



Département de Physique

Filière SMP – Semestre 5 - PHYSIQUE DES MATERIAUX 1

## CHAPITRE 7

# PHONONS ET VIBRATIONS DES RESEAUX

*Pr. A. Belayachi*  
[belayach@fsr.ac.ma](mailto:belayach@fsr.ac.ma)

# SOMMAIRE

1. Défaut du réseau statique
2. Approximation du cristal harmonique
3. Théorie classique du cristal harmonique
4. Vibrations d'une chaîne diatomique
5. Chaleur spécifique du réseau et loi de Dulong-Petit
6. Quantification des vibrations du réseau
7. Propriétés optiques dans l'infrarouge
8. Phonons localisés
9. Applications

# 1. Défaut du modèle du réseau statique

Lors des études faites dans les précédents chapitres nous avons considéré que les **atomes, ions et molécules** constituant le réseau cristallin étaient **immobiles, fixes et rigides**. Cependant ce modèle ne peut être valable qu'à température nulle. A  $T \neq 0$ , chaque ion doit avoir une énergie thermique, et par conséquent, un certain mouvement autour de sa position d'équilibre. Dans la **théorie quantique** des solides, **même à température nulle**, le modèle du réseau statique est incorrect, car le principe d'incertitude de Heisenberg fait que  $\Delta x \cdot \Delta p \geq h$  implique que les **ions localisés possèdent une certaine quantité de mouvement quadratique moyenne non nulle**.

**Le modèle du réseau statique échoue dans le traitement de beaucoup de faits expérimentaux qu'on peut regrouper en trois grandes catégories:**

**1. Echecs dans l'explication des propriétés d'équilibre:**

- écarts dans les calculs des énergies de cohésion de cristaux moléculaires (**Chapitre 5: Cohésion des solides**) ;
- existence de la dilatation thermique (**Physique des matériaux II**) ;
- origine de chaleur spécifique  $c_v$  du réseau (**Physique des matériaux II**);
- fusion des solides.

## **2. Echecs dans l'explication des propriétés de transport:**

- dépendance en température du temps de relaxation électronique ;
- écart par rapport à la loi de Wiedmann-Franz (Chapitre 8: Conductivités électrique et thermique des métaux) ;
- existence de la supraconductivité (Chapitre 10: Matériaux supraconducteurs) ;
- conductivité thermique des isolants (Physique des Matériaux II) ;
- transmission du son par les solides (Chapitre 6: Constantes d'élasticité et ondes élastiques).

### **3. Echecs dans l'explication des interactions de divers types de rayonnements avec le solide:**

- **réflectivité des cristaux ioniques ;**
- **diffusion inélastique de la lumière par les phonons ;**
- **diffusion des neutrons.**

**Dans ce qui suit, on considère que le cristal n'est plus statique mais assujetti à des vibrations élastiques. Chaque atome, ion ou molécule est animé d'un mouvement oscillatoire autour d'une position d'équilibre. L'objectif est de déterminer la fréquence  $\omega$  de l'onde vibratoire en fonction de son vecteur d'onde  $\vec{K}$ .**

## 2. Approximation du cristal harmonique

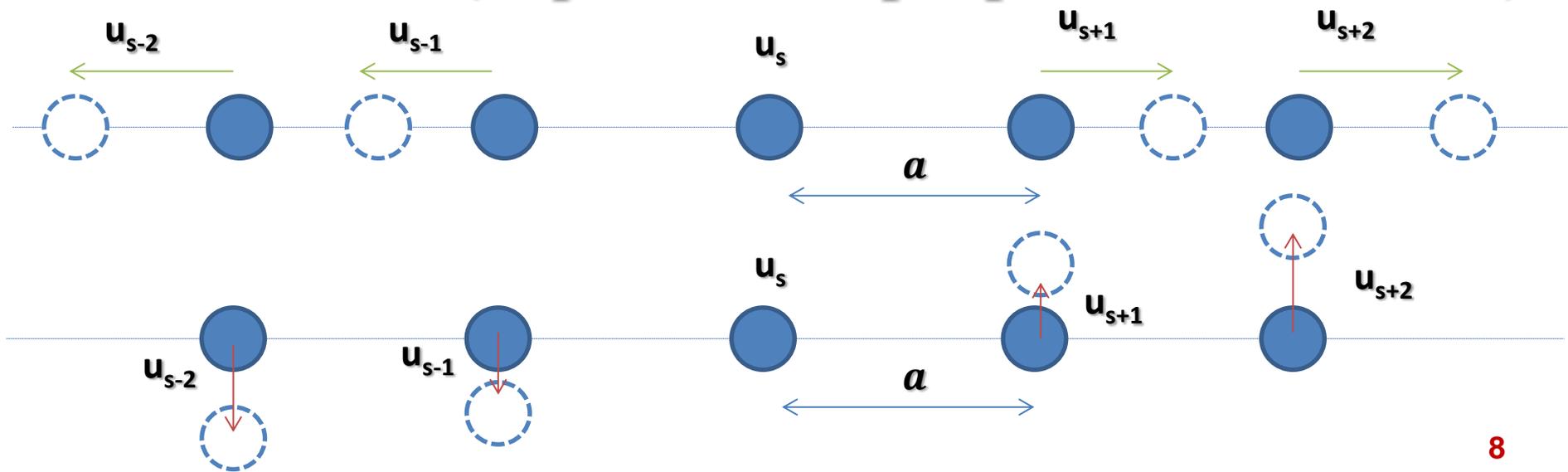
Dans le **traitement classique** des vibrations du réseau nous formulerons deux hypothèses:

- On suppose que la position d'équilibre moyenne de chaque ion ou atome est un site  $\vec{R}$  du réseau de Bravais, qui représente la position moyenne et non pas sa position instantanée fixe.
- On suppose que les déplacements  $u$  de chaque atome ou ion à partir de sa position d'équilibre se font sur des longueurs petites devant l'espacement interatomique. Ceci conduit à une théorie simple « **l'approximation harmonique** » à partir de laquelle on peut extraire des résultats quantitatifs précis **qui sont souvent en excellent accord avec les propriétés observées dans les solides.**

# 3. Théorie classique du cristal harmonique

## 3.1 Vibrations d'une chaîne monoatomique

Nous supposons qu'une **onde élastique** de vecteur d'onde  $\vec{K}$  se propage dans une direction telle que les polarisations en soient purement ou **longitudinales** (déplacement colinéaire à  $\vec{K}$ ) ou **transversales** (déplacement perpendiculaire à  $\vec{K}$ ).



### 3.2 Relation de dispersion

Soit  $C_p$  la constante de rappel entre l'atome  $s$  et l'atome  $s + p$ ,  $s$  est soumis à l'action de tous les atomes  $p$ ,  $p \neq s$ . La force résultante exercée sur l'atome d'indice  $s$  s'écrit:

$$F_s = \sum_{p \neq s} C_p (u_{s+p} - u_s) \quad (1)$$

C'est une fonction linéaire des déplacements et a la forme de la loi de Hooke. La deuxième loi de Newton donne:

$$F_s = M \frac{d^2 u_s}{dt^2} \quad (2)$$

En identifiant les deux relations on obtient:

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_{p \neq s} C_p (u_{s+p} - u_s) \quad (3)$$

C'est une équation différentielle linéaire du second ordre, où  $M$  représente la masse d'un atome. On cherche une solution de cette équation différentielle sous la forme d'une onde plane monochromatique d'amplitude  $u_0$  et de vecteur d'onde  $\vec{K}$ .

$$\begin{cases} u_s = u_0 \exp[isKa - i\omega t] \\ u_{s+p} = u_0 \exp[i(s+p)Ka - i\omega t] \end{cases} \quad (4)$$

- $a$  étant le paramètre du réseau;
- $\exp$  désigne la fonction exponentielle;
- $\omega$  la pulsation de l'onde monochromatique.

**On remplace les expressions de la relation (4) dans (3) ce qui donne:**

$$-\omega^2 M u_0 e^{i(sKa - \omega t)} = u_0 e^{i(sKa - \omega t)} \sum_p C_p (e^{ipKa} - 1) \quad (5)$$

**En simplifiant, on obtient:**

$$\omega^2 M = \sum_p C_p (1 - e^{ipKa}) \quad (6)$$

**De plus  $C_p = C_{-p}$ , ce qui donne:**

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \sum_{p>0} C_p (2 - e^{ipKa} - e^{-ipKa}) \quad (7)$$

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p (1 - \cos pKa) \quad (8)$$

