar} \vec{E} \rightarrow \text{décalage de la sphère de Fermi}$$

Avec par définition:  $\langle \vec{k} \rangle = \frac{\int d^3 \vec{k} \vec{k} f(\vec{k})}{\int d^3 \vec{k} f(\vec{k})}$

$$f(\vec{k}) = f_0 \left( \vec{k} + \frac{e\tau}{\hbar} \vec{E} \right) \approx f_0 + \frac{e\tau}{\hbar} \vec{E} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f_0$$

$$f(\vec{k}) \approx f_0 + e\tau \vec{E} \cdot \vec{v}_k \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}$$

$f_1 \ll f_0$



Exemple:  $E \sim 1 V.m^{-1}, \tau \sim 10^{-14} s$   
 $\rightarrow \langle \vec{k} \rangle \sim 10 m^{-1} \ll k_F$

Densité de courant moyenne:

$$\langle \vec{J} \rangle = -e \int d^3 \vec{k} \rho(\vec{k}) \vec{v}_{\vec{k}} (f_0 + f_1) = e^2 \int d^3 \vec{k} \rho(\vec{k}) \vec{v}_{\vec{k}} \tau \vec{E} \cdot \vec{v}_{\vec{k}} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$$

$$\vec{E} = E \vec{e}_x \quad \langle j_x \rangle = e^2 \int d^3 \vec{k} \rho(\vec{k}) \frac{v_x^2}{3} \tau \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) E \quad \Rightarrow \quad \sigma = \frac{2e^2}{3m} \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \varepsilon \tau(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$$

On pose:  $\sigma(\varepsilon) = \frac{2e^2}{3m} \rho(\varepsilon) \varepsilon \tau(\varepsilon)$      $\sigma = \int d\varepsilon \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$

On définit:  $N(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon d\varepsilon \rho(\varepsilon) = \frac{2}{3} \rho(\varepsilon) \varepsilon$

La densité n peut alors s'exprimer comme  $n = \int_0^{+\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_0^{+\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$

Et  $\sigma = \frac{ne^2}{m} \langle \tau \rangle$     avec     $\langle \tau \rangle = \frac{\int d\varepsilon N(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}{\int d\varepsilon N(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}$

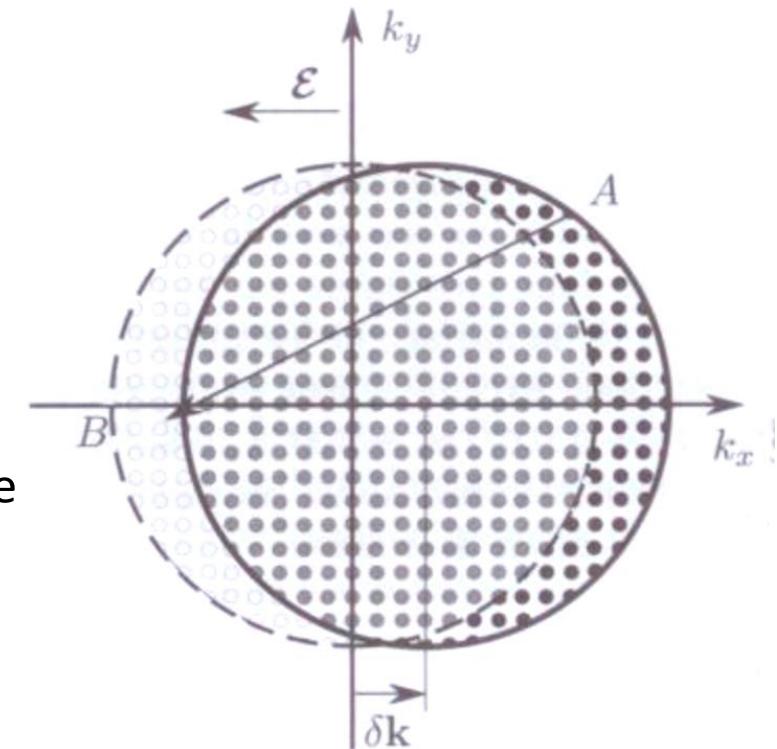
# Cas du métal

$$\langle \tau \rangle \approx \tau(\varepsilon_F) \quad \rightarrow \quad \sigma = \frac{ne^2\tau(\varepsilon_F)}{m}$$

Tout se passe comme si tous les électrons se déplaçaient à la vitesse moyenne  $\langle \vec{v} \rangle = -\frac{e\tau}{m} \vec{E}$

Cette interprétation n'est pas correcte, en réalité, une petite partie des électrons au voisinage de la surface de Fermi contribue au courant. Ces électrons se déplacent à la grande vitesse  $v_F$

Le libre parcours moyen est donc  $l = v_F \tau(\varepsilon_F)$   
(et non pas  $l = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \tau$  où  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  est la vitesse moyenne avec une distribution de vitesse donnée par la distribution de Boltzmann)



Valeur typique pour métaux, température ambiante:

$\rho_e \approx 1 - 100 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$  résistivité électrique

$\rightarrow \tau \approx 10^{-14} s \rightarrow l \approx 10 nm$  largement supérieur à la distance entre atomes du réseau

# Règle de Matthiessen

Origine des collisions:

- Impuretés  $\tau_{imp}$
- Phonons (vibrations)  $\tau_{ph}$
- ....

