

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences
Département de Physique



Polycopié de Cours

Destiné aux étudiants en 1^{ère} année Master, Physique des rayonnements

Physique de la Matière Condensée

Cours et exercices résolus

Elaboré Par :

Dr. SAADAOUI Fatiha

Dr. DJAAFRI Tayeb

Dr. ZEMOULI Mostefa

2021-2022

Avant-propos

Le présent ouvrage est un cours de physique de la matière condensées destiné essentiellement aux étudiants de 1^{ème} année Master (LMD) Physique de rayonnement ainsi qu'à d'autres spécialités éventuellement. Ce polycopié a pour objectif de fournir aux étudiants une base théorique nécessaire à la compréhension des phénomènes observés dans les matériaux solides tout en m'assurant que le niveau du polycopié correspond au niveau de compréhension de l'étudiant. Bien que l'étudiant doive avoir des connaissances de base en mécanique quantique et en mécanique statistique, les relations qui demandent un certain niveau de compréhension sont écrites en détail afin de faciliter l'assimilation du cours.

Le polycopié comporte trois chapitres. Le premier chapitre est consacré au modèle des électrons libres qui permet de définir quelques concepts fondamentaux et de fournir les notions nécessaires à la description des modèles plus élaborés par la suite. Le deuxième chapitre est l'étude générale sur les matériaux, en particulier les solides cristallins; il comporte la description du cristal et des réseaux cristallins

Le troisième chapitre est dédié à l'étude des propriétés des électrons dans un solide cristallin. Le modèle des électrons presque libre est décrit en détail ce qui permet de mettre en évidence l'aspect des bandes d'énergie et l'apparition des bandes permises et interdites. L'importance de ce chapitre réside dans sa capacité à fournir une base théorique pour comprendre les propriétés principales des différents matériaux (isolant, semiconducteurs et métaux).

Le polycopié est consolidé par un ensemble d'exercices d'application corrigés qui se trouvent à la fin de chaque chapitre et qui ont pour but d'offrir à l'étudiant la possibilité de s'entraîner et mettre en applications sa connaissance en mécanique quantique dans le domaine de la physique du solide et ainsi découvrir de nouvelles applications ainsi que des résultats complémentaires.

Liste des figures

1.1	Trois premiers niveaux d'énergie et fonctions d'onde d'un électron libre de masse m confiné sur une droite de longueur L . Les niveaux d'énergie sont indexés selon le nombre quantique n qui donne le nombre de demi-longueurs d'onde dans la fonction d'onde. Les longueurs d'onde sont indiquées sur les fonctions d'onde.	11
1.2	(a) Occupation des niveaux d'énergie selon le principe d'exclusion de Pauli, (b) La fonction de distribution $f(E)$, à $T = 0^\circ K$ et $T > 0^\circ K$	12
1.3	Densité d'états d'une seule particule en fonction de l'énergie, pour un gaz d'électrons libres à trois dimensions. La courbe en pointillés représente la densité $f(E,T)D(E)$ des orbitales remplies à une température finie, telle que kT soit très faible devant E_F . La zone ombrée représente les orbitales remplies au zéro absolu. L'énergie moyenne augmente lorsque la température augmentée de 0 à T , car les électrons sont excités thermiquement de la région 1 vers la région 2.	15
1.4	conditions aux limites fixes	24
1.5	Condition aux limites périodique	25
1.6	la courbe $D(E)$	26
2.1	Réseau + Motif = cristal	33
2.2	Maille élémentaire	33
2.3	Maille élémentaire et conventionnelles pour le réseau de Bravais cubique à faces centrées. La cellule conventionnelle est le grand cube. La cellule primitive est la figure aux six faces du parallélogramme. Il a un quart du volume du cube, et plutôt moins de symétrie.	34
2.4	Maille élémentaire et conventionnelles pour la réseau de Bravais cubique centrée sur le corps. La maille primitive (ombrée) a la moitié du volume de la maille cubique conventionnelle.	34
2.5	La cellule de Wigner-Seitz pour un réseau de Bravais bidimensionnel. Les six côtés de la cellule coupent en deux les lignes joignant les points centraux à ses six points voisins les plus proches (représentés par des lignes en pointillés). En deux dimensions, la cellule de Wigner-Seitz est toujours un hexagone à moins que le réseau ne soit rectangulaire.	35

2.6	La cellule de Wigner-Seitz pour le réseau de Bravais cubique centré (un "octaèdre tronqué"). Le cube environnant est une cellule cubique centrée conventionnelle avec un point de réseau en son centre et sur chaque sommet. Les faces hexagonales coupent les lignes joignant le point central aux points sur les sommets (lignes pleines). Les faces carrées à coupent les lignes joignant le point central aux points centraux dans chacune des six cellules cubiques voisines (non dessinées). Les hexagones sont réguliers	35
2.7	Type de réseau	36
2.8	Illustration des indices de Miller des plans cristallins : ABC est défini comme le plan paramétrique (111) ; alors, le plan LMN est (432), le plan ABDE est (110), le plan GBDF est (010) et le plan PBQ est (213)	37
2.9	Cristal hexagonal montrant les axes Miller-Bravais x, y, u et z. Les angles $\hat{x}\hat{y} = \hat{y}\hat{u} = \hat{u}\hat{x} = 120^\circ$, et z est normal au plan x y u. Les formes représentées sont le pinacoïde hexagonal {0001} et le prisme hexagonal {1010} ; le symbole u est utile mais pas indispensable.	39
2.10	Un plan ABC ; la normale ON au plan depuis l'origine O a la longueur d.	39
2.11	Zircon $ZrSiO_4$, un cristal hautement symétrique montrant les indices de Miller des faces. La zone commune à (111) et se trouvent dans cette zone : $3 \times (-1) + (3 \times 1) + (1 \times 0) = 0$. *	41
3.1	Le potentiel cristallin vu par l'électron	55
3.2	Bandes d'énergie d'électrons libres dans le schéma de zone réduite (a), étendue (b) et périodique (c).	58
3.3	Seuls les états qui ont le même \vec{k} dans la première zone de Brillouin sont couplés par perturbation	59
3.5	Tracé des bandes d'énergie données par l'équation (3.35) pour k parallèle à \vec{G} . La bande inférieure correspond au choix d'un signe moins dans l'équation (3.35) et la bande supérieure à un signe plus. Lorsque $\vec{k} = 1/2\vec{G}$, les deux bandes sont séparées par une bande interdite égale à $2 U_G $. Lorsque \vec{k} est très éloigné du plan de Bragg, les niveaux (à l'ordre dominant) sont indiscernables de leurs valeurs d'électrons libres (indiquées par des lignes pointillées.	62
3.6	(a) Courbes de dispersion dans le modèle à électrons presque libres, dans le schéma à zone réduite ; (b) Les mêmes courbes de dispersion dans le schéma de zone étendue.	63

Liste des tableaux

1.1	Niveaux, l'énergie, Degré dégérescence et Fonction d'onde CLF	21
1.2	Niveaux, l'énergie, Degré dégérescence et Fonction d'onde CLP	22
2.1	Les caractéristiques des trois réseaux cubique (CS, CC, CFC)	37

Table des matières

CHAPITRE 1 – Modèle des électrons libres du métal	7
1.1 Introduction	8
1.2 Théorie des électrons libres	8
1.2.1 Modèle de Sommerfeld	9
1.2.2 distribution de Fermi-Dirac	11
1.2.3 Modèle de Hartree	13
1.3 Densité d'états	14
1.4 Chaleur spécifique	16
1.5 Exercices	18
1.6 corrigés des exercices	19
Bibliographie	29
CHAPITRE 2 – Symétrie cristalline	31
2.1 Structures cristallines	32
2.1.1 Réseau cristallin	32
2.1.2 Maille élémentaire	33
2.2 Maille conventionnelle	34
2.3 La maille de Wigner-Seitz	34
2.4 Systèmes cristallins à trois dimensions	35
2.4.1 Système cubique	35
2.5 Plans réticulaires et indices de Miller	37
2.5.1 Équation d'un plan	38
2.5.2 Zone	40
2.6 Réseau réciproque	42
2.6.1 Réseau réciproque du réseau cubique simple	42
2.6.2 Réseau réciproque de réseau cubique centrée	43
2.7 La zone de Brillouin	44
2.8 Exercices	46
2.9 corrigés des exercices	48
Bibliographie	52

CHAPITRE 3 – Modèle de l'électron presque libre	53
3.1 introduction	54
3.2 Equation de Schrödinger pour un potentiel périodique - Théorème de Bloch	54
3.3 Cas d'un potentiel faible - Electron presque libre	59
3.4 Exercices	64
3.5 corrigés des exercices	65
Bibliographie	68

**MODÈLE DES ÉLECTRONS LIBRES
DU MÉTAL**

1.1 Introduction

Dans un solide constitué de N atomes monovalents, chaque atome contribue avec un électron de conduction. Les propriétés cristalline d'un tel système peuvent être déduites à l'aide de L'hamiltonien donné par :

$$H = H_e + H_i + H_{e-i} \quad (1.1)$$

où : H_e : l'hamiltonien des électrons

H_i : l'hamiltonien des ions

H_{e-i} : l'hamiltonien de l'interaction entre les électrons et les ions.

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{i=N} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{j=1}^{j=N} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

M et m étant les masses de l'ion et de l'électron respectivement. $U(ij)$ représente le potentiel de l'interaction entre deux ions aux positions \vec{r}_i et \vec{r}_j . $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ est la distance séparant deux électrons i et j . Nous nous plaçons dans l'hypothèse où les ions sont supposés immobiles. Ainsi, l'interaction entre les ions sera constante et sa contribution pourra être négligée.

1.2 Théorie des électrons libres

Le modèle des électrons libres est le moyen le plus simple de représenter la structure électronique des métaux. Dans de nombreux cas, il est capable de décrire de nombreuses propriétés importantes des métaux. Selon ce modèle, les électrons de valence des atomes constituant le cristal deviennent des électrons de conduction et se déplacent librement à travers le cristal. Par conséquent, dans ce modèle, nous négligeons l'interaction des électrons de conduction avec les ions du réseau et l'interaction entre les électrons de conduction. En ce sens, nous parlons d'un gaz d'électrons libres. Cependant, il existe une différence de principe entre le gaz d'électrons libres et le gaz ordinaire des molécules. Les électrons sont des particules chargées. Par conséquent, afin de maintenir la neutralité de charge de l'ensemble du cristal, nous devons inclure des ions positifs supposées réparties uniformément dans tout le cristal. Les densités de charges des ions et des électrons sont donnée par $e\frac{N}{\Omega}$ et $-e\frac{N}{\Omega}$ respectivement où Ω est volume du métal, N est nombre d'électrons conducteurs. L'autre propriété importante du gaz d'électrons libres est qu'il doit respecter le principe d'exclusion de Pauli, ce qui entraîne des conséquences importantes. Le nombre des électrons étant égale au nombre d'ions, le potentiel crée par les ions est annulé par le potentiel crée par les électrons a un point donné du solide conduisant à un potentiel nul. La situation se ramène donc à problème d'un gaz d'électrons libres ($V=0$) dans une boîte de volume Ω et de potentiel infini à l'extérieur de la boîte. En supposant que les électrons sont libres, nous pouvons étudier un seul électron du système. Puisqu'on peut supposer que le potentiel est nul, l'hamiltonien H n'inclut que l'énergie cinétique de sorte que

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = E \psi \quad (1.3)$$

où ψ est la fonction d'onde et E l'énergie de l'électron. Avec la méthode de séparation des variables X , Y et Z , la fonction d'onde ψ peut être écrite sous la forme suivante :

$$\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (1.4)$$

En remplaçant Dans l'équation (1.3) et en divisent cette équation par $X(x)Y(y)Z(z)$ on obtient

$$\frac{1}{X} \frac{d^2X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E = 0 \quad (1.5)$$

Les termes $X(x), Y(y), Z(z)$ sont indépendants et chacun est égale à une constante. On peut alors écrire E comme suit

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (1.6)$$

L'équation (1.5) devient

$$\begin{aligned} \frac{1}{X} \frac{d^2X}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_x X &= 0 \\ \frac{1}{Y} \frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_y Y &= 0 \\ \frac{1}{Z} \frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_z Z &= 0 \end{aligned} \quad (1.7)$$

La solution de ces équations différentielles s'effectue selon les conditions aux limites. Pour ce faire deux solutions sont possibles.

1.2.1 Modèle de Sommerfeld

On utilise des ondes On suppose qu'un électron de masse m est confiné sur une boîte de côté L par des barrières de potentiel infinies. La fonction d'onde $\psi(x)$, $\psi(y)$ et $\psi(z)$ de l'électron sont une solutions de l'équation de Schrödinger. Les conditions aux limites fixes imposent aux fonctions d'ondes $X(x)$, $Y(y)$, $Z(z)$ de s'annuler aux bords de la boîte cubique selon les relations suivantes :

$$\begin{aligned} X(x) = X(L) &= 0 \\ Y(y) = Y(L) &= 0 \\ Z(z) = Z(L) &= 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

Les solutions des équations différentielles pour les composantes X , Y et Z sont alors de la forme d'ondes stationnaires :

$$\begin{aligned} X(x) &= A_x \sin(\omega_x x) \\ Y(y) &= A_y \sin(\omega_y y) \\ Z(z) &= A_z \sin(\omega_z z) \end{aligned} \quad (1.9)$$

où A_i ($i=x,y,z$) est une constante . Pour la composante X, les conditions aux limites sont obtenues en prenant $x=0$ et $x=L$, en obtiens

$$X(0) = A_x \sin(\omega_x 0) = 0 \quad (1.10)$$

$$X(L) = A_x \sin(\omega_x L) = 0 \quad (1.11)$$

Sachant que $A_x \neq 0$, $\sin(\omega_x L) = 0$

$\Rightarrow \omega_x L = n_x \pi \Rightarrow \omega_x = \frac{n_x \pi}{L}$ Par généralisation aux autres composantes de la fonction d'onde, on peut écrire : $\omega_i = \frac{n_i \pi}{L}$, $i = x, y, z$ $n_i = 1, 2, 3, \dots$ En remplaçant (1.9) dans (1.3) on obtient les valeurs propres, l'énergie est donc donnée par la relation suivant

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \omega_i^2 \quad (1.12)$$

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1.13)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 \quad (1.14)$$

D'après la condition de normalisation de ψ on obtient

$$A_i = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad i = x, y, z \quad (1.15)$$

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} k^2 \quad (1.16)$$

\vec{k} : Le vecteur d'onde

$$\vec{k} = \left(\frac{n_x \pi}{L} + \frac{n_y \pi}{L} + \frac{n_z \pi}{L} \right) \quad (1.17)$$

La solution à trois dimensions s'écrit

$$\psi(r) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L} z\right) \quad (1.18)$$

Ces solutions correspondent à des ondes stationnaires avec un nombre différent de nœuds dans le puits de potentiel, comme le montre la Fig.1.1

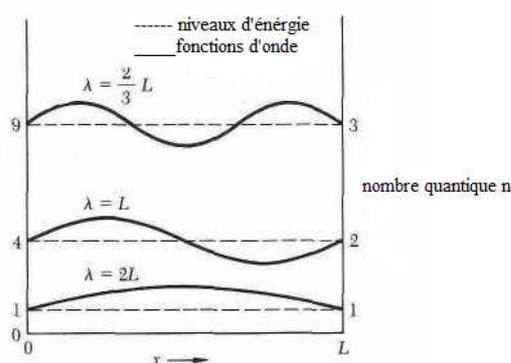


FIG. 1.1 – Trois premiers niveaux d'énergie et fonctions d'onde d'un électron libre de masse m confiné sur une droite de longueur L . Les niveaux d'énergie sont indexés selon le nombre quantique n qui donne le nombre de demi-longueurs d'onde dans la fonction d'onde. Les longueurs d'onde sont indiquées sur les fonctions d'onde.

Maintenant, nous devons remplir les états quantiques par les électrons de valence N . Selon le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas avoir leur nombre quantique identique. Autrement dit, chaque état quantique électronique peut être occupé par au plus un électron. L'état électronique dans un solide unidimensionnel 1D est caractérisé par deux nombres quantiques qui sont n et m_s , où n décrit l'orbite $\psi_n(x)$, et m_s décrit la projection du moment de spin sur un axe de quantification. Le spin de l'électron est égal à $S=1/2$, de sorte qu'il y a $(2S+1)=2$ états de spin possibles avec $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Par conséquent, chaque orbitale indexée par le nombre quantique n peut accueillir deux électrons, un avec spin haut et un avec orientation spin bas. Soit n_F le niveau d'énergie rempli le plus élevé, où nous commençons à remplir les niveaux à partir du bas ($n = 1$) et continuons à remplir les niveaux supérieurs avec des électrons jusqu'à ce que tous les N électrons soient logés. Il est commode de supposer que N est un nombre pair. La condition $2n_F = N$ détermine n_F , la valeur de n pour le niveau rempli le plus haut. L'énergie du niveau occupé le plus élevé est appelée énergie de Fermi E_F . Pour le système unidimensionnel de N électrons, nous trouvons, en utilisant l'équation. $E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{L}\right)^2$, $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi N}{2L}\right)^2$ L'état fondamental du système d'électrons N est illustré sur la Fig 1.2a : Tous les niveaux électroniques sont remplis jusqu'à l'énergie de Fermi. Tous les niveaux du haut sont vides. Cette situation peut être facilement expliquée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

1.2.2 Distribution de Fermi-Dirac

C'est l'état fondamental du système d'électrons N au zéro absolu. Lorsque la température augmente l'énergie cinétique du gaz d'électrons augmente. Par conséquent, certains niveaux d'énergie deviennent occupés alors qu'ils étaient vides à température nulle, et certains niveaux deviennent vides alors qu'ils étaient occupés au zéro absolu. La distribution des électrons sur les niveaux d'énergie est généralement décrite par la fonction de distribution, $f(E)$, qui est définie comme la probabilité que le niveau E soit occupé par un électron. Ainsi si le niveau est certainement vide, alors, $f(E) = 0$, tandis que s'il est certainement occupé, alors $f(E) = 1$. En général, $f(E)$ a une valeur comprise entre zéro et l'unité.

