

ENSICAEN  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE D'INGÉNIEURS DE CAEN  
& CENTRE DE RECHERCHE

# Approche quantique au transport dans les matériaux

**Raymond Frésard**

*Laboratoire Crismat, UMR CNRS-ENSICAEN (ISMRA) 6508, Caen, France*

## PLAN DE L'EXPOSÉ

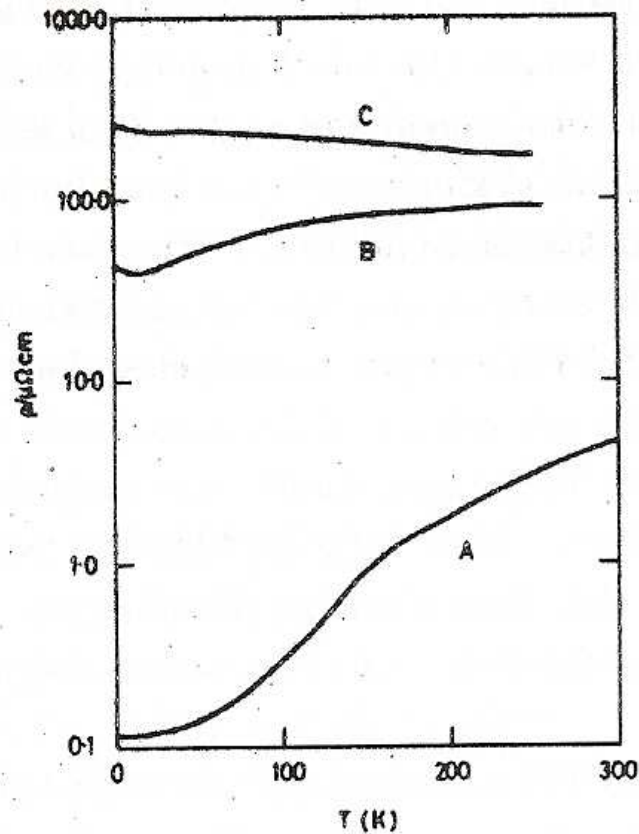
- Introduction aux métaux amorphes.
- Introduction aux formules de Kubo.
- Diffusion par un potentiel : déphasages, matrice  $T$  et section efficace.
- Ordre à courte portée : facteur de structure.
- Approximation du milieu effectif : fonction de Green (**temps de vie**), conductivité (**temps de transport**) et pouvoir thermoélectrique.
- Applications numériques.
- Résumé.

## REVUES :

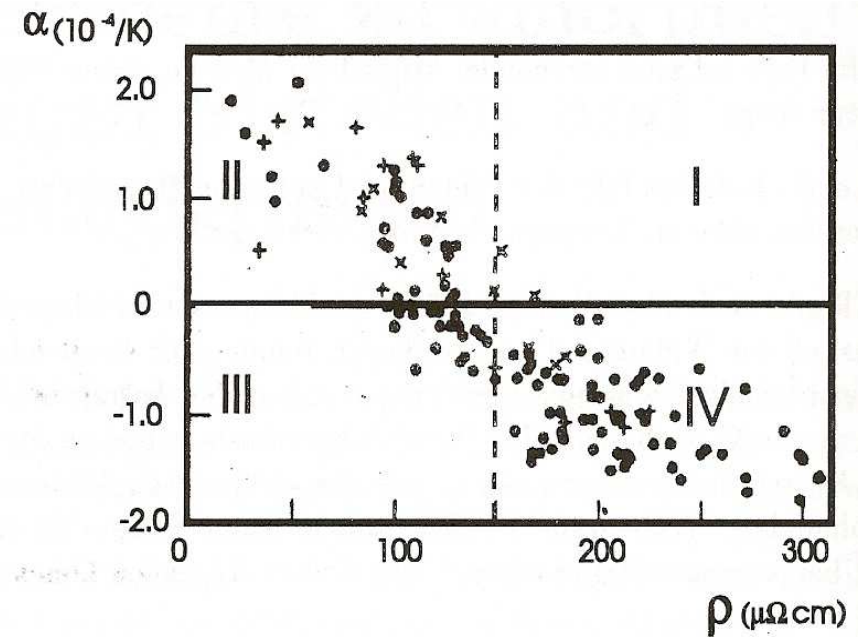
- P. Häussler, *Phys. Reports* **222**, 65 (1992).
- P. J. Cote, L. V. Meisel, *Electrical transport in glassy metals*, Glassy Metals I, ed. H. Beck, H.-J. Güntherodt, Springer (1981).
- Glassy Metals III, ed. H. Beck, H.-J. Güntherodt, Springer (1994).

Thermoélectricité : de la théorie au dispositif, Carcans-Maubuisson, mai 2008

## Résistivité de métaux désordonnés : exemples



Dépendances typiques en température de la résistivité d'un métal ordonné (A), d'un métal désordonné "faiblement" résistant (B) et d'un métal désordonné "fortement" résistant (C).



Corrélation de Mooij à température ambiante pour des alliages massifs (+), des alliages en films minces (●) et des alliages amorphes (×) ( $\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ ).

## Pouvoir thermoélectrique de métaux désordonnés : exemples

### Les alliages amorphes $\text{Au}_x\text{Sb}_{100-x}$

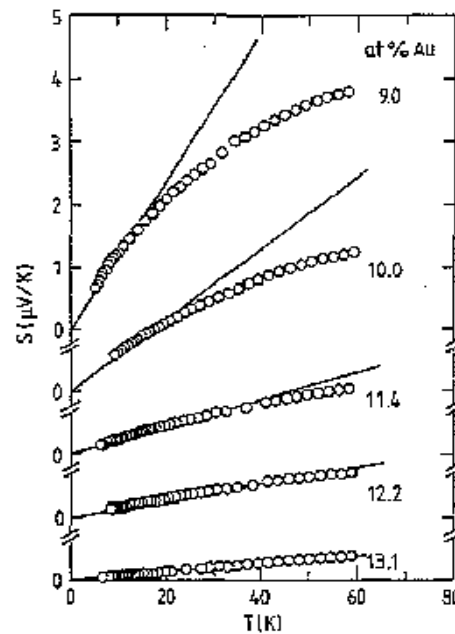


Figure 4. Thermopower  $S$  of amorphous  $\text{Au}_x\text{Sb}_{100-x}$  in the vicinity of  $x_c$  after annealing at 60 K. The numbers next to the data give the Au content in at.%. The straight lines are calculated using linear regression.

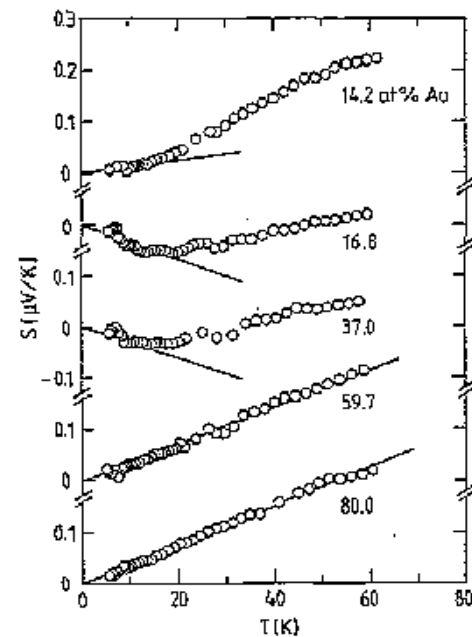


Figure 5. Thermopower  $S$  of amorphous  $\text{Au}_x\text{Sb}_{100-x}$  for  $x \geq 14.2$  at.% after annealing at 60 K. The numbers next to the data give the Au content in at.%. The straight lines are calculated using linear regression.