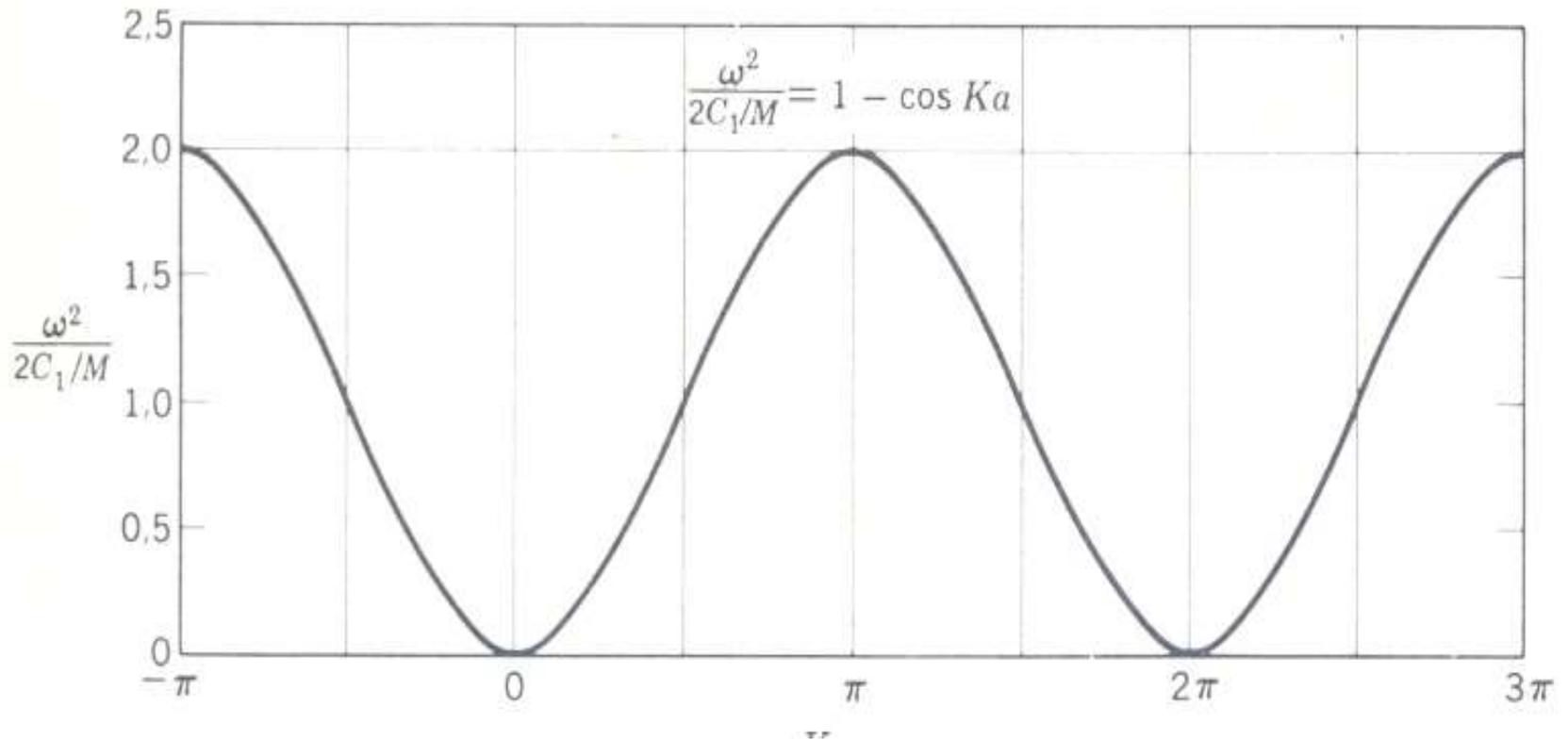
**Si l'interaction se limite au premiers proches voisins (le cas général sera traité dans l'exercice 2 de la série de TD), la relation (8) devient:**

$$\omega^2 = \frac{2C_1}{M} (1 - \cos Ka) \quad (9)$$

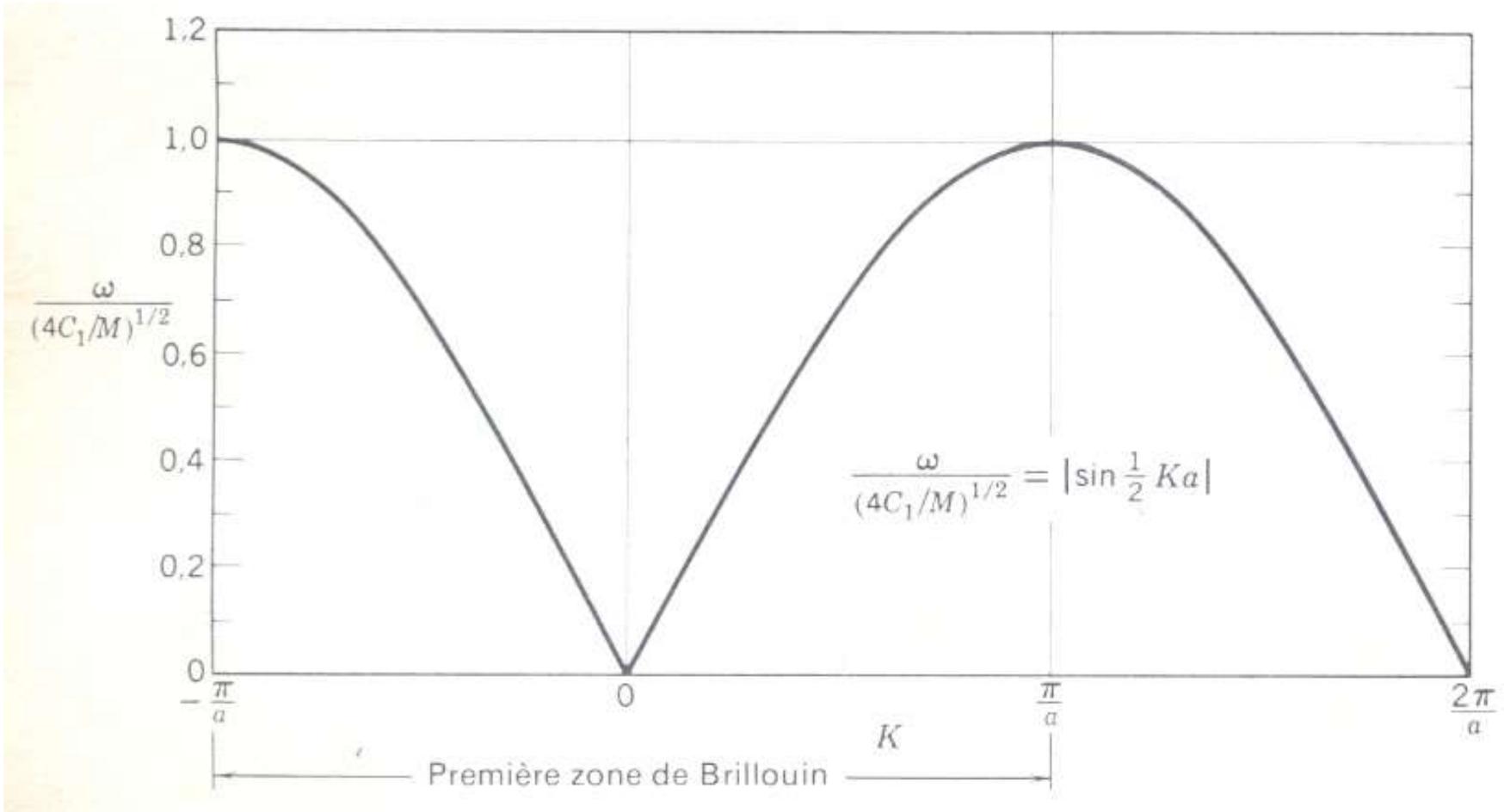
$$\omega^2 = \frac{4C_1}{M} \sin^2 \frac{Ka}{2} \quad (10)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4C_1}{M} \left| \sin \frac{Ka}{2} \right|} \quad (11)$$

**Appelée relation de dispersion. On choisit  $\omega$  positive pour un réseau stable. Les figures 1 et 2 donnent les représentations graphiques des relations (10) et (11).**



**Figure 1: Représentation de la relation  $\omega^2 = f(K)$  pour une chaîne monoatomique avec interaction entre premiers proches voisins .**



**Figure 2: Représentation de la relation  $\omega = f(K)$  pour une chaîne monoatomique avec interaction entre premiers proches voisins .**

La fonction  $\omega(K)$  est périodique et de période  $\frac{2\pi}{a}$ , elle prend toutes les valeurs possibles pour:

$$-\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a}$$

Ce domaine de valeur de  $K$  est confondu avec la première zone de Brillouin de la chaîne linéaire (**Chapitre 1: Les réseaux direct et réciproque**), les valeurs extrêmes de  $K$  sont  $\pm \frac{\pi}{a}$ . Par conséquent, le déplacement des atomes de la chaîne linéaire peut toujours être décrit par un vecteur d'onde situé dans la première zone de Brillouin. Aux limites:

$$K_{max} = \pm \frac{\pi}{a}$$

Avec  $K_{max}$  de l'ordre de  $10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ . La solution:

$$u_s = u_0 \exp[isKa - i\omega t]$$

ne représente pas une onde mobile mais une onde stationnaire. Pour cette onde deux atomes voisins vibrent en opposition de phase, suivant que l'indice  $s$  est pair ou impair. Les ondes ne se déplacent ni vers la gauche ni vers la droite.

### *3.3 Vitesse de groupe*

Pour un paquet d'ondes, la vitesse de groupe est définie par:

$$v_g = \frac{d\omega}{dK} \quad (12)$$

**A trois dimensions on a:**

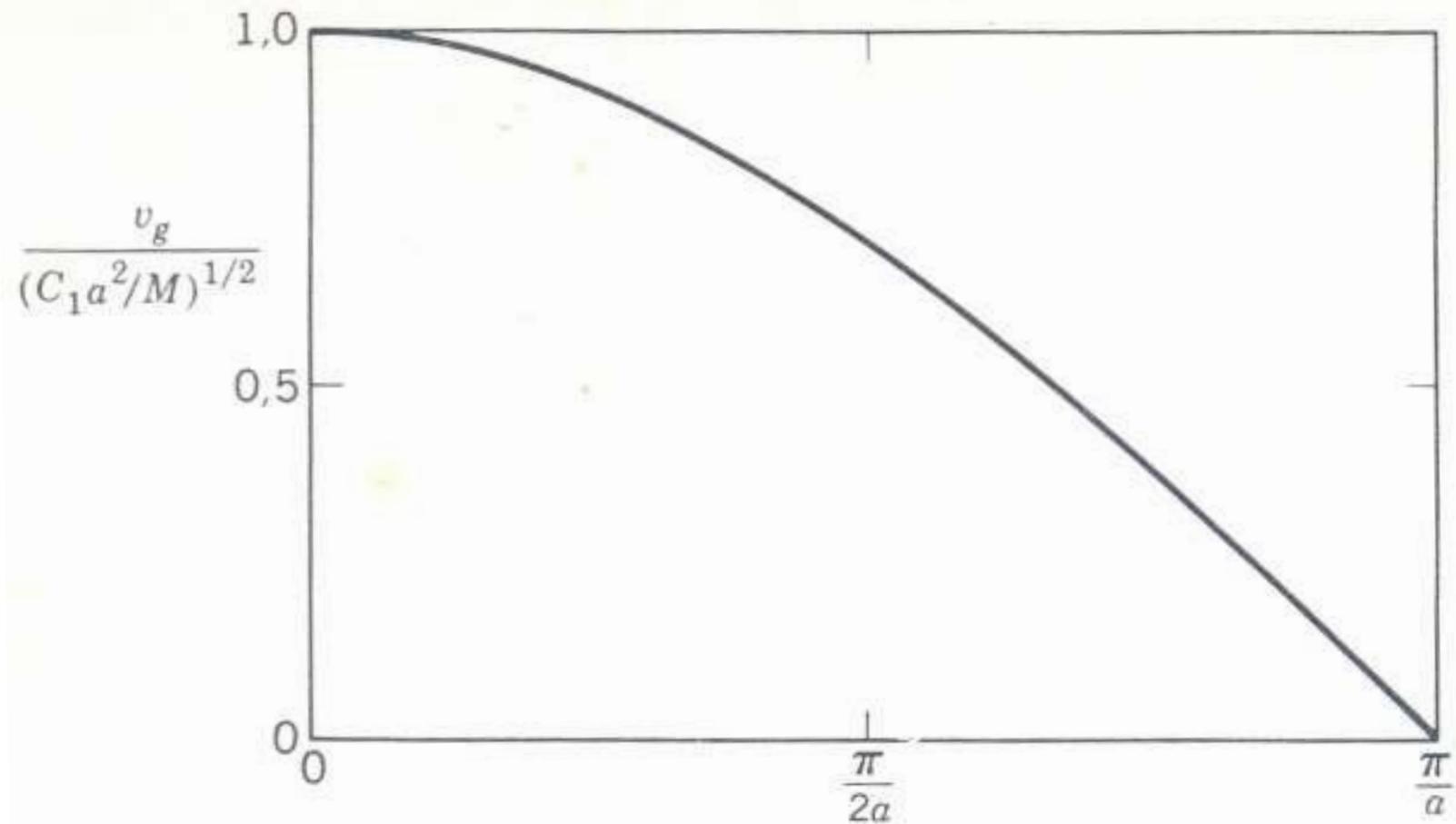
$$\vec{v}_g = \overrightarrow{\text{grad}}_K \omega(\vec{K}) \quad (13)$$