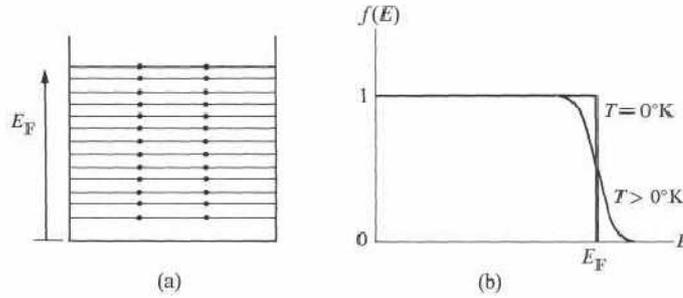


FIG. 1.2 – (a) Occupation des niveaux d'énergie selon le principe d'exclusion de Pauli, (b) La fonction de distribution $f(E)$, à $T = 0^\circ\text{K}$ et $T > 0^\circ\text{K}$.

Il découle de la discussion précédente que la fonction de distributions pour les électrons à $T = 0^\circ\text{K}$ a la forme

$$f(E) = \begin{cases} 1 & , E \prec E_f \\ 0 & , E \succ E_f \end{cases} \quad (1.19)$$

Autrement dit, tous les niveaux en dessous de E_F sont complètement remplis et tous ceux au-dessus de E_F sont complètement vides. Cette fonction est représentée sur la figure 1.2b, qui montre la discontinuité à l'énergie de Fermi. Lorsque le système est chauffé ($T > 0^\circ\text{K}$), l'énergie thermique excite les électrons. Cependant, tous les électrons ne partagent pas cette énergie de manière égale, comme ce serait le cas dans le traitement classique, car les électrons situés bien en dessous du niveau de Fermi E_F ne peuvent pas absorber d'énergie. S'ils le faisaient, ils passeraient à un niveau supérieur, qui serait déjà occupé, et donc le principe d'exclusion serait violé. Rappelons dans ce contexte que l'énergie que peut absorber thermiquement un électron est de l'ordre de $k_B T$ ($\approx 0,025$ eV à température ambiante), bien inférieure à E_F , celle-ci étant de l'ordre de 5 eV. Par conséquent, seuls les électrons proches du niveau de Fermi peuvent être excités, car les niveaux au-dessus de E_F sont vides, et donc lorsque ces électrons se déplacent vers un niveau supérieur, il n'y a pas de violation du principe d'exclusion. Ainsi seuls ces électrons - qui ne représentent qu'une petite fraction du nombre total - sont capables d'être excités thermiquement. La fonction de distribution de Fermi détermine la probabilité qu'une orbitale d'énergie E soit occupée à l'équilibre thermique

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (1.20)$$

Cette fonction est également représentée sur la figure 2 (b), qui montre qu'elle est sensiblement la même que la distribution à $T = 0^\circ\text{K}$, sauf très près du niveau de Fermi, où certains électrons sont excités de dessous de E_F vers des niveaux supérieurs à E_F . La quantité μ est appelée potentiel chimique. Le potentiel chimique peut être déterminé de manière à ce que le nombre total d'électrons dans le système soit égal à N . Au zéro absolu $\mu = E_F$.

1.2.3 Modèle de Hartree

Dans de nombreux cas, cependant, il convient d'introduire des conditions aux limites périodiques. L'avantage de cette description est que nous supposons que notre cristal est infini et ne tenons pas compte de l'influence des limites extérieures du cristal sur la solution. Nous exigeons alors que notre fonction d'onde soit périodique dans les directions x , y et z avec une période L , de sorte que

$$\begin{aligned}\psi_k(x,y,z) &= \psi_k(x+L,y,z) \\ \psi_k(x,y,z) &= \psi_k(x,y+L,z) \\ \psi_k(x,y,z) &= \psi_k(x,y,z+L)\end{aligned}\tag{1.21}$$

La solution de l'équation de Schrödinger (1.3) qui satisfait ces conditions aux limites a la forme de l'onde plane progressive :

$$\psi_k(\vec{r}) = C e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\tag{1.22}$$

C est une constante qu'on peut obtenir par la normalisation de ψ :

$$\int_0^L \int_0^L \int_0^L \psi(x,y,z) \psi^*(x,y,z) dx dy dz = 1\tag{1.23}$$

On obtient

$$C = \left(\frac{1}{L}\right)^{3/2}\tag{1.24}$$

L'application des conditions aux limites périodiques suivant la direction X donne

$$\begin{aligned}\psi(x+L) &= C e^{ik(x+L)} \\ C e^{ikx} &= C e^{ik(x+L)} \\ C e^{ikx} &= C e^{ikx} \times C e^{ikL} \\ e^{ikL} &= 1 \Rightarrow \cos(kL) + i \sin(kL) = 1\end{aligned}\tag{1.25}$$

$$\cos(k_x L) = 1 \Rightarrow k_x L = 2\pi n_x$$

$$\Rightarrow k_i = \frac{2\pi n_i}{L}, \quad n_i = (x,y,z) \quad k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad \frac{2\pi n_y}{L}, \quad \frac{2\pi n_z}{L} \quad \text{avec } n \in n_i = 0 \pm 1 \pm 2 \pm 3 \dots\dots$$

En remplaçons $\psi_k(\vec{r})$ dans (1.3) on obtient

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}\tag{1.26}$$

A trois dimensions et par substitution de k dans l'équation (1.26) l'énergie devient

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left((2n_x)^2 + (2n_y)^2 + (2n_z)^2 \right)\tag{1.27}$$

Dans l'état fondamental, un système de N électrons occupe des états avec les énergies les plus basses possibles. Par conséquent, tous les états occupés se situent à l'intérieur de la sphère de rayon k_F . L'énergie à la surface de cette sphère est l'énergie de Fermi E_F . L'amplitude du vecteur d'onde k_F et l'énergie de Fermi sont liées par l'équation suivante :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (1.28)$$

Remarques

- L'application des conditions aux limites fixes et périodiques donne la même forme parabolique de l'énergie tandis que les fonctions d'ondes pour les conditions aux limites fixes sont des ondes stationnaires et des ondes planes progressives les pour les conditions aux limites périodiques.
- Les niveaux d'énergie dans le modèle de Hartree sont plus espacés et huit fois dégénérée comparés à ceux du modèle de Sommerfeld.

1.3 Densité d'états

La densité d'états est une grandeur très importante dans la mesure où elle permet de dénombrer les états quantiques du système et par conséquent calculer les différentes quantités physiques qui doivent être moyennées sur ces états. On adoptera le modèle de Hartree pour déterminer la densité d'états. Soit $N(E)$ le nombre d'états d'énergie inférieurs ou égale à E .

$$N(E) = \frac{2 \text{Volume de la sphere de rayon } k}{\text{Volume occupé par un tat}}$$

Le nombre 2 caractérise les deux états de spin de l'électron.

Le volume de la sphère de rayon k est donné par $\frac{4\pi k^3}{3}$

Le volume occupé par un état égal à $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$

Alors, le nombre d'électron, compte tenu du spin

$$N(E) = 2 \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{k^3 L^3}{3\pi^2} \quad (1.29)$$

En remplaçant k par $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

On obtient le nombre d'états d'énergie

$$N(E) = \frac{L^3}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (1.30)$$

$D(E)$: la densité d'état donnée par la relation suivante :

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} \quad (1.31)$$

$$D(E) = \frac{L^3}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} E^{\frac{1}{2}} \quad (1.32)$$

$$D(E) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (1.33)$$

L'énergie maximale d'un électron est l'énergie de Fermi E_f dans l'état fondamental. Dans ce cas $N(E) = N$

$$N = \frac{L^3}{3\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} E_F^{3/2} \quad (1.34)$$

La densité électronique $n = \frac{N}{L^3}$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (1.35)$$

D'après la relation 1.25 on peut déduire k_F :

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m} k_f^2 \Rightarrow k_f^2 = \frac{2mE_f}{\hbar^2} \quad (1.36)$$

$$k_F = (3n\pi^2)^{1/3} \quad (1.37)$$

La vitesse de Fermi est définie comme

$$v_F = \frac{\hbar}{m} k_F \quad (1.38)$$

La température de Fermi est donnée par l'expression suivante

$$T_f = \frac{E_f}{K_B} \quad (1.39)$$

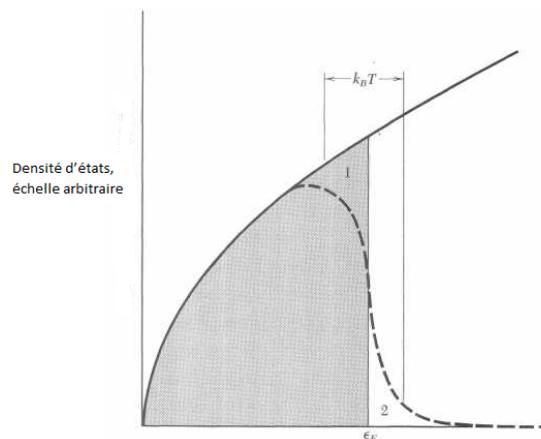


FIG. 1.3 – Densité d'états d'une seule particule en fonction de l'énergie, pour un gaz d'électrons libres à trois dimensions. La courbe en pointillés représente la densité $f(E,T)D(E)$ des orbitales remplies à une température finie, telle que kT soit très faible devant E_F . La zone ombrée représente les orbitales remplies au zéro absolu. L'énergie moyenne augmente lorsque la température augmentée de 0 à T , car les électrons sont excités thermiquement de la région 1 vers la région 2.

1.4 Chaleur spécifique

La mécanique statistique classique prédit qu'une particule libre devrait avoir une capacité calorifique égale à $3/2 k_B$, où k_B est la constante de Boltzmann. Si N atomes donnent chacun un électron de valence au gaz d'électrons et que les électrons sont libres, alors la contribution électronique à la capacité calorifique devrait être de $3/2 N k_B$, tout comme pour les atomes d'un gaz monoatomique. Mais la contribution électronique observée à température ambiante est généralement inférieure à 0,01 à cette valeur.

La découverte du principe d'exclusion de Pauli et de la fonction de distribution de Fermi a résolu cet écart. Lorsque nous chauffons l'échantillon à partir du zéro absolu, tous les électrons ne gagnent pas une énergie $k_B T$ comme prévu classiquement, mais seuls les électrons dont l'énergie se situe dans une plage d'énergie $k_B T$ du niveau de Fermi peuvent être excités thermiquement. Ces électrons gagnent une énergie, qui est elle-même de l'ordre de $k_B T$, comme dans la figure de la densité d'états. Si N est le nombre total d'électrons, seule une fraction de l'ordre de $k_B T/E_F$ peut être excitée thermiquement à la température T , car seuls ceux-ci se situent dans une plage d'énergie de l'ordre de $k_B T$ du sommet de la distribution d'énergie.

Chacun de ces électrons $N k_B T/E_F$ a une énergie thermique de l'ordre du $k_B T$. L'énergie cinétique thermique électronique totale U est de l'ordre de $U \approx (N k_B T/E_F) k_B T$. La capacité calorifique électronique est $C_V = dU/dT \approx N k_B (k_B T/E_F)$ et est directement proportionnelle à T , en accord avec les résultats expérimentaux. À température ambiante, C_V est inférieur à la valeur classique $\approx N k_B$ d'un facteur 0,01 ou moins.

Cherchons maintenant une expression quantitative de la capacité calorifique électronique valable à basse température $k_B T \ll E_F$. L'énergie interne totale U du système du gaz de N électrons libres est :

$$U = \int_0^{E_F} E D(E) dE = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE \quad (1.40)$$

où $f(E, T)$ est la fonction de distribution de Fermi et $D(E)$ est la densité d'états trois dimension. La capacité calorifique C_V peut être déterminée en différenciant cette équation par rapport à la température T .

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad (1.41)$$

Le calcul de l'intégrale de l'équation (1.36) donne

$$U = \frac{2L^3}{5 \times 2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} E_f^{5/2} \quad (1.42)$$

$$U = \frac{L^3}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} E_f^{3/2} E_f \quad (1.43)$$

$$U = \frac{L^3}{5\pi^2} \left(\frac{2mE_f}{\hbar} \right)^{3/2} E_f \quad (1.44)$$

On utilise $k_f = \left(\frac{2mE_f}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}$ on obtient

$$U = \frac{k_f^3 E_f}{5\pi^2} \quad (1.45)$$

E_f : L'énergie de Fermi

k_f : Le rayon de la sphère de fermi

1.5 Exercices

Exercice 1

On considère un électron de masse m et de vitesse nulle dans une boîte de potentiel cubique d'arrête " a ". Le potentiel à l'extérieur de la boîte est infini.

1. Ecrire l'équation de *Schrödinger* de l'électron et trouver la solution à l'aide de la Méthode de séparation des variables.
2. Ecrire la solution générale selon les conditions aux limites fixes.
3. Quelle est l'énergie totale de l'électron et sa fonction d'onde et le degré de Dégénérescence des trois premiers niveaux d'énergie.
4. Répondre à la question (3) en utilisant les conditions aux limites périodiques.
5. Montrer que les densités d'états sont égales dans les deux conditions aux limites.

Exercice 2 :

Étude d'un réseau linéaire de N atomes identiques monovalents de paramètre " $a = 3\text{Å}$ ", avec N très grand.

1. Appliquer la théorie des électrons libres et calculer la relation de dispersion $E=f(k)$, et Calculer l'énergie et la température de Fermi à 0 K en utilisant :
 - a) Les conditions aux limites fixes,
 - b) Les conditions aux limites périodiques.
2. Calculer la densité d'états électronique $D(E)$ à l'aide des conditions aux limites en Fonction de $E_F(0)$. Tracer la courbe $D(E)$ et calculer l'énergie moyenne totale à 0 K.
3. Calculer approximativement l'énergie de Fermi en fonction de la température, $E_F(T)$. Calculer l'énergie interne du gaz d'électrons et la comparer à l'énergie interne à 0K.

$$I_P = \int_0^{\infty} \frac{E^P}{\left(e^{\gamma \left(\frac{E}{\chi} - 1 \right)} + 1 \right)} dE = \chi^{P+1} \left(\frac{1}{P+1} + \frac{\pi^2}{6} \frac{P}{\gamma^2} \right), \quad \gamma \gg 1 \quad (1.46)$$

Exercice 3 :

Le lithium cristallise dans le réseau cubique de paramètre $a = 3.48\text{Å}$. La masse atomique du lithium est $A = 7$ et de masse volumique $\rho = 534\text{kg}/\text{m}^3$.

1. Montrer que le réseau de Bravais du lithium est cubique centré.
2. Si chaque atome contribue avec son électron de valence, calculer le rayon de Fermi K_F .
3. Comparer K_F à d_m où d_m est la distance entre le centre du réseau réciproque par rapport au point le plus proche sur la surface de la zone de Brillouin. Où se trouve la sphère de Fermi dans l'espace des \vec{K} .
4. Calculer l'énergie de Fermi E_F , la température de Fermi T_F et la vitesse de Fermi V_F des électrons.