**Pouvoir thermoélectrique** : son signe et sa pente varient avec  $x$ .

**Photoémission** : un pseudo-gap proche de l'énergie de Fermi s'ouvre pour  $x < 80\%$ .

## Coefficients de transport : formule de Kubo

Pour un ensemble d'électrons sans interactions se déplaçant dans le potentiel des ions  $\phi(\vec{r})$ , éventuellement désordonné, et soumis à un champ électrique extérieur  $\vec{E}$  :

$$H_T = \frac{p^2}{2m} + \phi(\vec{r}) - q\vec{E} \cdot \vec{r} \equiv H - q\vec{E} \cdot \vec{r}.$$

On écrit l'équation de Liouville :  $N \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{i}{\hbar} \text{Tr} \hat{\rho} [H_T, \vec{v}]$ , et on développe l'opérateur  $\hat{\rho}$  comme :

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_e + \hat{\rho}_1 + \dots \quad \text{où} : \quad \hat{\rho}_e = \frac{1}{1 + e^{\beta(H-\mu)}}$$

et  $\hat{\rho}_1$  est linéaire en  $E$ . Il faut donner une expression de  $\hat{\rho}_1$ . La transformée de Laplace de son équation de Liouville s'écrira ( $y(\epsilon) = \epsilon \int_0^\infty dt y(t) e^{-\epsilon t}$ ) :

$$\epsilon \hat{\rho}_1(\epsilon) - \frac{1}{i\hbar} [H, \hat{\rho}_1](\epsilon) \equiv G^{-1}(\epsilon) \hat{\rho}_1(\epsilon) = -\frac{q}{i\hbar} \vec{E} \cdot [\vec{r}, \hat{\rho}_e] \quad \text{d'où} :$$

$$\hat{\rho}_1(\epsilon) = q \int_0^\beta d\lambda (1 - \hat{\rho}_e) G(\epsilon) \vec{E} \cdot \vec{v}(i\hbar\lambda) \hat{\rho}_e$$

Et on obtient la formule de Kubo :

$$\sigma = nq^2 \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{3} \int_0^\beta d\lambda \left\langle \frac{1}{N} \text{Tr} (\hat{\rho}_e \vec{v} (1 - \hat{\rho}_e) G(\epsilon) \vec{v}(i\hbar\lambda)) \right\rangle$$

où on a pris la moyenne configurationnelle qui rend le système isotrope.

## Coefficients de transport : formule de Kubo et limite de diffusion faible

Soit, en introduisant les opérateurs de courant :

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{-\partial f}{\partial E} \sigma(E)$$

où  $f$  est la fonction de Fermi, et  $\sigma(E)$  s'obtient comme :

$$\sigma(E) = \frac{2\hbar}{3\pi} \text{Tr} \langle \vec{j} \text{Im}(G(E^+)) \vec{j} \text{Im}(G(E^+)) \rangle$$

De même, si une différence de température est appliquée aux bords de l'échantillon, on obtient (en l'absence de courant):

$$S = -\frac{1}{qT} \frac{L^{12}}{L^{11}}$$

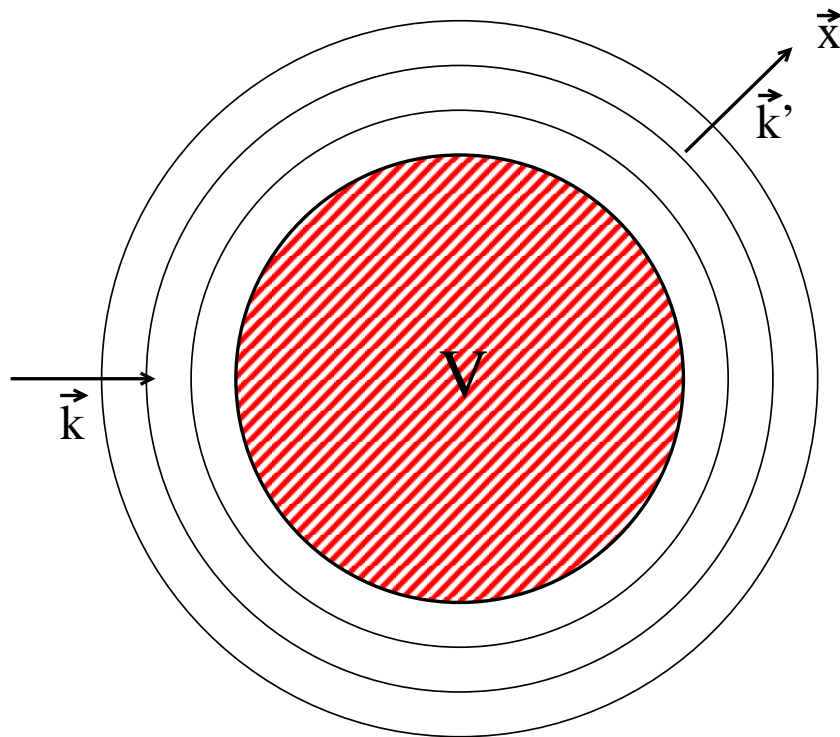
où :  $L^{11} = -\sigma/q^2$ , et  $L^{12}$  prend la même expression que  $\sigma$ , avec un des opérateurs courant remplacé par le courant de chaleur  $\vec{j}_Q$ .

Limite de diffusion faible (formule de Ziman) :

$$\rho_{\text{Ziman}} = \frac{3\pi n}{4\hbar e^2 v_F^2 k_F^4} \int_0^{2k_F} dq q^3 S(q) |t(E_F)|^2$$

qui fait intervenir le facteur de structure  $S(q)$  et la matrice  $T$ .

## Diffusion par un potentiel de portée finie



Asymptotiquement, on a :

$$(2\pi)^{3/2} \langle \vec{x} | \Psi^+ \rangle \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} + \frac{e^{ikx}}{x} f(\vec{k}', \vec{k}),$$

où l'amplitude de diffusion  $f(\vec{k}', \vec{k})$  est reliée à la section efficace par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vec{k}', \vec{k})|^2 d\Omega,$$

et à la matrice  $T$  par :

$$f(\vec{k}', \vec{k}) = -\frac{2\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \vec{k}' | T | \vec{k} \rangle.$$

La matrice  $T$  est introduite comme :

$V|\Psi^+\rangle = T|\Phi\rangle$  où  $|\Phi\rangle$  désigne l'onde plane entrante, et s'obtient en résolvant :

$T = V + VG_0^{(+)}T$ , où  $G_0^{(+)} = (E - H_0 + i\epsilon)^{-1}$ , l'équation de Lippmann – Schwinger.

## Développement en ondes partielles

Une onde plane se décompose en ondes partielles comme :

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} = 4\pi \sum_{l \geq 0} \sum_{m=-l}^l i^l Y_l^{m*}(\theta_k, \phi_k) j_l(kx) Y_l^m(\theta_x, \phi_x).$$

$$\text{Asymptotiquement : } j_l(kx) \sim \frac{e^{i(kx-l\pi/2)} - e^{-i(kx-l\pi/2)}}{2ikx}$$

Soit la superposition d'une onde sphérique sortante et d'une onde sphérique entrante.

Si le potentiel est de symétrie sphérique, l'amplitude de diffusion  $f(\vec{k}', \vec{k})$  ne dépend que de  $k$  ( $= \sqrt{2mE}/\hbar$ ) et de l'angle entre  $\vec{k}'$  et  $\vec{k}$ ,  $\theta \equiv \theta_{\vec{k}', \vec{k}}$ . On la décomposera en ondes partielles :

$$f(\vec{k}', \vec{k}) = \sum_{l \geq 0} (2l + 1) P_l(\cos(\theta)) f_l(k), \text{ où } f_l(k) = \frac{e^{i\delta_l(k)} \sin(\delta_l(k))}{k}.$$

Ici  $\delta_l(k)$  représente le déphasage de la  $l^{\text{ème}}$  onde partielle. Finalement, le tout s'interprète à l'aide du comportement asymptotique de la fonction d'onde :

