

PHY6505: Physique de la matière condensée

Premier cours: Introduction et Rappel

François Schiettekatte
Université de Montréal
Automne 2009

1

Sommaire

- Vous connaissez déjà...
 - Réseaux de Bravais
 - Gaz de Fermi à $T \geq 0$ (Sommerfeld)
 - Théorème de Bloch
 - Intro / rappel:
 - modèle de Drude: gaz parfait classique d'e⁻, coll. sur ions
 - Ce qu'il explique
 - Ce qu'il explique pour de mauvaises raisons
 - Ce qu'il n'explique pas
 - Sommerfeld: gaz d'électrons libres à $T \geq 0$
 - Règle le problème des « mauvaises raisons » de Drude
 - Ce qu'il n'explique pas
- méta-stal
- Réseaux cristallins
 - Réseau réciproque
 - Diffraction des rayons X
- solide

2

Modèle de Drude

- Électrons de valence libres de se déplacer
 - Gaz parfait classique d'électrons
 - Collisions sur les ions fixes
- 3 approximations fondamentales
 - Électrons libres (e⁻ - ions)
 - Électrons indépendants (e⁻ - e⁻)
 - Temps de relaxation
 - Les collisions sur les ions fixes sont le seul processus qui remet les électrons en équilibre thermique (MB)
 - Temps τ entre les collisions long p/r temps collision

3

Modèle de Drude

- Conductivité
 - DC: $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ mais $\vec{j} = n \vec{v} \cdot e$
 - Pendant un temps t , $\vec{v} = \vec{v}_0 - \frac{e \vec{E} t}{m}$
 - Si à chaque temps τ un électron fait une collision qui ramène sa vitesse à 0 en moyenne,

$$\vec{v}_{\text{moy}} = -\frac{e \vec{E} \tau}{m} \quad \text{et} \quad \vec{j} = \frac{ne^2 \tau}{m} \vec{E}$$

σ_{DC}

- Sous champ magnétique
 - Par analogie avec le frottement, l'équation du mouvement est

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau} - e \left(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{H} \right)$$

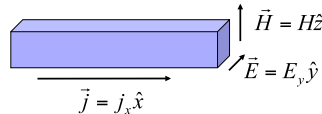
amortissement

4

Modèle de Drude

- Conductivité sous champ magnétique

- Effet Hall



- À l'état stationnaire:

$$\frac{dp_x}{dt} = 0 = -eE_x - \frac{eH}{mc} p_y - \frac{p_x}{\tau}$$

$$\frac{dp_y}{dt} = 0 = -eE_y - \frac{eH}{mc} p_x - \frac{p_y}{\tau}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \times \frac{ne\tau}{m} \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \sigma_{DC} E_x = \omega_c \tau j_y + j_x \\ \sigma_{DC} E_y = \omega_c \tau j_x + j_y \end{array} \text{ mais état stat.: } j_y = 0$$

5

Modèle de Drude

- Conductivité sous champ magnétique

- Effet Hall... $\Rightarrow E_y = -\frac{\omega_c \tau}{\sigma_{DC}} j_x = -\frac{H}{nec} j_x$ ($\sigma_{DC} = \frac{ne^2 \tau}{m}, \omega_c = \frac{eH}{mc}$)

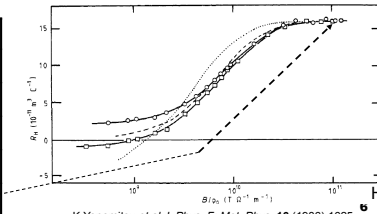
- Coefficient Hall

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H} = -\frac{1}{nec}$$

facteur excluant τ

- Coefficients de Hall $-1/R_H nec$ de différents métaux (cf. A&M p. 15)

Li	Na	K
0.8	1.2	1.1
Cu	Ag	Au
1.5	1.3	1.5
Mg	Al	In
-0.4	-0.3	-0.3



K Yonemitsu et al J. Phys. F: Met. Phys. 16 (1986) 1625

Dépend de H!

Modèle de Drude

- Conductivité AC

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau} - e\vec{E}, \quad \vec{E} = \text{Re}(\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t})$$

- on recherche une sol. de la forme $\vec{p}(t) = \text{Re}(\vec{p}(\omega)e^{-i\omega t})$

- donc $-i\omega \vec{p}(\omega) = -\frac{\vec{p}(\omega)}{\tau} - e\vec{E}(\omega) \Rightarrow \vec{p}(\omega) = -\frac{e\vec{E}(\omega)}{\frac{1}{\tau} - i\omega}$

- et $\vec{j}(\omega) = -ne \frac{\vec{p}(\omega)}{m} = \frac{ne^2 \tau}{m} \frac{\vec{E}(\omega)}{\frac{1}{\tau} - i\omega} = \frac{\sigma_{DC}}{\frac{1 - i\omega\tau}{\sigma(\omega)}} \vec{E}(\omega)$