1.6 Corrigés des exercices

Exercice 1

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E \psi$$

La solution des variables $\psi(x,y,z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$

$$\frac{1}{\psi(x,y,z)} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = \frac{-2mE}{\hbar^2}$$

$$\frac{1}{\psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = \frac{-2mE}{\hbar^2}$$

$$\frac{1}{\psi_1(x)} \frac{\psi_2(y)\psi_3(z)}{\psi_2(y)\psi_3(z)} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + \frac{\psi_1(x)\psi_3(z)}{\psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial y^2} + \frac{\psi_1(x)\psi_2(y)}{\psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial z^2} = \frac{-2mE}{\hbar^2}$$

$$\frac{1}{\psi_1(x)} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi_2(y)} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial y^2} + \frac{1}{\psi_3(z)} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial z^2} = \frac{-2mE}{\hbar^2}$$

$$\frac{1}{\psi_1(x)} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi_2(y)} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial y^2} + \frac{1}{\psi_3(z)} \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial z^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$

$$\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + k_x^2 \psi_1(x) = 0$$

$$\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial y^2} + k_y^2 \psi_2(y) = 0$$

$$\frac{\partial^2 \psi_3}{\partial z^2} + k_z^2 \psi_3(z) = 0$$

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

2 solution condition aux limites

$$\psi_1(x) = A_x \sin k_x x + B_x \cos k_x x$$

$$\psi_2(y) = A_y \sin k_y y + B_y \cos k_y y$$

$$\psi_3(z) = A_z \sin k_z z + B_z \cos k_z z$$

A_x, B_x constantes condition aux limites

$$k = 1, 2, 3 \quad \psi_x(x_i = L) = 0$$

$$x_i = x, y, z$$

$$\psi_1(x = 0) = 0$$

$$\psi_1(x) = A_x \sin k_x(x=0) + B_x \cos k_x(x=0)$$

$$B_x = 0, A_x \neq 0$$

On obtient

$$\psi_1(x) = A_x \sin k_x x$$

$$\psi_2(y) = A_y \sin k_y y$$

$$\psi_3(z) = A_z \sin k_z z$$

$$\psi_1(x=L) = 0$$

$$\psi_1(x) = A_x \sin k_x x = 0$$

$$A_x \neq 0 \quad \sin k_x L = 0$$

$$k_x L = n_x \pi, \quad k_y L = n_y \pi, \quad k_z L = n_z \pi$$

$$(n_x, n_y, n_z) \neq 0$$

$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x) \psi_2(y) \psi_3(z)$$

$$\psi(x, y, z) = A_x A_y A_z \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z$$

$$\int_0^L \int_0^L \int_0^L \psi(x, y, z) \psi^*(x, y, z) dx dy dz = 1$$

$$A_x^2 A_y^2 A_z^2 \int_0^L \sin^2 k_x x dx \int_0^L \sin^2 k_y y dy \int_0^L \sin^2 k_z z dz = 1$$

$$\begin{cases} \cos^2 x + \sin^2 x = 1 \\ \cos^2 x - \sin^2 x = \cos 2x \end{cases}$$

$$\frac{(A_x A_y A_z)^2}{8} \left[\int_0^L (1 - \cos 2k_x x) dx \int_0^L (1 - \cos 2k_y y) dy \int_0^L (1 - \cos 2k_z z) dz \right] = 1$$

$$\frac{(A_x A_y A_z)^2}{8} \left[x - \frac{\sin 2k_x x}{2k_x} \right]_0^L \left[y - \frac{\sin 2k_y y}{2k_y} \right]_0^L \left[z - \frac{\sin 2k_z z}{2k_z} \right]_0^L = 1$$

$$\frac{(A_x A_y A_z)^2}{8} L^3 = 1$$

$$A_x A_y A_z = \sqrt{\frac{8}{L^3}}$$

3) L'énergie total de l'électron :

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

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

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x \pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{L} \right)^2 \right]$$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$n_x \neq 0, n_y \neq 0, n_z \neq 0 \Rightarrow \psi \neq 0$ les trois premiers niveaux d'énergie
 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 3, 6, 9$

TAB. 1.1 – Niveaux, l'énergie, Degré dégénérescence et Fonction d'onde CLF

	niveaux	l'énergie	Degré dégénérescence	Fonction d'onde
	1	$3 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$	$n_x = n_y = n_z = 1$	$\psi_{111} = \left(\frac{8}{L^3} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L} \sin \frac{\pi z}{L}$
	2	$6 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$	$n_x = 2, n_y = n_z = 1$ $n_y = 2, n_x = n_z = 1$ $n_z = 2, n_x = n_y = 1$	$\psi_{211} = \left(\frac{8}{L^3} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{2\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L} \sin \frac{\pi z}{L}$ $\psi_{121} = \left(\frac{8}{L^3} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{2\pi y}{L} \sin \frac{\pi z}{L}$ $\psi_{112} = \left(\frac{8}{L^3} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L} \sin \frac{2\pi z}{L}$
	3	$9 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$	$n_x = 1, n_y = n_z = 2$ $n_y = 1, n_x = n_z = 2$ $n_z = 1, n_x = n_y = 2$	$\psi_{221} = \left(\frac{8}{L^3} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{2\pi x}{L} \sin \frac{2\pi y}{L} \sin \frac{\pi z}{L}$ $\psi_{212} = \left(\frac{8}{L^3} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{2\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L} \sin \frac{2\pi z}{L}$ $\psi_{122} = \left(\frac{8}{L^3} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{2\pi y}{L} \sin \frac{2\pi z}{L}$

4) Condition aux limite périodique

$$\psi(x) = \psi(x+L) \quad \psi(y) = \psi(y+L) \quad \psi(z) = \psi(z+L)$$

$$\psi(x) = A e^{ik_x x}$$

$$\psi(x) = \psi(x+L)$$

$$A e^{ik_x x} = A e^{ik_x(x+L)} = A e^{ik_x x} \cdot e^{ik_x L}$$

$$e^{ik_x L} = 1 \Rightarrow \cos k_x L + i \sin k_x L = 1$$

$$\cos k_x L = 1$$

$$k_x L = 2\pi n, \quad k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}$$

$$\int_0^L \int_0^L \int_0^L \psi \psi^* dx dy dz = 1$$

$$A^2 \int_0^L \int_0^L \int_0^L e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} e^{-i(k_x x + k_y y + k_z z)} dx dy dz = 1$$

$$A^2 L^3 = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{1}{L^3}}$$

La fonction d'onde

$$\psi(x, y, z) = \left(\frac{1}{L^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

L énergie totale

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

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

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{2n_x \pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2n_y \pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2n_z \pi}{L}\right)^2 \right]$$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left((2n_x)^2 + (2n_y)^2 + (2n_z)^2 \right)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

TAB. 1.2 – Niveaux, l'énergie, Degré dégénérescence et Fonction d'onde CLP

	niveaux	l'énergie	Degré dégénérescence	Fonction d'onde
	1	$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$	$n_x = 1, n_y = n_z = 0$ $n_y = 1, n_x = n_z = 0$ $n_z = 1, n_x = n_y = 0$	
	2	$2 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$	$n_x = 0, n_y = n_z = 1$ $n_y = 0, n_x = n_z = 1$ $n_z = 0, n_x = n_y = 1$	$\psi_{110} = L^{-\frac{3}{2}} e^{i\frac{2\pi}{L}(x+y)}$ $\psi_{101} = L^{-\frac{3}{2}} e^{i\frac{2\pi}{L}(x+z)}$ $\psi_{011} = L^{-\frac{3}{2}} e^{i\frac{2\pi}{L}(y+z)}$
	3	$3 \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$	$n_x = n_y = n_z$	$\psi_{111} = L^{-\frac{3}{2}} e^{i\frac{2\pi}{L}(x+y+z)}$

Exercice 21) L'équation de *Schrödinger*

$$\frac{d\psi(x)}{dx} + k^2\psi(x) = 0, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

a) Les conditions aux limites fixes

$$L = Na, \quad \psi(L) = 0, \quad \psi(0) = 0 \quad n > 0$$

Solution de l'équation

$$\psi(x) = A \sin kx, \quad k = \frac{n\pi}{L} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

L'énergie totale

D(E) : La densité d'états électronique

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mN^2 a^2}$$

$$N(E) = \frac{1}{\pi} k = \frac{L}{\pi} k$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{1/2}$$

$$N(E) = \frac{L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{1/2}$$

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} = 2 \times \frac{1}{2} \frac{L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{-1/2} \quad 2 : \text{nombre de spin}$$

$$D(E) = \frac{L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{-1/2}, \quad D(E) = \frac{Na}{\pi \hbar} (2m)^{1/2} E^{-1/2}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2}$$

$$\hbar \pi = (8ma^2 E_F(0))^{1/2} = 2a(2mE_F(0))^{1/2}$$

$$D(E) = \frac{Na(2m)^{1/2} E^{-1/2}}{2a(2mE_F(0))^{1/2}} = \frac{N E^{-1/2}}{2(E_F(0))^{1/2}}$$

$$D(E) = \frac{N}{2(E_F(0)E)^{1/2}}$$

E_F : Energie de fermi, n_F : niveau de fermi, N : nombre des électrons=nombre des atomes

$$k_F = \frac{n_F \pi}{L} = \frac{\frac{N}{2} \pi}{L} = \frac{\pi}{2a}$$

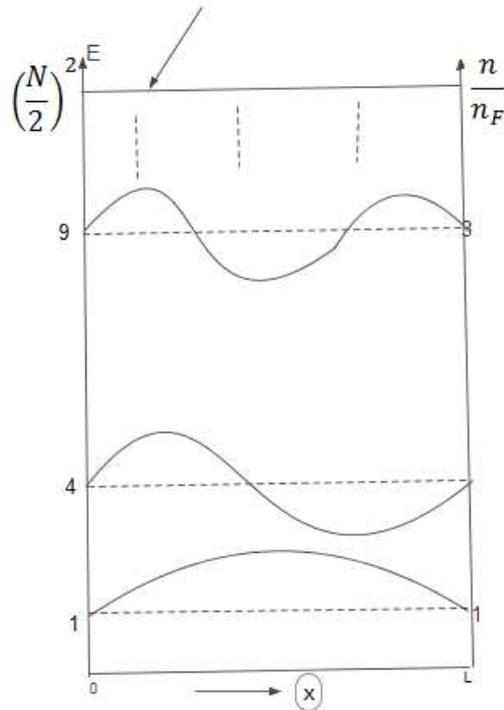


FIG. 1.4 – conditions aux limites fixes

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = 1.04 \text{ eV}$$

$$T_F = \frac{E_F(0)}{k_B} = 12000 \text{ K}$$

b) Condition aux limites périodique

$$\psi(x) = \psi(x+L)$$

$$L = Na$$

$$\psi(x) = Ae^{ikx}$$

$$Ae^{ikx} = Ae^{ik(x+L)}$$

$$e^{ikx} = 1$$

$$\cos kL + i \sin kL = 1$$

$$\cos kL = 1, \quad kL = 2n\pi \quad k = \frac{2n\pi}{L}$$

$$k = \frac{2n\pi}{L} = 0, \mp \frac{2\pi}{L}, \mp \frac{4\pi}{L}, \dots$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad N = 2 \times \frac{2k_F}{\frac{2\pi}{L}} = 4k_F \frac{L}{2\pi},$$

$$k_F = \frac{2\pi N}{4L} = \frac{2\pi N}{4Na} = \frac{\pi}{2a}$$

2) la densité d'états électronique $D(E)$ à l'aide des conditions aux limites en fonction de $E_F(0)$

$$N(E) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mN^2 a^2}$$

$$N(E) = \frac{1}{\pi} k = \frac{L}{\pi} k$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{1/2}$$

$$N(E) = \frac{L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{1/2}$$

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} = 2 \times \frac{1}{2} \frac{L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2} \quad 2 : \text{nombre de spin}$$

$$D(E) = \frac{L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2}, \quad D(E) = \frac{Na}{\pi \hbar} (2m)^{1/2} E^{-1/2}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2}$$

$$\hbar \pi = (8ma^2 E_F(0))^{1/2} = 2a(2mE_F(0))^{1/2}$$

$$D(E) = \frac{Na(2m)^{1/2} E^{-1/2}}{2a(2mE_F(0))^{1/2}} = \frac{NE^{-1/2}}{2(E_F(0))^{1/2}}$$

$$D(E) = \frac{N}{2(E_F(0)E)^{1/2}}$$

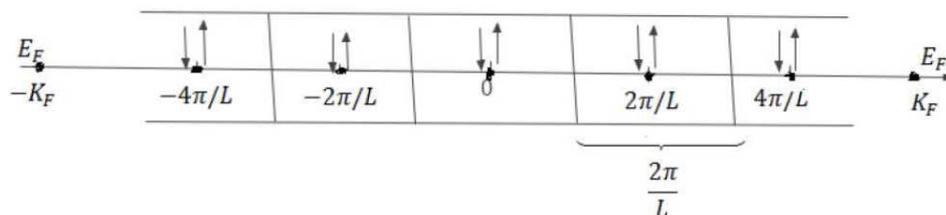
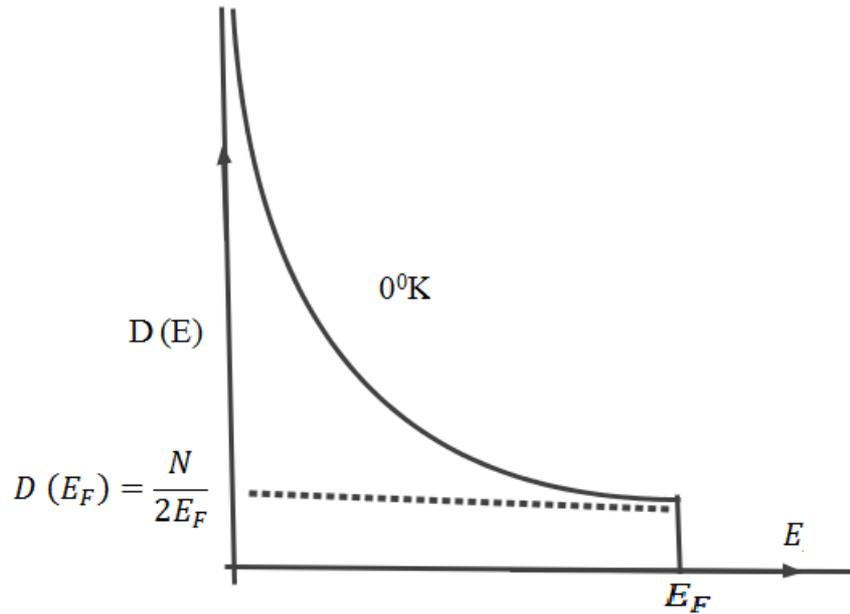


FIG. 1.5 – Condition aux limites périodique

FIG. 1.6 – la courbe $D(E)$

l'énergie moyenne totale à 0 K

$f(E)$: la distribution de fermi dirac

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

$$N = \int_0^{E_F} f(E) D(E) dE$$

$$\langle E(0) \rangle = \frac{\int_0^{E_F} D(E) E dE}{\int_0^{E_F} D(E) dE}$$

$$\int_0^{E_F} D(E) dE = N$$

$$\int_0^{E_F} D(E) E dE = \int_0^{E_F} \frac{N}{2\sqrt{E_F(0)}} E E^{-1/2} dE$$

$$\int_0^{E_F} D(E) E dE = \left[\frac{3\sqrt{2}}{2\sqrt{E_F(0)^{3/2}}} \right]_0^{E_F} = \frac{1NE_F^{3/2} 2E_F^{-1/2}}{3} = \frac{1NE_F(0)}{3}$$

$$\langle E(0) \rangle = \frac{\int_0^{E_F} D(E) E dE}{\int_0^{E_F} D(E) dE} = \frac{\frac{1NE_F(0)}{3}}{N} = \frac{1}{3} E_F$$

$$N = \int_0^{E_F} D(E) f(E) dE$$

$$f(E) = 1, \quad D(E) = \frac{N}{2\sqrt{E_F(0)E}}, \quad f(E) = \left(e^{\left(\frac{E-E_F(T)}{k_B T}\right)} + 1 \right)^{-1}$$

$$N = \frac{N}{2\sqrt{E_F(0)}} \int_0^\infty \left(e^{\left(\frac{E-E_F(T)}{k_B T}\right)} + 1 \right)^{-1} E^{-1/2} dE$$

$$N = \frac{N}{2\sqrt{E_F(0)}} \int_0^\infty \frac{E^{-1/2}}{\left(e^{\left(\frac{E-E_F(T)}{k_B T}\right)} + 1 \right)} dE$$

$$N = \frac{N}{2\sqrt{E_F(0)}} \int_0^\infty \frac{E^p}{\left(e^{\gamma\left(\frac{E}{\chi}-1\right)} + 1 \right)} dE$$

$$\gamma = \frac{E_F(T)}{k_B T} \gg 1, \quad \chi = E_F(T), \quad p = \frac{-1}{2}$$

$$1 = \frac{N}{2\sqrt{E_F(0)}} \left[E_F(T)^{1/2} \left(\frac{1}{2} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{-1/2}{\left(\frac{E_F(T)}{k_B T}\right)^2} \right) \right) \right]$$

$$\sqrt{\frac{E_F(T)}{E_F(0)}} \left(1 - \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{24 E_F^2(T)} \right) = 1$$

$$E_F(T) = E_F(0) \dots\dots\dots$$

on obtient

$$\frac{E_F(T)}{E_F(0)} \left(1 - \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{24 E_F^2(0)} \right)^2 = 1$$

$$E_F(T) = E_F(0) \left(1 - \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{24 E_F^2(0)} \right)^{-2} \approx E_F(0) \left(1 + \frac{\pi^2 T^2}{12 T_F^2(0)} \right), \quad E_F(0) = k_B T_F$$

L'énergie interne

$$U = \int_0^\infty D(E) f(E) E dE$$

$$= \frac{N}{2\sqrt{E_F(0)}} \int_0^\infty \frac{E^p}{\left(e^{\gamma\left(\frac{E}{\chi}-1\right)} + 1 \right)} dE$$

$$\gamma = \frac{E_F(T)}{k_B T} \gg 1, \quad \chi = E_F(T), \quad p = \frac{1}{2}$$

$$U = \frac{N}{2\sqrt{E_F(0)}} \left[E_F(T)^{3/2} \left(\frac{1}{3/2} + \frac{\pi^2}{6} \frac{1/2}{\left(E_F(T)/k_B T\right)^2} \right) \right]$$

Approximativement l'énergie de Fermi en fonction de la température

$$E_F(T) \approx E_F(0) \left(1 + \frac{\pi^2 T^2}{12 T_F^2(0)} \right)$$

$$U = \frac{N}{2\sqrt{E_F(0)}} E_F(0)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2 T^2}{12 T_F^2(0)}\right)^{3/2} \left(\frac{2}{3} + \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{T_F^2(0)}\right)$$

$$E_F = K_B T_F(0)$$

$$\approx \frac{N}{2} E_F(0) \left(1 + \frac{\pi^2 T^2}{8 T_F^2(0)}\right) \left(\frac{2}{3} + \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{T_F^2(0)}\right) \quad \text{On negligé } \frac{T^4}{T_F^4(0)}$$

$$U = N E_F(0) \left(\frac{1}{3} + \frac{\pi^2}{12} \frac{T^2}{T_F^2(0)}\right)$$

Exercice 3

A : La masse atomique : Masse volumique : Paramètre de réseau

$$Na = 6.02.10^{23} \text{ atome/mol}$$

1) Type de réseau

$$\rho = \frac{NA}{Na \times a^3}$$

$$N = \frac{\rho(Na \times a^3)}{A}$$

$$- N = \frac{(534 \times 10^3 \times 6.02 \times 10^{23} \times (3.48 \times 10^{-10})^3)}{7}$$

$$N = \frac{534 \times 6.02 \times (3.48)^3 \times 10^{-4}}{7}$$

$$N = 1.94 \simeq 2$$

A partir de cette résultat on peut conclure que le réseau de bravais du lithium est cubique centré c-à-d. BCC.