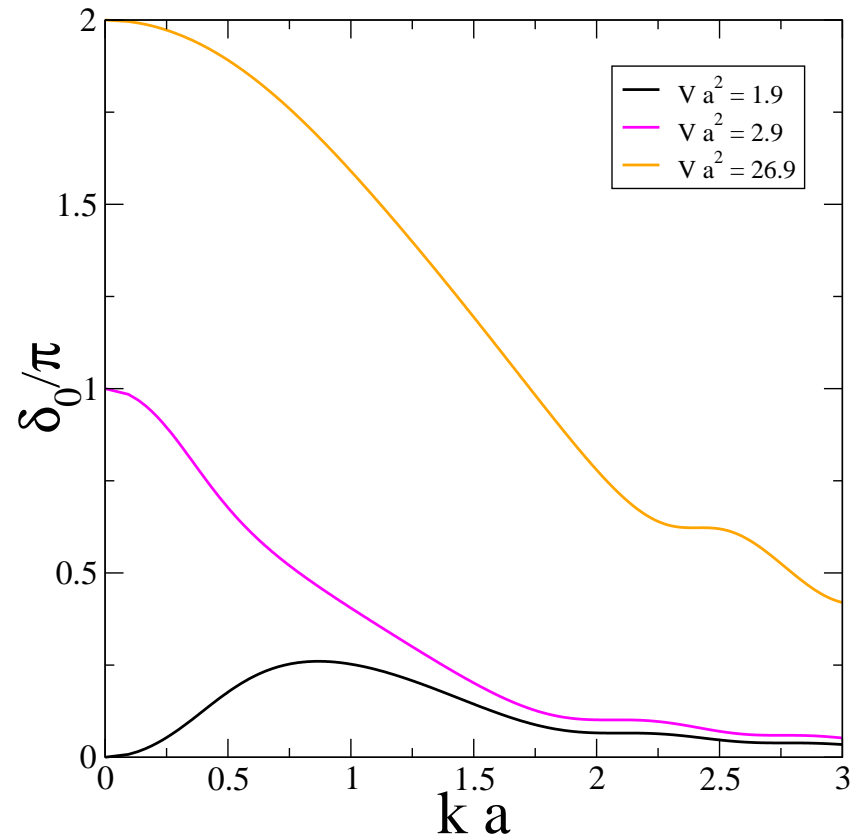
$$(2\pi)^{3/2} \langle \vec{x} | \Psi^+ \rangle \sim \sum_{l \geq 0} (2l + 1) \frac{P_l(\cos(\theta))}{2ik} \left\{ (1 + 2ik f_l(k)) \frac{e^{ikx}}{x} - \frac{e^{-i(kx-l\pi)}}{x} \right\}$$

L'onde sortante est déphasée, au contraire de l'onde entrante.

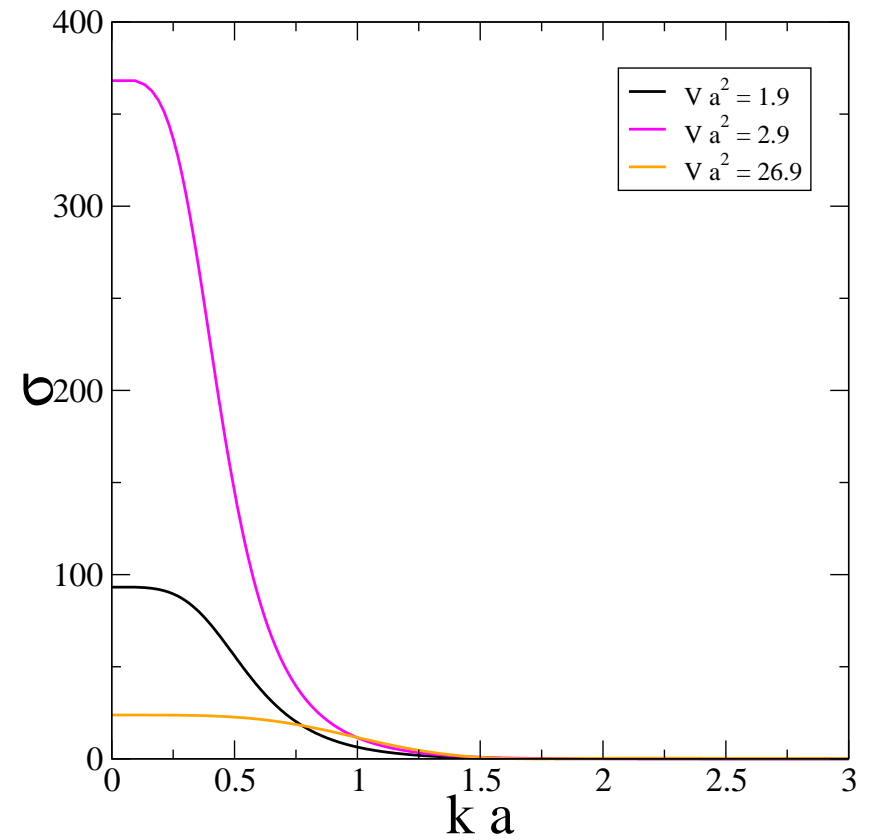


## Déphasage du puits de potentiel

Déphasage du puits de potentiel carré sphérique



Section efficace du puits carré sphérique



En fonction de la profondeur du puits, le potentiel admet un ou plusieurs états liés.

## Fonction de corrélation de paires et facteur de structure

Dans un cristal la position de tous les atomes est connue.

Dans un liquide ou un amorphe il n'y a pas d'ordre à longue portée, mais à courte portée. Il est décrit par des fonctions de corrélation, comme :

$$g(R) = \langle n(\mathbf{R}_2)n(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}) \rangle \frac{1}{n^2}$$

L'intégrale  $z = 4\pi n \int g(R)R^2 dR$  sur le 1<sup>er</sup> pic de  $g(R)$  donne le nombre de premiers voisins (10 ou 11).

Sa relation avec le **facteur de structure** est donnée par :

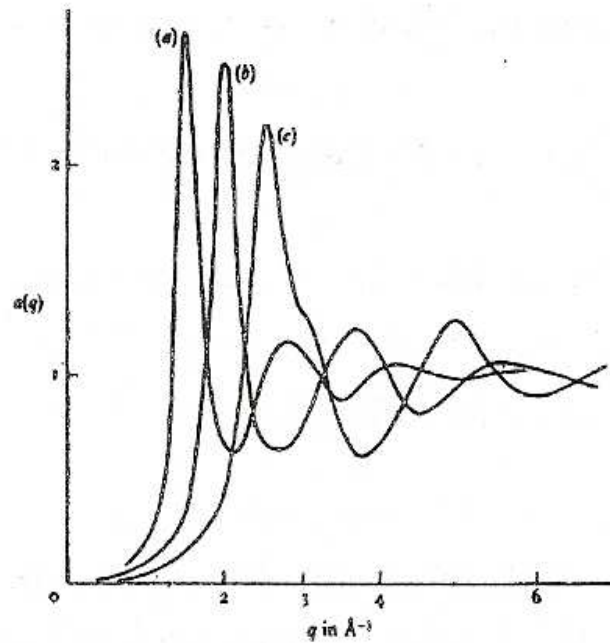
$$S(q) = 1 + n \int (g(R) - 1) \frac{\sin qR}{qR} 4\pi R^2 dR$$

Pour une onde diffusée par un potentiel désordonné  $U(\mathbf{R}) = \sum_i u(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i)$ , l'intensité diffusée  $I(q)$  s'obtient comme :

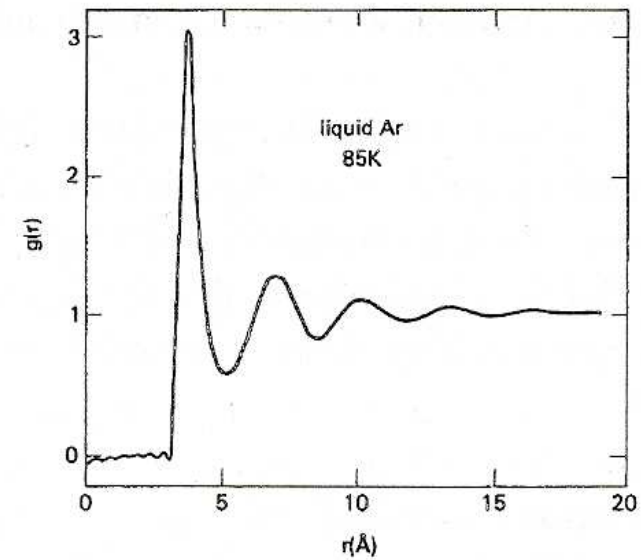
$$I(q) = \frac{1}{N} S(q) |u(q)|^2$$

en première approximation de Born.

