

Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

Propriétés électroniques des solides

A. GUINIER, E. GUYON, J. MATRICON, C. TAUPIN,

Laboratoire de Physique des Solides associé au C.N.R.S.

Université Paris Sud, 91 - Orsay

Introduction.

Cet article a été préparé par un des signataires (E. G.) à partir de notes écrites à l'occasion d'une série de cinq émissions de télévision (*) faites par les auteurs en 1968 - 1969, pour l'information des professeurs. Nous en avons gardé le style schématique et qualitatif. Cet article sera probablement insuffisant sur chacun des sujets traités mais pourra être considéré comme une introduction à la lecture de livres de revue donnés en référence. Quelques notes ou remarques de pédagogie que nous avons appliquées ainsi que plusieurs questions traitées comme des problèmes ont été rajoutées à ce texte.

La physique des solides a connu un essor important encouragé tant par les applications de nature électronique (semi-conducteurs, magnétisme, supraconduction...) que liée à la structure (cristallographie, propriétés métallurgiques...). Ayant maîtrisé la compréhension des propriétés physiques de systèmes ordonnés simples, elle s'attaque à l'étude d'états condensés plus complexes de la matière (structures amorphes ou liquides, polymères, phases mésomorphes ou cristaux liquides, études de structures de protéines...) et déborde hors de son domaine (problèmes biologiques, hydrodynamique...).

Elle devrait apparaître comme un domaine privilégié de l'enseignement de la physique. En pratique, cet enseignement se heurte à des obstacles apparemment sérieux : d'un point de vue expérimental, elle met en jeu des mesures fines ou des tech-

(*) Nous remercions M. le Directeur de l'O.F.R.A.T.E.M.E. de nous avoir permis la publication de cet article.

niques trop complexes (résonances électronique ou magnétique, par exemple), ou des conditions limites (utilisation de très basses températures, par exemple) pour pouvoir être utilisés dans des travaux pratiques à un niveau élémentaire. D'un point de vue théorique, elle ne se prête pratiquement jamais à des solutions exactes. La description d'un système à un très grand nombre de particules, même parfaitement organisées, se fait en général par des méthodes d'approximation qui, dans leurs raffinements les plus récents, sont accessibles seulement aux spécialistes. Cependant si un certain aspect technique de ces méthodes ne mérite pas un enseignement élémentaire, l'idée même de la possibilité de description approchée d'un système trop complexe pour être décrit exactement est tout à fait fondamentale et compréhensible à partir d'exemples simples (stabilité électronique d'une chaîne linéaire alternée d'ions positifs ou négatifs, propriétés vibrationnelles d'une chaîne d'oscillateurs — décrites dans un problème du Chapitre III). Les techniques expérimentales délicates employées par le physicien du solide se développent et deviennent d'utilisation plus simple (électronique compacte et bon marché, mise en place d'appareillage de démonstration d'expériences de physique de basse température...). Elles sont utilisées dans des domaines très variés d'application hors de la physique. Une initiation simple aux méthodes de la physique des solides et à ses propriétés fondamentales nous semble possible et souhaitable. C'est dans cet esprit que ces notes sur les propriétés électroniques ont été rédigées.

Le premier chapitre donne une introduction indispensable sur la structure des métaux et les propriétés générales qui résultent de l'existence de cet état ordonné. Une première approche de la conductivité électrique basée sur une méthode élémentaire de physique statistique est donnée au chapitre II. Les propriétés thermodynamiques sont décrites en chapitre III, et permettent d'introduire la notion de statistique de Fermi-Dirac à laquelle obéissent les électrons. Les insuffisances du modèle élémentaire du chapitre II sont comprises, une fois introduite la notion de structure de bande, au chapitre IV. Le chapitre V explique la différence de résistance électrique entre un métal, un isolant, un semiconducteur. Enfin, le dernier chapitre donne quelques applications (composants semiconducteurs, supraconducteurs) des propriétés décrites dans les chapitres précédents. Nous n'abordons absolument pas le sujet très important des propriétés mécaniques des Solides. Cette étude part de remarques sur la structure des Solides évoquée dans le chapitre I. Une étude un peu détaillée des problèmes de structure, de défauts, et des propriétés mécaniques qui en découlent couvrirait le volume d'un article comparable à celui-ci.

I. ASPECT CRISTALLIN DES METAUX

A. Les métaux sont des solides cristallisés et contiennent des électrons libres.

L'aspect extérieur des objets métalliques usuels ne manifeste pas leur nature cristalline de façon aussi nette que par exemple les formes extérieures d'un cristal de quartz ou de calcite ; néanmoins les métaux sont des solides cristallisés, c'est-à-dire qu'un morceau de métal est constitué d'un assemblage de petits domaines monocristallins. Ces domaines peuvent être, selon le traitement qu'a subi le métal, de tailles très variées. Si l'on regarde au microscope un métal, on peut voir les cristaux qui le constituent. La taille de ces cristaux peut varier du micron au millimètre.

NOTE : On peut obtenir facilement des cristaux de grande taille de métaux purs à bas point de fusion tels que Pb, Sn, In qui « recristallisent » autour de la température ordinaire.

En tordant légèrement un barreau d'étain, on entend facilement un grésillement « le cri de l'étain » dû aux réarrangements internes du métal.

Un « domaine monocristallin » métallique est un arrangement régulier d'ions positifs entre lesquels circule à peu près librement un gaz d'électrons. Pour les « bons métaux », ce gaz est constitué par les électrons de valence du métal, c'est-à-dire un électron par atome pour Na, K, Ag, Cu. Ces électrons libres forment un « gaz » enfermé dans le cristal. Ce gaz assure la cohésion du cristal. Il faut remarquer que la liaison « métallique » n'est pas sélective comme d'autres types de liaison (liaison ionique, liaison covalente) ; elle est simplement due aux forces électrostatiques entre le système d'ions positifs et les électrons, c'est-à-dire que, si l'on ajoute au métal un atome susceptible de s'ioniser de la même façon, il s'incorporera facilement à l'ensemble, d'où la très grande variété d'alliages métalliques que l'on peut obtenir.