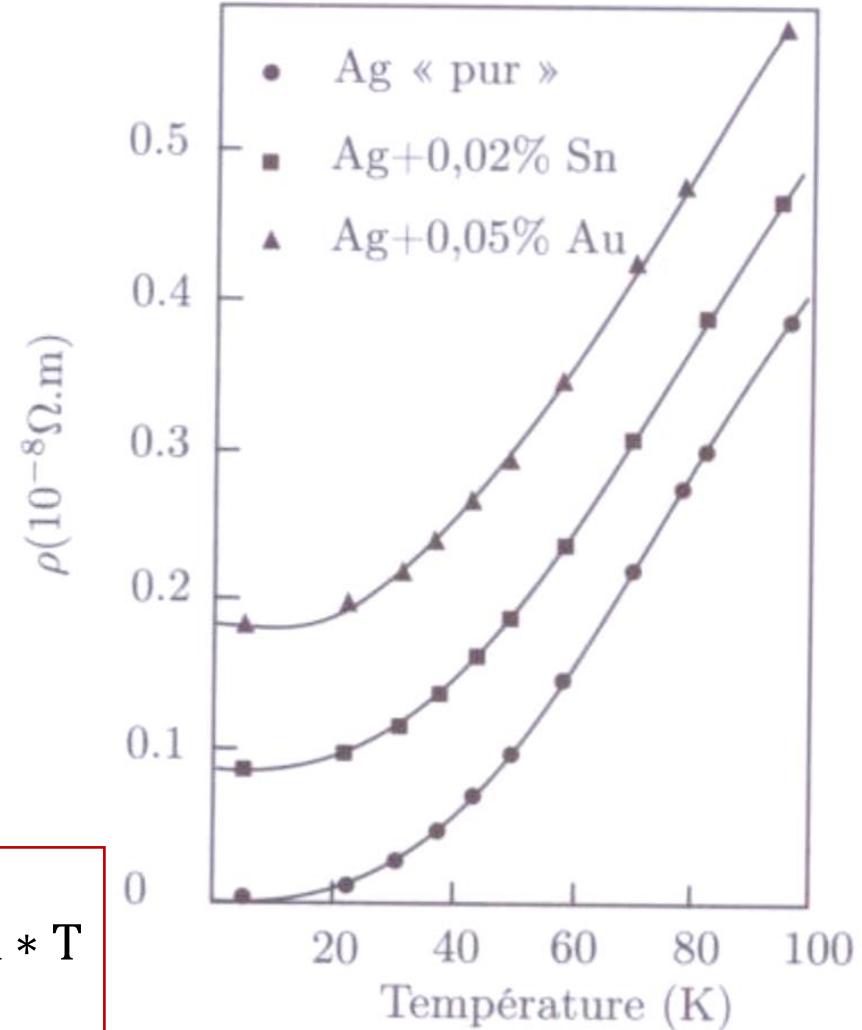
Probabilité de collision pendant dt:

$$dP = dP_{imp} + dP_{ph}$$

$$dP = \frac{dt}{\tau_{imp}} + \frac{dt}{\tau_{ph}} = \frac{dt}{\tau_{tot}}$$

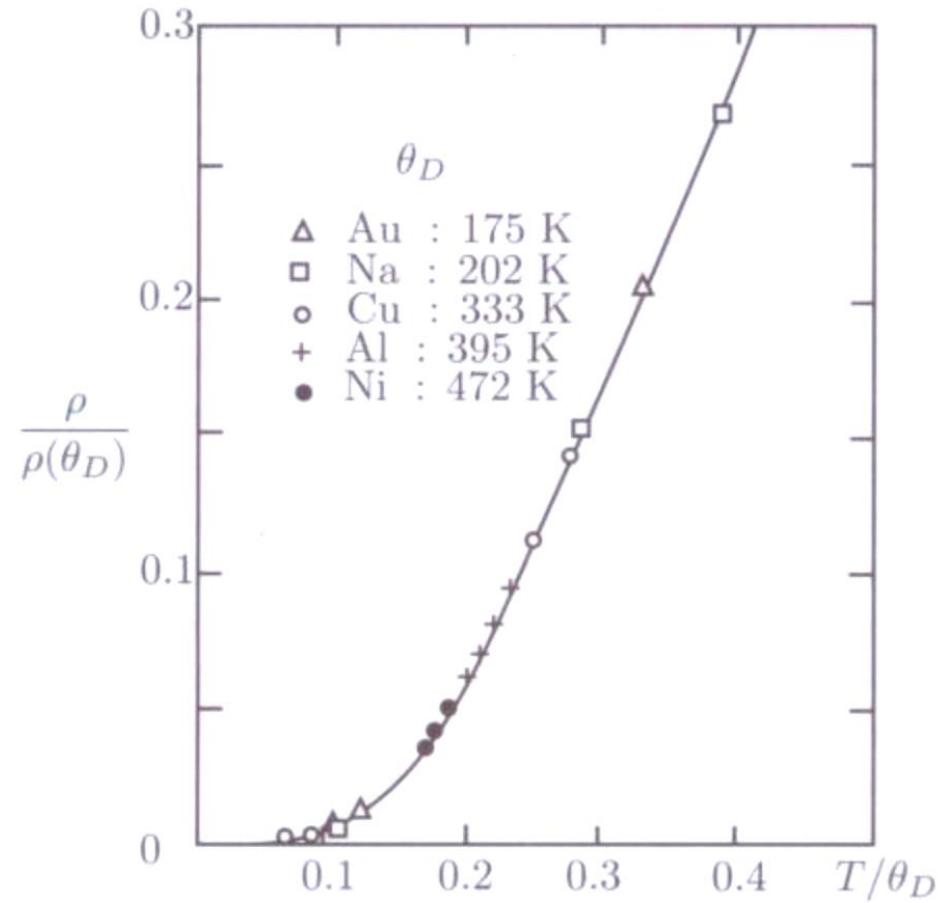
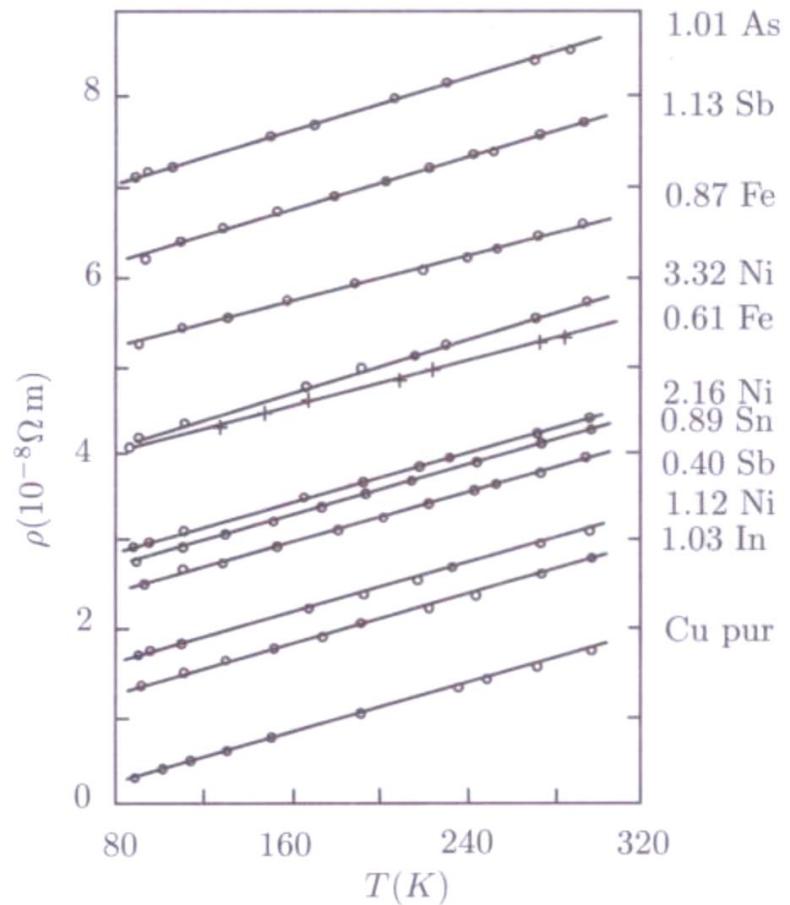
Avec  $\tau_{tot}$  temps de collision prenant en compte tous les processus