## Fonction de corrélation de paires et facteur de structure : exemples



Facteur de structure de quelques métaux liquides : le rubidium à 313 K (a), l'argon à 84 K (b) et le gallium à 323 K (c).



Fonction de corrélation  $g(r)$  pour l'argon liquide à 85 K.

## Approximation du milieu effectif (1)

Idée : introduire une bonne approximation au problème d'électrons diffusés par un potentiel désordonné, retenant les corrélations d'ordre à courte portée, et traitant fonction de Green et le transport sur un pied d'égalité.

**Préliminaires :** Sous forme d'opérateurs, la fonction de Green moyennée est reliée à la matrice  $T$  par :

$$\langle G \rangle = G_0 + G_0 \langle T \rangle G_0$$

La matrice  $T$  s'exprime comme :

$$T = \sum_{i,j} T_{i,j}$$

Si  $t_i$  représente la matrice  $T$  de l'ion  $i$ , alors :

$$T_{i,j} = t_i \delta_{i,j} + t_i G_0 \sum_{l \neq i} T_{l,j} \quad \text{ou, en itérant :}$$

$$T_{i,j} = t_i (1 - G_0 T_{mn}^{(i)} G_0 t_i)^{-1} (\delta_{i,j} + G_0 \sum_l T_{l,j}^{(i)}) \quad \text{avec : } T_{i,i} = t_i (1 - G_0 T_{mn}^{(i)} G_0 t_i)^{-1}$$

## Approximation du milieu effectif (2)

On définit maintenant un opérateur de chemin  $Q(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ . Il représente la matrice  $T$  moyennée sur les positions atomiques :

$$Q(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \left\langle \sum_{i,j} \rho_i(\mathbf{R}) T_{i,j} \rho_j(\mathbf{R}') \right\rangle. \quad \text{Et on obtient : } \langle T \rangle = \int Q(\mathbf{R}, \mathbf{R}') d\mathbf{R} d\mathbf{R}'$$

où  $Q(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ ,  $t_d(\mathbf{R})$  et  $\tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  satisfont à :

$$Q(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = n t_d(\mathbf{R}) \left( \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + \int d\mathbf{R}'' \tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'') Q(\mathbf{R}'', \mathbf{R}') \right)$$

$$t_d(\mathbf{R}) = t_{\mathbf{R}} + t_{\mathbf{R}} G_0 \int d\mathbf{R}' d\mathbf{R}'' Q(\mathbf{R}', \mathbf{R}'') \tilde{G}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}) t_d(\mathbf{R})$$

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') &= G_0 g(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &+ h(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \int d\mathbf{R}'' d\mathbf{R}''' \tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'') Q(\mathbf{R}'', \mathbf{R}''') \tilde{G}(\mathbf{R}''', \mathbf{R}') \end{aligned}$$

### Approximation du milieu effectif (3)

En termes de diagrammes la moyenne configurationnelle a été réalisée ainsi :

$$\bigcirc = \bigcirc \text{ (with blue dot) } + \bigcirc \text{ (with blue dot) } \rightarrow \bigcirc$$

$$\rightarrow = \curvearrowright + \bigcirc \text{ (with dashed line) } \rightarrow$$

$$\text{pink leaf} = \bigcirc \text{ (with curved arrow) } \rightarrow$$

$$\bigcirc \text{ (with blue dot) } = \text{blue dot} + \bigcirc \text{ (with blue dot and pink leaf) }$$

$$\bigcirc \quad Q(R, R')$$

$$\bigcirc \text{ (with blue dot) } \quad t_d(R)$$

$$\text{blue dot} \quad t_R$$

$$\rightarrow \quad \tilde{G}(R, R')$$

$$\rightarrow \quad G_0(R, R')$$

$$\text{solid line} \quad g(R-R')$$

$$\text{dashed line} \quad h(R-R')$$

$$\text{pink leaf} \quad \Upsilon(R)$$

## Transport dans l'approximation du milieu effectif (1)

Idée : déterminer les coefficients de transport en adéquation avec la fonction de Green.

**Préliminaires :** A température  $T$  la conductivité est donnée par :

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{-\partial f}{\partial E} \sigma(E)$$

où  $f$  est la fonction de Fermi, et  $\sigma(E)$  s'obtient comme :

$$\begin{aligned} \sigma(E) &= \frac{2\hbar}{3\pi} \text{Tr} \langle \vec{j} \text{Im}(G(E^+)) \vec{j} \text{Im}(G(E^+)) \rangle \\ &= \frac{\hbar}{3\pi} \left( \text{Tr} \langle \vec{j} G(E^+) \vec{j} G(E^-) \rangle - \text{Re}(\text{Tr} \langle \mathbf{j} G(E^+) \mathbf{j} G(E^+) \rangle) \right) \end{aligned}$$

De même, le pouvoir thermoélectrique comme :

$$S = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{q E_F} \frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E}$$

car ce sont les mêmes diagrammes qui contribuent à la renormalisation du même vertex :

$$\vec{\Pi}(E^+, E^-, \vec{k}) = \langle G(E^+) \vec{j}(\vec{k}) G(E^-) \rangle$$

## Transport dans l'approximation du milieu effectif (2)

Principe : exprimer le vertex

$$\vec{\Pi}(z, z') = \langle G(z) \vec{j} G(z') \rangle = \langle \delta \vec{G}(z, z') \rangle = \delta \left( G_0 + G_0 \int Q(\mathbf{R}, \mathbf{R}') d\mathbf{R} d\mathbf{R}' G_0 \right)$$

en effectuant systématiquement  $G_0 \rightarrow G_0 + \delta G_0$ , où :  $\delta \vec{G}_0(z, z') = G_0(z) \vec{j} G_0(z')$ , au premier ordre en  $\delta \vec{G}_0$ . On obtient alors :

$$\vec{\Pi}(\mathbf{k}) = G(\mathbf{k}) \mathbf{j}(\mathbf{k}) G'(\mathbf{k}) + G_0(\mathbf{k}) \Lambda(\mathbf{k}) G'_0(\mathbf{k}) \quad \text{où :}$$

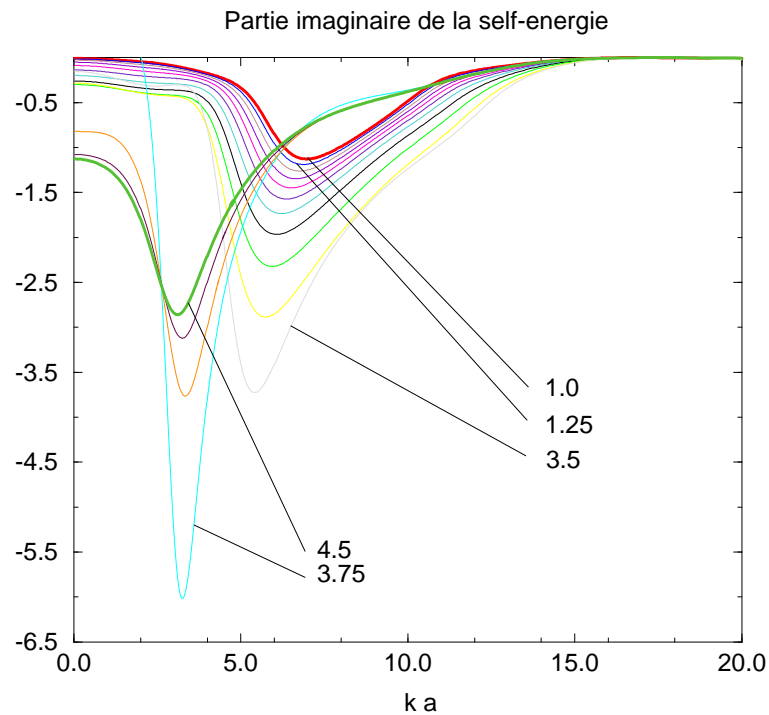
$$\Lambda(\mathbf{k}) = \frac{1}{k} \left\{ \mu(\mathbf{k}) Q_{\mathbf{k}} X_1(\mathbf{k}) \mu'(\mathbf{k}) Q'_{\mathbf{k}} + \mu(\mathbf{k}) Q_{\mathbf{k}} X_2(\mathbf{k}, k) + X_3(\mathbf{k}, k) \mu'(\mathbf{k}) Q'_{\mathbf{k}} + X_4(\mathbf{k}) \right\}$$

et chacun des  $X$  satisfait à une équation intégrale linéaire. Finalement :