De très nombreuses propriétés des métaux, de natures très diverses telles la plasticité, l'éclat métallique, la forte conductivité de la chaleur comme de l'électricité, sont conditionnées par la présence de ces électrons libres. Comment se représenter ce « gaz » d'électrons libres ? Il est difficile de le considérer comme un gaz de particules ; en effet, un électron occupe dans un cristal un volume de 10 \AA^3 environ, ce qui correspond à 10^{20} électrons dans 1 cm^3 , alors qu' 1 cm^3 de gaz ne contient que quelque 10^{19} molécules.

La densité du gaz des électrons est 10 000 fois plus grande que celle d'un gaz ordinaire. Dans ces conditions, de nombreuses

propriétés électroniques (y compris celles liées à la conductivité électrique) sont inexplicables avec une théorie classique. La plupart d'entre elles nécessitent une description quantique de l'électron dans le réseau des ions.

B. Structure d'un cristallite de métal.

Les atomes sont disposés suivant un réseau régulier tridimensionnel. Il est facile de voir qu'on peut regrouper les atomes de ce réseau en plans équidistants et parallèles (figure I.1).

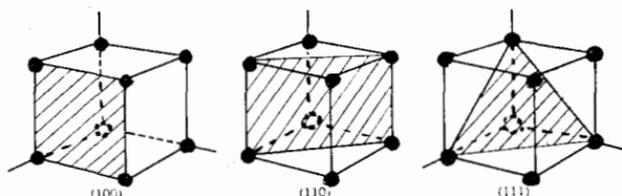


Fig. I.1

La périodicité de la disposition des ions positifs se manifeste par la diffraction des rayonnements électromagnétiques de longueur d'onde λ bien choisie, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de la distance interatomique, soit quelques \AA , ce qui correspond au domaine des rayons X. Les ondes électromagnétiques sont diffractées dans des directions que l'on obtient pour chaque série de plans réticulaires en appliquant les lois de la réflexion de Descartes (à condition que l'angle d'incidence ϑ soit celui défini par la relation de Bragg).

$$2 d \sin \vartheta = n \lambda$$

où d est une distance interréticulaire et n un nombre entier.

NOTE : La loi de Bragg peut être aisément mise en évidence dans le domaine des longueurs d'onde visible en utilisant une de ces plaquettes « gadget » que l'on trouve actuellement commercialisées et qui montre un chatoyement de couleurs par réflexion. Ces plaques contiennent un liquide cholestérique qui a une structure ordonnée avec des plans équivalents distants de l'ordre du micron (c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde visible). En changeant l'angle d'incidence, on change la longueur d'onde de la lumière transmise. Ce phénomène est responsable de la richesse des couleurs de carapaces de certains insectes.

L'existence de plans parallèles et régulièrement espacés est essentielle à la fois pour les expériences de diffraction en vue de déterminer la structure du réseau, et aussi chaque fois qu'intervient la propagation, dans le cristal, d'une onde (par exemple électronique).

Le réseau réciproque figure matériellement l'ensemble des diverses séries de plans réticulaires. La figure I.2 montre qu'à une série de plans parallèles et d'équidistance d correspond un vecteur perpendiculaire à ces plans et de longueur $1/d$. Cette transformation est une transformation « polaire ». On peut montrer qu'en faisant subir cette transformation à toutes les séries de plans réticulaires du réseau initial, et en portant tous les vecteurs ainsi obtenus à partir d'une même origine, on obtient un réseau régulier tel qu'il y ait correspondance bi-univoque entre un nœud de ce réseau et une série de plans réticulaires du réseau réel.

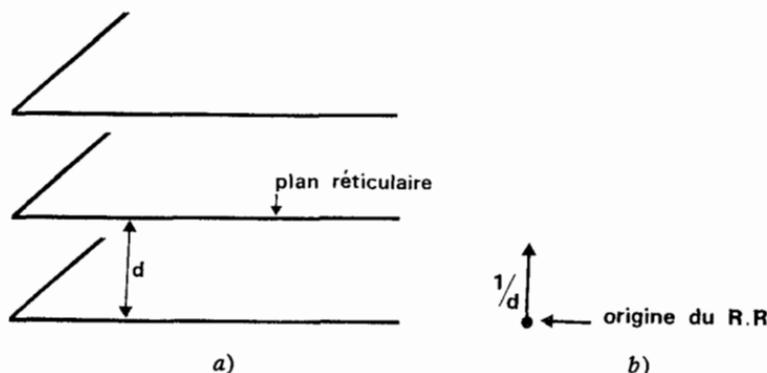


Fig. I.2. — Construction du réseau réciproque (R.R.).

Remarquons que les *distances mesurées dans le réseau réciproque sont homogènes* à l'inverse de distances (réelles, donc à des vecteurs d'onde. Selon l'utilisation du R.R. (études de structure ou étude des vibrations se propageant dans le cristal), on utilise la correspondance :

réseau réel	pas : d
réseau réciproque	pas : $\frac{2\pi}{d}$.

On appelle zone de Brillouin le volume qui, autour d'un nœud du R.R., contient tous les points plus proches de ce nœud que les autres nœuds voisins (figure I.3).

L'étude des structures des métaux par la diffraction des rayons X a montré que les réseaux métalliques sont simples et se rattachent à deux groupes essentiels, dont la structure est compacte :

- cubique à faces centrées : Au, Al, Cu, Ni, Pb ;
- hexagonal compact : Be, Mg, Ti, Zr, Co.