2) calcule le rayon de Fermi K_F .

$$K_f = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

$$n = \frac{Na\rho}{A} = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 534 \times 10^3}{7}$$

$$n = 4.59 \times 10^{28} \text{ atome/m}^3$$

$$K_f = \left(3 \times (3.14)^2 \times 4.59 \times 10^{28}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$K_f = \left(3 \times (3.14)^2 \times 10^{-2} \times 10^2 \times 4.59 \times 10^{28}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$K_f = 1.11 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

$$10^{10} \text{ m}^{-1} = 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

$$K_f = 1.11 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

Références

- Physique da la matière condensée (L3-M; cours, exercices et problèmes corrigés)
Auteur : Hung T. Diep : Professeur à l'université de Cergy-Pontoise Edition : DUNOD 2003
- Charles Kittel (trad. Nathalie Bardou, Évelyne Kolb), Physique de l'état solide ["Solid state physics "], 1998
- Adeline Crépieux Maître de conférences à l'université d'Aix-Marseille Dunod, Paris, 2019 11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff Introduction à la physique de la matière condensée Propriétés électroniques www.dunod.com ISBN 978-2-10-078944-3

SYMÉTRIE CRISTALLINE

2.1 Structures cristallines

Un matériau cristallin est un matériau dans lequel les atomes, ions ou molécules sont disposés dans un réseau régulier et périodique tridimensionnel sur de grandes distances atomiques formant ainsi la structure cristalline. Cette structure est complètement décrite par les paramètres de maille du cristal, son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. De nombreux matériaux forment des structures cristallines dans des conditions normales de solidification. Les matériaux qui ne cristallisent pas, cet ordre atomique est absent ; ces matériaux sont dits non cristallins ou amorphe. Certaines des propriétés des solides cristallins dépendent de la structure cristalline du matériau, de la manière dont les atomes, les ions ou les molécules sont disposés dans l'espace. Il existe un très grand nombre de structures cristallines différentes ayant toutes un ordre atomique à longue portée ; celles-ci varient de structures relativement simples pour les métaux à des structures extrêmement complexes, comme certains matériaux céramiques et polymères. Le présent chapitre traite de plusieurs notions de cristallographie telles que la maille élémentaire, maille conventionnelle, la maille de Wigner-Seitz, systèmes cristallins à trois dimensions, système cubique, le réseau réciproque et la zone de Brillouin.

2.1.1 Réseau cristallin

Le réseau cristallin est l'arrangement structurel tridimensionnel symétrique d'atomes, d'ions ou de molécules au sein d'un solide cristallin sous forme de points. Il peut être défini comme la disposition géométrique des atomes, des ions ou des molécules du solide cristallin en tant que points dans l'espace.

Caractéristiques du réseau cristallin

- Dans un réseau cristallin, chaque atome, molécule ou ion est représenté par un seul point.
- Ces points sont appelés site de réseau, point de réseau.
- Les sites ou points du réseau sont reliés par une ligne droite dans un réseau cristallin.
- Lorsque nous connectons ces lignes droites, nous pouvons obtenir une vue tridimensionnelle de la structure. Cet arrangement tridimensionnelle est appelé " réseau cristallin " également connu sous le nom de réseau de Bravais et les points le constituant sont appelés nœuds du réseau.

À cause de la périodicité du réseau, toute paire de nœuds (O, M) définit un vecteur :

$$O\vec{M} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

ou

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_1 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.2)$$

\vec{R} définit comme étant le vecteur de translation du R D. n_1, n_2, n_3 étant des entiers relatifs si la maille choisie pour décrire le réseau est primitive.

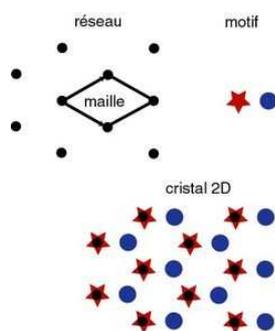


FIG. 2.1 – Réseau + Motif = cristal

2.1.2 Maille élémentaire

Il est souvent pratique de subdiviser la structure en petites entités répétées appelées maille élémentaire. Les mailles élémentaires pour la plupart des structures cristallines sont des parallélépipèdes ou des prismes ayant trois ensembles de faces parallèles ; l'une est dessinée dans l'agrégat de sphères (Figure 2.2), qui dans ce cas se trouve être un cube. Une maille élémentaire est choisie pour représenter la symétrie de la structure cristalline, dans laquelle toutes les positions des atomes dans le cristal peuvent être générées par translations des distances intégrales de la maille élémentaire le long de chacun de ses bords. Ainsi, la maille élémentaire est l'unité structurale de base ou le bloc de construction de la structure cristalline définit la structure cristalline en vertu de sa géométrie et des positions des atomes à l'intérieur. La commodité dicte généralement que les sommets des parallélépipèdes coïncident avec les centres des atomes de la sphère dure. En outre, plus d'une maille élémentaire peut être choisie pour une structure cristalline particulière ; cependant, nous utilisons généralement la maille élémentaire ayant le plus haut niveau de symétrie géométrique.

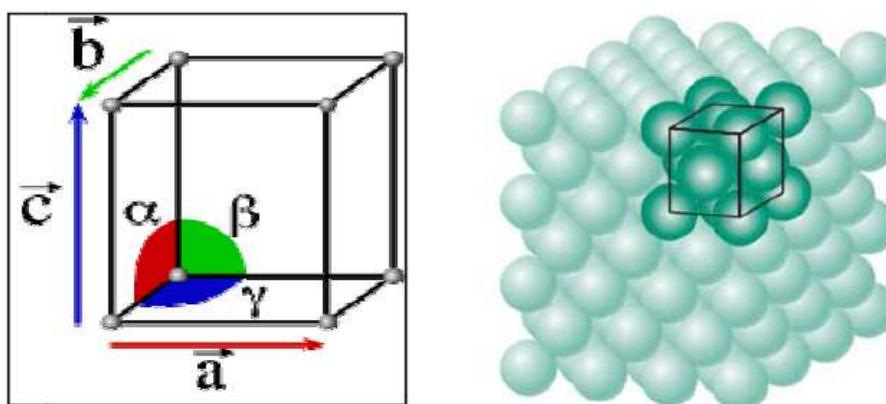


FIG. 2.2 – Maille élémentaire

2.2 Maille conventionnelle

La maille unitaire conventionnelle est généralement choisie pour être plus grande que la maille élémentaire et pour avoir la symétrie requise. Ainsi, on décrit fréquemment le réseau cubique centré en termes de maille unitaire cubique (figure 2.4) qui est deux fois plus grande qu'une maille élémentaire primitive (cubique centré), et le réseau cubique à face à centré en termes de maille unitaire cubique (Figure 2.3) qui a quatre fois le volume d'une cellule élémentaire primitive CFC. (On voit facilement que les cellules conventionnelles sont deux et quatre fois plus grandes que les cellules primitives.

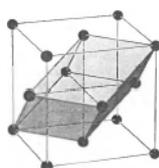


FIG. 2.3 – Maille élémentaire et conventionnelles pour le réseau de Bravais cubique à faces centrées. La cellule conventionnelle est le grand cube. La cellule primitive est la figure aux six faces du parallélogramme. Il a un quart du volume du cube, et plutôt moins de symétrie.

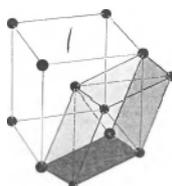


FIG. 2.4 – Maille élémentaire et conventionnelles pour la réseau de Bravais cubique centrée sur le corps. La maille primitive (ombrée) a la moitié du volume de la maille cubique conventionnelle.

2.3 La maille de Wigner-Seitz

On peut toujours choisir une maille primitive avec la symétrie complète du réseau de Bravais. Le choix le plus courant est la cellule de Wigner-Seitz. La cellule de Wigner-Seitz autour d'un point du réseau direct est la région de l'espace qui est plus proche de ce point que de tout autre point du réseau. En raison de la symétrie de translation du réseau de Bravais, la maille de Wigner-Seitz autour de tout point du réseau doit être prise dans la cellule de Wigner-Seitz à propos de tout autre, lorsqu'il est translaté par le vecteur de réseau qui joint les deux points. lorsque la cellule de Wigner-Seitz est translatée par tous les vecteurs du réseau, elle remplira l'espace sans se chevaucher ; c'est-à-dire que la cellule de Wigner-Seitz est une cellule primitive. La figure 2.5 illustre la cellule de Wigner-Seitz pour un réseau de Bravais bidimensionnel et les figures 4.6 pour le réseaux de Bravais tridimensionnels cubiques centrés. Notons que la cellule unitaire de Wigner-Seitz autour d'un point du réseau peut être construite en traçant des droites reliant le point à tous les autres [13] du réseau, en bissectant chaque droite par un plan, et en prenant le plus petit polyèdre contenant le point délimité par ces plans.

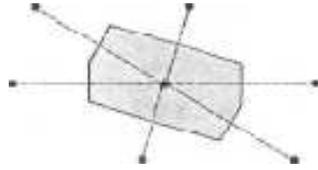


FIG. 2.5 – La cellule de Wigner-Seitz pour un réseau de Bravais bidimensionnel. Les six côtés de la cellule coupent en deux les lignes joignant les points centraux à ses six points voisins les plus proches (représentés par des lignes en pointillés). En deux dimensions, la cellule de Wigner-Seitz est toujours un hexagone à moins que le réseau ne soit rectangulaire.

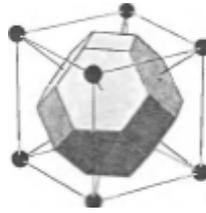


FIG. 2.6 – La cellule de Wigner-Seitz pour le réseau de Bravais cubique centré (un "octaèdre tronqué"). Le cube environnant est une cellule cubique centrée conventionnelle avec un point de réseau en son centre et sur chaque sommet. Les faces hexagonales coupent les lignes joignant le point central aux points sur les sommets (lignes pleines). Les faces carrées coupent les lignes joignant le point central aux points centraux dans chacune des six cellules cubiques voisines (non dessinées). Les hexagones sont réguliers

2.4 Systèmes cristallins à trois dimensions

Dans l'espace à trois dimensions il y a sept systèmes cristallins qui donnent quatorze réseaux de Bravais classés dans le tableau suivant :

2.4.1 Système cubique

Dans le système on trouve trois réseaux qui suivent : cubique simple, le réseau cubique centré (CC) et le réseau cubique à faces centrées (CFC) les caractéristiques de ces trois réseaux sont résumées dans le tableau 2.1.

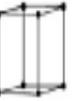
Type de réseau Système cristallin	P (primitif)	C (1 face centrée)	I (centre)	F (toutes faces centrées)
Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90$ ou 120°				
Rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$				
Orthorhombique (prisme droit à base rectangulaire) $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Quadratique ou tétragonal (prisme droit à base carrée) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Cubique (cube) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

FIG. 2.7 – Type de réseau

TAB. 2.1 – Les caractéristiques des trois réseaux cubique (CS, CC, CFC)

	CS	CC	CFC
Volume de la maille conventionnelle	a^3	a^3	a^3
nombre de nœud par maille	1	2	4
Volume de la maille élémentaire	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
Nombre de nœud par unité de volume	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Nombre de plus proches voisins	6	8	12
Distance entre plus proches voisins	A	$\sqrt{3}a/2$	$a/\sqrt{2}$
Nombre de seconds voisins	12	6	6
Distance aux seconds voisins	$\sqrt{2}a$	a	a
Coefficient de remplissage	0.524	0.680	0.740

2.5 Plans réticulaires et indices de Miller

Lorsque les axes de référence sont définis pour un cristal et la face qui coupe les trois axes est choisie comme plan paramétrique, toute autre face peut être décrite en termes de trois nombres liés à ce plan et connus sous le nom d'indices de Miller (hkl). Si, le plan paramétrique est indexé (111), alors les indices de toutes les autres faces cristallines sont de petits entiers ; généralement, h , k et l sont des nombres sans facteur commun entre les trois nombres : les h , k, l sont des nombres entiers premiers entre eux.

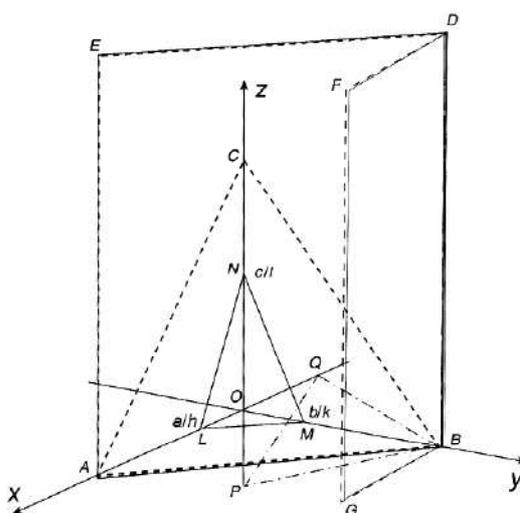


FIG. 2.8 – Illustration des indices de Miller des plans cristallins : ABC est défini comme le plan paramétrique (111) ; alors, le plan LMN est (432), le plan ABDE est (110), le plan GBDF est (010) et le plan PBQ est (213)

La figure 2.9 montre un plan ABC qui intercepte les axes x, y et z à des distances que nous appellerons respectivement a, b et c, et qui est le plan paramétrique choisi. Un autre plan LMN fait des interceptions a/h , b/k et c/l sur les axes x, y et z, où h, k et l sont des entiers. Ses indices de Miller sont les rapports des interceptions du plan paramétrique aux interceptions correspondantes du plan LMN, c'est-à-dire $a/(a/h)$, $b/(b/k)$ et $c/(c/l)$, ou h, k et l. Le diagramme a est tracé tel que $OL = a/4$, $OM = b/3$ et $ON = c/2$, sur quoi le plan LMN est (432). S'il reste des fractions après les divisions, elles sont effacées en les multipliant par le plus petit dénominateur commun. Le plan ABDE est parallèle à l'axe z de sorte que son interception est effectivement infinie ; ainsi, le plan ABDE est (110). De même, le plan GBDF est (010). Un plan qui intercepte un axe sur son côté négatif a un indice de Miller négatif correspondant ; donc, si le plan PBQ a des interceptions $-a/2$, b et $-c/4$, alors elle est désignée par $(\bar{2}14)$.

On doit placer le signe négatif associé à un nombre au-dessus de ce nombre ; conventionnellement, un nombre x est appelé (" x-bar "). Dans les cristaux basés sur la symétrie hexagonale, un quatrième indice peut être défini. Ainsi, avec la forme prismatique hexagonale de la Fig. 2.10, trois axes équivalents de symétrie, x, y et u, se trouvent dans un plan à 120° l'un de l'autre, avec z normal à ce plan. Les indices correspondants sont connus sous le nom d'indices de Miller-Bravais (hkil), et il est simple de montrer que $i = -(h+k)$.