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{ph}} \rightarrow \rho_{tot} = \rho_{imp} + \rho_{ph} = \rho_{imp} + A * T$$



Pour un métal pur, le rapport de résistivité  $\rho_{tot}(T = 0)/\rho_{tot}(T)$  peut atteindre  $10^{-6}$  correspondant à un libre parcours moyen de l'ordre du mm/cm à très basse température

# Résistivité de différents métaux



# Cas du semiconducteur

$$\sigma = \frac{ne^2}{m} \langle \tau \rangle \quad \text{avec} \quad \langle \tau \rangle = \frac{\int d\varepsilon N(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}{\int d\varepsilon N(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}$$

$$\text{En règle générale, } \tau(\varepsilon) = A\varepsilon^\alpha \quad \langle \tau \rangle = A \frac{\int d\varepsilon \varepsilon^\alpha N(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)}{\int d\varepsilon N(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)} = C(k_B T)^\alpha$$

On introduit la mobilité  $\mu$  définie par  $\langle \vec{v} \rangle = \mu \vec{E}$  On a alors  $\sigma = qn\mu$  et  $\mu = \frac{q\langle \tau \rangle}{m}$

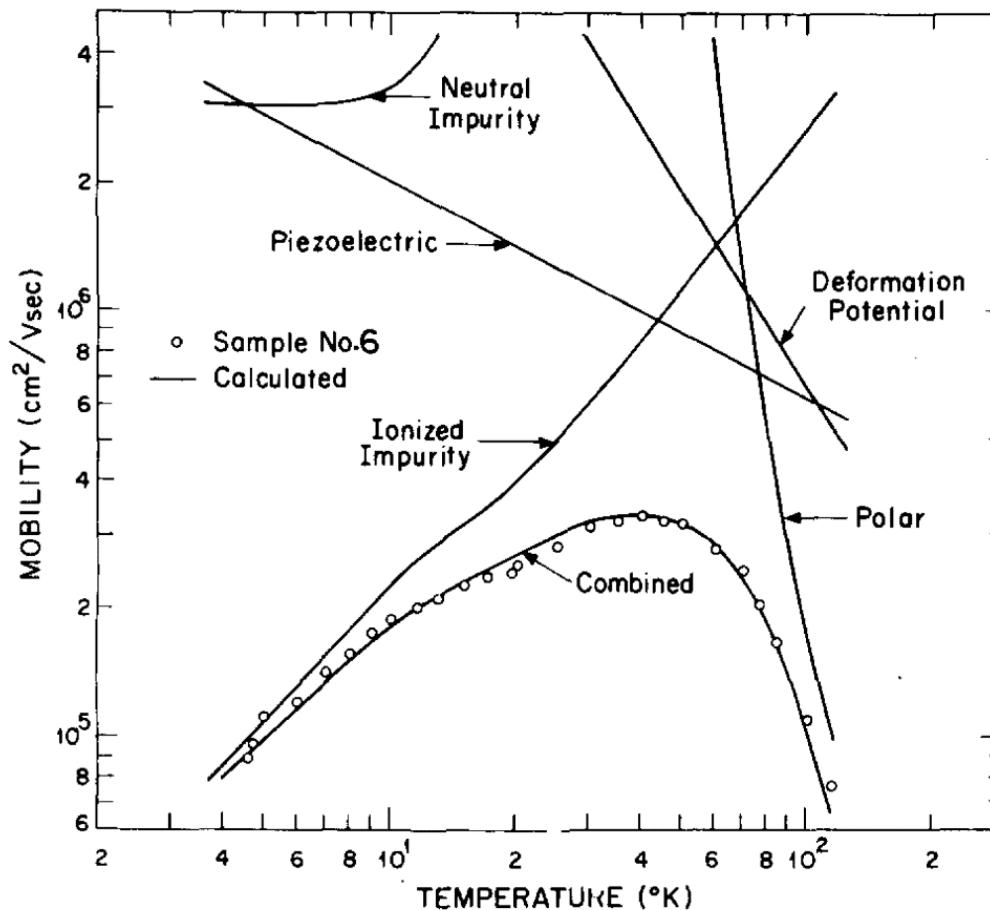
$q$  est la charge des porteurs,  $q=-e$  pour les électrons et  $q=+e$  pour les trous

L'introduction de la mobilité  $\mu$  permet de séparer la dépendance en température du temps de collision  $\langle \tau \rangle$  de la très forte dépendance de la densité de porteurs (dans le régime intrinsèque d'un semiconducteur, voir plus loin).

On peut mesurer simultanément la densité de porteurs et la mobilité par des mesures d'effet Hall.

