

Introduction à la physique de la matière condensée

Propriétés électroniques

Adeline Crépieux

Maître de conférences à l'université d'Aix-Marseille

DUNOD

Illustration de couverture : plan de graphène

© Dunod, Paris, 2019
11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-079278-8

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

Avant-propos	VII
Remerciements	VIII
Notations utilisées	IX
Chapitre 1 Gaz d'électrons	1
1. Grand hamiltonien	1
2. Approximation de Born-Oppenheimer	3
3. Électrons libres	5
3.1. État fondamental des électrons dans une boîte	5
3.2. Spectre d'énergie discret	7
3.3. Densité d'électrons, énergie et surface de Fermi	8
4. Densité d'états	10
5. Chaleur spécifique	12
5.1. Statistique de Fermi-Dirac	12
5.2. Énergie interne à température nulle	13
5.3. Énergie interne à température non nulle	13
6. Conclusion	17
Chapitre 2 Rôle de la structure périodique	27
1. Rappels de cristallographie	27
1.1. Définition d'un cristal	27
1.2. Maille élémentaire et maille primitive	28
1.3. Maille primitive de Wigner-Seitz	29
1.4. Réseau de Bravais	29
1.5. Plan réticulaire, indice de Miller et symétrie	32
2. Électrons dans un potentiel périodique	33
2.1. Réseau réciproque	33
2.2. Théorème de Bloch	35
2.3. Zones de Brillouin	38
2.4. Repliement dans la première zone de Brillouin	39
2.5. Surface de Fermi et remplissage de la bande d'énergie	41
Chapitre 3 Théorie des bandes	57
1. Approximation des électrons presque libres	57
1.1. Perturbations stationnaires appliquées aux électrons dans un cristal	58

1.2.	Correction loin des dégénérescences	59
1.3.	Correction à proximité des dégénérescences	60
1.4.	Application : niveau d'énergie quatre fois dégénérés	62
2.	Approximation des liaisons fortes	65
2.1.	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques	65
2.2.	Application : chaîne d'atomes	68
2.3.	Application : réseau cubique centré	69
2.4.	Structure de bande du graphène	71
3.	Tenseur de masse effective	76
3.1.	Définition	76
3.2.	Tenseur isotrope/anisotrope	77
Chapitre 4	Semiconducteurs	99
1.	Gap d'énergie et fraction d'électrons excités	99
2.	Semiconducteur homogène	102
2.1.	Densités de porteurs	102
2.2.	Densité intrinsèque	105
2.3.	Semiconducteur intrinsèque (pur)	105
2.4.	Semiconducteur extrinsèque (dopé)	107
3.	Semiconducteur inhomogène	113
3.1.	Densité de charge	114
3.2.	Jonction p-n	115
4.	Conductivité d'un semiconducteur	118
Chapitre 5	Transport semi-classique	133
1.	Dynamique des électrons de Bloch	133
1.1.	Approche semi-classique	133
1.2.	Vitesse de groupe des ondes de Bloch	134
1.3.	Accélération et tenseur de masse effective	136
1.4.	Oscillations de Bloch	138
2.	Équation de Boltzmann	139
2.1.	Fonction de distribution hors-équilibre	139
2.2.	Théorème de Liouville et diffusion par les impuretés	140
2.3.	Approximation du temps de relaxation	141
Chapitre 6	Transport quantique	155
1.	Systèmes nanoscopiques	155
2.	Formule de Landauer	156
2.1.	Courant électrique	156

2.2.	Calcul en seconde quantification pour une boîte quantique	159
2.3.	Application de la formule de Landauer	161
2.4.	Courant de chaleur	164
2.5.	Réponse linéaire	165
3.	Fluctuations de courant	168
3.1.	Définition	168
3.2.	Fluctuations dans une jonction tunnel	169
3.3.	Fluctuations dans une boîte quantique	171
3.4.	Théorème de fluctuation-dissipation	172
Chapitre 7	Matériaux magnétiques	183
1.	Classification	183
2.	Magnétisme localisé	184
2.1.	Modèle de Heisenberg	184
2.2.	Anisotropie et domaines magnétiques	186
2.3.	Approximation du champ moyen	188
3.	Magnétisme itinérant	193
3.1.	Hamiltonien de Hubbard	193
3.2.	Critère de Stoner	195
4.	Susceptibilité magnétique	197
Chapitre 8	Supraconducteurs	211
1.	Théorie BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer)	211
1.1.	Introduction	211
1.2.	Paires de Cooper	212
1.3.	Hamiltonien BCS en seconde quantification	213
2.	Description classique	214
2.1.	Équations de London	214
2.2.	Application : supraconducteur semi-infini	216
2.3.	Classification des supraconducteurs conventionnels	217
3.	Théorie de Ginzburg-Landau	218
3.1.	Courant supraconducteur	218
3.2.	Énergie libre	220
4.	Effet Josephson	221
4.1.	Jonction SIS (supraconducteur/isolant/supraconducteur)	221
4.2.	Jonction SNS (supraconducteur/métal normal/supraconducteur)	224