2.5.1 Équation d'un plan

Dans la Fig. 2.11, P(X, Y,Z) est un point dans le plan ABC, ON de longueur d est la normale à ce plan à partir de l'origine O et a pour direction les cosinus $\cos\chi$, $\cos\psi$ et $\cos\omega$, par rapport à aux axes de référence x, y et z ; $PK \parallel OC$ et $KM \parallel OB$. Alors, les longueurs \overrightarrow{OM} , \overrightarrow{MK} et \overrightarrow{KP} sont égales à X, Y et Z, et leur somme vectorielle est \overrightarrow{OP} . La longueur d est la projection de OP sur ON, et elle comprend la somme des projections de OM, MK et KP toutes sur ON. Donc,

$$d = X \cos\chi + Y \cos\psi + Z \cos\omega \quad (2.3)$$

Dans le triangle OAN, $d = OA \cos\chi$; de même, $d = OB \cos\psi = OC \cos\omega$. Si OA, OB et OC s'écrivent respectivement a, b et c, alors

$$\frac{X}{a} + \frac{Y}{b} + \frac{Z}{c} = 1 \quad (2.4)$$

qui est l'équation d'interception du plan ABC. Si le plan est déplacé en orientation parallèle pour passer par l'origine O, alors l'équation devient

$$\frac{X}{a} + \frac{Y}{b} + \frac{Z}{c} = 0 \quad (2.5)$$

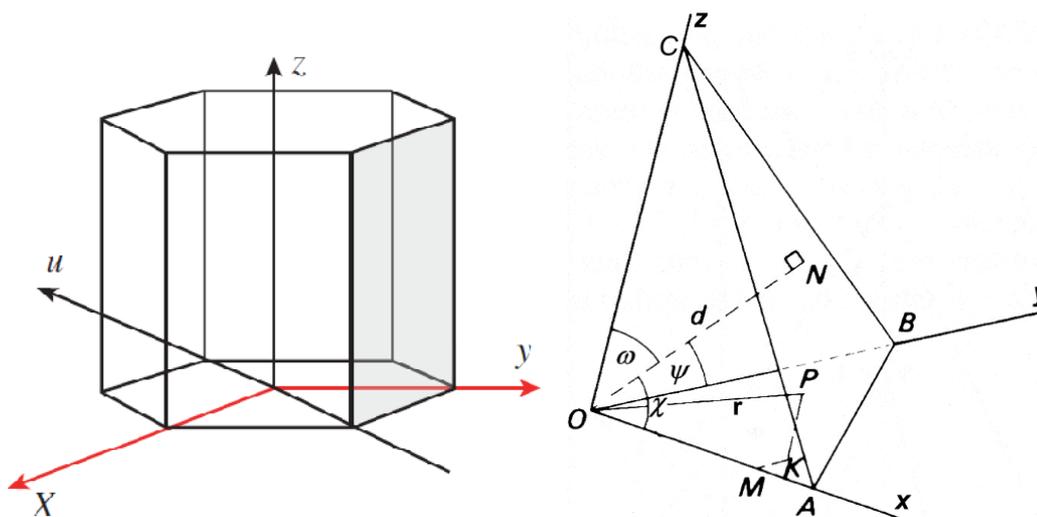


FIG. 2.9 – Cristal hexagonal montrant les axes Miller-Bravais x , y , u et z . Les angles $\widehat{xy} = \widehat{yu} = \widehat{ux} = 120^\circ$, et z est normal au plan $x y u$. Les formes représentées sont le pinacoïde hexagonal $\{0001\}$ et le prisme hexagonal $\{1010\}$; le symbole u est utile mais pas indispensable.

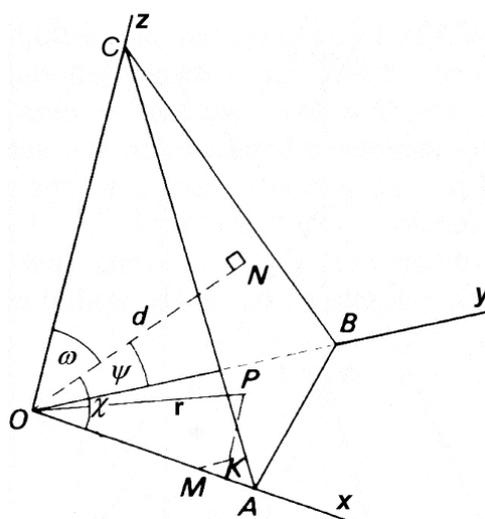


FIG. 2.10 – Un plan ABC; la normale ON au plan depuis l'origine O a la longueur d .

Bien que développées pour des axes orthogonaux, les Eqs. (2.3) et (2.4) sont applicables de manière générale, à condition que a , b et c soient les interceptions du plan paramétrique sur les axes x , y et z .

soit, \vec{OP} est le vecteur \vec{r} , et \vec{n} est un vecteur unitaire le long de \vec{ON} et normal au plan ABC. Alors, le produit scalaire $\vec{r} \cdot \vec{n}$ est donné par

$$\vec{r} \cdot \vec{n} = r \cos \widehat{PON} = r \cos \widehat{PON} = d$$

Si les axes de référence sont orthogonaux, alors le produit scalaire $\vec{r} \cdot \vec{n}$ conduit à l'équation suivante :

$$\begin{aligned}\vec{r} \cdot \vec{n} &= (iX + jY + kZ) \cdot (in_X + jn_Y + kn_Z) \\ &= (n_X X + n_Y Y + n_Z Z)\end{aligned}\quad (2.7)$$

qui est une expression de l'équation du plan sous la forme

$$A'X + B'Y + C'Z = d \quad (2.8)$$

et peut être réécrite comme

$$AX + BY + CZ = 1 \quad (2.9)$$

Puisque $n_X = d/a$, et de même pour n_Y et n_Z (les modifications nécessaires ayant été apportées), la substitution dans Eq. (2.7) ramène à l'équation. (2.4). Si les axes de référence ne sont pas orthogonaux, les termes croisés issus de l'Eq. (2.7) doivent être inclus. Si des coordonnées fractionnaires sont utilisées, alors Eq. (2.4) devient

$$hx + ky + kz = 1 \quad (2.10)$$

2.5.2 Zone

L'examen d'un cristal bien formé, tel que celui du zircon illustré à la Fig. 2.11, montre que les faces sont disposées en ensembles par rapport à certaines directions dans le cristal. Autrement dit, le cristal présente une symétrie, qui est une manifestation externe de l'ordre régulier des composants atomiques et moléculaires du cristal.

Un ensemble de faces ayant une direction commune se trouve dans une seule et même zone, et la direction commune est l'axe de la zone. Deux plans (faces) ($h_1 k_1 l_1$) et ($h_2 k_2 l_2$) suffisent pour définir une zone, et l'axe de la zone peut être donné par la ligne d'intersection de deux plans du type de l'Eq. (2.5) :

$$\begin{aligned}\frac{h_1 X}{a} + \frac{k_1 Y}{b} + \frac{l_1 Z}{c} &= 0 \\ \frac{h_2 X}{a} + \frac{k_2 Y}{b} + \frac{l_2 Z}{c} &= 0\end{aligned}\quad (2.11)$$

La solution de ces équations est la droite

$$\frac{X}{a(k_1 l_2 + k_2 l_1)} + \frac{Y}{a(l_1 h_2 + l_2 h_1)} + \frac{Z}{a(h_1 k_2 + h_2 k_1)} \quad (2.12)$$

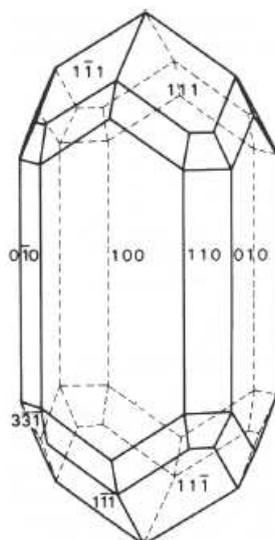


FIG. 2.11 – Zircon $ZrSiO_4$, un cristal hautement symétrique montrant les indices de Miller des faces. La zone commune à (111) et se trouvent dans cette zone : $3 \times (-1) + (3 \times 1) + (1 \times 0) = 0$. *

qui passe aussi par l'origine et peut s'écrire

$$\frac{X}{aU} = \frac{Y}{bV} = \frac{Z}{cW} \quad (2.13)$$

où [UVW] est le symbole de la zone. Si un autre plan (hkl) est tautozonale, c'est-à-dire qu'il se trouve dans la même zone, alors

$$hU + kV + lW = 0 \quad (2.14)$$

qui est la loi des zones de Weiss. Deux symboles de zone $[U_1V_1W_1]$ et $[U_2V_2W_2]$ définissent un plan commun aux deux zones. A partir de l'équation précédent,

$$\begin{aligned} hU_1 + kV_1 + lW_1 &= 0 \\ hU_2 + kV_2 + lW_2 &= 0 \end{aligned} \quad (2.15)$$

Une étude des caractéristiques externes des cristaux, c'est-à-dire de sa morphologie, ne fait pas la distinction entre (hkl) et (nh,nk,nl), où n est un nombre entier ; en effet, dans une description morphologique, une telle distinction n'est pas nécessaire. Dans les études cristallographiques aux rayons X, cependant, les indices généraux nh, nk et nl ($n = 1, 2, 3, \dots$) pour les plans d'un réseau sont significatifs et nécessaires : ils représentent une famille de plans parallèles et équidistants, mais $1/n$ fois la distance perpendiculaire du plan (hkl) à l'origine.

*Structure Determination by X-ray Crystallography, Mark Ladd and Rex Palmer, 5e éd. (2013). Reproduit avec la permission de Springer Science+Business Media, NY.

2.6 Réseau réciproque

En cristallographie, le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est l'ensemble des vecteurs \vec{K} tels que

$$e^{i\vec{k}\vec{R}} = 1 \quad (2.16)$$

Pour tous les vecteurs position \vec{R} du réseau de Bravais. Ce réseau réciproque est lui-même un réseau de Bravais, et son réseau réciproque est le réseau de Bravais de départ. On peut définir une base réciproque par $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ vérifiant

$\vec{b}_1 = 2\pi(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)/V, \vec{b}_2 = 2\pi(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)/V, \vec{b}_3 = 2\pi(\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)/V$. Où V est le volume de la maille élémentaire du réseau direct.

$$V = (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3 \quad (2.17)$$

2.6.1 Réseau réciproque du réseau cubique simple

Soit : $\vec{a}_1 = a\vec{i}, \vec{a}_2 = a\vec{j}, \vec{a}_3 = a\vec{k}$ sont des vecteurs primitifs. où $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ sont des vecteurs unitaire orthogonaux. Le volume de la maille du réseau direct $V = (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3$

Les vecteurs fondamentaux du réseau réciproque peuvent être d'écrits :

$$\vec{b}_1 = (2\pi/a)\vec{i}, \vec{b}_2 = (2\pi/a)\vec{j}, \vec{b}_3 = (2\pi/a)\vec{k}$$

Le réseau réciproque est lui-même un réseau cubique simple de paramètres $2\pi/a$. La relation entre les vecteurs du réseau direct et le réseau indirect (réciproque) est

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}{V} \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)}{V} \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi(\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)}{V} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Nous avons $\vec{b}_i \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$

$$\delta_{ij} \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \quad (2.19)$$

\vec{b}_1 est perpendiculaire à $\vec{a}_2, \vec{a}_3, \dots$

\vec{b}_j ($j = 1, 2, 3$), étants les vecteurs de base du réseau réciproque en peut écrire le vecteur de translation dans le réseau réciproque, \vec{G}

$$\vec{G} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3 \quad (2.20)$$

On utilisant la définition du vecteur \vec{R} , on peut écrire

$$\vec{G}\vec{R} = 2\pi(g_1n_1 + g_2n_2 + g_3n_3) = 2\pi m \quad (2.21)$$

g_1, g_2, g_3, m sont des entiers.

2.6.2 Réseau réciproque du réseau cubique centrée

Les vecteurs du réseau direct cubique centré sont

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2} (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2} (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})\end{aligned}\quad (2.22)$$

a : Paramètre de réseau cubique centré. Alors on calcule le volume de la maille élémentaire :

$$V = |\vec{a}_1 \times (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)| = \frac{a^3}{2} \quad (2.23)$$

$$(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) = \left(\frac{a^2}{4}\right) \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{vmatrix} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned}(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) &= \left(\frac{a^2}{4}\right) [\vec{i}(1-1) - \vec{j}(-1-1) + \vec{k}(1+1)] \\ (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) &= \left(\frac{a^2}{4}\right) (2\vec{j} + 2\vec{k})\end{aligned}\quad (2.25)$$

$$\begin{aligned}(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) &= \left[\frac{a^2}{2} (\vec{j} + \vec{k})\right] \\ |\vec{a}_1 \times (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)| &= \vec{a}_1 \times \left[\frac{a^2}{2} (\vec{j} + \vec{k})\right]\end{aligned}\quad (2.26)$$

donc

$$V = |\vec{a}_1 \times (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)| = \left(\frac{a^3}{4}\right) [(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) (\vec{j} + \vec{k})] \quad (2.27)$$

$$\text{On a } \delta_{ij} \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$$

$$|\vec{a}_1 \times (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)| = \left(\frac{a^3}{4}\right) (+1 + 1) = \frac{a^3}{2} \quad (2.28)$$

On remplace les valeurs de V et $(\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)$ dans l'expression de \vec{b}_1 on obtient :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi \left(\frac{a^2}{2}\right) (\vec{j} + \vec{k})}{\left(\frac{a^3}{2}\right)} = \frac{2\pi}{a} (\vec{j} + \vec{k}) \quad (2.29)$$

De même, on calcule $(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)$

$$(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1) = \left(\frac{a^2}{4} \right) \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \end{vmatrix} \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1) &= \left(\frac{a^2}{4} \right) [\vec{i}(1+1) - \vec{j}(1-1) + \vec{k}(1+1)] \\ (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1) &= \left(\frac{a^2}{4} \right) (2\vec{i} + 2\vec{k}) \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1) = \left[\frac{a^2}{2} (\vec{i} + \vec{k}) \right] \quad (2.32)$$

On remplace les valeurs de V et $(\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)$ dans l'expression de \vec{b}_2 on obtient :

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi \left(\frac{a^2}{2} \right) (\vec{i} + \vec{k})}{\left(\frac{a^3}{2} \right)} = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{k}) \quad (2.33)$$

D'autre part on calcule $(\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)$

$$(\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2) = \left(\frac{a^2}{4} \right) \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{vmatrix} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2) &= \left(\frac{a^2}{4} \right) [\vec{i}(1+1) - \vec{j}(-1-1) + \vec{k}(1-1)] \\ (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2) &= \left(\frac{a^2}{4} \right) (2\vec{i} + 2\vec{j}) \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$(\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2) = \left[\frac{a^2}{2} (\vec{i} + \vec{j}) \right] \quad (2.36)$$

On remplace les valeurs de V et $(\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)$ dans l'expression de \vec{b}_3 on obtient :

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi \left(\frac{a^2}{2} \right) (\vec{i} + \vec{j})}{\left(\frac{a^3}{2} \right)} = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{j}) \quad (2.37)$$

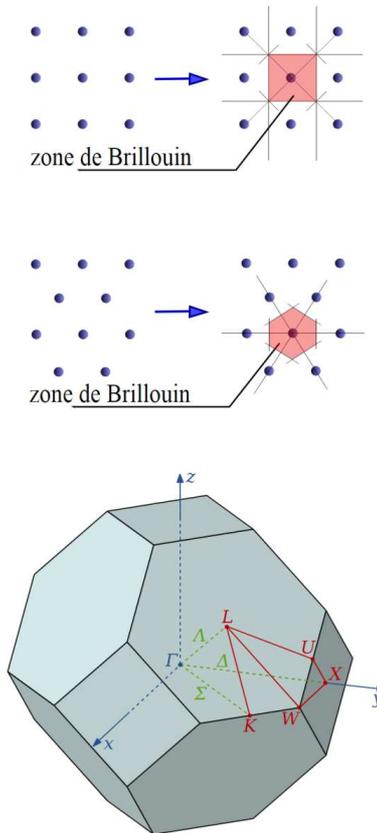
D'après les vecteurs de \vec{b}_1 , \vec{b}_2 et \vec{b}_3 on peut conclure que le réseau réciproque du réseau cubique centré est un cubique à faces centrées.