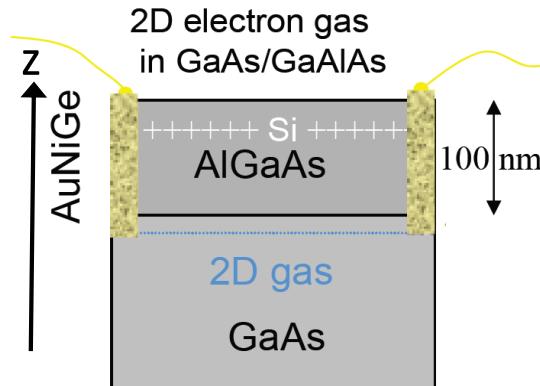
L. Pfeiffer et al., APL 55 1888 (1989)

Mobilité dans GaAs massif, comparaison entre théorie/mesures

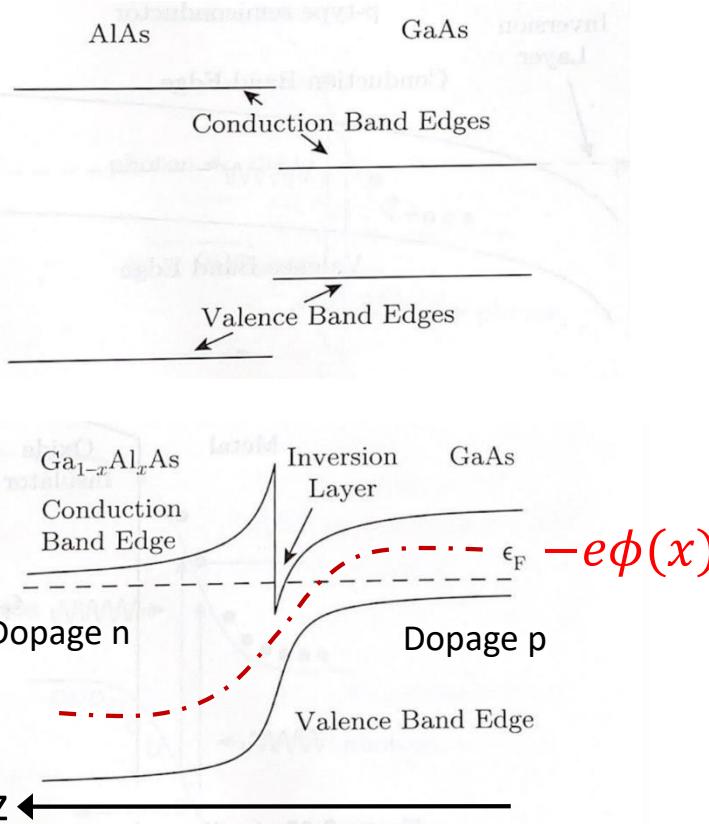


G. E. Stillman and C. M. Wolfe, Thin Solid Films 31 69 (1976)

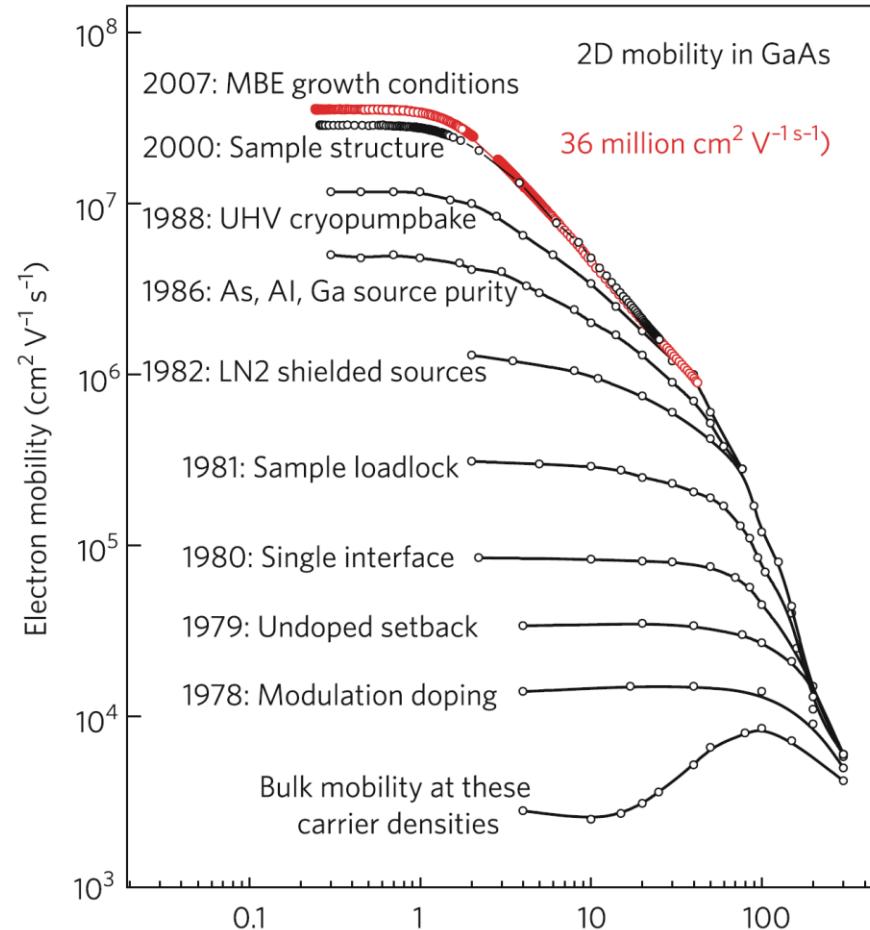
## Mobilité dans les hétérostructures GaAs/AlGaAs



## GaAs/AlGaAs, structure de bande



D.G. Schlom, L.N. Pfeiffer, Nat. Mater. 9, 881 (2010).



$$\mu = 10^3 m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$m^* = 0.067 m_0$$