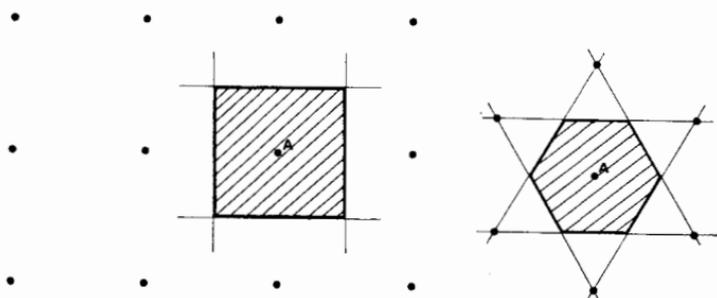


Fig. I.3. — La zone de Brillouin pour deux réseaux plans :
à base carrée et à base hexagonale.

Pour obtenir la zone de Brillouin, on trace les plans médiateurs des segments obtenus en joignant le nœud à ses plus proches voisins ; la zone est le volume intérieur du polyèdre ainsi formé. Il est égal au volume de la maille du réseau réciproque.

Ces deux structures s'obtiennent par empilement de plans hexagonaux compacts.

Plus rarement, certains métaux (Li, Fe) cristallisent dans un système non compact : le système cubique centré.

NOTE : Les structures compactes peuvent être facilement décrites en pratique à partir d'arrangement de sphères (billes ou balles de ping-pong) accolées.

Remarquer tout d'abord que si on place une couche de billes sur un plateau (avec des bords) que l'on incline légèrement et secoue, l'arrangement de ces billes se fait suivant un réseau régulier hexagonal. Faire remarquer le côté naturel de l'état ordonné de la matière. On peut aussi observer les défauts de cette structure bidimensionnelle. De très belles visualisations de ces défauts ont été obtenues sur photos et films montrant des assemblages de bulles régulières à la surface d'un liquide. Réaliser ensuite un plan de boules jointives hexagonales en collant des balles de ping-pong. Poser ensuite l'un sur l'autre deux plans placés horizontalement. On réalise un empilement compact en plaçant les centres des balles du deuxième plan à la verticale de la moitié des vides du 1^{er} plan suivant un réseau triangulaire. Pour placer un troisième plan, on peut mettre les billes à la verticale de celles du premier plan. On a ainsi un réseau hexagonal compact (*photo 1*) avec l'axe hexagonal vertical, ou encore à la verticale des sommets des vides du 1^{er} plan non recouverts par le 2^{me} plan de sphères. On a un empilement cubique faces centrées de compacité équivalente (*photo 2*). L'axe vertical correspond à la diagonale principale du cube. Pour comparaison, la *photo 3* montre les arrangements correspondant à une structure désordonnée la plus compacte possible obtenue autour d'une première sphère (il y a 13 premiers voisins contre 12 dans la structure cristalline : la structure amorphe est plus compacte à courte

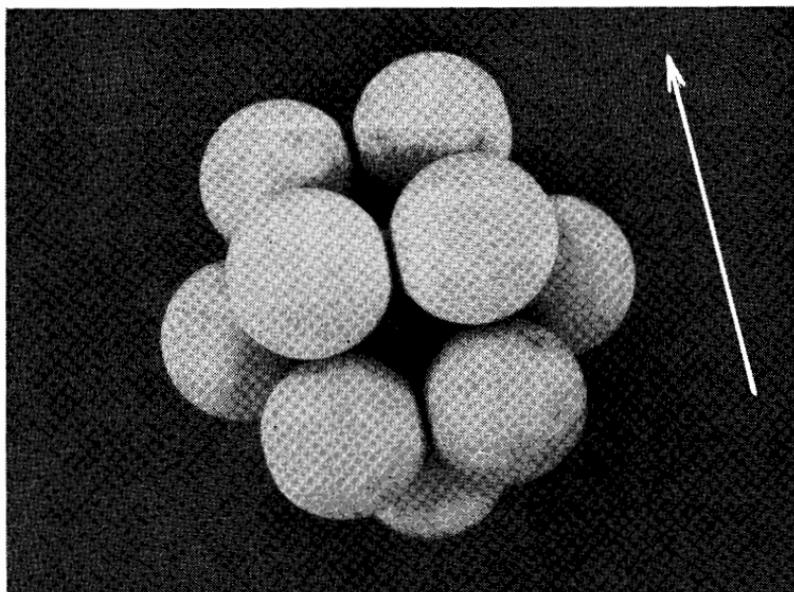


Photo 1 — H.C. : On a représenté la direction perpendiculaire aux plans hexagonaux.

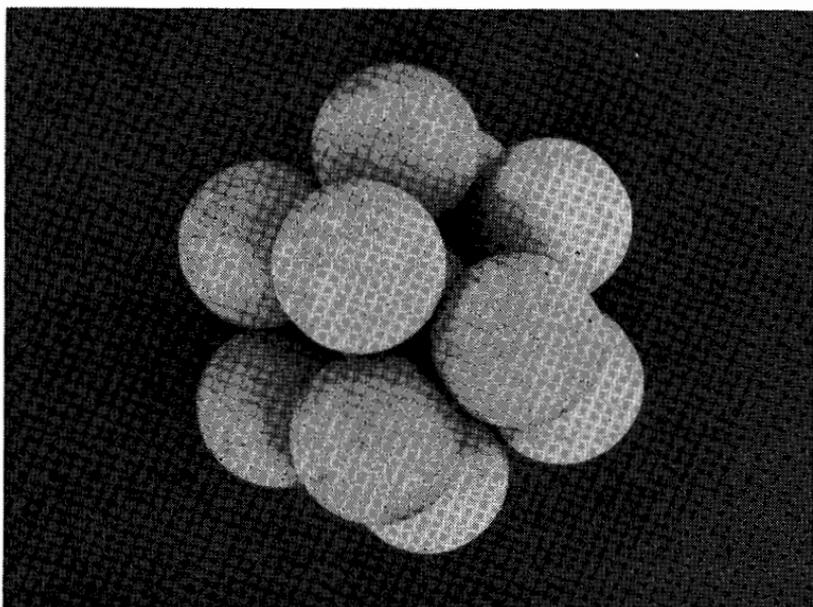


Photo 2 — C.F.C. : Les couches hexagonales sont parallèles au plan de la figure.

distance ! Si on continue le remplissage, par contre, la structure amorphe devient plus lacunaire. Le problème ordre - désordre est ainsi simplement posé en ces termes expérimentaux).