2.7 La zone de Brillouin

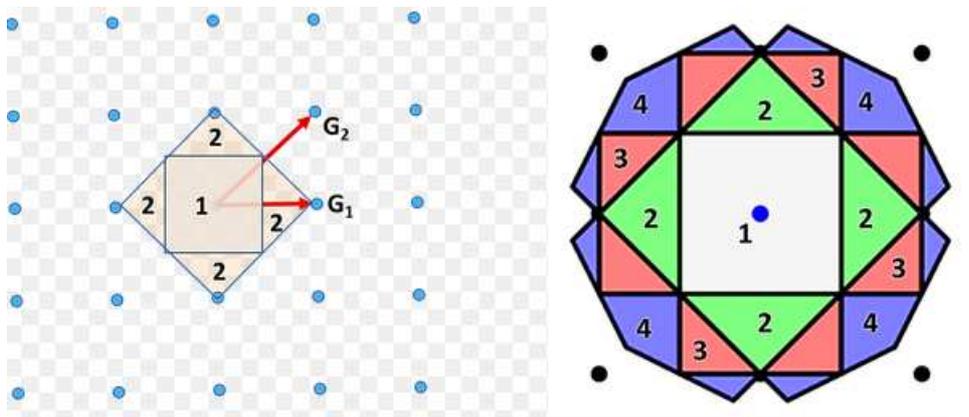
La première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, et s'identifie à celle-ci dans l'espace réciproque.

L'importance de cette première zone de Brillouin provient de la description en ondes de Bloch des ondes dans un milieu périodique, dans lequel il est démontré que les solutions peuvent être complètement caractérisées par leur comportement dans cette zone.

La première zone de Brillouin d'un atome est définie comme le volume délimité par des surfaces issues de l'ensemble des points équidistants de l'atome et de ses plus proches voisins*. Une autre définition possible est que la première zone de Brillouin est l'ensemble des points de l'espace-k pouvant être atteints depuis l'origine sans croiser de plan de Bragg.



* Charles Kittel (trad. Nathalie Bardou, Évelyne Kolb), Physique de l'état solide ["Solid state physics"], 1998



2.8 Exercices

Exercice 1

- 2- Dessiner la cellule de Wigner-Seitz
- 3- Combien y-a-t'il de noeuds dans le réseau cubique simple, cubique centre et cubique a face centrée
- 4- Quelle sont le type de réseau ?

Exercice 2

Le niobium Nb, élément de masse molaire $M = 92,0$ g, cristallise à température ambiante dans la structure cubique centrée CC de paramètre de maille $a = 3.3\text{Å}$. Les atomes occupent les sommets et le centre d'une maille cubique.

1. Déterminer le nombre d'atomes N dans la maille.
2. Calculer la masse volumique ? du niobium.
3. Déterminer le rayon métallique R du niobium en précisant au préalable où a lieu le contact entre les atomes.
4. Définir et calculer le taux de remplissage de la structure cubique centrée. $N_A = 6.02.10^{23}$ atomes/mol

Exercice 3

1. Définir les vecteurs de base du réseau cubique centré.
2. Donner les vecteurs de base de réseau réciproque de ce réseau
3. quelle est le réseau réciproque de cette maille ?
4. calculer le vecteur $\vec{G}(hkl)$ à partir des vecteurs du réseau réciproque.
5. Déterminer la distance entre deux plans d_{hkl}

Exercice 4 :

1. Calculer le taux de remplissage des réseaux cubique CFC, CC et CS.

Exercice 5

Questions de cours

Définir les notions suivantes :

Réseau-motif- structure-maille élémentaire-maille conventionnelle.

Exercice 6

L'argent cristallise dans le réseau CFC avec une densité volumique $= 10.5\text{g}/\text{cm}^3$. Calculer le paramètre de réseau " a " de l'argent sachant que sa masse molaire est $M=107.87\text{g}$. $N_A = 6.02.10^{23}$ atome/mol

Exercice 7 On donne les positions des atomes d'une structure cristalline comme suit :

Na^+ (0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2).

Cl^- (1/2,0,0), (0,1/2,0), (0,0,1/2), (1/2,1/2,1/2).

1. Quel est le réseau de Bravais correspondant ?
2. Quelle est la multiplicité de la maille ?
3. Combien d'atomes comporte le motif ?
4. Déterminer la formule chimique ?

5. Donner les relations existantes entre les paramètres de maille dans L'espace direct et les vecteurs de base.
6. Donner les vecteurs du réseau réciproque de cette maille ?
7. Quelle est le réseau réciproque de cette maille ?
8. calculer le vecteur $\vec{G}(hkl)$ à partir des vecteurs du réseau réciproque.
9. Donner le nombre des plus proches voisins du réseau CFC

Exercice 8

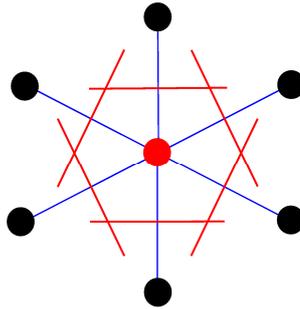
Le calcium cristallise dans le réseau cubique à face centrée CFC sachant que la masse volumique est : $\rho = 1.55.103 \text{kg/m}^3$.

1. Calculer le paramètre de réseau (a) et la distance entre plus proche voisins.

2.9 Corrigés des exercices

Exercice 1

1. La maille élémentaire de Wigner-Seitz peut être obtenue de la manière suivant
 - On trace les lignes qui relient un nœud donné à ses voisins.
 - On trace le plan médiateurs dans un espace à deux dimensions 2 D et dans ce cas le volume c'est la maille de Wigner-Seitz.



2. Le nombre de nœuds dans le réseau cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées :
 - cubique simple 1 nœud
 - cubique centre 2 nœuds
 - cubique a face centrée 4 nœuds
3. Les type de réseau ; réseau direct et réseau indirect (réseau réciproque)

Exercice 3

1. les vecteurs de base du réseau cubique centré (Réseau direct) sont :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

2. Les vecteurs de base de réseau réciproque sont

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\vec{j} + \vec{k}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{k}), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{j})$$

3. Le réseau réciproque de cette maille est cubique à face centrée.
4. le vecteur $\vec{G}(HKL)$ à partir des vecteurs du réseau réciproque.

$$\vec{G}(HKL) = H\vec{b}_1 + K\vec{b}_2 + L\vec{b}_3$$

$$\vec{G}(HKL) = \frac{2\pi}{a} [(K+L)\vec{i} + (H+L)\vec{j} + (H+K)\vec{k}]$$

$$|\vec{G}(HKL)| = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 [(K+L)^2 + (H+L)^2 + (H+K)^2]}$$

$$|\vec{G}(HKL)| = \left(\frac{2\pi}{a}\right) \sqrt{(K^2 + L^2 + 2KL) + (H^2 + K^2 + 2HK) + (H^2 + L^2 + 2HL)}$$

$$|\vec{G}(HKL)| = \left(\frac{2\pi}{a}\right) [2(K^2 + L^2 + H^2) + 2(KL + HK + HL)]^{1/2}$$

$\vec{G}(HKL)$ Sont perpendiculaires aux plans (HKL) ou (hkl).

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

On obtient :

$$\vec{G}(HKL) = \frac{2\pi}{a} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

5. 5. Déterminer la distance entre deux plans d_{hkl} .

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\vec{G}(HKL)}$$

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\frac{2\pi}{a} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

Exercice4 : Taux de remplissage des réseaux cubique CFC, CC et CS.

1. cubique a face centrée CFC n : nombre des nœuds r :rayau atomique, V :volume de la maille

$$\tau = \frac{n \frac{4}{3} \pi (r)^3}{V}$$

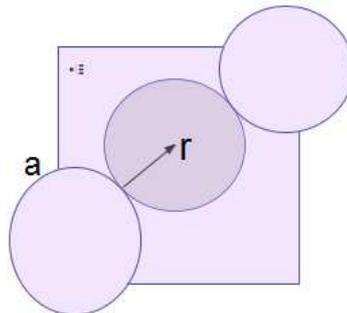
$$\tau = \frac{4 \frac{4}{3} \pi (r)^3}{a^3}$$

$$(4r)^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$\tau = \frac{4 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{4 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a^3 2\sqrt{2}}{4 \times 4 \times 4}\right)}{a^3}$$

$$\tau = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0.74$$



2. cubique centrée CC

$$\tau = \frac{n \frac{4}{3} \pi (r)^3}{V}$$

$$\tau = \frac{2 \frac{4}{3} \pi (r)^3}{a^3}$$

$$(4r)^2 = 2a^2 + a^2 = 3a^2$$

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$$\frac{2 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{2 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a^3 3\sqrt{3}}{4 \times 4 \times 4}\right)}{a^3}$$

$$\tau = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68$$

3. cubique simple CS

$$\tau = \frac{n \frac{4}{3} \pi (r)^3}{V}$$

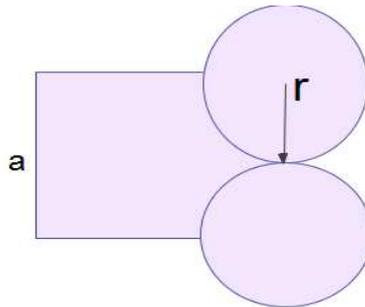
$$\tau = \frac{4 \frac{4}{3} \pi (r)^3}{a^3}$$

$$2r = a$$

$$r = \frac{a}{2}$$

$$\tau = \frac{4 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{4 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a^3}{2 \times 2 \times 2}\right)}{a^3}$$

$$\tau = \frac{\pi}{6} = 0.52$$



Exercice 5 Questions de cours (la réponse existe dans chapitre 1)

Exercice 6

$$\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3 \quad M = 107.87 \text{ g} \quad Na = 6.02 \times 10^{23} \text{ atome/mol}$$

$$\rho = \frac{M}{V}$$

$$V = a^3 \quad n = 4$$

nombre des noeuds cubique a face centree.

$$a^3 = \frac{n \times 107.87g}{6.02 \times 10^{23} \times 10.5g.cm^{-3}}$$

$$a^3 = \frac{4 \times 107.87g}{6.02 \times 10^{23} \times 10.5g.cm^{-3}}$$

$$a = 4.086 \approx 4.09 \times 10^{-8}cm$$

$$a = 4.09 \text{ \AA}$$

Exercice7 :

On donne les positions des atomes d'une structure cristalline comme suit : Na^+ (0, 0,0), (1/2,1/2,0), (1/2, 0,1/2), (0,1/2,1/2). Cl^- (1/2, 0,0), (0,1/2,0), (0, 0,1/2), (1/2,1/2,1/2).

1. le réseau de Bravais correspondant est cubique a face centrée
2. la multiplicité de la maille est 4
3. le motif comporte deux atomes un atome de Na et un atome de Cl
4. la formule chimique NaCl
5. Les relations existantes entre les paramètres de maille dans L'espace direct et les vecteurs de base.

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{k}) \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j})$$

6. les vecteurs du réseau réciproque de cette maille

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

7. le réseau réciproque de cette maille est cubique centrée
8. le vecteur $\vec{G}(HKL)$ à partir des vecteurs du réseau réciproque.

$$\vec{G}(HKL) = H\vec{b}_1 + K\vec{b}_2 + L\vec{b}_3$$

$$\vec{G}(HKL) = \frac{2\pi}{a} \left[H(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) + K(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) + L(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \right]$$

$$\vec{G}(HKL) = \frac{2\pi}{a} \left[(-H + K + L)\vec{i} + (H - K + L)\vec{j} + (H + K - L)\vec{k} \right]$$

$$\vec{G}(HKL) = \frac{2\pi}{a} \{3(H^2 + K^2 + L^2) - 2(HK + HL + KL)\}^{1/2}$$

(HKL) Sont perpendiculaires aux plans (HKL) ou (hkl).

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

$$|\vec{G}(HKL)| = \frac{2\pi}{a} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

$$\left| \vec{G}(HKL) \right| = \frac{2\pi}{a} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

9. le nombre des plus proches voisins du réseau CFC est 12

Exercice 8

$$\rho = \frac{nM}{Na a^3} \Rightarrow a^3 = \frac{nM}{Na \rho}$$

$$a^3 = \frac{4 \times 40.1 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23} \times 1.55 \times 10^3}$$

$$a^3 = \frac{160.4 \times 10^{-29}}{9.331}$$

$$a^3 = 17.19 \times 10^{-29}$$

$$a^3 = \frac{160.4 \times 10^{-29}}{9.331}$$

$$a^3 = 17.19 \times 10^{-29}$$

$$a = 5.56 \times 10^{-10} m$$

$$a = 5.56 \text{ \AA}$$

Références

- Site web wikipedia
- Charles Kittel (trad. Nathalie Bardou, Évelyne Kolb), Physique de l'état solide [" Solid state physics "], 1998
- Physique da la matière condensée (L3-M ; cours, exercices et problèmes corrigés)
Auteur : Hung T. Diep : Professeur à l'université de Cergy-Pontoise Edition :
DUNOD 2003
- Cours de Cristallographie, Dr Abdelmalek SAOUDEL Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel, Faculté des sciences et de la technologie Département d'Ensei-gnement Fondamental des Sciences et Technologie
- COURS ET EXERCICES DE CRISTALLOGRAPHIE, Mr. Abbas Belfa, Faculté de Physique Département de Physique Energétique, université des sciences et de technologie d'oran.
- Miller WH, Treatise on Crystallography, Cambridge University Press (1839).
- Ladd M and Palmer R, Structure Determination by X-ray Crystallography, 5th edn. Springer (2013).
- Weiss CS, Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften, Berlin (1815).

**MODÈLE DE L'ÉLECTRON
PRESQUE LIBRE**

3.1 Introduction

Le modèle d'électrons libres nous donne un bon aperçu sur de nombreuses propriétés des métaux, telles que la capacité calorifique, la conductivité thermique et la conductivité électrique. Cependant, ce modèle ne nous aide pas pour comprendre d'autres propriétés importantes. Par exemple, il ne prédit pas la différence entre les métaux, les semi-conducteurs et les isolants. Cela n'explique pas l'apparition de valeurs positives du coefficient de Hall. De plus, la relation entre les électrons de conduction dans le métal et le nombre d'électrons de valence dans les atomes libres n'est pas toujours correcte. Nous avons besoin d'une théorie plus précise, qui serait en mesure de répondre à ces questions. Le problème des électrons dans un solide est en général un problème à plusieurs électrons. L'hamiltonien total du solide contient non seulement les potentiels à un électron décrivant les interactions des électrons avec les noyaux atomiques, mais également les potentiels de paires décrivant les interactions électron-électron. Le problème à plusieurs électrons est impossible à résoudre exactement et nous avons donc besoin d'hypothèses simplifiées. L'approche la plus simple que nous avons déjà envisagée, c'est un modèle d'électrons libres. L'étape suivante dans la construction de la complexité consiste à considérer une approximation électronique indépendante, en supposant que toutes les interactions sont décrites par un potentiel effectif. L'une des propriétés les plus importantes de ce potentiel est qu'il est périodique sur un réseau

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T}) \quad (3.1)$$

où \vec{T} est le vecteur de translation du réseau. Qualitativement, on peut s'attendre à ce qu'un potentiel cristallin typique ait une forme illustrée à la Fig 3.1, ressemblant aux potentiels atomiques individuels lorsque l'ion est approché de près et s'aplatissant dans la région entre les ions.

3.2 Equation de Schrödinger pour un potentiel périodique - Théorème de Bloch

Dans l'approximation des électrons sans interaction, les propriétés électroniques d'un solide peuvent être examinées par l'équation de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (3.2)$$

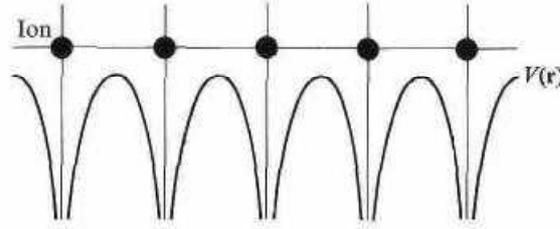


FIG. 3.1 – Le potentiel cristallin vu par l'électron

où $\psi(\vec{r})$ est une fonction d'onde monoélectronique. Les électrons indépendants, qui obéissent à l'équation de Schrödinger à un électron 3.2 avec un potentiel périodique, sont appelés électrons de Bloch, Nous représentons la solution comme un développement sur des ondes simples :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_k C e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (3.3)$$

Ce développement en série de Fourier est une généralisation naturelle de la solution pour l'électron libre dans un potentiel nul. La sommation en 3.3 est effectuée sur tous les \vec{k} vecteurs, qui sont autorisés par les conditions aux limites périodiques. Selon ces conditions, la fonction d'onde 3.3 doit satisfaire

$$\psi(x,y,z) = \psi(x+L,y,z) = \psi(x,y+L,z) = \psi(x,y,z+L) \quad (3.4)$$

de sorte que

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}; k_y = \frac{2\pi n_y}{L}; k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad (3.5)$$

où n_x, n_y et n_z sont des entiers positifs ou négatifs. l'énergie potentielle est développée en ondes planes ne contiendra que des ondes planes avec la périodicité du réseau :

$$U(\vec{r}) = \sum_G U_G e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (3.6)$$

où les coefficients de Fourier U_G sont liés à $U(\vec{r})$ par

$$U_G = \frac{1}{V_C} \int_{maille} e^{-i\vec{G}\vec{r}} U(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.7)$$

où V_C est le volume de la cellule unitaire. Il est facile de voir qu'en effet l'énergie potentielle représentée par 3.6 est périodique dans le réseau :

$$U(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_G U_G e^{i\vec{G}(\vec{r} + \vec{T})} = e^{i\vec{G}\vec{T}} \sum_G U_G e^{i\vec{G}\vec{r}} = U(\vec{r}) \quad (3.8)$$

où la dernière équation provient de la définition des vecteurs de réseau réciproques $e^{i\vec{G}\vec{T}} = 1$. Les valeurs des coefficients de Fourier U_G pour les potentiels cristallins réels ont tendance à diminuer rapidement avec l'augmentation de l'amplitude de \vec{G} . Notons

que puisque l'énergie potentielle est réelle, les composantes de Fourier doivent satisfaire $U_{-G} = U_G^*$.