$$\tau \approx 10^{-10}$$

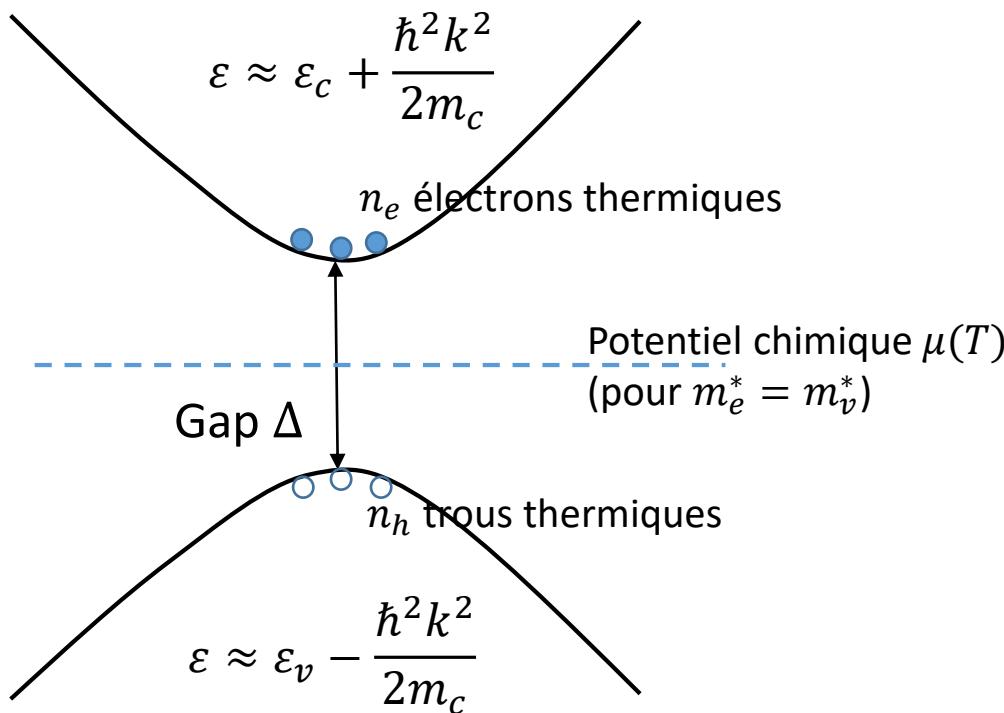
$$l_e \approx 10 - 100 \mu m$$

# Semiconducteur intrinsèque: densité de porteurs (cf TD J.N. Aqua)

$$n_e = n_h = n_i(T) = \frac{1}{4} \left( \frac{2k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_v^*)^{3/4} e^{-\frac{\Delta}{2k_B T}}$$

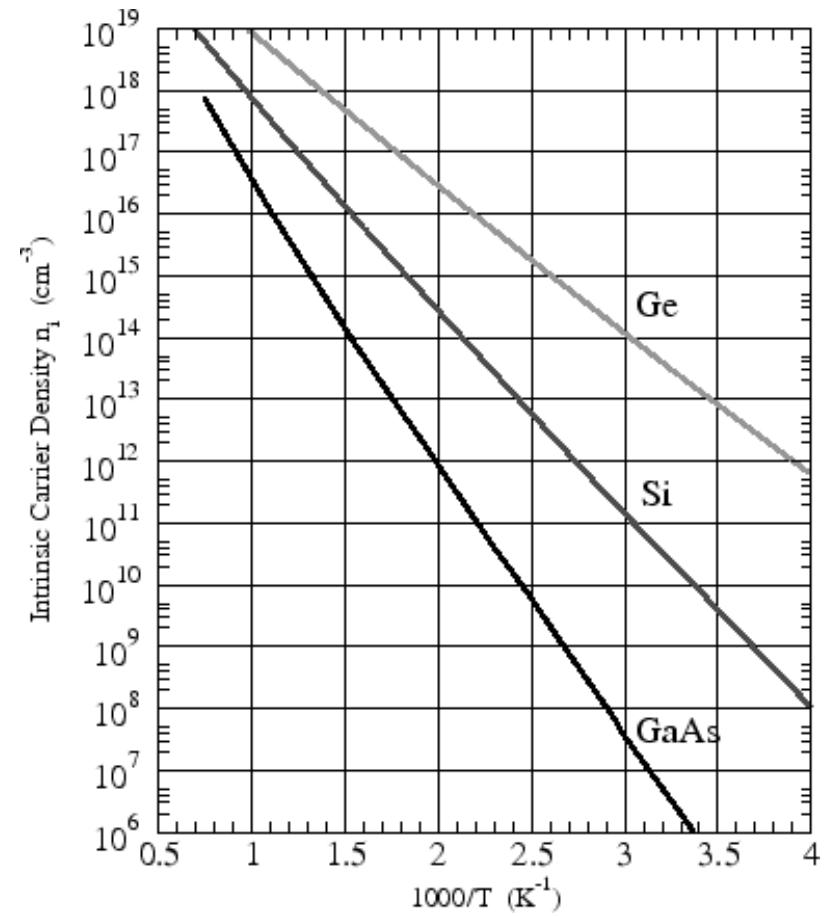
Bande de conduction:

≈ vide



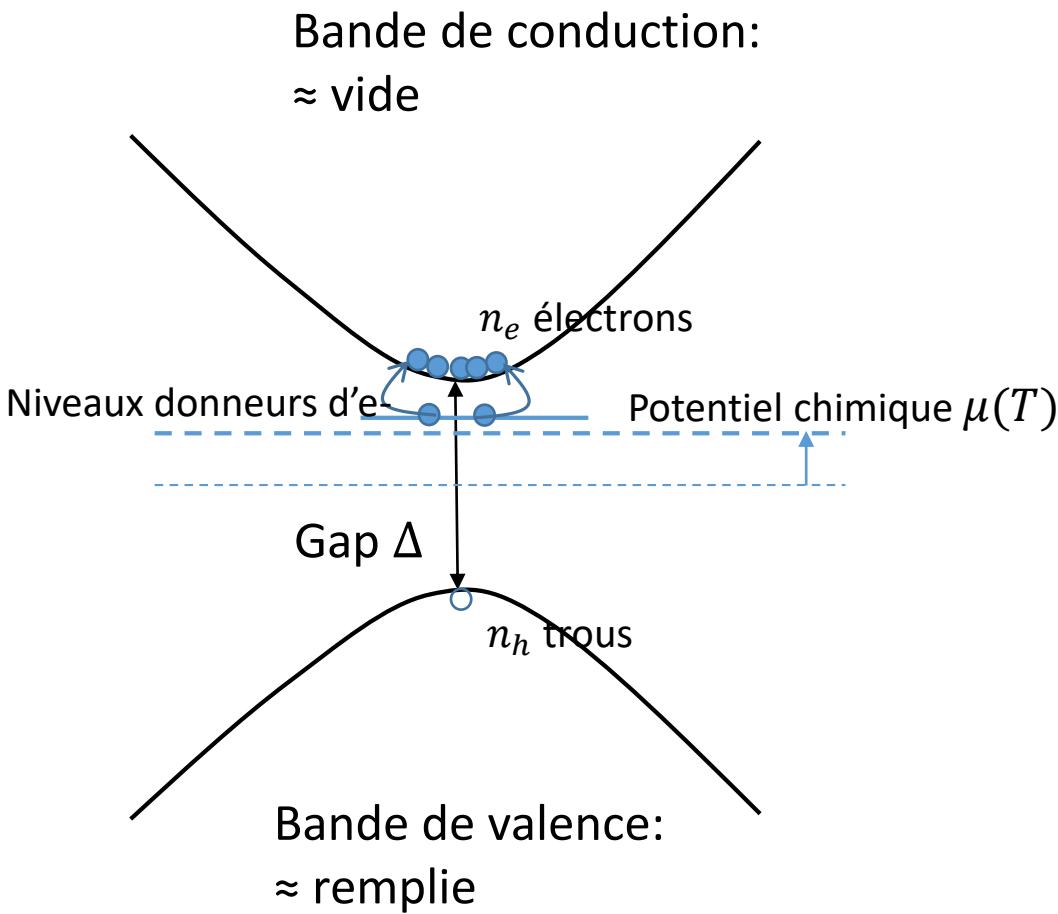
Bande de valence: ≈ remplie

$$\mu(T) = \frac{\epsilon_c + \epsilon_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left( \frac{m_v}{m_c} \right)$$



Très faible nombre de porteurs,  
possibilité de dopage

# Dopage: exemple dopage n (cf TD J.N. Aqua)

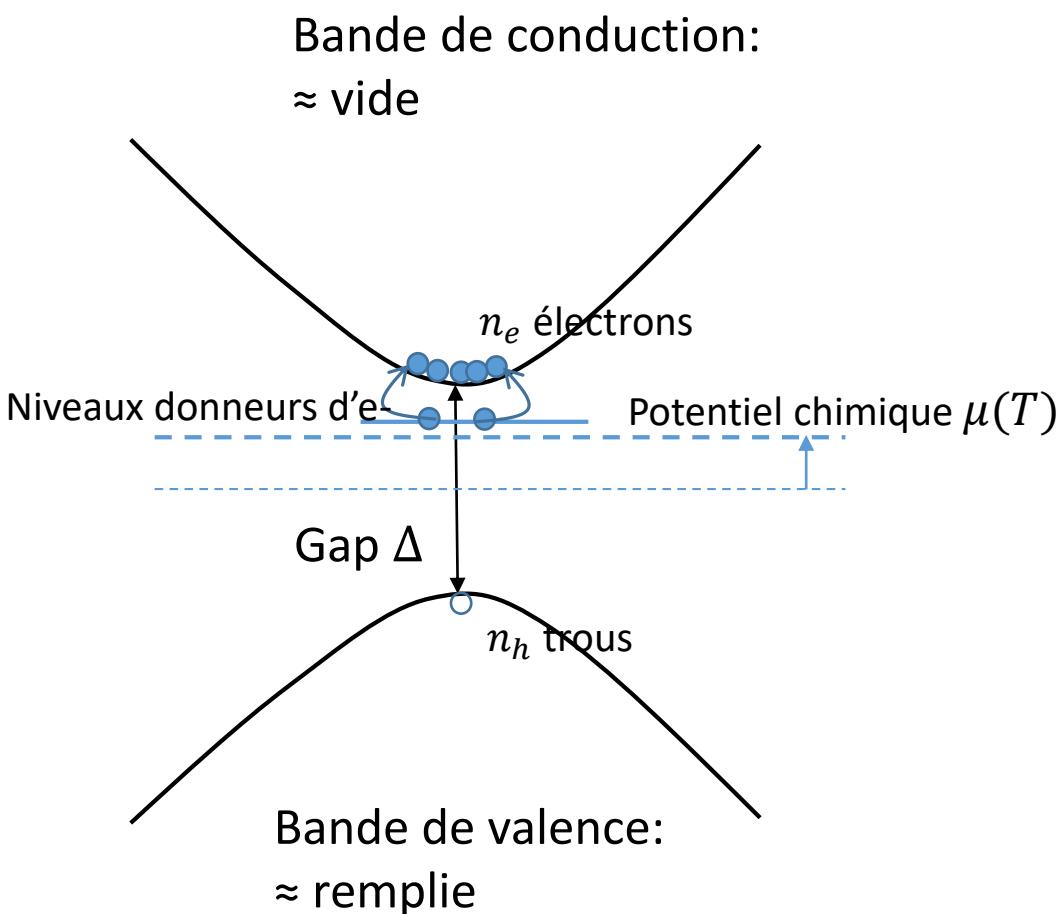


Impuretés donneurs d'électrons:  
 1 atome de valence de plus que les atomes du cristal  
 Exemple: Phosphore dans Si ou Ge  
 Densité de donneurs:  $n_d$   
 typiquement  $n_d \approx 10^{16} cm^{-3}$

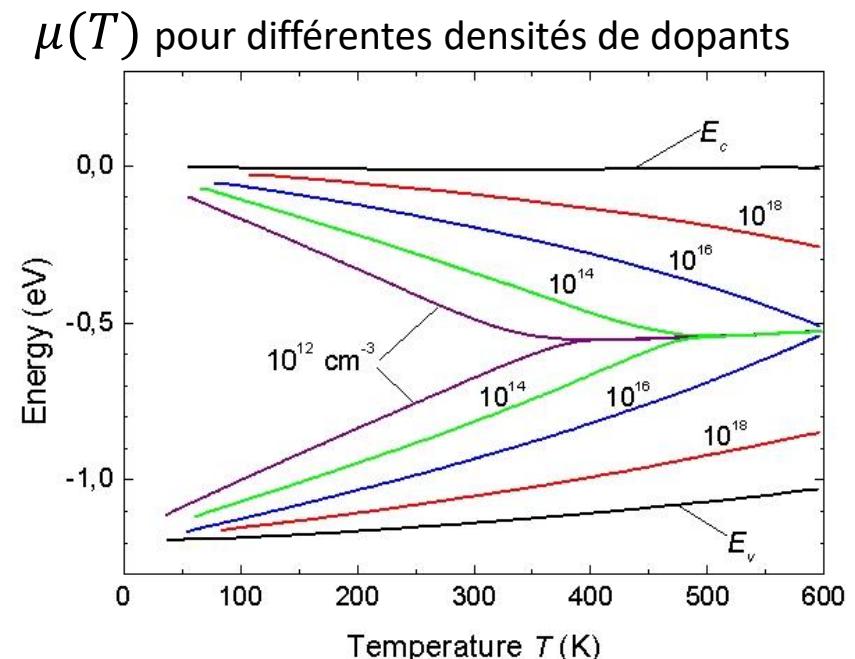
Régime dopé (températures intermédiaires):  
 $n_e \approx n_d, n_h \approx 0 \rightarrow n_e \neq n_h$   
 Dans ce régime, on a  $n_i(T) \ll n_d$