**Elle représente la vitesse de transmission de l'énergie dans le milieu. D'après la relation (11) on peut calculer  $v_g$ :**

$$v_g = \sqrt{\frac{C_1 a^2}{M} \cos \frac{Ka}{2}} \quad (14)$$

$$v_g \left( \pm \frac{\pi}{a} \right) = 0 \quad (15)$$

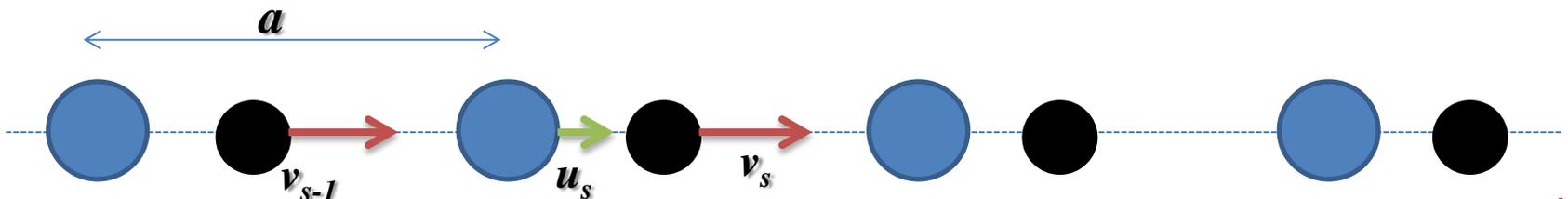
**La vitesse de groupe est nulle aux limites de la première zone de Brillouin, ce qui confirme que l'onde n'est pas une onde de propagation mais une onde stationnaire.**



**Figure 3: Vitesse de groupe  $v_g$  en fonction du module du vecteur d'onde  $K$ . A la limite de la première zone de Brillouin la vitesse de groupe est nulle.**

## 4. Vibrations d'une chaîne diatomique

Considérons une chaîne diatomique, de paramètre de réseau  $a$ , avec deux atomes de masses respectives  $M_1$  et  $M_2$  ( $M_1 > M_2$ ). On suppose que chaque atome interagit avec ses proches voisins avec la **même constante de rappel  $C$** , on note  $u$  le déplacement de l'atome de masse  $M_1$  et  $v$  le déplacement de l'atome de masse  $M_2$ . On suppose qu'une onde élastique de vecteur d'onde  $\vec{K}$  se propage dans la chaîne.



**Les équations de mouvement des atomes s'écrivent:**

$$\begin{cases} M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s) \\ M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \end{cases} \quad (16)$$

**On cherche des solutions ayant la forme d'onde de propagation d'amplitudes  $u$  et  $v$ .**

$$\begin{cases} u_s = u e^{isKa - i\omega t} \\ v_s = v e^{isKa - i\omega t} \end{cases} \quad (17)$$

**On substitue (17) dans (16).**

$$\begin{cases} -\omega^2 M_1 u = Cv(1 + e^{-iKa}) - 2Cu \\ -\omega^2 M_2 v = Cu(1 + e^{iKa}) - 2Cv \end{cases} \quad (18a)$$

Le système d'équations linéaires homogènes à deux inconnues  $u$  et  $v$  (18a) n'a de solutions non nulles que si le déterminant du système est nul.

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C(1 + e^{-iKa}) \\ -C(1 + e^{iKa}) & 2C - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (18b)$$

On obtient alors une équation :

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0 \quad (19)$$

C'est une équation bicarré en  $\omega$ .

On résout l'équation par le changement de variable:

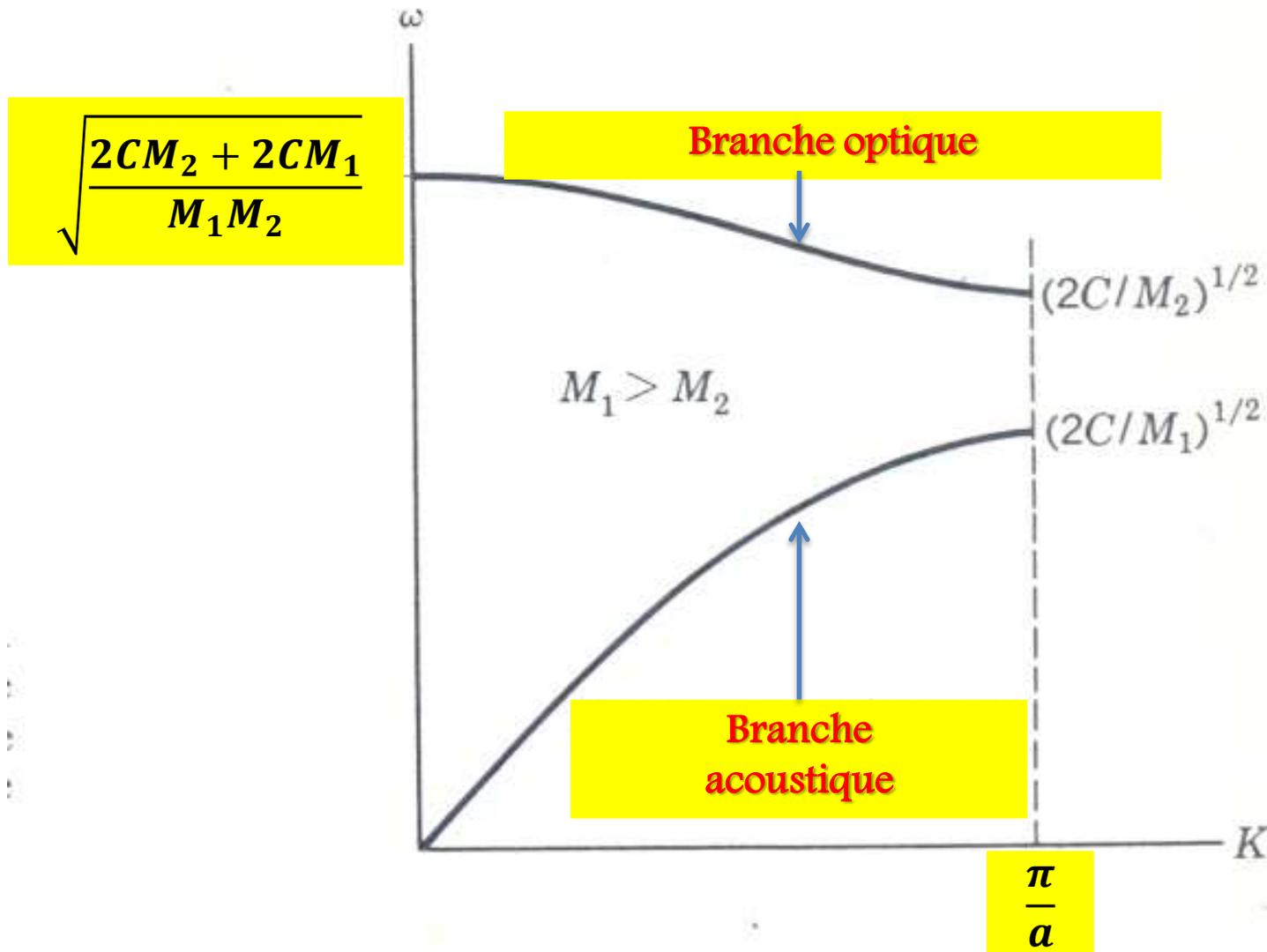
$$\Omega = \omega^2$$

$$\omega^2 = c \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (20)$$

$$\pm c \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \left( \frac{Ka}{2} \right)}$$

- L'expression  $\omega^2$  avec le **signe**  $-$  traduit la relation de dispersion pour la branche acoustique. Au voisinage de 0, la vitesse de groupe est constante et égale à la vitesse du son.

- L'expression de  $\omega^2$  avec le **signe**  $+$  traduit la relation de dispersion pour la branche optique.