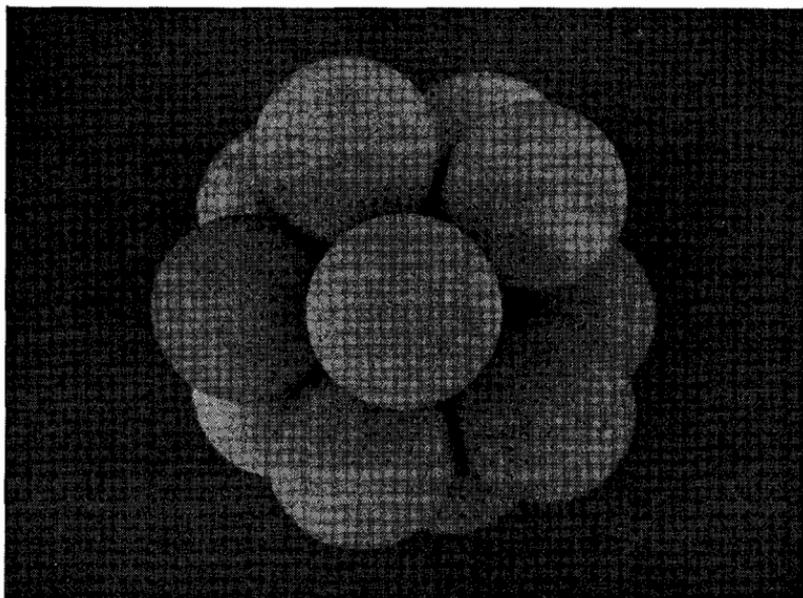


Photo 3. — Structure désordonnée.

C. Les défauts cristallins.

Les expériences de diffraction des rayons X établissent la régularité du réseau cristallin ; mais quelle est la précision de cette disposition des ions positifs ? Quels défauts existent dans les cristaux métalliques ?

Il existe des cas très rares où l'empilement des atomes est sans fautes à une échelle très grande : certains monocristaux de silicium d'un volume de l'ordre du centimètre cube peuvent être parfaits. Les cristaux métalliques comportent des défauts de types différents qui influent très fortement sur toutes les propriétés :

- défauts dits ponctuels :
 - lacune (absence d'atome sur un site du réseau),
 - interstitiel (atome supplémentaire),
 - impureté (atome étranger ajouté au système cristallin) ;
- dislocation (obtenue schématiquement en faisant une « encoche » dans le réseau cristallin, en l'ouvrant et en

remettant des atomes à l'intérieur de la fente de telle façon que le réseau reste ordonné à grande distance de la dislocation).

NOTE : On trouvera facilement dans le domaine des sciences naturelles (étude de certaines carapaces, de fleurs...) des exemples de structures ordonnées et des défauts qui en conditionnent souvent la croissance.

Ces défauts sont « statiques ». En réalité aux températures non nulles, le cristal possède une certaine énergie d'agitation thermique et les ions vibrent autour de leur position moyenne. Ces vibrations peuvent se propager à l'intérieur du cristal. De même que l'on calcule en élasticité continue la vitesse du son, on peut, en tenant compte des forces interatomiques et de la structure périodique, calculer les fréquences propres et la vitesse de propagation de ces ondes : les phonons. Ces phonons sont d'autant plus nombreux dans le cristal que sa température est plus élevée.

Il existe donc une variété très grande de défauts cristallins mais suivant la température leur influence relative varie beaucoup.

Le tableau montre les divers domaines de température.

Zone de T	Type de défauts prépondérants
T.B.T. $T < 77 \text{ K}$	Défauts statiques, intrinsèques. Pratiquement pas de phonons.
T.M. $77 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$	Défauts intrinsèques + phonons (la contribution de ces derniers augmentant avec T).
H.T. $T > 600 \text{ K}$	L'agitation thermique est telle que des lacunes sont créées : la concentration de ces défauts « induits » augmente avec T \rightarrow fusion.

T.B.T. très basses températures.

T.M. températures moyennes.

H.T. hautes températures.

II. LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES METAUX

A. Description microscopique.

Dans un bon conducteur, à champ électrique \vec{E} nul, les électrons libres se comportent comme un gaz dont les particules sont animées de mouvements en tous sens, rapides et

désordonnés, analogues au mouvement brownien. La vitesse d'ensemble des électrons est nulle :

$$\Sigma_{ei} \vec{v}_o = 0 \quad (1)$$

Les collisions qui provoquent les changements de direction et de vitesse des électrons sont les collisions sur le réseau des ions ; ces collisions ne se produisent pas périodiquement dans le temps ; elles peuvent être séparées par des intervalles de temps très irréguliers. On peut néanmoins définir un temps de libre parcours moyen entre deux collisions $\langle \tau \rangle$ en comptant le nombre de collisions pendant un temps donné suffisamment long.

Si l'on applique un champ électrique \vec{E} , chaque électron subit une force :

$$\vec{f} = e \vec{E} \quad (2)$$

Immédiatement après une collision, la vitesse d'un électron donné est \vec{v}_o ; l'application de la force \vec{f} entraîne une courbure de la trajectoire de cet électron entre deux collisions. La vitesse instantanée \vec{v} d'un électron varie suivant la loi :

$$\vec{v} = \vec{v}_o + \frac{e \vec{E}}{m} t \quad (3)$$

t est le temps qui s'est écoulé depuis la dernière collision de cet électron. La figure II.1 représente la trajectoire et la vitesse de cet électron entre deux collisions. Ce problème est identique à celui de l'électron dans l'oscillographe cathodique à ceci près que le libre parcours moyen est ici très petit.