Lorsque l'on augmente  $T$  (haute température)  
 on atteint  $n_i(T) \geq n_d$ ,  
 on retrouve alors le régime intrinsèque

# Dopage: exemple dopage n (cf TD J.N. Aqua)



Impuretés donneurs d'électrons:  
1 atome de valence de plus que les atomes du cristal  
Exemple: Phosphore dans Si ou Ge  
Densité de donneurs:  $n_d$   
typiquement  $n_d \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$



# Conductivité d'un semiconducteur

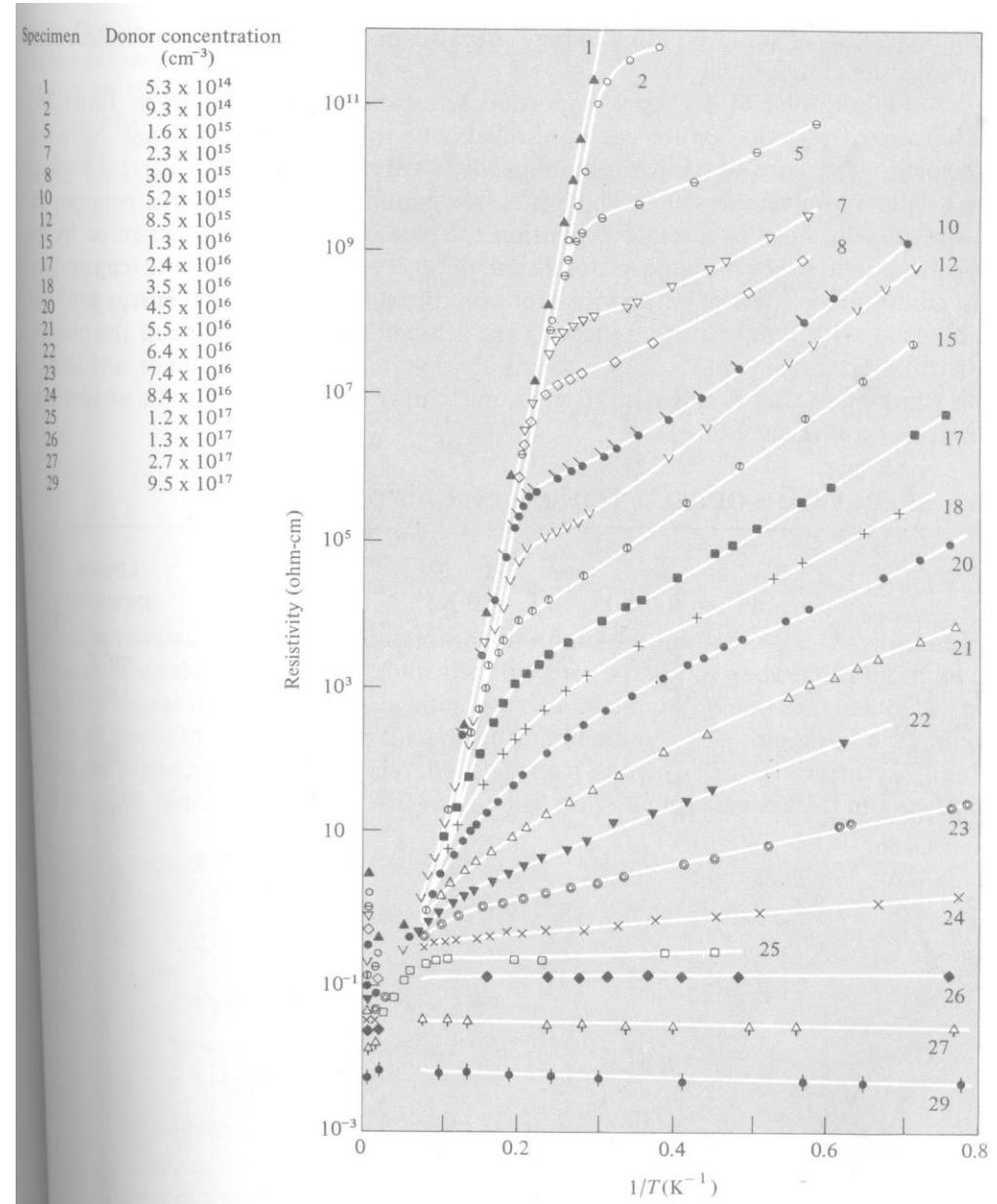
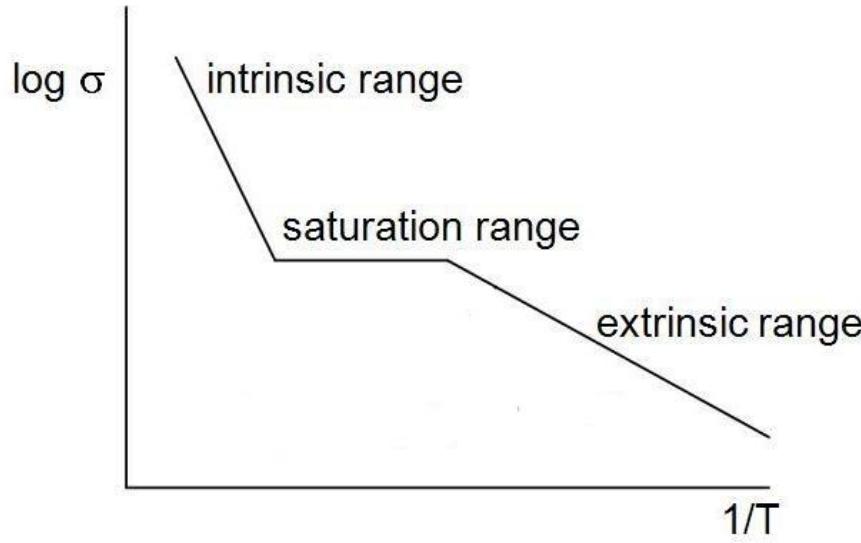


Figure 28.2

The resistivity of antimony-doped germanium as a function of  $1/T$  for several impurity concentrations. (From H. J. Fritzsche, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 69 (1958).)