7

Modèle de Drude

- Conductivité AC: ondes électromagnétiques

- On suppose l'effet de \vec{H} négligeable et que \vec{E} ne varie pas significativement entre deux collisions

- Maxwell: $-\nabla^2 \vec{E} = i\frac{\omega}{c} \nabla \times \vec{H} = i\frac{\omega}{c} \left(\frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)$

$$\Rightarrow -\nabla^2 \vec{E} = i\frac{\omega}{c} \left(\frac{4\pi}{c} \sigma \vec{E} - i\frac{\omega}{c} \vec{E} \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \vec{E}, \quad \varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega}$$

- ainsi $\sigma(\omega) = \frac{\sigma_{DC}}{1 - i\omega\tau}$

métaux opaques dans le visible, transparents dans UV

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma_{DC}}{\omega(1 - i\omega\tau)} \approx 1 - \frac{4\pi \sigma_{DC}}{\omega^2 \tau} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \omega_p^2 = 4\pi \frac{ne^2}{m}$$

mais Cu, Au?

si $\omega\tau \gg 1$

fréquence plasmon

Modèle de Drude

- Conductivité thermique

- Loi de Fourier: $\vec{j}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T$
- Observation expérimentale: $\frac{\kappa}{\sigma T} \approx 2.5 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$
- Dans toute bonne intro à la cinétique, vous aurez vu que $\vec{j}_Q = \frac{1}{3} n v^2 \tau c_V (-\vec{\nabla} T)$

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\frac{1}{3} n v^2 \tau c_V}{\frac{n e^2 \tau}{m} T}, \quad c_V = \frac{3}{2} k_B, \quad \frac{m v^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T$$

équipartition

$$\Rightarrow \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 1.11 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$$

- Mais... faux par deux facteurs ~100!

- aussi, erreur d'un facteur 2 de Drude, trouvait 2.2×10^8 !! 9

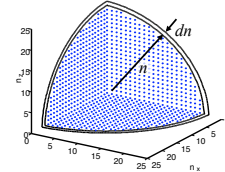
e⁻ libres: expansion de Sommerfeld

- e⁻ = fermions

- statistique de Fermi-Dirac

- e⁻ libres

$$\varepsilon = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$



- un fermion par état, spin: deux par triplet $n_{x,y,z}$
- à $T=0$, on remplit N niveaux, les suivants sont vides

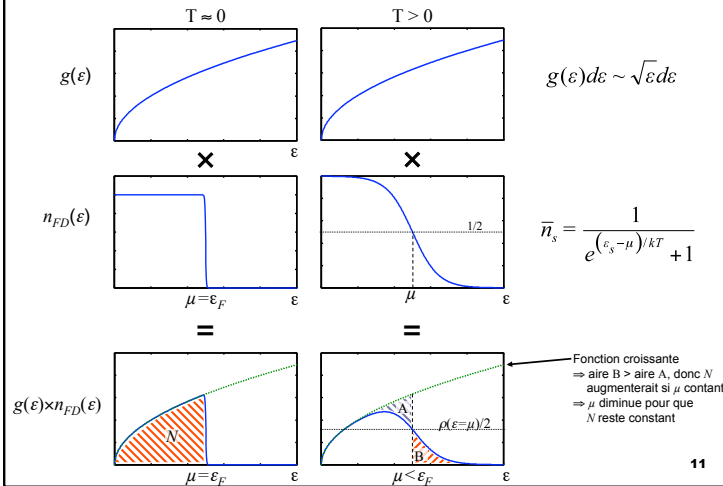
$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \sim 8 \text{ eV} \gg kT \sim 25 \text{ meV}$$

- densité d'états:

$$g(n)dn = \frac{4\pi}{8} n^2 dn \Rightarrow g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

10

Expansion de Sommerfeld



11

Expansion de Sommerfeld

- Ainsi, μ tel que $\int_0^\infty g(\varepsilon) n_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon = N \Rightarrow \mu \approx \varepsilon_F \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2\varepsilon_F} \right)^2 \right)$

$$\text{- et } \frac{U}{V} = \int_0^\infty g(\varepsilon) n_{FD}(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon \approx \frac{3}{5} N \varepsilon_F + \frac{\pi^2}{4} N \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F}$$

$$\text{- donc } c_V = \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial T} \approx \frac{\pi^2}{2} N \frac{k_B^2}{\varepsilon_F} T \sim T$$

$$\text{- et } \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\frac{1}{3} n v_F^2 \tau c_V}{\frac{n e^2 \tau}{m} T}, \quad \frac{m v_F^2}{2} = \varepsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}$$

$$\Rightarrow \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$$

Drude: $\frac{3}{2}$

12

Problèmes avec approx. e⁻ libres

- Par rapport au modèle de Drude, les e⁻ libres ont résolu des problèmes tels que
 - conductivité thermique
 - chaleur spécifique
 - libre parcours moyen ($v_F \gg v_{MB}$)