Chapitre 9	Isolants topologiques	235
1.	États de bord et états de surface	235
1.1.	États de bord en dimension 2	236
1.2.	États de surface en dimension 3	238
1.3.	Fermeture du gap	240
2.	Invariants topologiques	241
2.1.	Connexion de Berry	241
2.2.	Courbure de Berry	241
2.3.	Phases dynamique et géométrique	242
2.4.	Nombre de Chern	242
2.5.	Invariant topologique $\mathbb{Z}_2$	243
2.6.	Vitesse anormale et conductivité de Hall	243
3.	Hamiltonien de Dirac	245
Annexe A	Constantes utilisées	257
Annexe B	Opérateurs différentiels	258
1.	Coordonnées cartésiennes $\{x, y, z\}$	258
2.	Coordonnées sphériques $\{r, \theta, \phi\}$	258
Annexe C	Modèle de Drude	260
Annexe D	Théorie des perturbations stationnaires	262
Annexe E	Théorie des perturbations dépendantes du temps	265
1.	Opérateur d'évolution	265
2.	Règle d'or de Fermi	266
Annexe F	Formalisme de la seconde quantification pour les fermions	268
1.	Opérateurs de création et d'annihilation	268
2.	Relation d'anticommutation	269
3.	Hamiltonien en seconde quantification	270
	Bibliographie	272
	Index	274

Avant-propos

La physique de la matière condensée est la science qui étudie la structure et les phases de la matière organisée. Elle couvre un domaine très large qui va de la physique des solides à la physique de la matière molle en passant par les phases exotiques telles que les cristaux liquides ou les condensats de Bose-Einstein. Grâce aux outils de la mécanique quantique, il est possible de décrire avec précision un grand nombre des propriétés de la matière de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique. Cet ouvrage présente ces outils et expose les principes nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques dans les matériaux. Une palette de comportements apparaît alors tels que le magnétisme ou la supraconductivité, avec des spécificités très diverses. L'intérêt pour le domaine de la matière condensée est sans cesse renouvelé avec la conception et l'étude de nouvelles classes de matériaux. Un exemple récent est celui des isolants topologiques qui sont qualifiés de matière non triviale, car contrairement à ce qui est observé dans la plupart des matériaux, leur transition de phase ne s'accompagne pas d'une brisure de symétrie.

Au sens large, le domaine de la matière condensée a été récompensé par de nombreux prix Nobel de physique depuis la création de celui-ci. Voici les récipiendaires de ce début de XXI^e siècle : Zhores Alferov, Herbert Krömer et Jack Kilby en 2000 pour leurs travaux en électronique rapide et pour l'invention du circuit intégré, Eric Cornell, Wolfgang Ketterle et Carl Wieman en 2001 pour la réalisation d'un condensat de Bose-Einstein et l'étude de ses propriétés, Alexei Abrikosov, Vitaly Ginzburg et Anthony Leggett en 2003 pour leurs travaux théoriques en supraconductivité et suprafluidité, Albert Fert et Peter Grünberg en 2007 pour la découverte de magnétorésistance géante dans les multicouches magnétiques, Charles Kao, Willard Boyle et George Smith en 2009 pour leurs travaux sur les fibres optiques et les dispositifs opto-électroniques, Andre Geim et Konstantin Novoselov en 2010 pour leurs expériences sur le graphène, Serge Haroche et David Wineland en 2012 pour la réalisation d'expériences de manipulation de systèmes quantiques individuels, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura en 2014 pour la réalisation de diodes électroluminescentes bleues à faible consommation, et enfin David Thouless, Duncan Haldane et John Kosterlitz en 2016 pour leurs travaux sur les transitions de phase dans la matière topologique. Ainsi, même si la physique de la matière condensée fait moins rêver que l'astrophysique ou la gravité quantique, elle demeure incontournable dans le sens où elle permet d'imaginer, de tester et de comprendre de nouveaux dispositifs et phénomènes physiques, en particulier à l'échelle nanoscopique.