Au cours des collisions, qui sont des choses non élastiques, l'électron perd son énergie excédentaire et la communique au réseau : c'est l'effet Joule.

Donc en fait, en présence d'un champ électrique \vec{E} , l'électron se déplace toujours sur une trajectoire erratique mais avec, en fin de compte, un mouvement dans le sens de la force. Le mouvement d'ensemble des électrons est donc la résultante d'une part des mouvements désordonnés et d'autre part d'un mouvement dans le sens opposé à \vec{E} qui correspond à un écoulement des électrons c'est-à-dire au passage d'un courant électrique.

NOTE : Ce chapitre est une application des méthodes élémentaires de thermodynamique statistique. Il sera utile par exemple de relier ce problème aux notions de diffusion (mouvement aléatoire en l'ab-

sence de champ de force extérieur) et de mobilité (vitesse d'entraînement $\langle v \rangle$ proportionnelle au champ). La différence pourra être mise en évidence en regardant le phénomène de mélange de deux liquides parfaitement miscibles lorsque le liquide le plus dense est mis au-dessus ou qu'on regarde la diffusion dans un récipient plat (toujours préparer un martini-gin en versant le martini après le gin!) La mobilité est proportionnelle au coefficient de diffusion et à la température (relation d'Einstein). Dans les problèmes de conductivité, on mesure une mobilité.

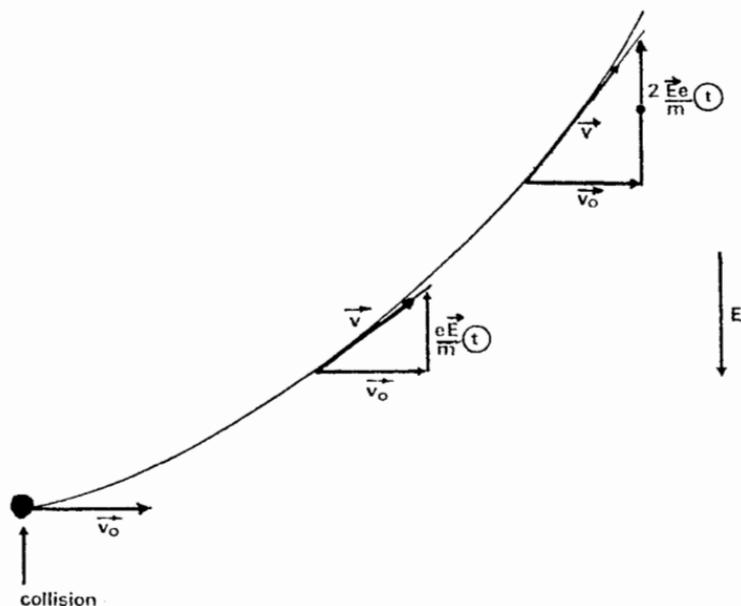


Fig. II.1

B. Calcul de la conductivité.

Si $\langle \vec{v} \rangle$ est la vitesse supplémentaire moyenne acquise par un électron en présence de \vec{E} , la densité de courant est \vec{J} :

$$\vec{J} = n e \langle \vec{v} \rangle \quad (4)$$

n étant le nombre de porteurs libres par unité de volume.

Quelle est la relation entre $\langle \vec{v} \rangle$ et \vec{E} ?

Pour un électron, la vitesse supplémentaire acquise est :

$$\vec{v} = \frac{e \vec{E}}{m} t \quad (5)$$

Si l'on considère l'ensemble des électrons à un instant t donné, la vitesse d'ensemble due au mouvement brownien est nulle (équation 1). Le calcul de la vitesse supplémentaire présente quelque difficulté puisque dans l'expression (3) les temps sont comptés, pour chaque électron, depuis une origine propre : la dernière collision. Cette difficulté peut être éliminée en introduisant une notion simple et intuitive : l'âge moyen $\langle T \rangle$ de la population d'électrons, l'âge étant compté depuis la dernière collision.

$$\text{On a alors : } \langle \vec{v} \rangle = \frac{e \vec{E}}{m} \langle T \rangle \quad (6)$$

$$\text{d'où : } \vec{J} = \frac{n e^2}{m} \langle T \rangle \vec{E} \quad (7)$$

$$\text{et : } \sigma = \frac{n e^2}{m} \langle T \rangle \quad (8)$$

La relation entre $\langle T \rangle$, l'âge moyen de cette population, et $\langle \tau \rangle$, durée de vie moyenne, dépend de la loi de répartition des divers intervalles entre deux collisions, c'est-à-dire de la forme de la fonction : probabilité de collision entre le temps t et $t + dt$. Dans ce cas particulier, la probabilité de collisions est une fonction indépendante de l'âge de l'électron t , ce qui signifie qu'un électron a autant de chances d'être « diffusé » par le réseau des ions, juste après une collision que longtemps après ; cette loi est analogue à celle de la radioactivité.

Dans ce cas $\langle \tau \rangle = \langle T \rangle$.

On peut aussi définir une mobilité $\mu = \frac{e \langle \tau \rangle}{m}$ telle que

$$\langle \vec{v} \rangle = \mu \vec{E}, \text{ d'où une expression pour } \sigma = n e \mu \quad (9).$$

NOTE : Dans le cas d'électrolytes en solution, on a une formule analogue à (9) pour la conductivité :

$$\sigma = n_+ q_+ \mu_+ + n_- q_- \mu_-$$

où n_+ (resp $-$) indique la densité par unité de volume des porteurs de charges q_+ anioniques (cationiques). Une expérience élégante (voir BRUHAT, GOUDET : *électricité*) utilisant une solution ayant un anion MnO_4^- coloré de faible mobilité permet de mettre en évidence simplement l'existence des deux types de porteurs de charge et la notion de mobilité.

Problème.