**Figure 4: Branches optique et acoustique pour une chaîne linéaire diatomique .**

**La figure 4 ci-dessus montre que les solutions ondulatoires n'existent pas pour les valeurs de  $\omega$  tel que:**

$$\sqrt{\frac{2C}{M_1}} < \omega < \sqrt{\frac{2C}{M_2}} \quad (21)$$

**Ce résultat est une caractéristique des ondes élastiques dans les réseaux diatomiques. Il y a une bande interdite de fréquences à la limite de la première zone de Brillouin. Si on cherche des solutions dans cet intervalle, la valeur du vecteur d'onde  $K$  sera complexe et l'onde sera amortie dans l'espace.**

- Pour la branche optique à  $K = 0$ , on a:

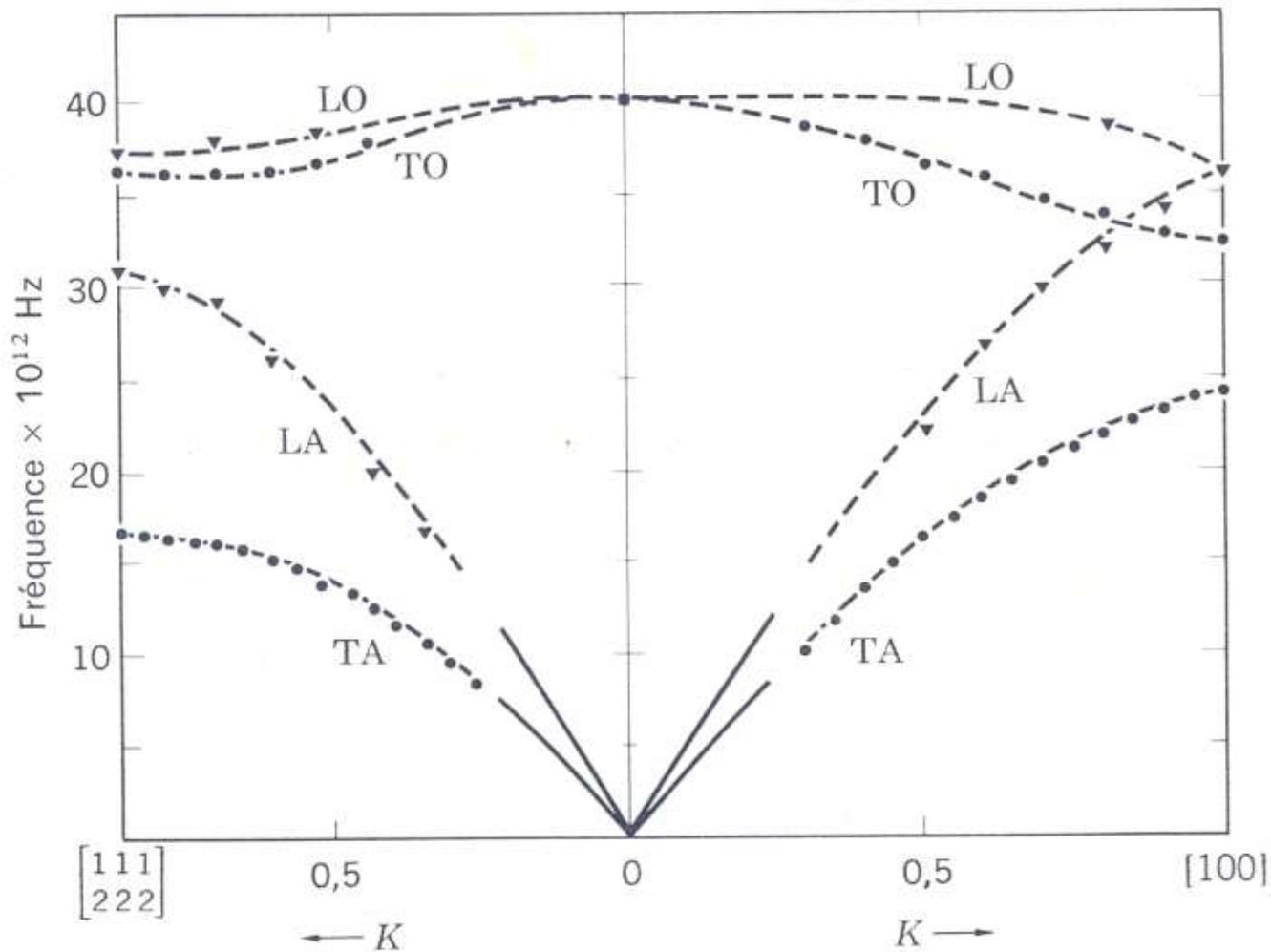
$$\frac{u}{v} = -\frac{M_1}{M_2} \quad (22)$$

Les deux atomes vibrent l'un par rapport à l'autre mais leurs centres de gravité restent fixes. Si les atomes ont des charges opposées, on peut engendrer une vibration de ce type par le champ électrique d'une onde lumineuse, c'est pourquoi cette branche est appelée branche optique.

- Pour  $K$  petit, une autre solution possible est le rapport:

$$\frac{u}{v} = 1 \quad (23)$$

Les atomes vibrent ensemble comme dans les vibrations acoustiques de grande longueur d'onde d'où l'appellation branche acoustique.



**Figure 5: Courbes expérimentales de dispersion  $\frac{\omega}{2\pi}$  en fonction de  $K$  pour le diamant (deux atomes par maille élémentaire) dans les directions  $[100]$  et  $[111]$ , on voit bien l'existence des deux branches acoustique (A) et optique (O) avec (L) longitudinale et (T) transversale).**

## 5. Chaleur spécifique du réseau et loi de Dulong-Petit

La chaleur spécifique à volume constant est la grandeur la plus fondamentale pour les solides. Elle est définie par:

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \quad (24)$$

où  $u$  est la densité d'énergie associée aux vibrations du réseau.  $c_v$  est en général appelée chaleur spécifique du réseau, pour la distinguer de la chaleur spécifique électronique (**Chapitre 8**).

**La théorie classique de la physique statistique donne pour la densité d'énergie  $u$  :**

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int H \cdot \exp(-\beta H) \cdot d\tau}{\int \exp(-\beta H) \cdot d\tau} \quad (25)$$

**$\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $k_B$  : constante de Boltzmann;**

**$T$  : la température absolue du cristal;**

**$d\tau$ : élément de volume dans l'espace des phases du cristal:**

$$d\tau = \prod_{R,\alpha} du_\alpha(R) \cdot dp_\alpha(R) \quad (26)$$

**$H$ : est l'hamiltonien classique du système.**

$$H = \sum_R \frac{p^2(R)}{2m} + U_{statique} + U_{harmonique} \quad (27)$$

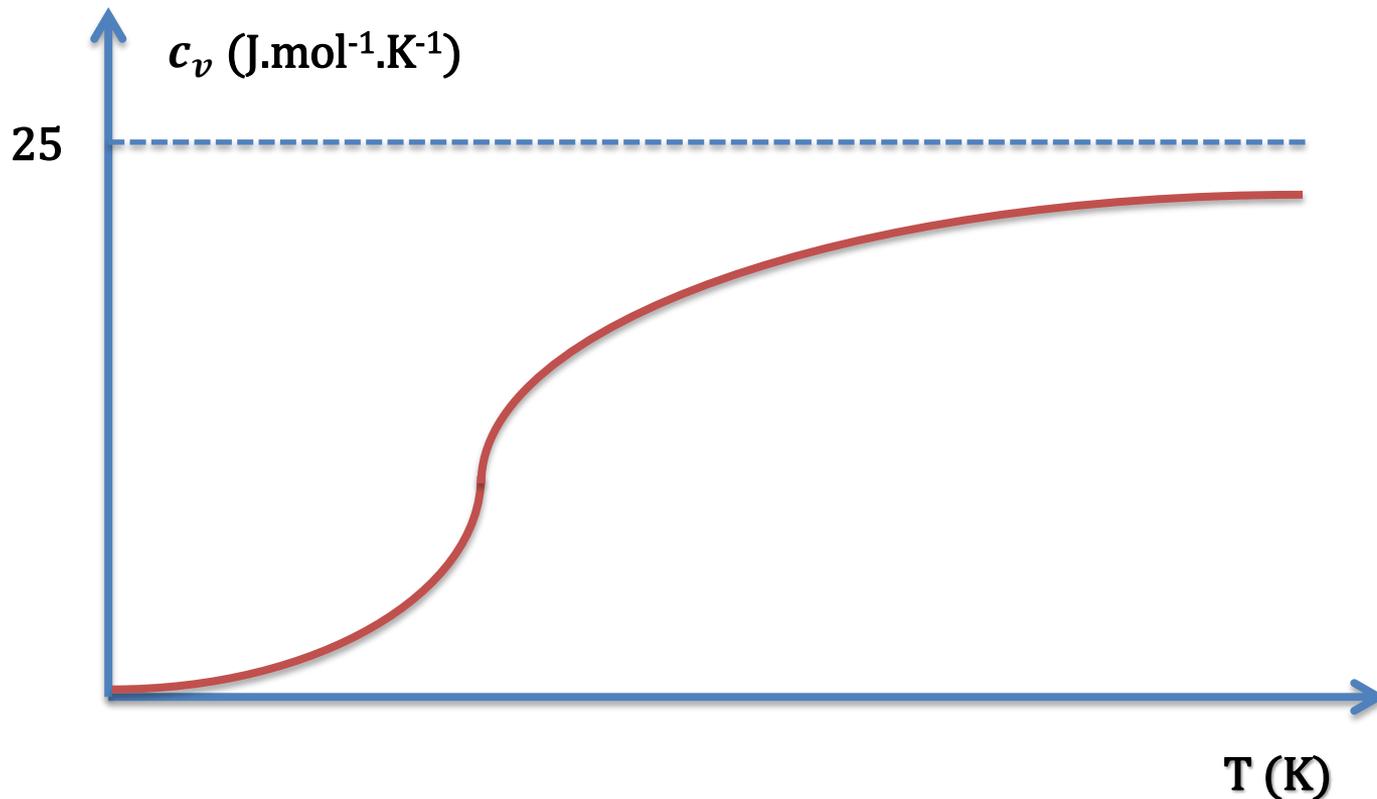
Le principe d'équipartition (**cours de physique statistique**) donne pour la densité d'énergie:

$$u = u_{statique} + 3nk_B T \quad (28)$$

La chaleur spécifique se déduit par dérivation et on obtient:

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B \quad (29)$$

Ce résultat est connu sous le nom de la **loi de Dulong et Petit**, elle affirme que la contribution à la chaleur spécifique par ion est égale à  $3k_B$ .