13

Problèmes avec approx. e⁻ libres

- Il reste cependant des problèmes tels que
 - effet Hall: $R_H = 1/nec$
 - magnétorésistance
 - signe du champ dans l'effet Hall et Seebeck
 - $\kappa/\sigma T$ ne fonctionne pas à basse T
 - dépendance $\alpha(T)$
 - supposée par Drude provenir de $\tau(T)$ mais rien ne le prédit
 - dépendance de σ p/r à la structure cristalline
 - conductivité AC et couleur de certains métaux (Cu, Au)
 - $c_V \sim T^3$ à basse T
 - isolants? semi-conducteurs?
 - nombre d'électrons de valence

14

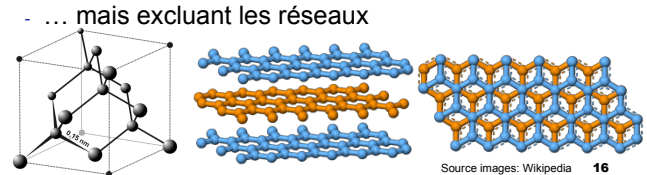
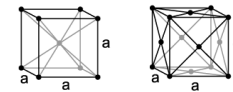
Problèmes avec approx. e⁻ libres

- Interaction avec ions prise en compte avec beaucoup de précision en supposant un réseau d'ions statiques
 - Permet d'abandonner l'approximation de l'e⁻ libre
 - Approximation utilisée jusque après Intra (ch. 20)
 - Effets dynamiques des ions: Ch. 21+
 - On conserve pour l'instant les approximations
 - des e⁻ indépendants (pas d'interaction e⁻-e⁻)
 - du temps de relaxation (après τ , e⁻ à l'équilibre)
- Prochaines étapes
 - Réseaux cristallins (révision)
 - Potentiel périodique

15

Réseaux cristallins (révision)

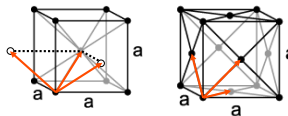
- Réseaux de Bravais: réseau qui peut être décrit par
 - $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ \vec{a}_i non coplanaires
 - 14 réseaux incluant



Source images: Wikipedia 16

Réseaux cristallins (révision)

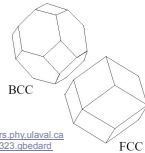
- Cellule conventionnelle
 - Cubique ou prismatique
 - contient un ou plusieurs atomes
 - CS: 1, BCC: 2, FCC: 4
- Cellule primitive
 - ne contient qu'un seul point du réseau



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

$\vec{a}_i = \rightarrow$ (vecteurs de base)

- Cellule de Wigner-Seitz
 - Cellule bornée par des plans à mi-chemin des voisins



Source: www.cours.phy.ulbval.ca/cours/17323_abeland

19

Réseaux cristallins (révision)

- Réseaux avec base
 - Diamant
 - FCC avec atomes à $\vec{0}$ et à $\frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$
 - HCP
 - Vecteurs de base: $\vec{a}_1 = a\hat{x}$, $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y}$, $\vec{a}_3 = c\hat{z}$
 - Base: $\vec{0}$ et $\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3}{3}$

18

Réseau réciproque (révision)

- Soit \vec{R} les points d'un réseau de Bravais et une onde plane décrite par $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$
- Le réseau réciproque \vec{K} est l'ensemble des vecteurs d'onde qui donne des ondes avec la périodicité du réseau \vec{R}

$$\Rightarrow e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

$$\Rightarrow e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$$

19

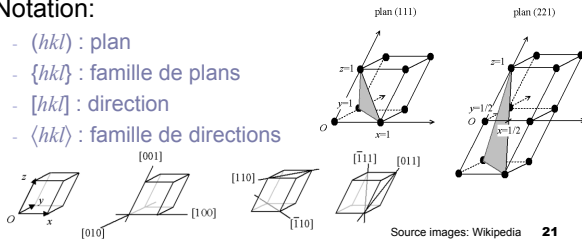
Réseau réciproque (révision)

- soit
 - $\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$, $\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}$, $\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}$
 - $\Rightarrow \vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$
 - soit $\vec{k} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2 + k_3\vec{b}_3$
 - $\Rightarrow \vec{k} \cdot \vec{R} = 2\pi(k_1n_1 + k_2n_2 + k_3n_3) = 2\pi \cdot \text{entier si } k \text{ entier}$
- Réseaux réciproques
 - CS (a) \rightarrow
 - FCC (a) \rightarrow
 - BCC (a) \rightarrow
 - Hex (a, c) \rightarrow