Remerciements

Il me faut, en premier lieu et avec grande modestie remercier Claudine Lacroix et Patrick Bruno qui ont guidé mon parcours dans le vaste champ de la matière condensée. Je veux également remercier mes précieuses et enthousiastes collaboratrices Mireille Lavagna, Cristina Bena et Fabienne Michelini. Merci à mes nombreux collègues chercheurs dont les propos ou les écrits ont su m'inspirer au-delà de ce qu'il peuvent sans doute imaginer, dans le désordre : Raphaëlle Delagrangé, Richard Deblock, Hélène Bouchiat, Sophie Guéron, Julien Gabelli, Marco Aprili, Bertrand Reulet, Frédéric Pierre, Philippe Joyez, Pascal Simon, Inès Safi, Karyn Le Hur, Anna Minguzzi, Robert Whitney, Frank Hekking, Anne-Marie Daré, Pierre Devillard, Thibaut Jonckheere, Jérôme Rech, André Saul, Peter Samuelsson, Wolfgang Belzig, Yaroslav Blanter, Markus Büttiker, Ken Imura, Björn Trauzettel, Patrik Recher, Elisabetta Paladino, Yonko Millev, Vitalii Dugaev, Pavel Středa, Natalia Ryzhanova, Anatoly Vedyayev et Albert Fert. Mes remerciements vont également à André Ghorayeb, Olivier Thomas et Thierry Martin avec qui j'ai eu l'occasion d'enseigner le cours de matière condensée à l'université d'Aix-Marseille, à Nora Aliane qui gère le Master à la perfection, ainsi qu'à l'équipe de direction Serge Lazzarini et Laurent Raymond. Merci à Christian Duval qui fut l'un de mes modèles pour l'enseignement. J'aimerais par ailleurs remercier mes anciens postdoctorants/thésards/stagiaires Shaon Sahoo, Jörg Wunderlich, Marine Guigou, Redouane Zamoum, Paul Eyméoud et Thuy Quynh Duong à travers qui j'ai beaucoup appris en expliquant, ainsi que mes étudiants du Master MPAD pour qui j'ai rédigé une version très préliminaire de cet ouvrage. Un grand merci à Christophe Texier qui a su m'aiguiller dans le monde de l'édition. Merci à Lætitia Herin et à Vanessa Beunèche pour leur confiance et leur expertise. Merci à mes bibliothécaires/documentalistes préférées Elizabeth Bernardo, Stéphanie Suciú et Frédérique Maricourt pour leur aide. Merci (bis repetita) à Claudine Lacroix, Fabienne Michelini et Thibaut Jonckheere pour leur relecture critique de certains chapitres. Merci à Marc Knecht pour les explications et les références au sujet du facteur gyromagnétique. Merci à Eve-Marie Verhasselt pour sa patiente relecture de l'ouvrage. Et pour terminer : merci à Nathan, Maëlle et Thyl de ne pas m'avoir laissé tout mon temps pour rédiger et ainsi m'obliger à plus d'efficacité ! Merci à Benoît pour tout le reste.

Notations utilisées

Symboles grecs

Symbole	Signification
$\alpha(\vec{R})$	Intégrale de recouvrement des orbitales atomiques distantes de $\vec{R}$
γ_0	Intégrale de transfert entre sites premiers voisins
$\gamma(\vec{R})$	Intégrale de transfert entre orbitales atomiques distantes de $\vec{R}$
Δ	Gap supraconducteur
λ	Longueur de London
μ	Potentiel chimique
μ_i	Potentiel chimique intrinsèque
μ_L, μ_R	Potentils chimiques des réservoirs L et R
μ_e, μ_h	Mobilités des électrons et des trous
ξ	Longueur de cohérence
Π	Coefficient de Peltier
ρ	Résistivité
ρ_H	Résistivité de Hall
$\rho(x)$	Densité de charge
$\rho_S(\vec{r}, t)$	Densité de paires de Cooper
σ	Conductivité
σ_D	Conductivité de Drude
$\vec{\sigma}$	Matrice de Pauli
τ, τ_0	Temps de relaxation = Temps moyen entre deux collisions
$\phi(\vec{r})$	Orbitale atomique
ϕ_L, ϕ_R	Phases des supraconducteurs dans une jonction Josephson
χ	Susceptibilité magnétique
$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$	Fonction d'onde
$\omega_c = eB/m$	Fréquence cyclotron
ω_D	Fréquence de Debye

$\omega_J = 2eV/\hbar$	Fréquence Josephson
Ω	Volume du cristal
$\Omega_{1\text{ZB}}$	Volume de la première zone de Brillouin