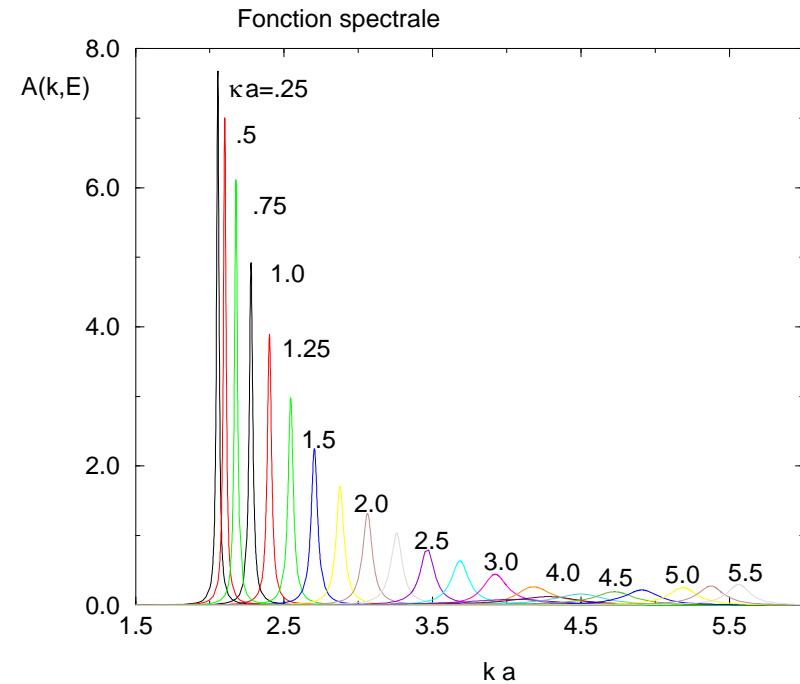
$$\begin{aligned} \sigma(E) &= \frac{\hbar}{3\pi} \left( \frac{e\hbar}{m} \right)^2 \int \frac{k^3 dk}{2\pi^2} \left( G_{0k}(E^+) G_{0k}(E^-) \Lambda_k - \frac{m}{\hbar^2} \text{Re} \left( G_k^2(E^+) \frac{d\Sigma_k(E^+)}{dk} \right) \right) \\ &+ \frac{\hbar}{3\pi} \left( \frac{e\hbar}{m} \right)^2 \int dk k^4 A_k^2(E^+) \end{aligned}$$



## Evaluation numérique : fonction spectrale



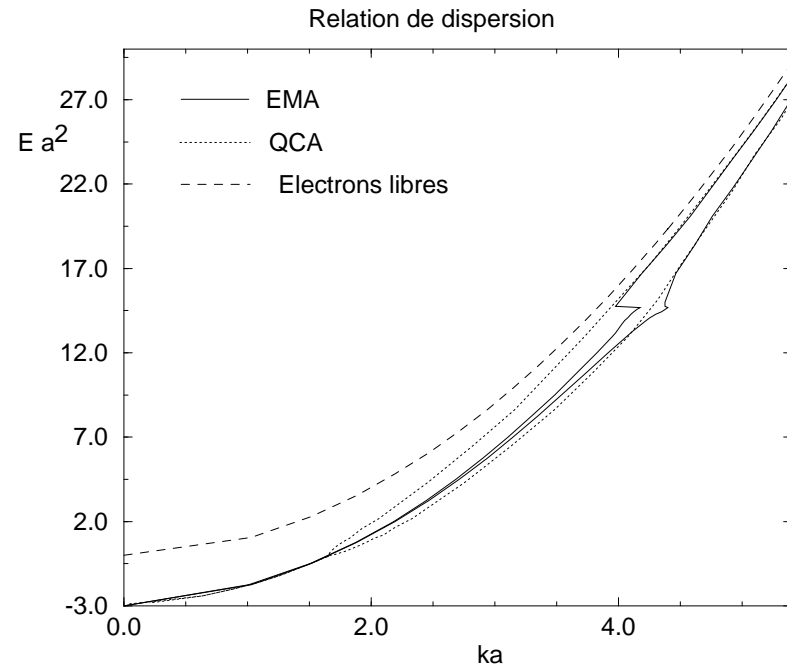
Partie imaginaire de la self-énergie pour  $Va^2 = 1.9$ .



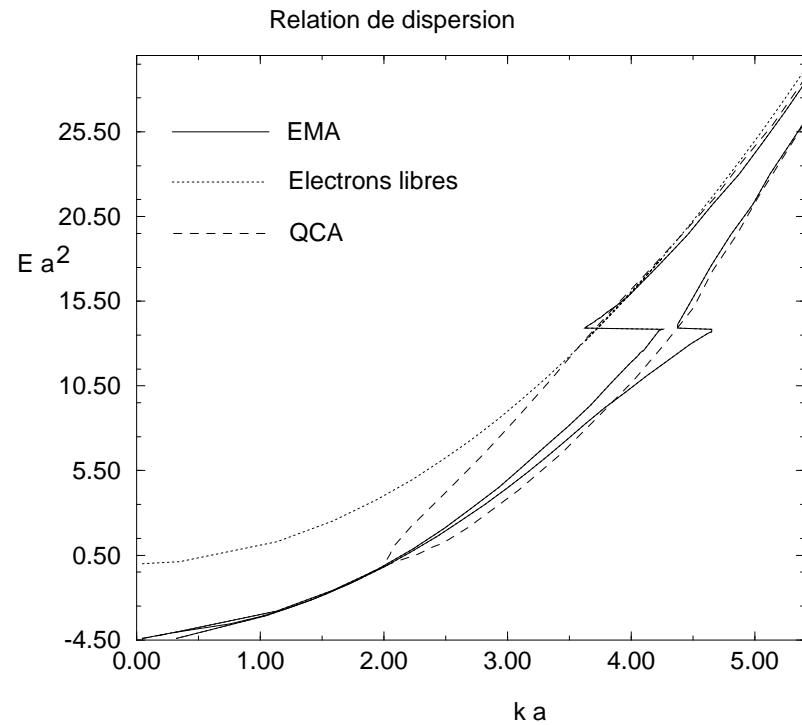
Fonction spectrale pour  $Va^2 = 1.9$ .

Transition du premier ordre.

## Evaluation numérique : relations de dispersion

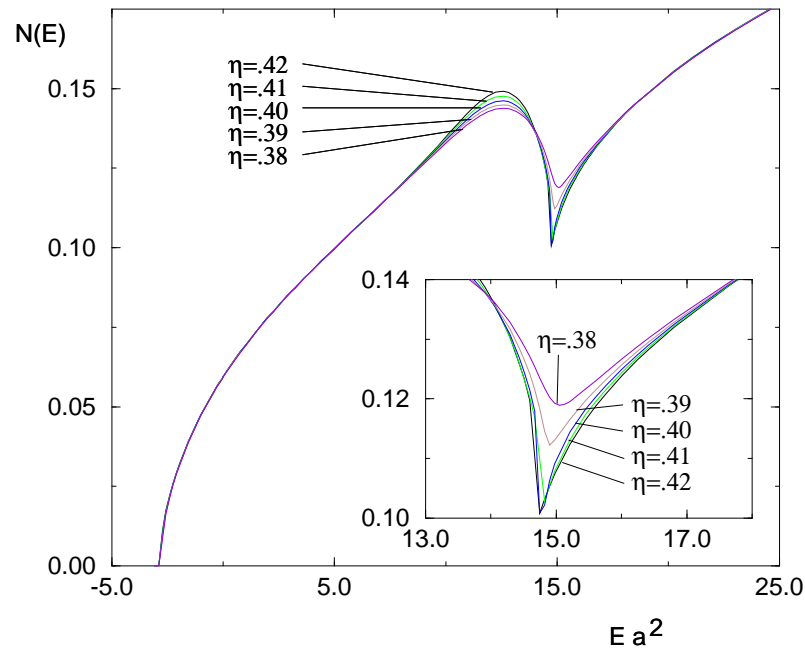


Relations de dispersion pour  $Va^2 = 1.4$ .