# Equation de Boltzmann

On cherche la fonction de distribution  $f(\vec{r}, \vec{k}, T) = f_0 + f_1$  avec  $f_1 \ll f_0$

et  $f_0$  fonction de distribution à l'équilibre (Fermi-Dirac) avec éventuellement une température et un potentiel chimique qui dépendent de la position  $\vec{r}$

L'équation de Boltzmann s'écrit:  $\frac{df}{dt} = -\frac{f_1}{\tau} \quad \rightarrow \quad \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f + \frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f_1}{\tau}$

Au premier ordre en  $f_1$  et en régime stationnaire, on a:  $\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f_0 + \frac{q}{\hbar} \vec{E} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f_0 = -\frac{f_1}{\tau}$

Avec  $\vec{\nabla}_{\vec{r}} f_0 = \left[ \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \mu}{k_B T} + \frac{(\varepsilon - \mu) \vec{\nabla}_{\vec{r}} T}{k_B T^2} \right] k_B T \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$  et  $\vec{\nabla}_{\vec{k}} f_0 = -\hbar \vec{v} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$

$$f_1 = -\tau \vec{v} \cdot \left[ \vec{\nabla}_{\vec{r}} (\mu + q\phi) + \frac{(\varepsilon - \mu) \vec{\nabla}_{\vec{r}} T}{T} \right] \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$$

$$\vec{\Sigma} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}} \left( \phi - \frac{\mu}{q} \right)$$

avec  $\vec{E} = -\vec{\nabla} \phi$

Cette forme généralise ce qui a été vu précédemment pour le champ électrique, elle permet la compréhension de l'ensemble des phénomènes de transport électronique

# Coefficients de transport

Courant électrique:

$$\vec{J}_e = \int d^3\vec{k} \rho(\vec{k})(-e) \vec{v}_{\vec{k}} f_1 \quad \vec{J}_e = L^{11}\vec{\Sigma} + L^{12}(-\vec{\nabla}T)$$

Courant de chaleur:

$$\vec{J}_Q = \int d^3\vec{k} \rho(\vec{k})(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu) \vec{v}_{\vec{k}} f_1 \quad \vec{J}_Q = L^{21}\vec{\Sigma} + L^{22}(-\vec{\nabla}T)$$

On pose:  $\Lambda^{(n)} = \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)$  et  $\sigma(\varepsilon) = \frac{2e^2}{3m} \rho(\varepsilon) \varepsilon \tau(\varepsilon)$

Alors:  $L^{11} = \Lambda^{(0)}$        $L^{12} = -\frac{\Lambda^{(1)}}{eT}$        $L^{21} = -\frac{\Lambda^{(1)}}{e}$        $L^{22} = \frac{\Lambda^{(2)}}{e^2 T}$

Cas du métal:  $L^{11} = \Lambda^{(0)} = \int d\varepsilon \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \approx \sigma(\varepsilon_F)$

$$\Lambda^{(1)} = \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu) \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \approx \sigma'(\varepsilon_F) \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2$$

$$\Lambda^{(2)} = \int d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \sigma(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \approx \sigma(\varepsilon_F) \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2$$

# Conductivité thermique des métaux

Densité de courant de chaleur reliée au gradient de température par:  $\langle \vec{J}_Q \rangle = -\kappa \vec{\nabla} T$

Attention, elle est définie en l'absence de courant électrique:  $\langle \vec{J}_e \rangle = \vec{0}$

$$\kappa = L^{22} - \frac{L^{21}L^{12}}{L^{11}} \approx L^{22} = \sigma (\varepsilon_F) \frac{\pi^2}{3e^2} k_B^2 T$$

On définit  $\mathcal{L}_{qu} = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W.}\Omega.\text{K}^{-2}$  c'est la loi de Wiedemann-Franz

Note: En théorie cinétique classique des gaz:  $\kappa = \frac{1}{3} C_V \langle v \rangle l$

Pour un gaz parfait classique:  $\langle v \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \frac{3k_B T}{m}$ , Capacité thermique:  $C_V = \frac{3}{2} n k_B$

$$\rightarrow \mathcal{L}_{class} = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 1.12 \times 10^{-8} \text{ W.}\Omega.\text{K}^{-2}$$

Métal	$\sigma$ [ $10^7 \Omega^{-1} m^{-1}$ ]	$\kappa$ [ $10^2 \text{ watt } m^{-1} K^{-1}$ ]	$\mathcal{L}$ [ $10^{-8} \text{ watt.}\Omega.\text{K}^{-2}$ ]
Na	2.34	1.35	2.10
Cu	6.45	3.85	2.18
Ag	6.6	4.18	2.31
Be	3.6	2.3	2.34
Mg	2.54	1.5	2.16
Al	4.0	2.38	2.18
Pb	0.52	0.35	2.46

Excellent accord de  $\mathcal{L}_{qu}$  avec les valeurs mesurées de  $\mathcal{L}$

On cherche le gradient de potentiel résultant d'un gradient de température en l'absence de courant électrique,  $\langle \vec{J}_e \rangle = \vec{0}$

$$\vec{\Sigma} = \frac{L^{12}}{L^{11}} \vec{\nabla} T = Q \vec{\nabla} T$$

On en déduit que pour un métal:  $Q = -\frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right) k_B T \left( \frac{\sigma'}{\sigma} \right)$

En utilisant:  $\tau(\varepsilon_F) = A \varepsilon_F^\alpha$   $\rightarrow$   $\left( \frac{\sigma'}{\sigma} \right) \approx \frac{1}{\varepsilon_F}$   $\rightarrow$   $Q \approx \left( \frac{k_B}{e} \right) \left( \frac{T}{T_F} \right) \approx 10^{-6} V.K^{-1}$