Symboles latins

Symbole	Signification
$\vec{A}(\vec{r}, t)$	Vecteur potentiel
$\vec{A}(\vec{k})$	Vecteur connexion de Berry
a	Distance inter-atomique
$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$	Vecteurs de base du réseau de Bravais
$\vec{B}$	Champ magnétique
$\vec{B}(\vec{k})$	Vecteur courbure de Berry
$\mathcal{B}_S$	Fonction de Brillouin
B_c	Champ magnétique critique
$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$	Vecteurs de base du réseau réciproque
C, C_n	Nombre de Chern
C_V	Chaleur spécifique
$\vec{D}_{ij}$	Vecteur de Dzyaloshinsky-Moriya
$\vec{\mathcal{E}}$	Champ électrique
E_F	Énergie de Fermi
E_g	Énergie du gap
E_c	Énergie du bas de la bande de conduction
E_v	Énergie du haut de la bande de valence
E_d, E_a	Énergie des accepteurs, des donneurs
$E(\vec{k}), E_{\vec{k}}, \varepsilon_{\vec{k}}$	Relation de dispersion d'une bande d'énergie
$\vec{F}$	Force
$\mathcal{F}$	Énergie libre
$f(E)$	Fonction de distribution hors-équilibre
$f_0(E), f_L(E), f_R(E)$	Fonction de Fermi-Dirac, du réservoir L, R

G	Conductance électrique
$G_{dd}^{<,a,r}, G_{d\alpha}^{<,a,r}, G_{k\alpha}^{<,a,r}$	Fonctions de Green Keldysh, avancée, retardée
$g(E)$	Densité d'états
H	Hamiltonien
$\vec{I}$	Vecteur courant électrique
I_c	Courant critique
I_L, I_R	Courant électrique dans les réservoirs L et R
J_n	Fonction de Bessel d'ordre n
J_L, J_R	Courant de chaleur dans les réservoirs L et R
J_{ij}	Intégrale d'échange entre les spins des sites i et j
$\vec{K}$	Vecteur du réseau réciproque
K	Conductance thermique
K_x, K_y, K_z, K_A	Constante d'anisotropie
K_J	Constante de couplage entre supraconducteurs
$\vec{k}$	Vecteur d'onde
k_F	Norme du vecteur d'onde au niveau de Fermi
M^*	Tenseur de masse effective
M_S	Aimantation spontanée
$\langle M \rangle$	Aimantation moyenne
m_e^*, m_h^*	Masses effectives des électrons et des trous
$\mathcal{N}(E)$	Nombre d'états d'énergie inférieure à E
N_c, P_v	Densités équivalentes d'électrons et de trous
N_d, N_a	Densités de donneurs et d'accepteurs
N_d^+, N_a^-	Densités de donneurs et d'accepteurs ionisés
$N(\omega)$	Fonction de distribution de Bose-Einstein
$\hat{n}_{i\sigma}$	Opérateur densité d'électrons de spin σ sur le site i
$n, n_\uparrow, n_\downarrow$	Densité d'électrons, de spin up, de spin down
n_c, p_v, n_i	Densité d'électrons et de trous, densité intrinsèque
$n_S(\vec{r}, t)$	Densité de paires de Cooper
$\vec{p}$	Impulsion

$\vec{R}$	Vecteur du réseau de Bravais
$\vec{S}_i$	Vecteur représentant le spin du site i
S	Entropie
S_T	Coefficient de Seebeck
$S_{\alpha\beta}(\omega)$	Corrélation des courants des réservoirs α et β
$\vec{T}$	Vecteur de translation
$\hat{T}$	Opérateur permettant d'ordonner dans le temps
T	Température
T_c	Température critique
$\mathcal{T}(E)$	Coefficient de transmission
$t(E)$	Amplitude de transmission
$\hat{U}(t, t')$	Opérateur d'évolution
U	Énergie d'interactions coulombiennes
$\mathcal{U}$	Énergie interne
$u_{\vec{k}}(\vec{r})$	Amplitude de la fonction d'onde de Bloch
V	Tension appliquée
$V(\vec{r})$	Potentiel cristallin
V_0	Valeur moyenne du potentiel cristallin $V(\vec{r})$
$\vec{v}(\vec{k}), \vec{v}_{\vec{k}}$	Vitesse de groupe des électrons
v_F	Vitesse de Fermi
W	Largeur de bande
$\mathcal{Z}$	Fonction de partition
z	Nombre de premiers voisins

Introduction

Dans ce chapitre, nous montrons comment isoler dans l'hamiltonien qui décrit un solide la partie régissant le comportement des électrons en utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous obtenons ainsi une équation de Schrödinger qui ne porte que sur la partie électronique du système. Les électrons sont alors traités comme un gaz d'électrons libres. Les niveaux d'énergie associés à ces électrons sont discrets et leur occupation obéit au principe d'exclusion de Pauli. Dans un solide macroscopique, le spectre d'énergie du gaz d'électrons libres devient néanmoins continu.