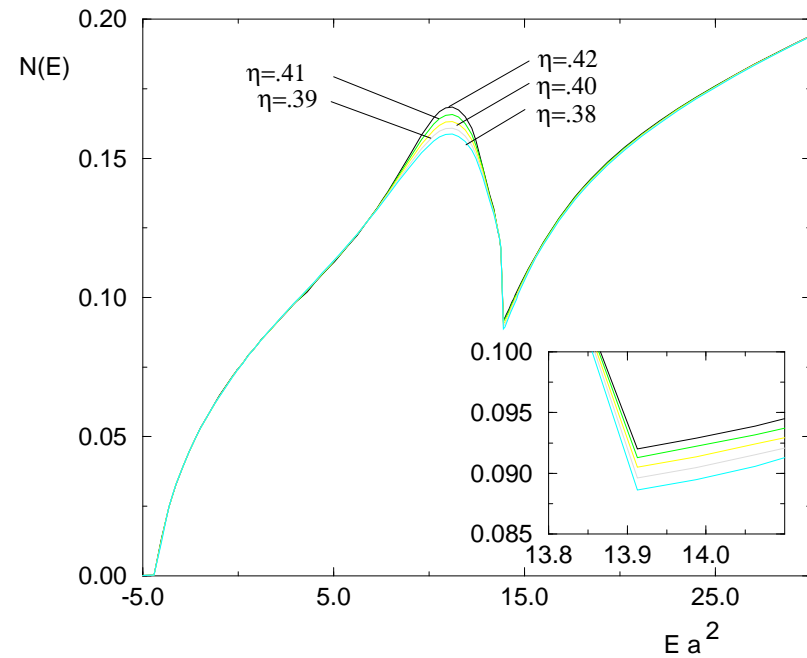


Relations de dispersion pour  $Va^2 = 1.9$ .

## Evaluation numérique : densité d'états



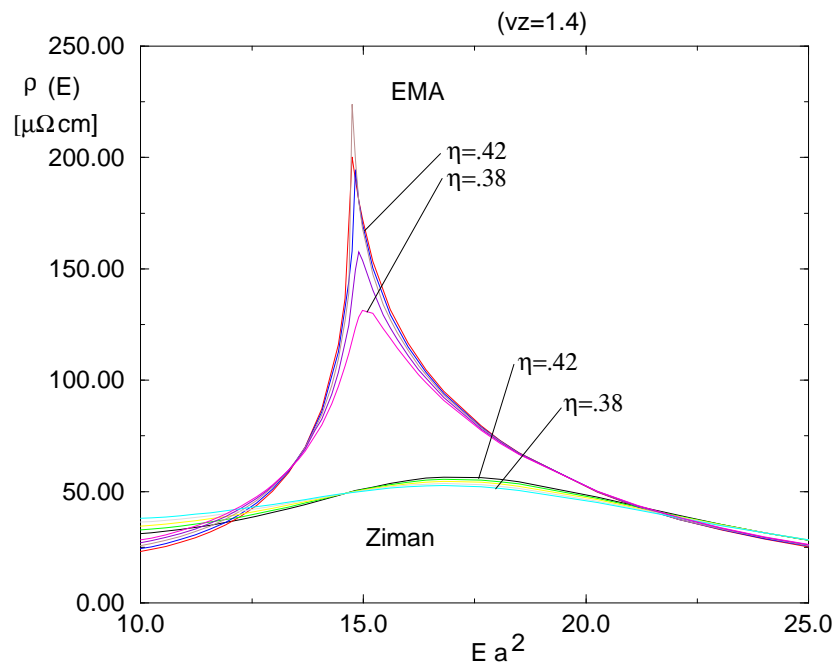
Densité d'états pour  $V a^2 = 1.4$ .



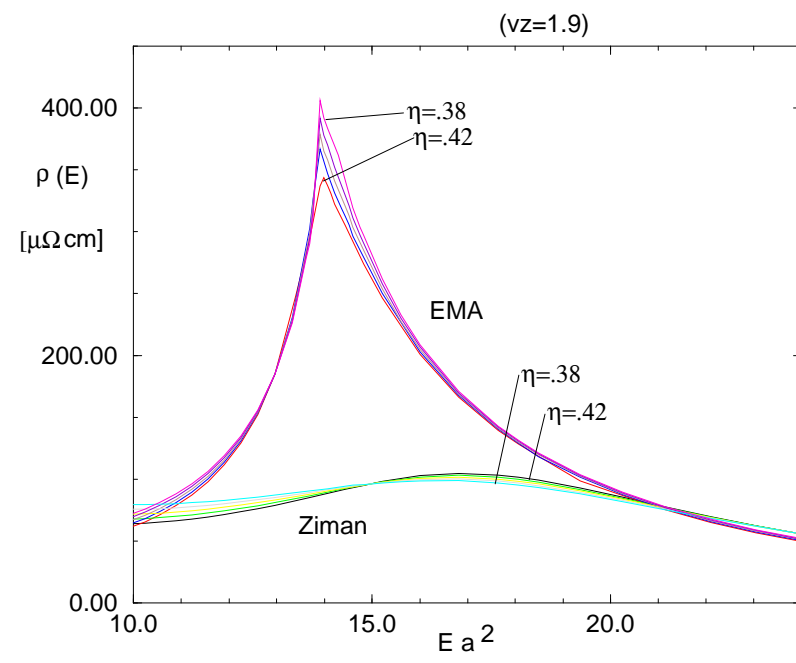
Densité d'états pour  $V a^2 = 1.9$ .

Un pseudo-gap s'ouvre pour  $k_p \sim 2k_F$ .  
Un épaulement apparaît à  $E_F$  si elle est légèrement inférieure  $\rightarrow$  stabilisation de l'état amorphe.

## Evaluation numérique : résistivité



Résistivité pour  $V a^2 = 1.4$ .



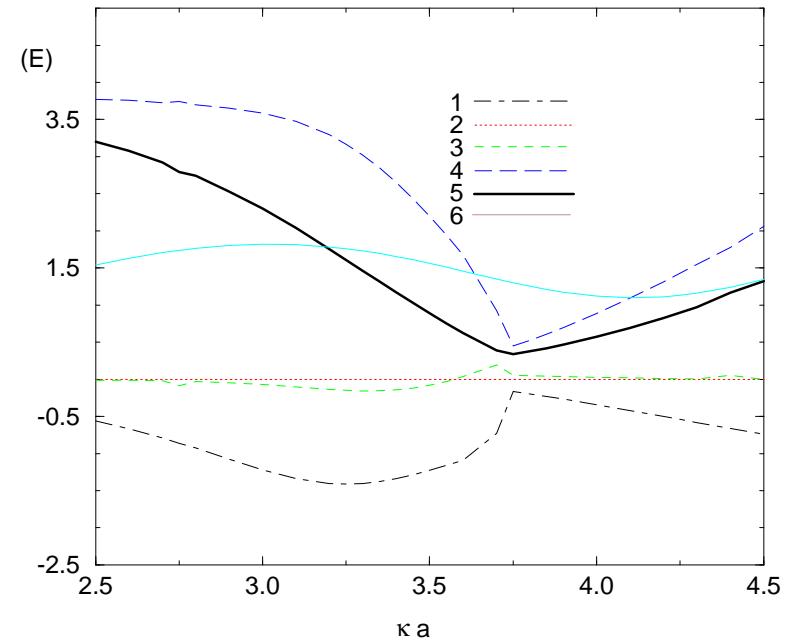
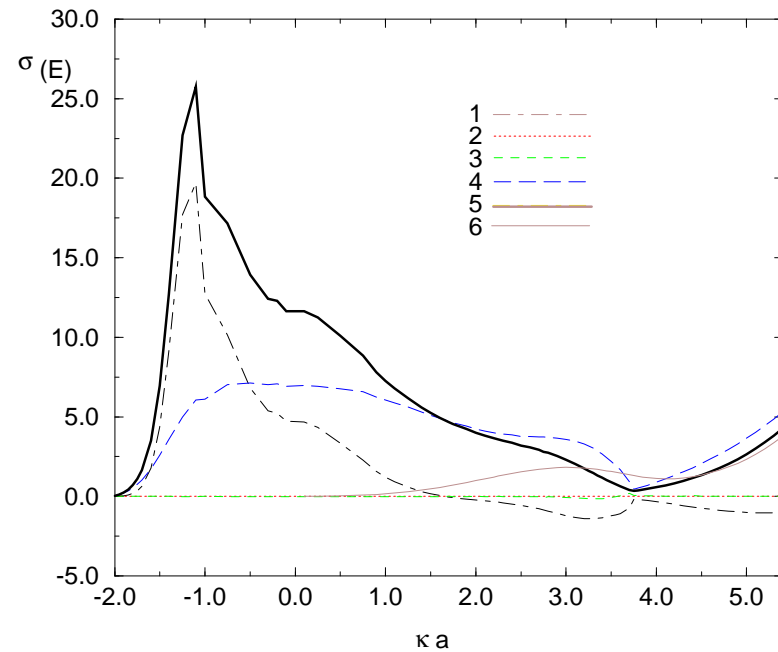
Résistivité pour  $V a^2 = 1.9$ .