Si on suppose que l'électron « libre » par atome de cuivre participe à la conduction, à quelle vitesse $\langle v \rangle$ correspond une densité de courant de 1 A/mm² ?

$$n = \frac{6 \cdot 02 \times 10^{28}}{63,6 \times 10^{-8}} \times 8,7 \times 10^3 = 8,25 \times 10^{29} \text{ porteurs/m}^3$$

$$\langle v \rangle = \frac{j}{n e} \approx 10^{-4} \text{ m/s}$$

La vitesse d'entraînement est très faible car un très grand nombre de porteurs de charge participent à la conduction.

Si on utilise la valeur de la conductivité :

$$\sigma = 0,6 \times 10^8 \text{ } (\Omega \text{ m})^{-1}$$

on trouve :
$$\langle \tau \rangle = \frac{\sigma}{\frac{n e^2}{m}} \approx 2 \times 10^{-14} \text{ s}$$

ce qui est une valeur très faible mais, comme nous le verrons en III, qui correspond tout de même à une propagation de l'électron sans collision sur une centaine de distances interatomiques.

C. Discussion.

e et m étant des constantes universelles, la conductivité ne dépend donc que de deux grandeurs :

— n le nombre d'électrons libres par unité de volume qui est égal au nombre d'atomes dans le cas des bons conducteurs monovalents ;

— $\langle T \rangle$ ou $\langle \tau \rangle$ le temps de libre parcours moyen.

On peut essayer le modèle du « gaz d'électrons libres » enfermé dans un réseau compact d'ions en évaluant $\langle \tau \rangle$ et en comparant la valeur de la conductivité σ obtenue aux résultats expérimentaux.

1° CALCUL DE DRUDE.

Bases du calcul :

— la relation entre le libre parcours moyen $\langle \lambda \rangle$, la vitesse moyenne d'agitation des électrons $\langle v_0 \rangle$ et le temps $\langle \tau \rangle$ est :

$$\langle \tau \rangle = \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle v_0 \rangle} \quad (10)$$

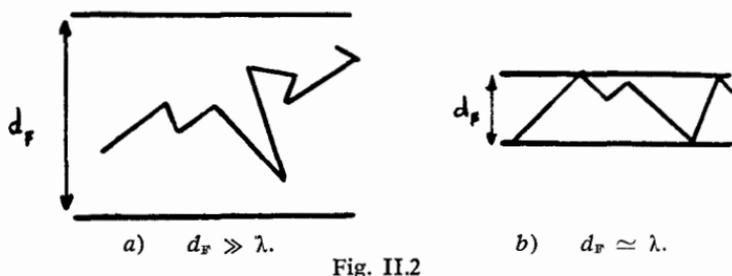


Fig. II.2

Courbe a : l'effet des collisions sur les surfaces du film peut être négligé devant celui des chocs dans la masse et la résistivité du film ρ_f est égale à celle du matériau massif.

Courbe b : les chocs diffus sur les surfaces limites deviennent prépondérants et ρ_f augmente par rapport à ρ_0 .

a) λ peut être déterminé en étudiant la conductibilité de films de Cu de plus en plus minces (figure II.3) ; lorsque l'épaisseur de l'échantillon est grande devant λ , la diffusion

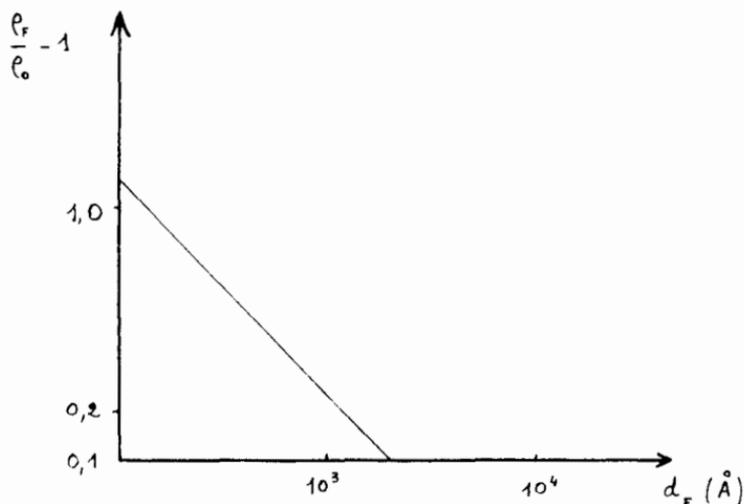


Fig. II.3. — Résistivité de films de Cu pur à température ordinaire en fonction de leur épaisseur.

des électrons (c'est-à-dire les collisions) se produit normalement et on mesure la résistivité ρ_0 du métal massif. Par contre, lorsque l'épaisseur diminue et devient de l'ordre de λ , il s'ajoute la diffusion sur les parois et la résistivité ρ_f augmente. A partir des résultats obtenus, on trouve :

$$\lambda_{\text{exp}}^{\text{Cu}} \sim 450 \text{ \AA}$$

ce qui est plus de 100 fois plus grand que les prévisions de Drude.

b) On déduit de $\langle \lambda \rangle$ et $\langle \tau \rangle$ (calcul du problème précédent) la vitesse intrinsèque des électrons :

$$\langle v_0 \rangle \sim 2 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

Cette vitesse est énorme ; elle correspond à une énergie cinétique de l'ordre de 3 eV très supérieure à une énergie d'origine thermique puisque $k_B T$ à 300°K conduit à $E = 0,025 \text{ eV}$.

Les résultats de Drude s'expliquent donc par une coïncidence : λ et v_0 sont tous deux au moins 100 fois plus grands que prévu mais leur rapport $\langle \tau \rangle$ est sensiblement le bon.

— La vitesse propre des électrons $\sim 10^6 \text{ m/s}$ est très grande devant la vitesse d'entraînement acquise en présence d'un champ électrique ($\langle v \rangle = 10^{-4} \text{ m/s}$ pour une densité de courant de 1 A/mm² !)