Nous substituons maintenant (3.3) et (3.6) dans l'équation (3.2) et obtenons :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k k^2 C_k e^{i\vec{k}\vec{r}} + \sum_k \sum_G U_G C_k e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} = E \sum_k C_k e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (3.9)$$

En changeant l'indice de sommation dans la deuxième somme à gauche de \vec{k} à $\vec{k} + \vec{G}$, cette équation peut être réécrite sous la forme :

$$\sum_k e^{i\vec{k}\vec{r}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) C_k + \sum_G U_G C_{k-G} \right\} = 0 \quad (3.10)$$

Puisque cette équation doit être satisfaite pour tout \vec{r} , les coefficients de Fourier dans chaque terme de (3.10) doivent disparaître et donc

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) C_k + \sum_G U_G C_{k-G} = 0 \quad (3.11)$$

Il s'agit d'un ensemble d'équations linéaires pour les coefficients c_k . on voit que pour une valeur fixe de k , le jeu d'équations (3.11) ne couple que les coefficients dont les vecteurs d'onde diffèrent de k par un vecteur de réseau réciproque. Dans le cas unidimensionnel, ce sont $k, k \pm 2\pi/a, k \pm p\pi/a$, etc. On peut donc supposer que le vecteur k appartient à la première zone de Brillouin. Le problème original est découpé en N problèmes indépendants (N est le nombre total d'atomes dans un réseau) : pour chaque valeur autorisée de k dans la première zone de Brillouin. Chacun de ces problèmes a des solutions qui sont une superposition d'ondes planes

contenant uniquement le vecteur d'onde \vec{k} et des vecteurs d'onde \vec{k}

différents de \vec{k} par le vecteur de réseau réciproque. En remettant cette information dans le développement (3.3) de la fonction d'onde, on voit que la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ sera de la forme

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_G C_{k-G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (3.12)$$

où la sommation est effectuée sur les vecteurs de réseau réciproques et nous avons introduit l'indice k pour la fonction d'onde. Nous pouvons réorganiser cela de sorte que

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_G C_{k-G} e^{-i\vec{G}\vec{r}} \quad (3.13)$$

ou

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k(\vec{r}) \quad (3.14)$$

où $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$ est une fonction périodique définie par

$$u_k(\vec{r}) = \sum_G C_{k-G} e^{-i\vec{G}\vec{r}} \quad (3.15)$$

L'équation (3.14) est connue sous le nom de théorème de Bloch, qui joue un rôle important dans la théorie de la structure des bandes électroniques. Nous discutons maintenant d'un certain nombre de conclusions importantes qui découlent du théorème de Bloch.

- Le théorème de Bloch introduit un vecteur d'onde \vec{k} , qui joue le même rôle fondamental dans le problème général du mouvement dans un potentiel périodique que le vecteur d'onde d'électrons libres \vec{k} joue dans la théorie des électrons libres. Notons, cependant, que bien que le vecteur d'onde d'électrons libres soit simplement \vec{P}/\hbar , où \vec{P} est l'impulsion de l'électron, dans le cas de Bloch, \vec{k} n'est pas proportionnel à l'impulsion électronique. Cette conclusion est confirmée par le fait que l'opérateur de quantité de mouvement, $\vec{P} = -\hbar\vec{\nabla}$, lorsqu'il agit sur $\psi_k(\vec{r})$ donne

$$-i\hbar\nabla\psi_k(\vec{r}) = -i\hbar\vec{\nabla}\left[e^{i\vec{k}\vec{r}}u_k(\vec{r})\right] = \hbar\vec{k}\psi_k(\vec{r}) - i\hbar e^{i\vec{k}\vec{r}}\nabla u_k(\vec{r}) \quad (3.16)$$

qui n'est pas, en général, juste une constante fois $\psi_k(\vec{r})$; c'est-à-dire que $\psi_k(\vec{r})$ n'est pas un état propre de quantité de mouvement.

- Le vecteur d'onde \vec{k} apparaissant dans le théorème de Bloch peut toujours être confiné à la première zone de Brillouin (ou à toute autre cellule primitive convenable du réseau réciproque). C'est parce que tout \vec{k}' n'appartenant pas à la première zone de Brillouin peut s'écrire

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \quad (3.17)$$

où \vec{G} est un vecteur de réseau réciproque et \vec{k} . La figure 3.2c montre la forme du spectre d'énergie lorsque nous limitons notre examen à la première zone de Brillouin uniquement. Le type de représentation utilisé sur la figure 3.2c est appelé schéma à zone réduite. Parce qu'il précise toutes les informations nécessaires, c'est celui que nous trouverons le plus pratique. La représentation de la Fig 3.1a, connue sous le nom de schéma à zone étendue, est pratique lorsque l'on souhaite mettre l'accent sur le lien étroit entre un électron cristallin et un électron libre. La figure 3.2b utilise le schéma de zone périodique et est parfois utile dans des considérations topologiques impliquant l'espace \vec{k} . Toutes ces représentations sont strictement équivalentes; l'utilisation de l'un en particulier est dictée par la commodité, et non par les avantages intrinsèques qu'il a sur les autres.

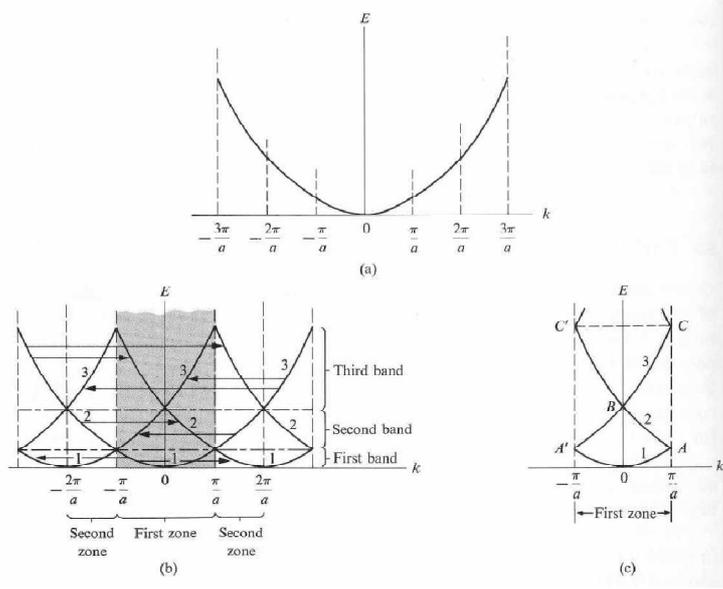


FIG. 3.2 – Bandes d'énergie d'électrons libres dans le schéma de zone réduite (a), étendue (b) et périodique (c).

- Une conséquence importante du théorème de Bloch est l'apparition des bandes d'énergie. Toutes les solutions de l'équation de Schrödinger (3.2) ont la forme de Bloch $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$ où \vec{k} est fixé et $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ a la périodicité du réseau de Bravais. En remplaçant cela dans l'équation de Schrödinger, nous trouvons $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ qui est déterminé par le problème aux valeurs propres

$$H(\vec{k})u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(i\vec{k} + \vec{\nabla} \right)^2 + U(\vec{r}) \right] u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k})u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.18)$$

avec condition aux limites

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) \quad (3.19)$$

En raison de la condition aux limites périodique, nous pouvons considérer (3.18) comme un problème aux valeurs propres limité à une seule cellule primitive du cristal. Parce que le problème aux valeurs propres est défini dans un volume fini fixe, nous nous attendons sur des bases générales à trouver une famille infinie de solutions avec valeurs propres discrètement espacées, que nous étiquetons avec l'indice de bande n . La fonction de Bloch peut donc être notée par $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ qui indique que chaque valeur de l'indice de bande n et du vecteur \vec{k} spécifie un état électronique, ou orbital d'énergie $E_n(\vec{k})$.

- Nous montrons maintenant qu'un électron dans un niveau spécifié par l'indice de bande n et le vecteur d'onde \vec{k} a une vitesse moyenne non nulle, donnée par

$$V_n(\vec{r}) = \frac{dE_n\vec{k}}{\hbar d\vec{k}} \quad (3.20)$$

Pour montrer cela, nous calculons la valeur moyenne de la dérivée de l'hamiltonien $H(\vec{k})$ dans l'équation (18) par rapport à (\vec{k}) :

$$\langle u_n | \frac{dH(\vec{k})}{d\vec{k}} | u_n \rangle = \langle u_n | -i \frac{\hbar^2}{m} (\vec{i}\vec{k} + \vec{\nabla}) | u_n \rangle = \langle \psi_n | \hbar \left(-i \frac{\hbar}{m} \vec{\nabla} \right) | \psi_n \rangle \quad (3.21)$$

Puisque $\vec{v} = (-i \frac{\hbar}{m}) \vec{\nabla}$ est l'opérateur de vitesse, ceci établit (3.20).

C'est un fait remarquable. Il affirme qu'il existe des niveaux stationnaires pour un électron dans un potentiel périodique dans lequel, malgré l'interaction de l'électron avec le réseau fixe d'ions, il se déplace indéfiniment sans aucune dégradation de sa vitesse moyenne. Ceci est en contraste frappant avec l'idée de Drude selon laquelle les collisions étaient simplement des rencontres entre l'électron et un ion statique.

3.3 Cas d'un potentiel faible - Electron presque libre

Lorsque le potentiel est nul les solutions de l'équation de Schrödinger (3.11) sont des ondes planes :

$$E^0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.22)$$

$$\psi_k^0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_C}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (3.23)$$

où la fonction d'onde est normalisée au volume de la cellule unitaire V_c . Dans la représentation en zone réduite illustrée à la Fig3.3, pour chaque \vec{k} , il existe un nombre infini de solutions qui correspondent à différents \vec{G} (et peuvent être étiquetées par l'indice n), comme nous l'avons déjà discuté. Chaque bande de la figure 3.3 correspond à une valeur différente de \vec{G} dans le schéma étendu.

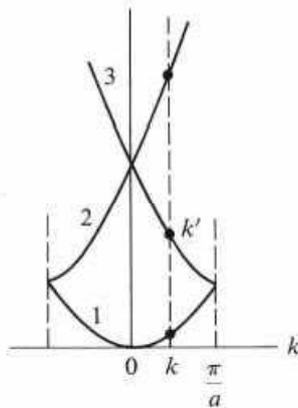


FIG. 3.3 – Seuls les états qui ont le même \vec{k} dans la première zone de Brillouin sont couplés par perturbation

Supposons maintenant l'existence d'un potentiel faible. Selon l'équation de Schrödinger (3.11), seuls les états qui diffèrent de \vec{G} sont couplés par une perturbation. Dans le schéma de zone réduite, ces états ont le même \vec{k} et des n différents (voir Fig 3.3). D'après la mécanique quantique, si la perturbation est petite par rapport à la différence d'énergie entre les états, qui sont couplés par la perturbation, nous pouvons utiliser la théorie des perturbations pour calculer les fonctions d'onde et les niveaux d'énergie. En supposant pour simplifier que l'on cherche la correction à l'énergie de la bande la plus basse $E^0(\vec{k})$, la condition d'utilisation de la théorie des perturbations est

$$\left| E^0(\vec{k}) - E^0(\vec{k} - \vec{G}) \right| \gg U \quad (3.24)$$

Pour tout $\vec{G} \neq 0$. Selon la théorie des perturbations, l'énergie est donnée par

$$E(\vec{k}) = E^0(\vec{k}) + \langle \psi_k^0 | U | \psi_k^0 \rangle + \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{|\langle \psi_k^0 | U | \psi_{k-G}^0 \rangle|^2}{E^0(\vec{k}) - E^0(\vec{k} - \vec{G})} \quad (3.25)$$

Le premier terme de l'équation (3.25) est la valeur de l'électron libre non perturbé pour l'énergie. Le deuxième terme est la valeur moyenne du potentiel dans l'état $\psi_k^0(\vec{r})$:

$$\langle \psi_k^0 | U | \psi_k^0 \rangle = \frac{1}{V_C} \int_{\text{maille}} U(\vec{r}) dr = U_0 \quad (3.26)$$

Ce terme donne une constante indépendante de \vec{k} . Son effet sur le spectre est un décalage d'une valeur constante sans provoquer de changement dans la forme du spectre d'énergie. Ce terme peut être fixé égal à zéro. Le troisième terme peut être réécrit comme

$$\langle \psi_k^0 | U | \psi_{k-G}^0 \rangle = \frac{1}{V_C} \int_{\text{cell}} e^{i\vec{k}\vec{r}} U(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}} dr = \frac{1}{V_C} \int_{\text{maille}} e^{i\vec{G}\vec{r}} U(\vec{r}) dr = U_G \quad (3.27)$$

On obtient finalement pour l'énergie :

$$E(\vec{k}) = E^0(\vec{k}) + \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{|U_G|^2}{E^0(\vec{k}) - E^0(\vec{k} - \vec{G})} \quad (3.28)$$

La théorie des perturbations n'est pas valable cependant dans les cas où le potentiel ne peut pas être considéré comme une petite perturbation. Cela se produit lorsque l'amplitude du potentiel devient comparable à la différence d'énergie entre les bandes, c'est-à-dire

$$\left| E^0(\vec{k}) - E^0(\vec{k} - \vec{G}) \right| \leq U \quad (3.29)$$

Dans ce cas, nous devons inclure ces niveaux dans l'équation de Schrödinger et la résoudre explicitement. Il existe des points \vec{k} particuliers pour lesquels les niveaux d'énergie dégénèrent et la relation (3.29) est valable pour toute valeur non nulle du potentiel. Pour ces points \vec{k} ,

$$E^0(\vec{k}) = E^0(\vec{k} - \vec{G}) \quad (3.30)$$

et par conséquent

$$|\vec{k}| = |\vec{k} - \vec{G}| \quad (3.31)$$

Cette dernière relation (3.31) implique que \vec{k} doit se trouver sur un plan de Bragg bissecteur de la ligne joignant l'origine de l'espace \vec{k} et le point de réseau réciproque \vec{G} , comme le montre la Fig3.4.

Par conséquent, un faible potentiel périodique a son effet majeur sur les niveaux d'électrons libres dont les vecteurs d'onde sont proches de ceux auxquels la réflexion de Bragg peut se produire. Afin de trouver les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde à proximité de ces points, nous incluons dans l'équation (3.11) uniquement les deux niveaux : l'un qui correspond à \vec{k} et l'autre qui correspond à $\vec{k} - \vec{G}$ en supposant que \vec{k} est proche du plan de Bragg :

$$\begin{aligned} qww \left(E^0(\vec{k}) - E \right) C_k + U_G C_{K-G} &= 0 \\ \left(E^0(\vec{k} - \vec{G}) - E \right) C_{k-G} + U_{-G} C_k &= 0 \end{aligned} \quad (3.32)$$

Ces équations ont la solution lorsque le déterminant est égal à zéro, c'est-à-dire

$$\begin{vmatrix} E^0(\vec{k}) - E & U_G \\ U_G^* & E^0(\vec{k} - \vec{G}) - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.33)$$

Ce qui conduit à l'équation quadratique

$$\left(E^0(\vec{k}) - E \right) \left(E^0(\vec{k} - \vec{G}) - E \right) - |U_G|^2 = 0 \quad (3.34)$$

Les deux racines sont

$$E = \frac{1}{2} \left(E^0(\vec{k}) + E^0(\vec{k} - \vec{G}) \right) \pm \left[\frac{1}{4} \left(E^0(\vec{k}) + E^0(\vec{k} - \vec{G}) \right)^2 + |U_G|^2 \right]^{1/2} \quad (3.35)$$

Ces solutions sont tracées sur la Fig3.5 pour \vec{k} parallèle à \vec{G} .

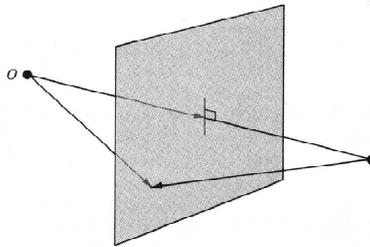


FIG. 3.4 – $|\vec{k}| = |\vec{k} - \vec{G}|$, alors le point \vec{k} doit appartenir au plan de Bragg déterminé par \vec{G} .