**Figure 6: Allure de la variation de la chaleur spécifique mesurée en fonction de la température pour un cristal de carbone**

**On remarque que:**

- **la chaleur spécifique expérimentale tend vers zéro lorsque  $T$  s'approche de zéro;**
- **elle n'est pas vraiment constante à haute température.**
- **Ce deuxième point est relié à la présence de termes anharmoniques dans le potentiel  $U$ , qui deviennent d'autant plus importants que la température augmente.**
- **La diminution lorsque  $T \rightarrow 0$  ne peut s'expliquer que dans le cadre d'un modèle quantique des vibrations du réseau.**

## 6. Quantification des vibrations du réseau

### 6.1 Retour sur la quantification de l'interaction rayonnement matière

- La théorie ondulatoire de la lumière est incapable d'expliquer les deux phénomènes suivants:

- l'effet photoélectrique;
- l'évolution de l'intensité rayonnée en fonction de la longueur d'onde par un corps chaud pour des longueurs d'onde dans le domaine UV.

- En 1905 Albert Einstein postula l'existence de **quanta d'énergie** (sorte de grains d'énergie lumineuse) qui seront appelés ultérieurement des **photons**.

Dans le cadre de cette théorie particulière d'Einstein, les rayonnements électromagnétiques, dont la lumière constitue la partie visible, transportent des **quanta d'énergie** appelés **photons**. Le **photon** est une **particule de masse nulle**, l'expression de son énergie  $\mathcal{E}$  est:

$$\mathcal{E} = h\nu \quad (30)$$

**$h$** : constante de Planck,  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s et  **$\nu$**  sa fréquence en Hz. La valeur de la quantité de mouvement du photon est donnée par l'expression:

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (31)$$

**$p$** : quantité de mouvement (J.s.m<sup>-1</sup>)

**$\lambda$** : longueur d'onde de la radiation (m)

**$c$** : célérité de la lumière,  $c = 3,00 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>

## 6.2 *Le phonon*

- Comme l'énergie d'une onde électromagnétique est quantifiée, l'énergie d'une onde élastique est aussi **quantifiée**. Le quantum d'énergie d'une onde élastique est appelé **phonon** par analogie avec le photon. Tous les concepts s'appliquant au photon s'appliquent au phonon en particulier la dualité **onde-particule**.
- Les vibrations thermiques des solides sont formées de phonons excités thermiquement.
- Les ondes sonores dans les cristaux sont formées de phonons.

- L'énergie d'un mode élastique de pulsation  $\omega$  est:

$$\mathcal{E} = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

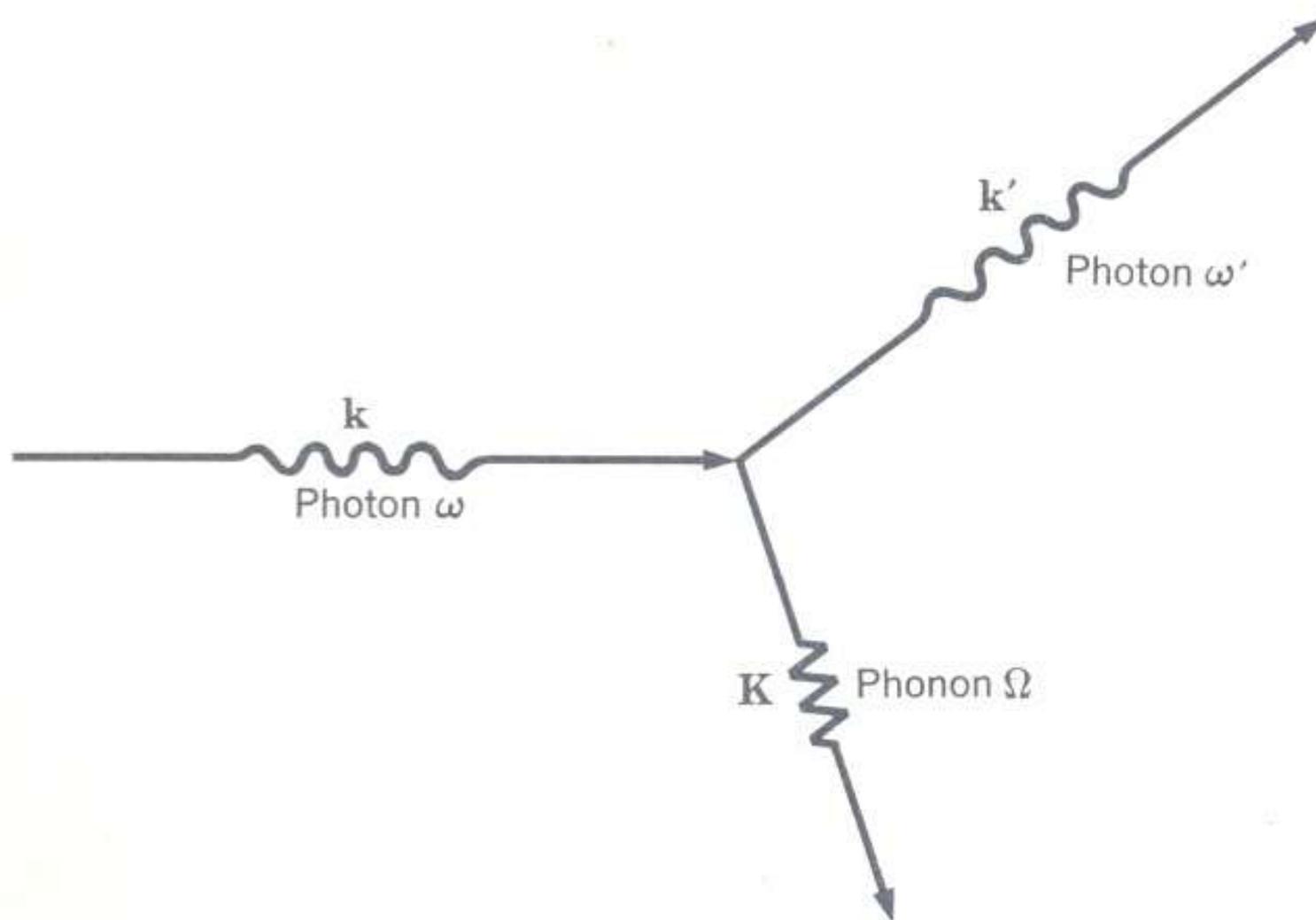
Lorsque le mode est dans l'état excité caractérisé par le nombre quantique  $n$ , c'est-à-dire lorsque le mode est occupé par  $n$  phonons. Le terme  $\hbar\omega$  est l'énergie de point zéro du mode. Il apparaît à la fois pour les **phonons** et les **photons** et découle de leur équivalence avec un oscillateur harmonique quantique de fréquence  $\omega$ , pour lequel les niveaux d'énergie sont aussi  $\left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$ .

## *6.3 Confirmations expérimentales de l'existence des phonons*

- **La contribution du réseau à la capacité calorifique à volume constant  $c_v$ , tend toujours vers 0 quand la température tend vers 0, ceci ne peut s'expliquer que si les vibrations du réseau sont quantifiées.**
- **Les rayons X et les neutrons subissent une diffusion inélastique de la part des cristaux, avec des changements d'énergie et quantité de mouvement correspondant à la création ou à l'absorption d'un ou plusieurs phonons.**

## 6.4 Diffusion inélastique d'un photon par un phonon

- On admettra qu'un phonon de **vecteur d'onde**  $\vec{K}$  interagit avec les autres particules ou champs comme s'il possédait une quantité de mouvement  $\vec{P} = \hbar\vec{K}$ .
- Considérons un photon de fréquence  $\nu$  et de pulsation  $\omega$  se propageant dans un cristal d'indice de réfraction  $n$ . la quantité de mouvement du photon est  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ .
- Lors de la diffusion du photon par le phonon on a conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement.



**Figure 7: Diffusion inélastique d'un photon de vecteur d'onde  $\vec{k}$  avec production d'un phonon de vecteur d'onde  $\vec{K}$ . Le photon diffusé a un vecteur d'onde  $\vec{k}'$ .**

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + \hbar\Omega$$

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' + \hbar\vec{K}$$

C'est-à-dire:

$$\vec{k} = \vec{k}' + \vec{K} \quad (32)$$

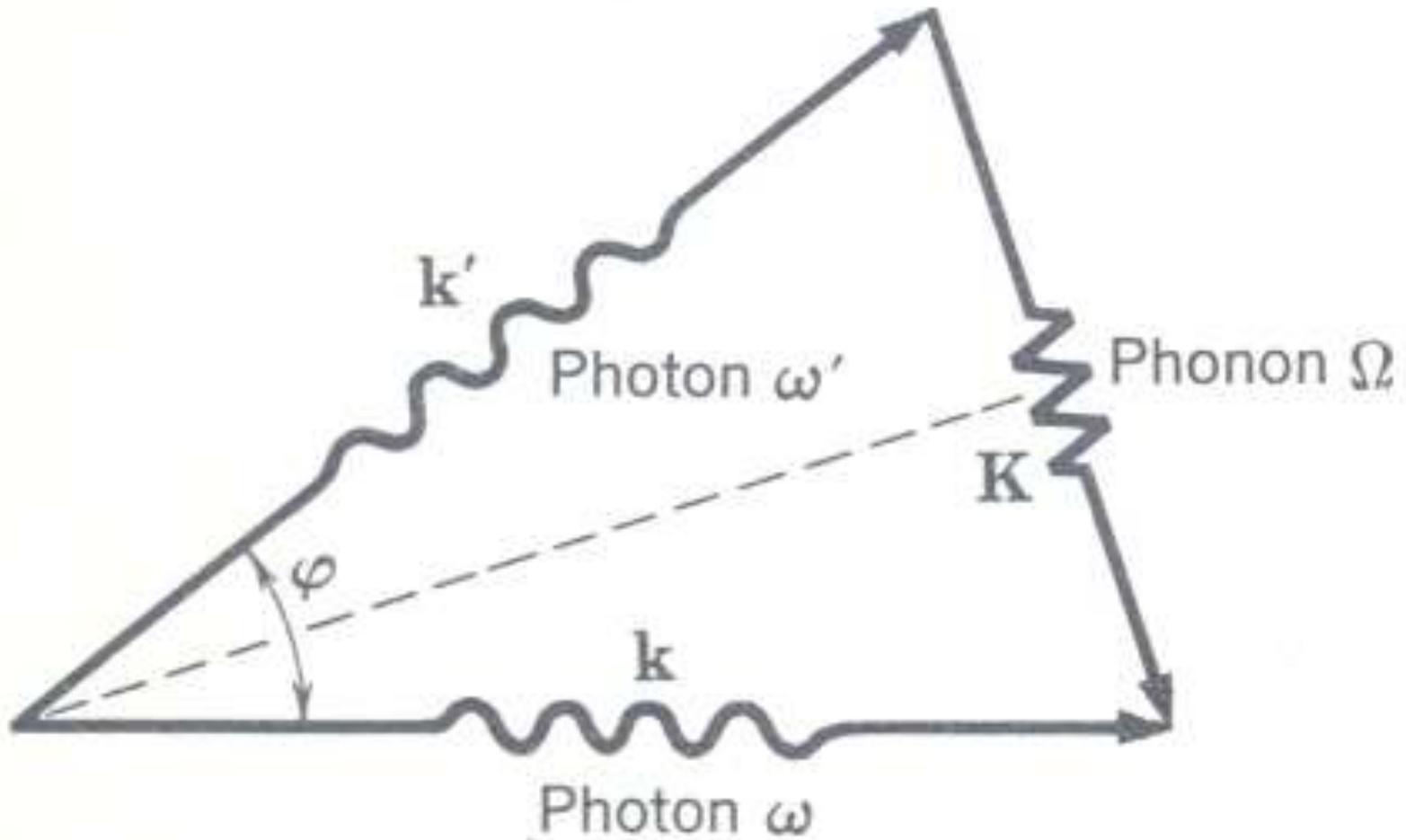
Un phonon ne peut emporter qu'une partie de l'énergie du photon incident, la vitesse  $v_s$  du phonon est bien plus faible que la célérité de la lumière  $c$ . Si on considère que  $\vec{k}$  et  $\vec{K}$  ont même amplitude, on aura:

$$\omega = c \cdot k \quad (33)$$

$$\Omega = v_s \cdot K$$

On en déduit que:

$$\begin{aligned} \omega' &\approx \omega \\ k' &\approx k \end{aligned} \quad (34)$$



**Figure 8: Diagramme d'équilibre des quantités de mouvement pour le processus de la figure 7.**

On peut alors calculer la pulsation du phonon:

$$\Omega = \frac{2v_s \omega n}{c} \sin \frac{\varphi}{2} \quad (35)$$

La diffusion de la lumière visible issue d'une source laser intense a été utilisée pour engendrer des phonons de courte longueur d'onde dans le quartz et le saphir. Les **variations observées** de la fréquence des photons sont en **bon accord** avec les **variations calculées** par la formule ci-dessus en utilisant comme vitesse du son les valeurs mesurées à des fréquences plus basses par des méthodes ultrasonores. La diffusion de la lumière par les phonons dans les solides est appelée **diffusion de Brillouin**.

## 7. Propriétés optiques dans l'infrarouge

Un cristal ionique cubique, avec deux ions par maille élémentaire, de charges  $\pm e$  et de masse respectives  $M_1$  et  $M_2$  est soumis à l'action d'une onde électromagnétique dont les photons ont une longueur d'onde  $\lambda_e$  dans le domaine infrarouge, c'est-à-dire que la pulsation  $\omega$  de l'onde électromagnétique est du même ordre de grandeur que la pulsation propre  $\omega_p$  des oscillations transversales optiques du cristal. Les photons de l'O.E.M vont être absorbés et créer des phonons optiques de même énergie et de même vecteur d'onde (conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie).

La longueur d'onde est très grande devant le paramètre du réseau, le vecteur d'onde est très petit devant les dimensions de la première zone de Brillouin. Le champ électrique de l'onde va créer des vibrations transversales des ions du cristal (oscillation forcées) avec un vecteur d'onde  $\vec{k} \rightarrow \vec{0}$ .

Les équations de mouvement des ions s'obtiennent à partir de (18a) en ajoutant le terme  $\pm eE$  et en mettant  $k = 0$ .

$$\begin{cases} -\omega^2 M_1 u = 2C(v - u) + eE \\ -\omega^2 M_2 v = 2C(u - v) - eE \end{cases} \quad (36)$$

**On pose:**

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \quad (37)$$

$$\omega_T = \frac{2C}{\mu} \quad (38)$$

**On obtient alors:**

$$u - v = \frac{eE/\mu}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (39)$$

**Cette équation induit un phénomène de résonance (comme toutes les oscillations forcées mécaniques, électriques, etc.) pour  $\omega = \omega_T$ . Le moment dipolaire induit par le champ électrique:**

$$\vec{p} = (u - v)\vec{E} \quad (40)$$

La polarisation diélectrique  $\vec{P}$  est, par définition, le moment dipolaire par unité de volume (**Chapitre 11: Matériaux diélectriques**):

$$P = Ne(u - v) = \frac{Ne^2/\mu}{\omega_T^2 - \omega^2} E \quad (41)$$

$N$  étant le nombre de cations, qui est aussi le nombre d'anions, par unité de volume.

L'équation (41) conduit à une permittivité diélectrique de la forme:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \times [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \quad (42)$$

$\varepsilon(0)$ : la permittivité diélectrique statique;

$\varepsilon(\infty)$ : la permittivité diélectrique à haute fréquence.

Les O.E.M de fréquence  $\omega_T < \omega < \omega_L$  ne peuvent pas se propager dans le cristal mais seront réfléchies à la surface.

## 8. Phonons localisés

Le cristal parfait n'existant pas, le **spectre de phonons** du cristal réel est **modifié** par les **défauts cristallins** et les atomes d'**impuretés**.

Considérons dans un réseau diatomique  $A^+B^-$  la substitution de l'ion lourd  $B^-$  par un ion léger  $C^-$ . L'ion  $C^-$  vibre dans une cage formée par les ions  $A^+$  qui l'entourent. Ce mode a un moment dipolaire. Le réseau cristallin dans l'entourage de l'ion  $C^-$  sera légèrement déformé par la vibration, mais l'amplitude de la déformation décroîtra rapidement avec la distance par rapport à l'ion  $C^-$ . Une telle vibration est appelée phonon localisé (**Devoir 7: Exercice 4: phonon localisé sur une chaîne linéaire**).

# 9. Applications

## Application 1 : Vibrations dans un cristal cubique

On considère un cristal dont le réseau est cubique simple, de paramètre  $a$ , dont la maille élémentaire contient un seul atome de masse  $M$ . Il est le siège d'une vibration longitudinale de vecteur d'onde  $\vec{k}$

1. Schématiser le déplacement particulière des plans dans le cas d'une onde longitudinal de vecteur d'onde  $\vec{k} (k, 0, 0)$ .

2. Soit  $C_p$  la constante de la force de rappel entre un atome du plan  $p$  et les plans  $p \pm s$ , en utilisant la loi de Hooke, écrire l'expression de la force s'exerçant sur les atomes du plan  $p$ .

**3.** Soit  $R_0$  la distance entre deux plans d'atomes à l'équilibre et  $U(R)$  l'énergie potentielle d'interaction, montrer que :

$$C_s = \left( \frac{d^2 U}{dR^2} \right)_{R=R_0}$$

**4.** Ecrire l'équation de mouvement du plan  $p$ .

**5.** On cherche des solutions de l'équation précédente sous forme d'onde plane monochromatique :

$$u_{p+s} = u_0 \exp[i(p+s)kr - i\omega t]$$

Où "exp" désigne la fonction exponentielle,  $r$  la distance entre deux plans consécutifs dans la direction de  $\vec{k}$ . Montrer que la relation de dispersion  $\omega^2 = f(k)$  s'écrit :

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{s>0} C_s [1 - \cos(skr)]$$

**6.** On s'intéresse au cas où l'interaction est limitée aux premiers voisins, on note  $C_1$  la constante de rappel. Ecrire la nouvelle expression de la relation de dispersion.

**7.a.** En déduire les expressions des fonctions :

$$\omega^2 = f(k)$$

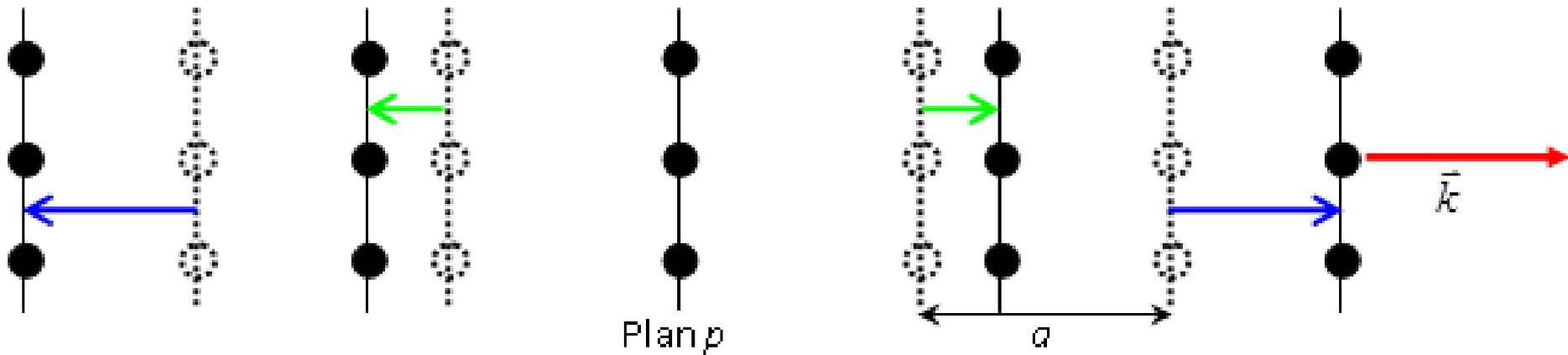
$$\omega = g(k)$$

**7.b.** Etudier leurs variations et donner leurs représentations graphiques.

**8.** Calculer la vitesse de groupe  $v_g$  du paquet d'onde. Donner la représentation graphique, dans l'intervalle  $\left[0, \frac{\pi}{r}\right]$  de la fonction:

$$v_g = h(k)$$

1. Si une vibration se propage dans ce cristal suivant une direction donnée  $[100]$  tous les plans perpendiculaires à cette direction se déplacent en phase et on peut décrire le déplacement par une seule coordonnée  $u_p$  le déplacement d'un plan  $p$  par rapport à la position l'équilibre.