— l'agitation des électrons est d'origine thermique, donc en appliquant les résultats de la théorie cinétique des gaz :

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (11)$$

— étant donné le volume occupé par les ions, $\langle \lambda \rangle$ est de l'ordre de grandeur de la distance entre ions : quelques Å.

Dans le modèle de Drude, λ est indépendant de T,

et : v_0 est $\propto \sqrt{T}$

donc : $\langle \tau \rangle \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$ et $\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$.

Or l'expérience donne : $\sigma \propto \frac{1}{T}$ à suffisamment haute température (voir figure II.4).

Il y a donc contradiction entre le calcul de Drude et l'expérience. Mais, par une coïncidence fortuite, en appliquant son calcul à Ag et Cu, Drude a trouvé le bon ordre de grandeur de la résistivité du cuivre et de l'argent à température ordinaire.

Remarquons en outre que le modèle de Drude n'explique pas la variation de σ d'un bon métal à un autre, et le fait que σ varie suivant le degré de pureté ou de perfection cristalline du métal.

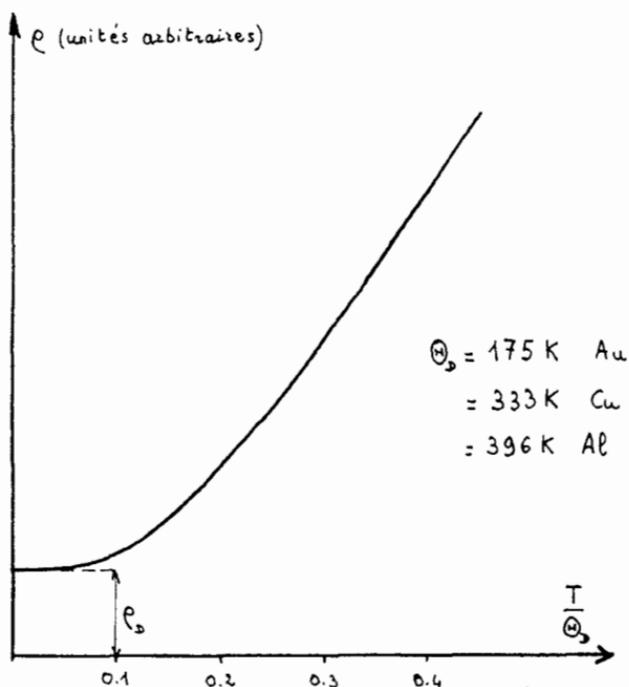


Fig. II.4. — Variation de la résistivité des métaux. La température a été normalisée à la valeur de la température de Debye Θ_D . Lorsque la pureté d'un métal donné change, la résistivité change par une valeur indépendante de la température égale à ρ_0 , résistivité résiduelle.

2° PUISQUE CE CALCUL ÉCHOUE

il faut chercher les données expérimentales sur lesquelles fonder une théorie plus élaborée.

Les grandeurs expérimentales pouvant être utilisées sont le libre parcours moyen λ et le temps τ de libre parcours moyen.

3° DEUX FAITS SONT DONC INEXPLICABLES AVEC LA THÉORIE CLASSIQUE DU « GAZ D'ÉLECTRONS »

- la grande vitesse d'agitation des électrons,
- la grande valeur de λ qui signifie que l'électron ne « voit » pas les ions du réseau.

Deux aspects de la physique quantique permettront d'expliquer ces effets.

- Le fait que les électrons obéissent, non à la statistique de Maxwell-Boltzmann, mais à celle de Fermi-Dirac. En effet, les états possibles de l'électron sont quantifiés et on ne peut mettre que deux électrons par état : on comprend alors que, étant donné la *très forte densité électronique dans le cristal* (cf. chapitre précédent) on doit monter très haut en énergie (donc en vitesse) pour placer tous les électrons.
- Dans le cristal, il est plus justifié d'exprimer *le comportement de l'électron en termes d'onde plutôt que de particule*.

Les résultats expérimentaux ($\lambda = 450 \text{ \AA}$) montrent alors qu'une onde électronique est capable de se propager sans diffusion, c'est-à-dire sans déformation, dans un réseau cristallin parfait. Ce sont les défauts cristallins et le déplacement des ions du réseau dû aux effets thermiques (phonons) qui diffusent cette onde.

A basse température, le nombre de phonons tend vers zéro et la contribution à la résistivité totale, ρ_0 , due aux phonons, $\rho_{ph}(T)$, tend vers zéro. La contribution due aux défauts, ρ_D , reste par contre finie et peut être considérée comme pratiquement indépendante de T . On a alors (règle de Matthiessen) :

$$\rho = \rho_D + \rho_{ph}(T).$$

La variation typique de résistivité d'un métal est donnée figure 2. Nous verrons dans le chapitre III que le nombre des modes de vibrations qui peuvent être excités est une fonction univer-

selle de $\frac{T}{\Theta_D}$, où la température de Debye Θ_D est caractéristique

d'un métal donné. La variation en température de ρ_{ph} suit de fait une loi universelle si on utilise cette unité réduite de température. Dans le cas particulier d'un métal très pur, la résistance à $T = 0$ est pratiquement nulle et les ondes électroniques se propagent presque parfaitement.

Remarque.

Certains problèmes restent néanmoins mal résolus : en particulier, pourquoi les électrons voient-ils si peu le réseau, ou en d'autres termes, comment comprendre que l'interaction entre les ions et les électrons est-elle si faible ? La première réponse a été donnée par Bloch, il y a 40 ans ; parlant en termes de fonction d'onde de l'électron, on dit que celle-ci « s'ajuste » sur le potentiel régulier dû aux ions positifs du réseau. Cette interprétation conduit bien à une conductivité infinie du réseau mais elle explique mal le fait que, lorsqu'il n'y a plus de réseau, c'est-à-dire après la fusion, la conductivité électrique varie relativement peu : elle chute à la fusion d'un facteur 2 ou 3 seulement.