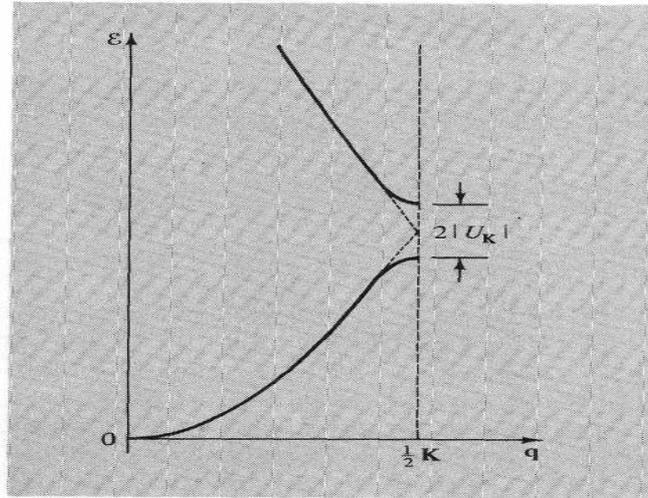


FIG. 3.5 – Tracé des bandes d'énergie données par l'équation (3.35) pour k parallèle à \vec{G} . La bande inférieure correspond au choix d'un signe moins dans l'équation (3.35) et la bande supérieure à un signe plus. Lorsque $\vec{k} = 1/2\vec{G}$, les deux bandes sont séparées par une bande interdite égale à $2|U_G|$. Lorsque \vec{k} est très éloigné du plan de Bragg, les niveaux (à l'ordre dominant) sont indiscernables de leurs valeurs d'électrons libres (indiquées par des lignes pointillées).

Ce résultat est particulièrement simple pour un point situé sur le plan de Bragg, puisque dans ce cas $E^0(\vec{k}) = E^0(\vec{k} - \vec{G})$ on trouve d'après (3.35) alors que

$$E = E^0(\vec{k}) \pm |U_G| \quad (3.36)$$

Ainsi, en tous points du plan de Bragg, un niveau est uniformément élevé par $|U_G|$ et l'autre est uniformément abaissé de la même valeur. Cela signifie qu'il n'y a pas d'états dans l'intervalle d'énergie entre $E_1 = E^0(\vec{k}) - |U_G|$ et $E_2 = E^0(\vec{k}) + |U_G|$, ce qui implique la création de la bande interdite. la bande interdite est égale à deux fois la composante de Fourier du potentiel cristallin.

Nous illustrons ce comportement à l'aide d'un réseau unidimensionnel illustré à la Fig 3.5. Nous voyons la division des bandes à chaque plan de Bragg dans le schéma de zone étendue (Fig3.6b). Il en résulte un éclatement des bandes à la fois aux limites et au centre de la première zone de Brillouin (Fig3.6a). Il y a deux points importants à noter.

Premièrement, comme l'énergie y augmente avec k^2 , plus la bande est élevée, plus sa largeur est grande. Deuxièmement, plus l'énergie est élevée, plus l'écart est étroit ; cela découle du fait que l'écart est proportionnel à une composante de Fourier du potentiel cristallin et que l'ordre de la composante augmente à mesure que l'énergie augmente.

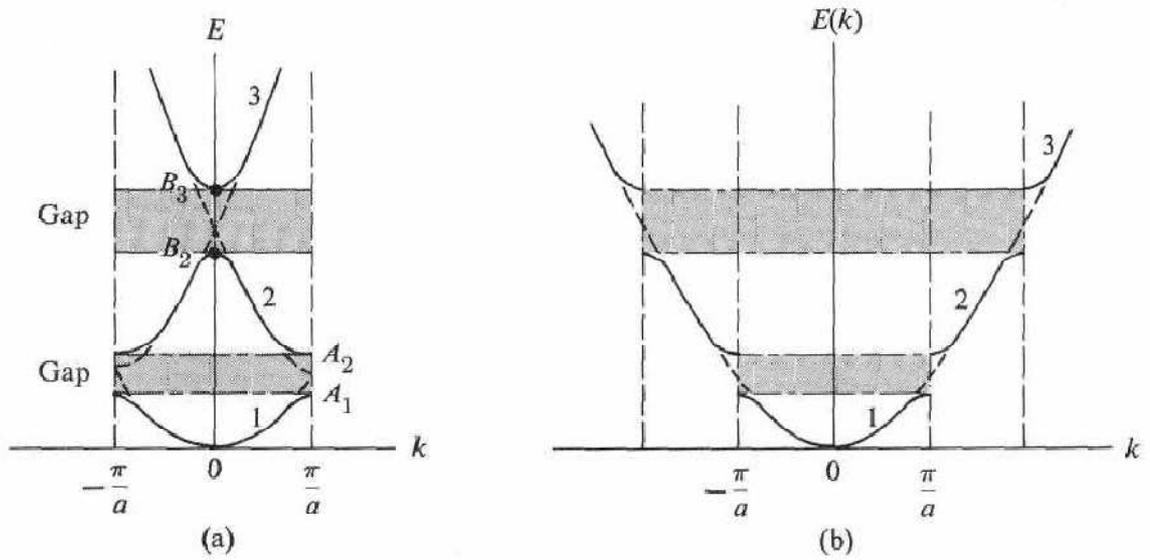


FIG. 3.6 – (a) Courbes de dispersion dans le modèle à électrons presque libres, dans le schéma à zone réduite ; (b) Les mêmes courbes de dispersion dans le schéma de zone étendue.

3.4 Exercices

Exercice 1

Une chaîne d'atomes identiques d'abscisse a suivant l'axe Ox . Les électrons excités se meuvent le long de la chaîne dans le potentiel périodique des ions :

$$V = V_1 \cos Gx$$

Où

$$G = 2\pi/a$$

V_1 est supposé très faible.

– Calculer la fonction ψ_0 d'onde et l'énergie E^0 de l'électron en supposant $V_1 = 0$ (approximation zéro).

– En suppos $V_1 \neq 0$, trouver les solutions ψ en fonction des ondes de Bloch.

$$\psi = \psi_0 V(x) \quad , \quad V(x) = V(x+a) \quad , \quad V(x) = 1 + \sum_{-\infty}^{+\infty} A_n e^{-Gnx}$$

En considérant l'approximation d'ordre 1, l'énergie de l'électron de Bloch est égale à celle de l'électron libre. Calculer les coefficients A_n en négligeant tous les termes $V_1 A_n$.

– en utilisant les valeurs de A_n calculés au-dessus, calculer l'énergie à l'ordre 2.

– application numérique : $a = 3\text{Å}$, $V_1 = 2\text{eV}$, $K = \frac{2\pi}{a}$, $k = \frac{\pi}{a}(1+E)$, $E = -0.02$

Exercice 2 Approximation de l'électron presque libre (faiblement lié). Une chaîne linéaire composée d'atomes identiques d'abscisse a . Le potentiel cristallin est de la forme : $V(x) = V_G e^{iGx} + V_{-G} e^{-iGx}$

Appliquer le principe de symétrie et trouver le potentiel réel pour connaître la relation entre A_G et A_{-G} où \vec{G} est le plus petit vecteur du réseau réciproque : $G = \frac{\pi}{a}$.

1) trouver la fonction d'onde électronique sous la forme : $\psi(k) = C(k) \phi_K + C(K-G) \phi_{K-G}$. Où $\phi_K = e^{-ikx}$, $\phi_{(K-G)} = e^{-i(K-G)x}$ et $C(K)$, $C(K-G)$ sont des coefficients. Calculer l'énergie aux bords de la zone de Brillouin.

2) quelle est l'allure de la courbe de dispersion $E(k)$ aux frontières de la zone de Brillouin en la comparant à celle de l'électron libre. Représenter $E(k)$ à l'aide des schémas de zone étendue et réduite (utiliser $\delta = K - G/2$). Montrer que les niveaux d'énergie électroniques ne s'affectent pas dans la région $k \simeq 0$.

3.5 Corrigés des exercices

Exercice 1

$$1. \quad V_1 = 0 \quad , \quad \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_0(x)}{dx^2} = E_0\Psi_0(x)$$

$$\Psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{iKx} \quad , \quad E_0 = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$$

2. On concédera $V_1 \neq 0$ Potentiel périodique $V(x) = V(x+a)$

$$\Psi(x) = \Psi_0 V(x), \quad V(x) = 1 + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n e^{-iGnx}$$

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \left[e^{iKx} + \sum_{n \neq 0} e^{i(K-Gn)x} \right]$$

3. Dans l'équation de Schrödinger on a

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V_1 \cos Gx \Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$\sum_{n \neq 0} \left[K^2 - (K-nG)^2 \right] A_n e^{i(K-nG)x} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0 - V_1 \cos Gx) e^{iKx}$$

$$+ \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0 - V_1 \cos Gx) \sum_n A_n e^{i(K-nG)x} = 0$$

$$\sum_{n \neq 0} \left[K^2 - (K-nG)^2 \right] A_n e^{i(K-nG)x} = \frac{2m}{\hbar^2} V_1 \cos Gx e^{iKx} = \frac{mV_1}{\hbar^2} \left[e^{i(K-G)x} + e^{i(K+G)x} \right]$$

$$\cos Gx = \frac{1}{2} (e^{iKx} + e^{-iKx}) \quad \cos Gx = \frac{1}{2} (e^{iKx} + e^{-iKx})$$

Avec la comparaison

$$A_{-1} = \frac{-m}{\hbar^2} \frac{V_1}{G(2K+G)} \quad , \quad A_1 = \frac{m}{\hbar^2} \frac{V_1}{G(2K-G)}$$

$$A_n (n \neq 0, 1, -1) = 0$$

Alors

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{iKx} \left[1 + \frac{a_m V_1}{4\pi\hbar^2} \left(\frac{e^{-i\frac{2\pi x}{a}}}{K - \frac{\pi}{a}} + \frac{e^{i\frac{2\pi x}{a}}}{K + \frac{\pi}{a}} \right) \right]$$

On obtient

$$\Delta E = \frac{V_1}{2} (A_1 + A_{-1})$$

$$\uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow$$

deuxieme limite troixime

$$\text{On note } \cos Gx = \frac{1}{2} (e^{iKx} + e^{-iKx})$$

4. On remplace

$$A_1 A_{-1}$$

$$\Delta E = E - E_0 = \frac{m}{\hbar^2} \frac{V_1^2}{4K^2 - G^2}$$

On obtient

$$E - E_0 = 0.16eV$$

$$A_{-1} = -0.04 \quad , \quad A_1 = -0.12 \quad , \quad \frac{\pi}{2a}$$

$$E_0 = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = 1.04eV$$

$$\frac{E-E_0}{E_0} \simeq 0.15 \ll 1$$

$$K = \frac{\pi}{a} (1 - 0.02) \quad , \quad A_1 = -3 \quad , \quad A_{-1} = 0.03$$

$$E - E_0 = -3.03 eV$$

$$E_0 = 4.16 eV \quad , \quad \frac{E-E_0}{E_0} = 0.72$$

D'après la réponse 4 Bord de la zone de Brillouin on peut néglige On obtient

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \left[e^{iKx} + \sum_{n \neq 0} e^{i(K-Gn)x} \right]$$

Ceci indique approximation de l'électron presque libre.

Exercice 2

$$V(x) = V_G e^{iGx} + V_{-G} e^{-iGx}$$

$$V^*(x) = V(x)$$

$$V_G^* = V_{-G}$$

On utilise la symétrie

1. dans le cas le potentiel est faible on peut écrire

$$\Psi_K(x) = C(K) \quad , \quad \phi_K + C(K-G) \phi_{K-G} \quad (1)$$

Car

$$\phi_{K-G} = e^{i(K-G)x} \quad , \quad \phi_K = e^{iKx}$$

On utilise l'équation (1)

On remplace l'équation (1) et le potentiel dans l'équation de Schrödinger :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_K(x) + V \Psi_K(x) = E \Psi_K(x)$$

2. On obtient

$$\begin{aligned} & \left[C(K) K^2 \phi_K + C(K-G) (K-G)^2 \phi_{K-G} \right] + \frac{2m}{\hbar^2} V_G [C(K) \phi_{K+G} + C(K-G) \phi_K] \\ & + \frac{2m}{\hbar^2} V_G^* [C(K) \phi_{K-G} + C(K-G) \phi_{K-2G}] - \frac{2m}{\hbar^2} E [C(K) \phi_K - C(K-G) \phi_{K-G}] = 0 \\ & \int \phi_K^* \phi_K dx = \delta_{KK'} \end{aligned}$$

On obtien

$$C(K) [\lambda_K - E(K)] + V_G C(K-G) = 0$$

$$C(K) [-V_G^*] + [E(K) - \lambda_{K-G}] C(K-G) = 0 \quad (3)$$

$$\lambda_K = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad , \quad \lambda_{K-G} = \frac{-\hbar^2 (K-G)^2}{2m}$$

$$E^2(K) - E(K) \left[\lambda_K - \lambda_{K-G}^2 \right] + \lambda_K \lambda_{K-G} + V_G^2 = 0$$

Ou

$$E(K) = \frac{1}{2}(\lambda_K + \lambda_{K-G}) \pm \left[\frac{1}{4}(\lambda_K - \lambda_{K-G})^2 + V_G^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$E(K) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4}G^2 + \delta^2 \right) \pm \left(4\lambda_{G/2} \frac{\hbar^2 \delta^2}{2m} + V_G^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\lambda_K = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G}{2} - \delta \right)^2, \quad \lambda_{K-G} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{-G}{2} - \delta \right)^2$$

$$\left| \frac{C(K)}{C(K-G)} \right| = \left| \frac{V_G}{\lambda_K - E_K} \right|_{K \rightarrow 0} \sim \frac{V_G}{0}$$

$$\left| \frac{C(K)}{C(K-G)} \right| = \left| \frac{E_K - \lambda_{K-G}}{V_G^*} \right|_{K \rightarrow 0} \sim \frac{\lambda_G}{V_1}$$

$$[(C(K-G) \llll C(K))_{K \rightarrow 0}]$$

$$\frac{\hbar^2 G \delta}{2m} \ll |V_G|$$

$$E(K) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4}G^2 + \delta^2 \right) \pm V_G \left(1 + 2 \frac{\lambda_{G/2} \hbar^2 \delta^2}{V_G^2 2m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad E_1(K) = (\lambda_{G/2} + V_G) + \frac{\hbar^2 \delta^2}{2m} \left(1 + \frac{2\lambda_{G/2}}{V_G} \right)$$

$$\lambda_{G/2} \gg V_G$$

En bord de la zone de Brouillon $K = \frac{G}{2}$

Ou

$$\lambda_{G/2} = \lambda_K = \lambda_{K-G}$$

$$\begin{cases} E^+ \left(\frac{G}{2} \right) = \lambda_{G/2} + |V_G| \\ E^- \left(\frac{G}{2} \right) = \lambda_{G/2} - |V_G| \end{cases} \quad (5)$$

$$\delta = \left(\frac{G}{2} - K \right)$$

Alors

$$E(K) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4}G^2 + \delta^2 \right) \pm \left(4\lambda_{G/2} \frac{\hbar^2 \delta^2}{2m} + V_G^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\lambda_K = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{G}{2} - \delta \right)^2, \quad \lambda_{K-G} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{-G}{2} - \delta \right)^2$$

$$\text{à } K=0 \text{ L'équation (3) devient } \left| \frac{C(K)}{C(K-G)} \right| = \left| \frac{V_G}{\lambda_K - E_K} \right|_{K \rightarrow 0} \sim \frac{V_G}{0}$$

Ou

$$\left| \frac{C(K)}{C(K-G)} \right| = \left| \frac{E_K - \lambda_{K-G}}{V_G^*} \right|_{K \rightarrow 0} \approx \frac{\lambda_G}{V_1}$$

$$[(C(K-G) \llll C(K))_{K \rightarrow 0}]$$

Ceci due a le cas de l'électron libre

En bord de la zone de Brouillon $K = \frac{G}{2}$

$$\text{On a } \frac{\hbar^2 G \delta}{2m} \ll |V_G|$$

L'équation (6) devient

$$E(K) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4}G^2 + \delta^2 \right) \pm V_G \left(1 + 2 \frac{\lambda_{G/2} \hbar^2 \delta^2}{V_G^2 2m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$\begin{cases} E_1(K) = (\lambda_{G/2} + V_G) + \frac{\hbar^2 \delta^2}{2m} \left(1 + \frac{2\lambda_{G/2}}{V_G} \right) \\ E_2(K) = (\lambda_{G/2} - V_G) + \frac{K^2 \delta^2}{2m} \left(1 - \frac{2\lambda_{G/2}}{V_G} \right) \end{cases} \quad V_G \prec 0$$

$E_1(K)$: Bande de valence

$E_1(K)$: Bande de conduction

Référence

- Physique de la matière condensée (L3-M ; cours, exercices et problèmes corrigés)
Auteur : Hung T. Diep : Professeur à l'université de Cergy-Pontoise Edition : DUNOD 2003
- Charles Kittel (trad. Nathalie Bardou, Évelyne Kolb), Physique de l'état solide ["Solid state physics "], 1998
- N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Solid State Physics, Holt Saunders Int. Ed. 1976, Physique des Solides, EDP-Sciences 2002
- Dispositif électroniques et optiques à semi-conducteurs Science et génie des matériaux, Romuald Houdré - 2006 /2007