**2.** Soit  $C_s$  la constante de rappel entre le plan  $p$  et le plan  $p + s$ ,  $p$  est soumis à l'action de tous les plans  $s$ ,  $s \neq p$ . D'après la loi de Hooke la force appliquée est proportionnelle au déplacements relatifs des deux plans  $p + s$  et  $p$  :

$$F_p = \sum_{s \neq p} C_s (u_{p+s} - u_p)$$

$u_{p+s}$  déplacement du plan  $p + s$  par rapport à la position d'équilibre et  $u_p$  déplacement du plan  $p$  par rapport à la position d'équilibre.

**3.** Soit  $U(R)$  l'énergie potentielle d'interaction,  $U(R)$  est continue et indéfiniment dérivable. Pour un petit déplacement  $\delta R$  autour de la position d'équilibre  $R = R_0$  on peut remplacer  $U(R)$  par l'expression de son développement limité au voisinage de  $R_0$ :

$$U(R) = U(R_0) + \delta R \cdot \left( \frac{dU}{dR} \right)_{R=R_0} + \frac{1}{2} (\delta R)^2 \cdot \left( \frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R=R_0} + \dots \quad (1)$$

$U(R)$  est une fonction paire donc les termes d'ordres impairs sont nuls, il vient que :

$$U(R) = U(R_0) + \frac{1}{2} (\delta R)^2 \cdot \left( \frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R=R_0} + \dots \quad (2)$$

La force  $F$  de rappel dérive de l'énergie potentielle on a alors :

$$F = -\frac{dU}{d(\delta R)}$$

On dérive l'expression (2) par apport à  $\delta R$  ce qui donne:

$$F = -\delta R \cdot \left( \frac{d^2 U}{dR^2} \right)_{R=R_0}$$

En utilisant la définition de la force de rappel :

$$F = -C_s \cdot \delta R$$

L'identification des deux expressions donne :

$$C_s = \left( \frac{d^2 U}{dR^2} \right)_{R=R_0} \quad (3)$$

4. Soit  $M$  la masse d'un atome du cristal dans le plan  $p$ , la deuxième loi de Newton donne :

$$M \frac{d^2 u_p}{dt^2} = \sum_{s \neq p} C_s (u_{s+p} - u_p) \quad (4)$$

5. On cherche des solutions de l'équation précédente sous forme d'ondes planes monochromatiques :

$$u_{p+s} = u_0 \exp[i(p+s)kr - i\omega t]$$

$$u_p = u_0 \exp[ipkr - i\omega t]$$

$r$  la distance entre deux plans consécutifs dans la direction de  $[100]$ , dans ce cas  $r$  est égale au paramètre du réseau, soit  $r = a$ .

$$\begin{aligned}
 u_{p+s} - u_p &= (u_0 \exp[-i\omega t]) \cdot (\exp[i(p+s)ka] - \exp[ipka])
 \end{aligned}$$

$$M \frac{d^2 u_p}{dt^2} = -M\omega^2 (u_0 \exp[-i\omega t]) \cdot (\exp[ipka])$$

Après simplification la relation (4) devient :

$$\omega^2 M = \sum_{s \neq p} C_s (1 - \exp[iksa])$$

$$\begin{aligned}
 \omega^2 M = & \sum_{\substack{s=-1 \\ s=+\infty}}^{s=-\infty} C_{-s} (1 - \exp[-iks a]) + \\
 & \sum_{s=1} C_s (1 - \exp[iks a])
 \end{aligned}$$

De plus  $C_{-s} = C_s$ :

$$\omega^2 M = \sum_{s=1}^{s=+\infty} [C_s(1 - \exp[-iksa]) + C_s(1 - \exp[iksa])]$$

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{s=1}^{s=+\infty} C_s(1 - \cos[ska])$$

**6.** Si on se limite au premiers proches voisins ( $s = 1$ ) on obtient :

$$\omega^2 = \frac{2C_1}{M} (1 - \cos[ka])$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4C_1}{M} \left| \sin \left[ \frac{ka}{2} \right] \right|^2}$$

**7.a** Les fonctions  $f(k)$  et  $g(k)$  sont définies par:

$$f(k) = \frac{2C_1}{M} (1 - \cos[ka]) = \frac{4C_1}{M} \sin^2 \left[ \frac{ka}{2} \right]$$

$$g(k) = \sqrt{\frac{4C_1}{M} \left| \sin \left[ \frac{ka}{2} \right] \right|}$$

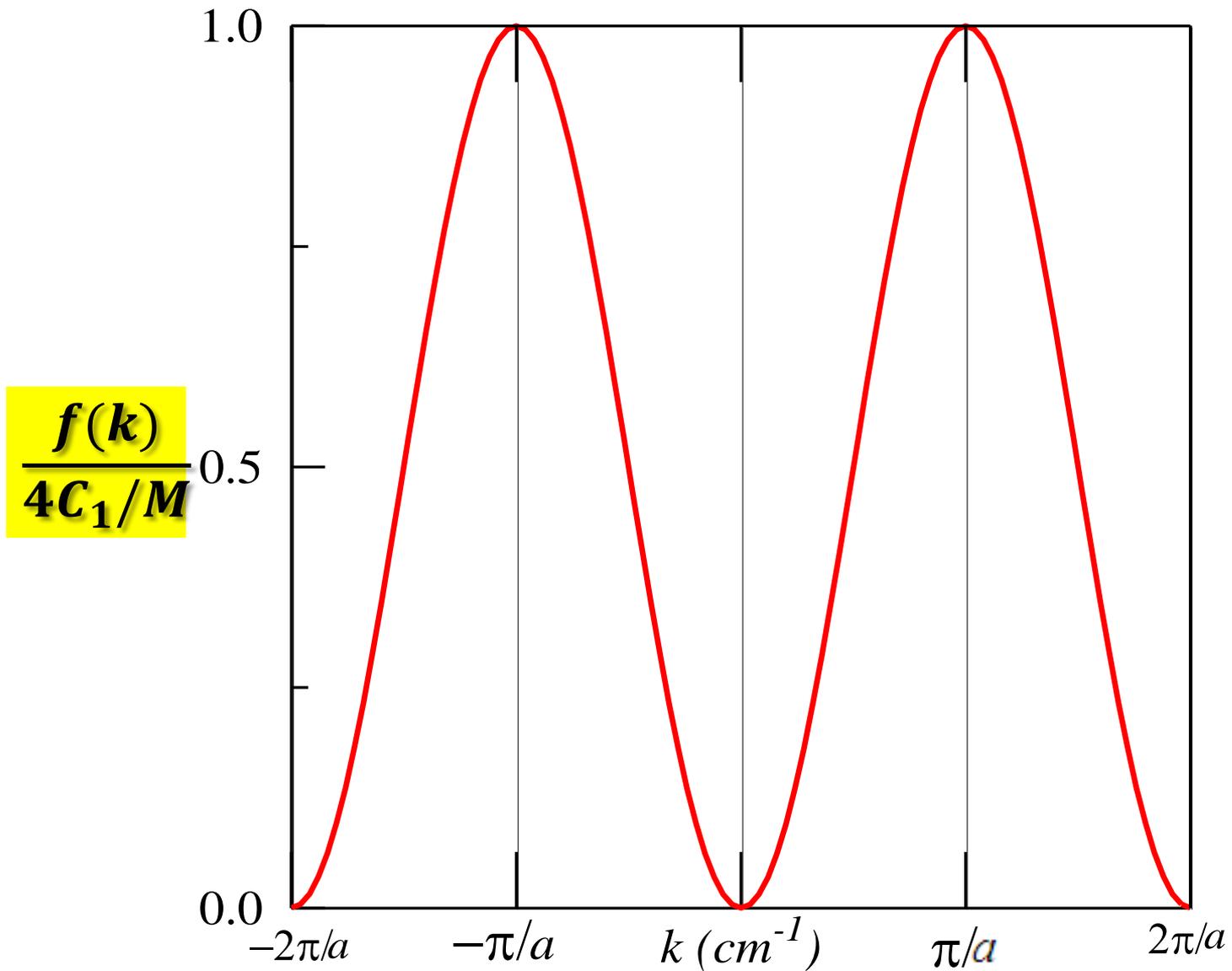
**7.b** Les deux fonctions sont périodiques:

$$\frac{ka}{2} = \pi \text{ soit } k = \frac{2\pi}{a}$$

La période égale à la longueur de la première zone de Brillouin.