20

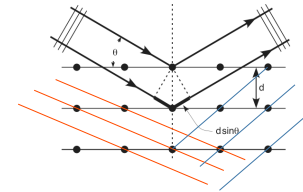
Réseau réciproque (révision)

- Cellule Wigner-Seitz d'un réseau réciproque:
 - Première zone de Brillouin
- Indices de Miller
 - hkl : indices du vecteur du réseau réciproque le plus petit dans une direction ou perpendiculaire au plan
 - Notation:
 - (hkl) : plan
 - $\{hkl\}$: famille de plans
 - $[hkl]$: direction
 - $\langle hkl \rangle$: famille de directions



Diffraction des rayons X (révision)

- Rayons X:
 - $\lambda \sim 1 \text{ \AA} \sim$ distance interatomique
- Deux façons de voir les choses
 - Selon Bragg:
 - Interférence constructive entre les rayons diffusés si $2d \sin \theta = m\lambda$, $m \in \mathbb{N}$
 - Plusieurs plans possibles



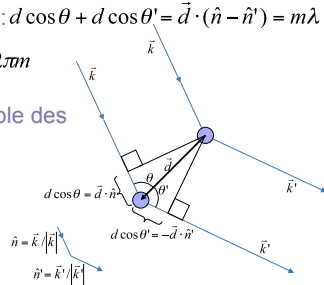
Diffraction des rayons X (révision)

- Deux façons de voir les choses...
 - Selon Laue:
 - Chaque site « ré-irradie »
 - Condition de diffraction : $d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda$

$$\times \frac{2\pi}{\lambda} \quad \vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$$
 - Considérant \vec{R} l'ensemble des points du réseau direct (ensemble des \vec{d})

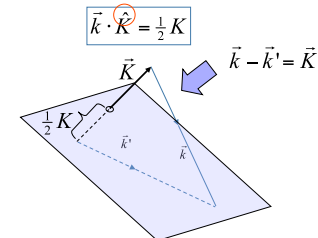
$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$$

$$\Rightarrow e^{i\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} = 1 \quad \forall \vec{R}$$
 - mais $e^{i\vec{R} \cdot \vec{k}} = 1$



Diffraction des rayons X (révision)

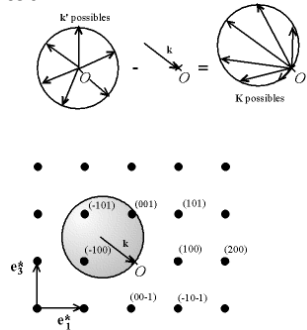
- Selon Laue ...
 - Donc interférence constructive si $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}$
 - i.e. si $\vec{k} - \vec{k}'$ fait partie du réseau réciproque
 - dans le cas d'une diffusion élastique $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$
 - donc $k = |\vec{k} - \vec{k}'| \Rightarrow k^2 = \vec{K} \cdot \vec{K} - 2\vec{k} \cdot \vec{K} + k^2$
 - et la condition de diffraction devient



Diffraction des rayons X (révision)

- Construction d'Ewald

1. à partir de $\vec{0}$
2. cercle de rayon \vec{k}' autour de la pointe de \vec{k}
3. les points qui intersectent le cercle donnent un pic de diffraction



5

Diffraction des rayons X (révision)

- Facteur de structure

- S'il y a plusieurs atomes identiques dans la cellule unité (base > 1), il y a interférence entre les atomes à l'intérieur de la cellule

- atomes à $\vec{d}_1, \vec{d}_2, \dots, \vec{d}_n$
- les centres diffuseur émettent avec une différence de phase $e^{i\vec{K} \cdot (\vec{d}_i - \vec{d}_j)} \neq 1$
- amplitude de diffusion par une cellule

$$\sum_{j=1}^n e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_j} = S_K: \text{facteur de structure géométrique}$$

- peut résulter en l'extinction de certains pics (exercices, examen?)

26

Diffraction des rayons X (révision)

- Facteur de structure

- S'il y a des atomes non identiques dans la cellule unité
 - Facteur de forme atomique
 - Dépend de la distribution $\rho_j(\vec{r})$ des charges dans chaque ion

$$S_K = \sum_{j=1}^n f_j(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_j}$$

$$f_j(\vec{K}) = -\frac{1}{e} \int d\vec{r} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \rho_j(\vec{r})$$

27

Perspectives

- La table est donc mise pour se débarrasser de l'approximation des e⁻ libres
- Nous conserverons toutefois l'approximation que les ions sont statiques
- Nous ne pourrons considérer que des structures périodiques
- Les approximations des électrons indépendants et du temps de relaxation demeurent

- Prochain cours:

- théorème de Bloch
- potentiel faiblement périodique

28