La résistivité est maximale pour  $k_p \sim 2k_F$ .

Quand la hauteur du pic du facteur de structure diminue,

- La résistivité **diminue** pour les énergies de Fermi correspondantes.
- La résistivité **augmente** si  $2k_F$  très différent de  $k_p$ .

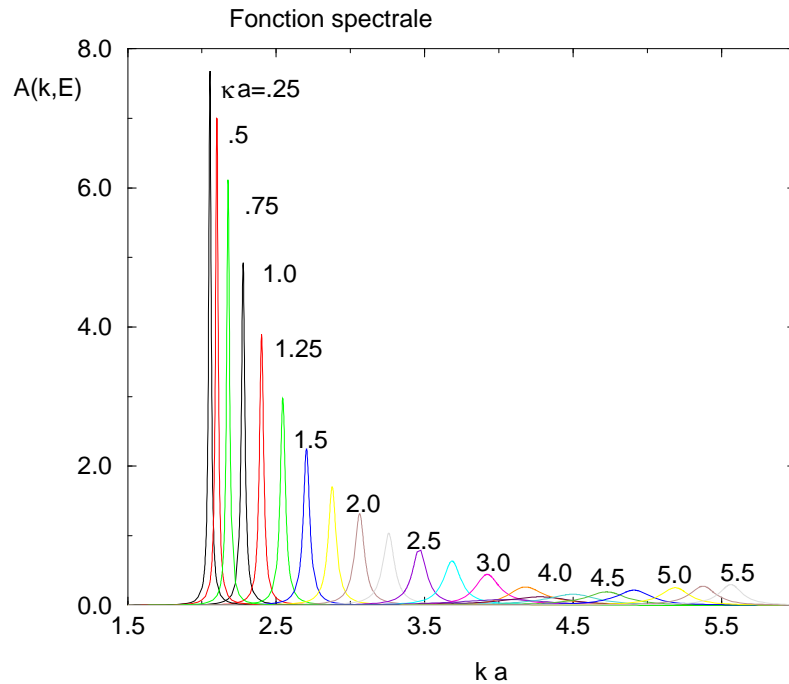
## Evaluation numérique : discussion de la résistivité



Contributions à la conductivité pour  $V a^2 = 1.9$  et  $\eta = .42$ . 1 : contribution vertex de  $X_1$ , 2 : contribution vertex de  $X_4$ , 3 : contributions vertex  $++$  et  $--$ , 4 : contribution de la fonction spectrale et 5 : conductivité totale.

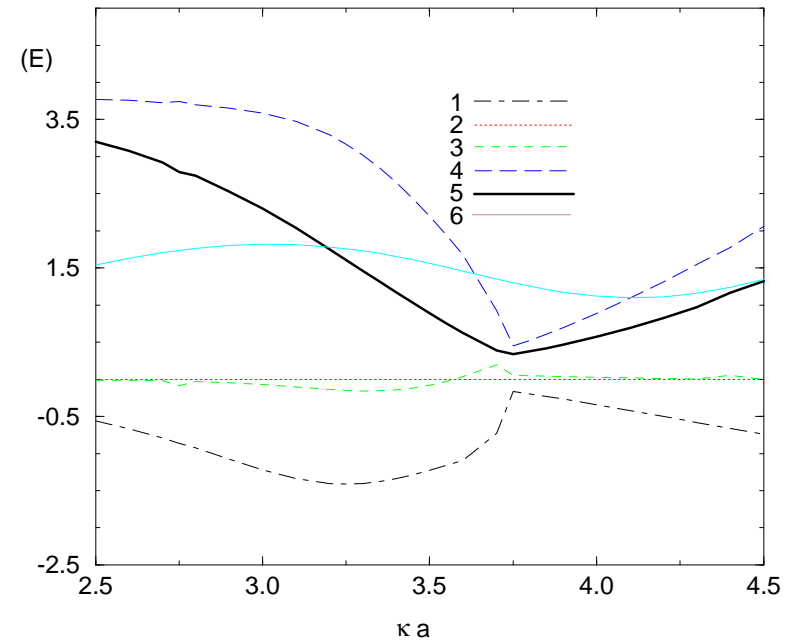
- Les contributions principales proviennent de la fonction spectrale (qui contient **le temps de vie**), et de la correction vertex  $X_1$ .
- La correction vertex  $X_1$  est **négative**.

## Evaluation numérique : discussion des temps



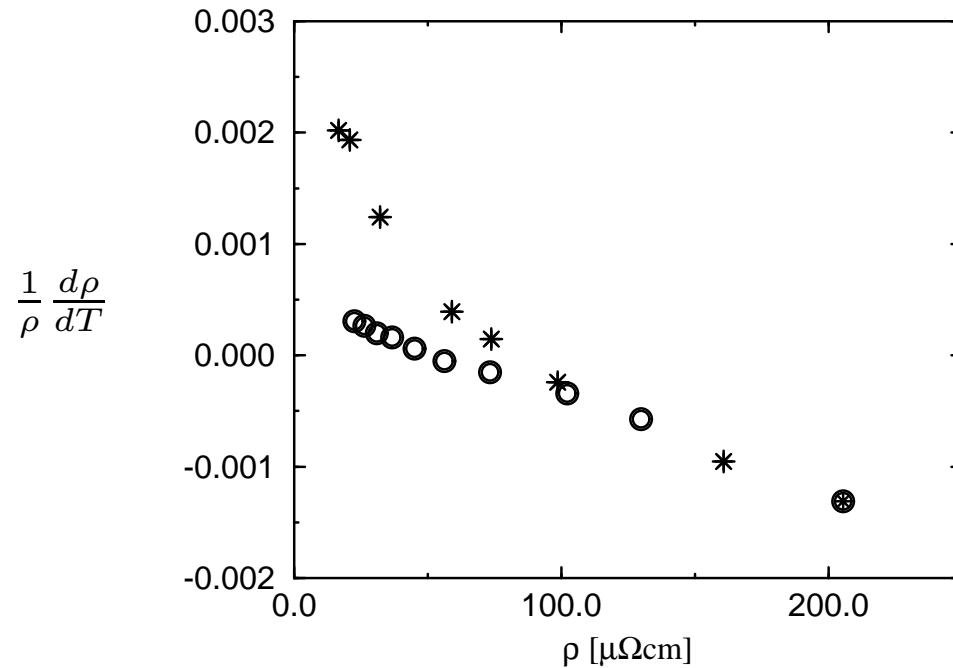
Fonction spectrale pour  $Va^2 = 1.9$ .

- Le temps de vie diminue pour  $2k_F \nearrow k_p$ .
- Le temps de transport diminue également pour  $2k_F \nearrow k_p$ , mais **différemment**.
- Ces deux grandeurs ne sont pas reliées.



Contributions à  $\sigma$  pour  $Va^2 = 1.9$ . 1 : contribution vertex de  $X_1$ , 4 : contribution de la fonction spectrale et 5 : conductivité totale.