Objectifs

- Décrire** l'approximation de Born-Oppenheimer et l'expansion de Sommerfeld.
- Établir** le spectre d'énergie d'un gaz d'électrons libres.
- Définir** le vecteur d'onde de Fermi, l'énergie de Fermi et la densité d'états.

Plan

- 1 Grand hamiltonien
- 2 Approximation de Born-Oppenheimer
- 3 Électrons libres
- 4 Densité d'états
- 5 Chaleur spécifique
- 6 Conclusion

1 Grand hamiltonien

Un solide est constitué d'un très grand nombre d'atomes qui eux-mêmes sont constitués d'un noyau central lourd chargé positivement (protons + neutrons), d'un nuage d'électrons de cœur chargé négativement et très fortement lié au noyau et de Z électrons faiblement couplés au noyau, appelés électrons de valence. L'ensemble noyau central plus électrons de cœur est vu comme un ion de charge $+Ze$. Pour certains matériaux, en particulier les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), les degrés de liberté internes aux ions ne jouent pas de rôle significatif. Le solide peut donc être vu comme un réseau d'ions positifs immergés dans un gaz d'électrons de valence. Le système est alors décrit par le grand hamiltonien : $H = H_{\text{el}} + H_{\text{ions}} + H_{\text{el-ions}}$, avec

$$H_{\text{el}} = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.1)$$

$$H_{\text{ions}} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (1.2)$$

$$H_{\text{el-ions}} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} \quad (1.3)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et $\nabla_i^2 = \partial_{x_i}^2 + \partial_{y_i}^2 + \partial_{z_i}^2$. Les vecteurs $\vec{R}_{\alpha,\beta}$ et $\vec{r}_{i,j}$ font référence aux positions des ions et des électrons de valence respectivement. Les sommes sont effectuées sur les positions $\vec{r}_i$ des électrons de valence et sur les positions $\vec{R}_{\alpha}$ des ions du matériau.

Le premier terme dans H_{el} correspond à l'énergie cinétique des électrons de valence de masse m tandis que le second terme est le potentiel coulombien répulsif entre ces électrons de valence de charge $-e$. Le premier terme dans H_{ions} correspond à l'énergie cinétique des ions de masse M tandis que le second terme est le potentiel coulombien répulsif entre ces ions de charge $+Ze$. Enfin le terme $H_{\text{el-ions}}$ correspond au potentiel coulombien attractif entre les électrons de valence et les ions (d'où le signe négatif). La présence du facteur $1/2$ devant le second terme de H_{el} (respectivement H_{ions}) vient du fait que nous avons une double somme sur les positions des électrons (respectivement des ions), ce qui revient à compter deux fois chaque interaction.

La validité du grand hamiltonien est soumise aux restrictions suivantes : les degrés de liberté internes aux ions ne doivent pas jouer de rôle significatif et les corrections relativistes doivent être négligeables. Il faut néanmoins savoir qu'en matière condensée certains effets (et non des moins intéressants) ont une origine relativiste liée à la présence d'un couplage spin-orbite, comme par exemple l'effet Hall anormal, l'effet Hall de spin ou encore l'effet Rashba (voir chapitre 9). Les effets relativistes devront alors être pris en compte.

Typiquement nous avons $M \sim 10^4 m$, donc $M \gg m$. Cela signifie que les électrons de valence se déplacent beaucoup plus rapidement que les ions. Partant de cette constatation, deux approches ont été principalement envisagées pour résoudre H :

1. Une approche basée sur un **calcul ab-initio** de l'état fondamental du système consistant à rechercher la configuration des ions qui minimise l'énergie du système, afin d'obtenir les positions d'équilibre $\vec{R}_{\alpha}$ des ions sur le réseau. Il est ensuite possible d'étudier diverses excitations du système telles que les phonons (vibrations des ions), les plasmons (ondes de densité de charge) et les magnons (ondes de densité de spin). Mais cela nécessite des calculs numériques lourds qui sont limités à une petite centaine de particules (pour raison de temps de calcul) alors qu'un solide contient de l'ordre de 10^{23} atomes !
2. Une approche basée sur un calcul approximatif, dans le cadre de l'**approximation de Born-Oppenheimer** développée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer, qui consiste à supposer que le réseau d'ions est gelé (les positions des ions sont supposées fixes) et à extraire du grand hamiltonien la partie qui ne concerne que les électrons