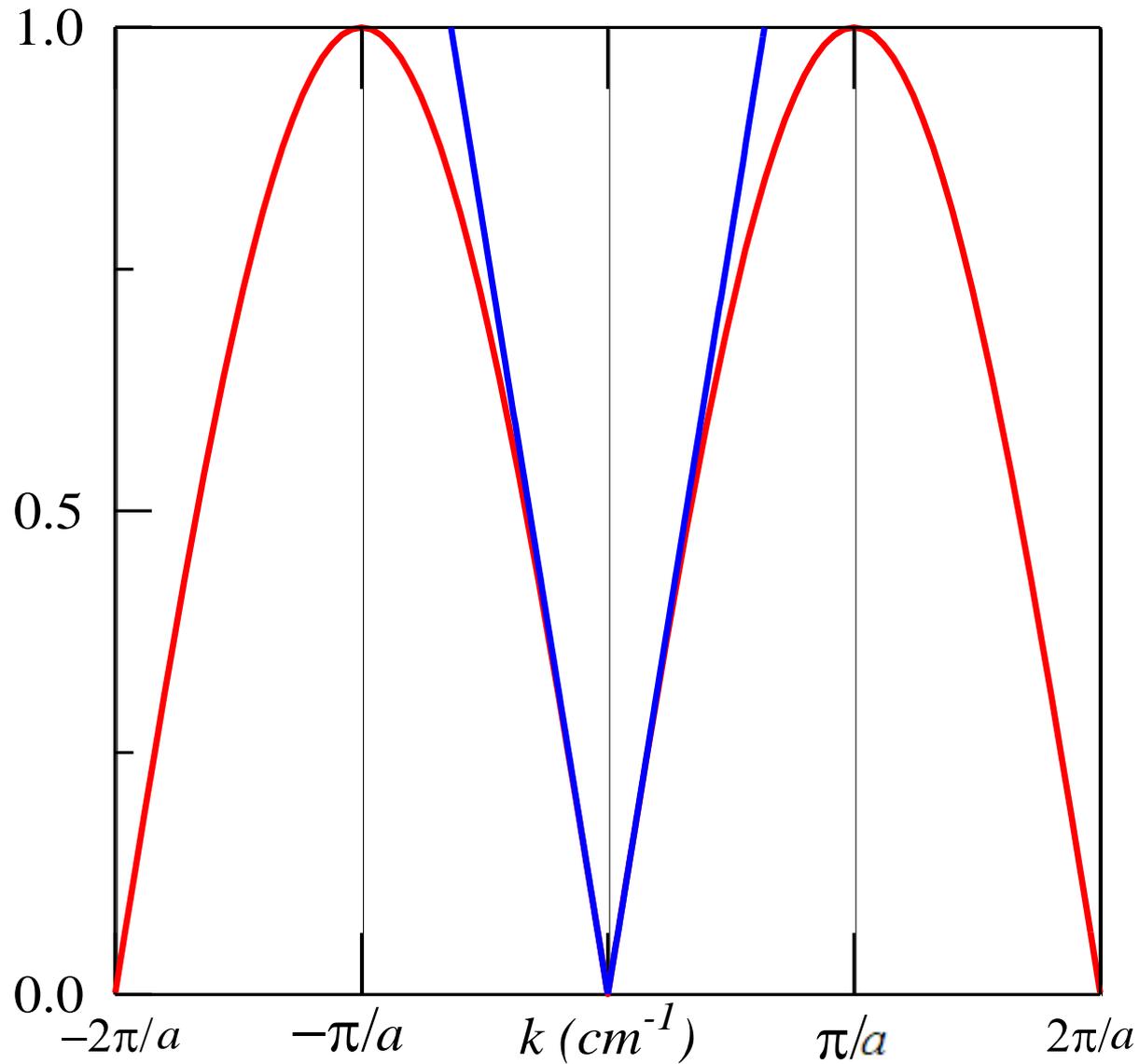
$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$$

C'est-à-dire que les valeurs de  $k$  appartiennent à la première zone de Brillouin. Le paramètre de la maille est de l'ordre de 1 Å, la valeur maximale de  $k$  est l'ordre de  $10^8 \text{ cm}^{-1}$ .



**Représentation graphique de  $f(k)$ .**

$$\frac{g(k)}{\sqrt{4C_1/M}}$$



**Représentation graphique de  $g(k)$ .**

On remarque que pour  $k \rightarrow 0$  ( $k \ll \frac{1}{a}$ ,  $\lambda \gg a$ )  $\omega$  est proportionnelle à  $k$  c'est-à-dire le cristal se comporte vis-à-vis de l'onde vibratoire **comme un milieu continu.**

**8.** La vitesse d'un paquet d'onde est la vitesse de groupe, définie par :

$$\vec{v}_g = \overrightarrow{\text{grad}} \omega(k)$$

Relation valable à deux ou trois dimensions. Cette vitesse est la vitesse de transmission de l'énergie dans le milieu.

A partir de l'expression de  $\omega$  on peut calculer  $v_g$  :

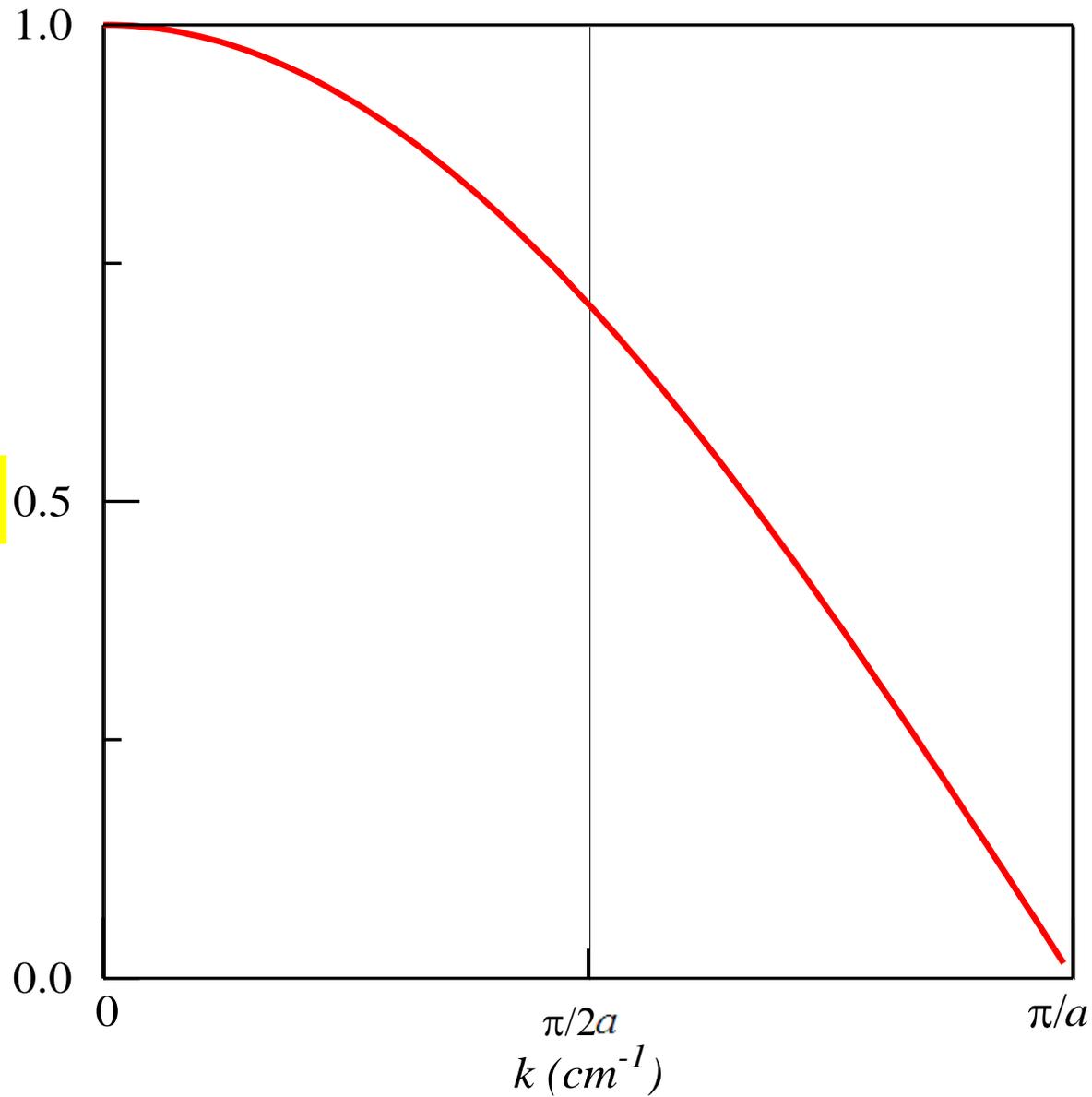
$$v_g = a \sqrt{\frac{C_1}{M}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right)$$

La figure ci-dessous représente les variations de la fonction:

$$h(k) = \frac{v_g}{a \sqrt{\frac{C_1}{M}}} = \cos\left[\frac{ka}{2}\right]$$

La vitesse de groupe est nulle à la limite de la première zone de Brillouin, ce qui dénote la naissance d'une onde stationnaire dans le cristal.

**$h(k)$**



**Représentation graphique de  $h(k)$ .**

## Application 2 : Anomalie de Kohn dans les métaux

Considérons un réseau cubique simple, de paramètre  $a$  et dont la maille élémentaire contient un seul type d'atome de masse  $M$ . Il est le siège d'une vibration longitudinale de vecteur d'onde  $\vec{k}$  le long de la direction  $[100]$ . Dans le cas où les atomes sont métalliques la constante de rappel  $C_p$  s'écrit:

$$C_p = A \frac{\sin(pk_0 a)}{pa}$$

$A$  et  $k_0$  sont des constantes. Montrer que la relation de dispersion  $\omega^2 = f(k)$  s'écrit:

$$\omega^2 = \frac{A}{M} \sum_{p=1}^{p=+\infty} \frac{\sin(pk_0 a)}{pa} (1 - \cos(pka))$$

En déduire que:

$$\lim_{k \rightarrow \pm k_0} f'(k) = \infty$$

A partir de la relation de dispersion on déduit:

$$f'(k) = \frac{A}{M} \sum_{p=1}^{p=+\infty} (\cos[pa(k_0 - k)] - \cos[pa(k_0 + k)])$$

$$\lim_{k \rightarrow k_0} f'(k) = \frac{A}{M} \sum_{p=1}^{p=+\infty} (1 - \cos[2pk_0a]) = +\infty$$

$$\lim_{k \rightarrow -k_0} f'(k) = \frac{A}{M} \sum_{p=1}^{p=+\infty} (\cos[2pk_0a] - 1) = -\infty$$

La fonction  $\omega = g(k)$  n'est pas dérivable en  $k_0$ , elle présente un point anguleux en  $k_0$ . Le vecteur:

$$\vec{k}_F = \frac{1}{2} \vec{k}_0$$

est appelé vecteur de Fermi (Physique des Matériaux II-SMP 6).

# Bibliographie

## 1. INTRODUCTION A LA PHYSIQUE DE L'ETAT SOLIDE

Charles Kittel - Dunod-Université (3<sup>ème</sup> édition)

## 2. PHYSIQUE DES SOLIDES

Neil W. Ashcroft et N. David Mermin - EDP Sciences

## 3. INITIATION A LA PHYSIQUE DU SOLIDE - EXERCICES COMMENTES

J. CAZAUX - Masson Editeur