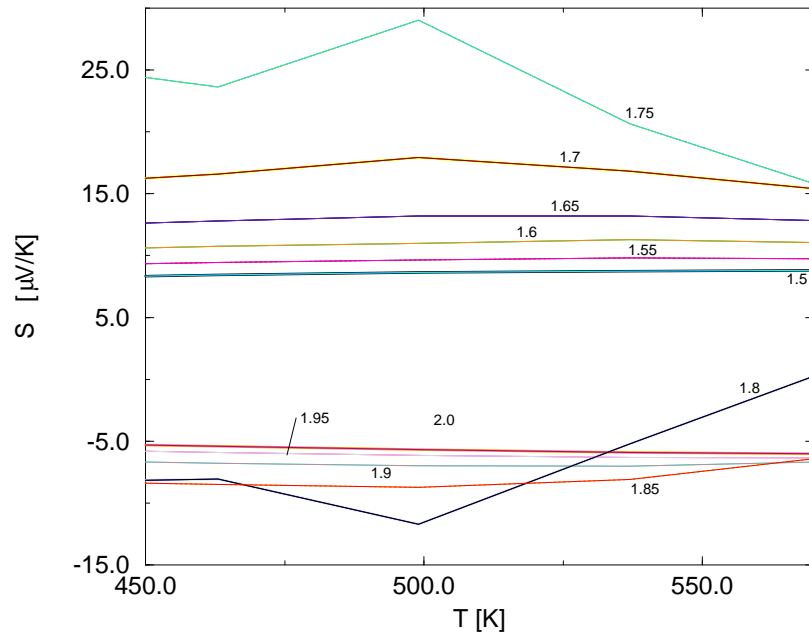
## Evaluation numérique : corrélation de Mooij



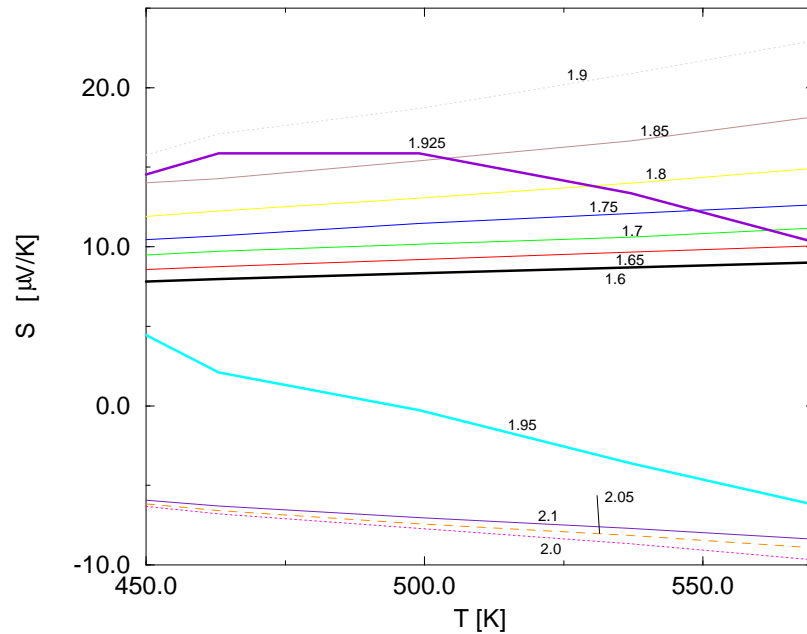
Corrélation de Mooij à 300 K pour  $Va^2 = 1.4$ . Les étoiles (cercles) correspondent à  $2k_F > (<)k_p$ .

- La dépendance en température de la résistivité est **maximale** pour  $k_p \sim 2k_F$ .
- L'ordre de grandeur de  $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$  est compatible avec les observations expérimentales.

## Evaluation numérique : pouvoir thermoélectrique



Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique pour  $Va^2 = 1.4$ .

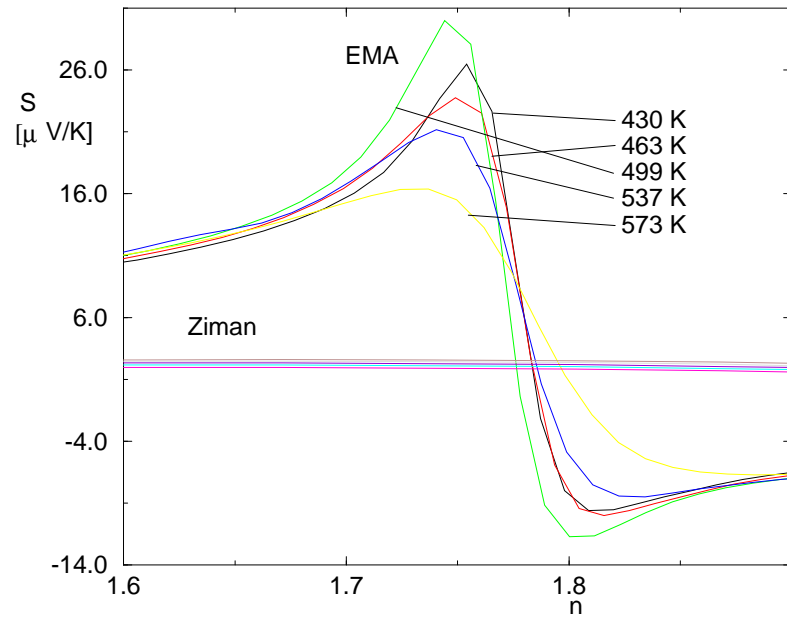


Dépendance en température du pouvoir thermoélectrique pour  $Va^2 = 1.9$ .

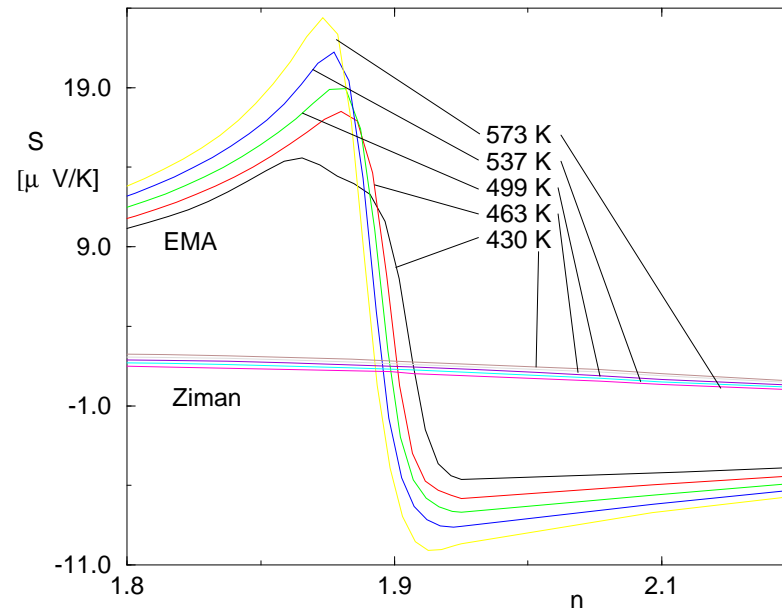
- Le pouvoir thermoélectrique **augmente** pour  $2k_F \nearrow k_p$ .
- Le pouvoir thermoélectrique **diminue** pour  $2k_F \searrow k_p$ .
- Le pouvoir thermoélectrique **augmente** avec  $V$ .



## Evaluation numérique : pouvoir thermoélectrique



Dépendance dans le taux de porteurs du pouvoir thermoélectrique pour  $Va^2 = 1.4$ .



Dépendance dans le taux de porteurs du pouvoir thermoélectrique pour  $Va^2 = 1.9$ .

Autant l'amplitude du pouvoir thermoélectrique que sa dépendance en température **augmentent** pour  $2k_F \sim k_p$ .

## Résumé

- La diffusion quasi-Bragg induit une transition du premier ordre.
- Elle cause l'ouverture d'un pseudo-gap.
- Elle conduit à une forte augmentation de la résistivité, qui diminue si la température augmente.
- Elle explique la corrélation de Mooij.
- Le pouvoir thermoélectrique change de signe à travers la transition de phase.
- Les temps de vie et de transport sont très différents.