NOTE : Les propriétés électroniques des substances désordonnées ou amorphes et des liquides constituent un champ d'étude nouveau et encore très mal compris pour le physicien de la matière condensée, à peu près comparable à la situation en 1930 du problème correspondant pour un solide cristallisé.

Une nouvelle interprétation du grand libre parcours moyen consiste à dire : en raison du principe de Pauli, il est interdit aux électrons de conduction de pénétrer dans les couches électroniques des ions, donc ils restent à distance suffisamment grande des ions.

NOTE : On peut visualiser simplement la notion de l'onde de Bloch, associée à l'électron, qui s'ajuste au pas du réseau cristallin à l'aide de l'exemple d'un coureur de haies qui ajuste sa course à la distance périodique des haies mais voit sa course perturbée par des obstacles irrégulièrement placés (défauts ou impuretés) ou des variations des distances entre haies (effet des phonons).

III. CAPACITE CALORIFIQUE

L'image que nous avons jusqu'à présent d'un métal est une image classique dans laquelle les ions et les électrons sont traités comme des particules classiques indépendantes et dont on a négligé les interactions.

Ces interactions sont de trois sortes :

- interactions électron - électron,
- interactions électron - réseau,
- interactions ion - ion.

La plus évidente est la seconde que nous connaissons partiellement par l'étude des structures atomiques (hydrogène). Dans ce cas, l'électron peut occuper des niveaux discrets d'énergie, c'est-à-dire des niveaux séparés, et d'énergie bien définie. Lorsqu'on approche deux atomes pour former de l'hydrogène moléculaire, les deux électrons sont mis en commun et, à partir de l'état fondamental atomique, on obtient deux états moléculaires distincts, l'un dont l'énergie est abaissée, l'état liant, et l'autre dont l'énergie est relevée, l'état antiliant.

NOTE : On peut rapprocher ce résultat du problème de 2 pendules couplés.

On sait que deux pendules identiques reliés par un ressort possèdent deux modes propres de fréquences différentes, l'un où les pendules sont en phase, de fréquence $\omega_1 = \omega$ fréquence du pendule isolé, l'autre où les pendules sont en opposition, de

fréquence : $\omega_2 > \omega$ avec $\omega_2^2 = \omega_1^2 + \frac{2k}{m}$,

k étant la constante de rappel du ressort. L'existence du terme de couplage (correspondant à « l'échange » d'électrons responsable de la liaison chimique dans le problème de physique moléculaire) a conduit à un dédoublement de fréquence.

Quand on passe de la molécule au cristal, la mise en commun des électrons entre les N atomes du cristal produit une division des niveaux atomiques en N sous-niveaux si proches les uns des autres qu'il est impossible de les séparer. On a alors affaire à des bandes d'états d'énergie possibles, plus simplement *bandes d'énergie*.

La statistique nous dit comment les électrons se répartissent à travers ces bandes. Cette statistique repose sur l'indiscernabilité des électrons et le principe d'exclusion de Pauli. *C'est la statistique de Fermi-Dirac.*

L'expression mathématique de la statistique de Fermi-Dirac s'écrit :

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

$f(E)$ représente la probabilité qu'un niveau d'énergie E d'être occupé. A température nulle, tous les niveaux sont occupés jusqu'à l'énergie μ , tous les niveaux d'énergie supérieure à μ sont vides (figure III.1). A température finie, cette distribution s'étale sur une largeur d'ordre $k_B T$ autour de l'énergie μ appelée énergie de Fermi (figure III.2.).

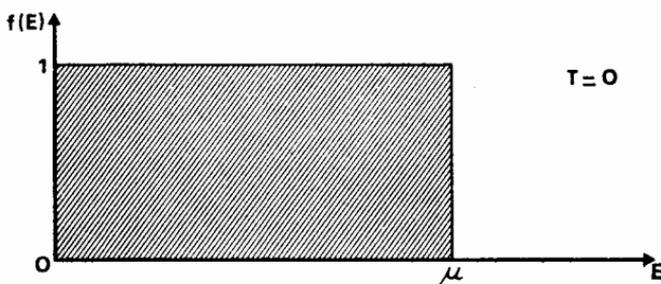


Fig. III.1

On voit que pour $E - \mu \gg k_B T$, l'exponentielle est le terme principal du dénominateur et l'expression se réduit à $f(E) \approx e^{-(E-\mu)/k_B T}$, c'est-à-dire à la *statistique classique de Maxwell-Boltzmann*.

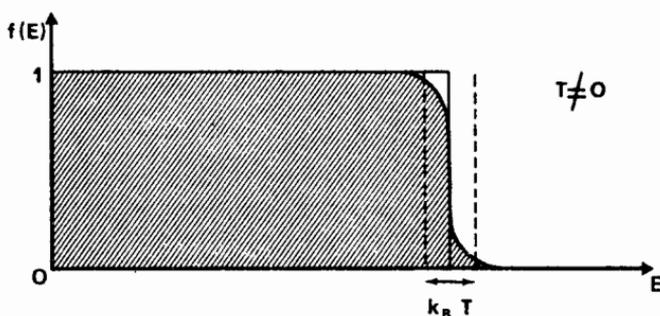


Fig. III.2

NOTE : Cette remarque a une application directe dans l'émission thermo-ionique. La distribution en énergie des électrons émis par un filament chauffé est pratiquement « maxwellienne ». En effet, pour pouvoir sortir du métal, l'énergie des électrons doit être au moins supérieure d'une quantité W (qui est le travail de sortie mesuré par l'effet photoélectrique) à μ . Typiquement, à 300°K $kT = \frac{1}{40}$ eV. Or W pour le tungstène = 4,5 eV ; seule la « queue » de la statistique de Fermi-Dirac joue.

La capacité calorifique des métaux à basse température est une des manifestations les plus spectaculaires de cette statistique quantique de Fermi-Dirac. En effet, augmenter la température d'un métal, c'est communiquer de l'énergie thermique à l'ensemble de ses constituants. A très basse température (de l'ordre de 1°K), la contribution la plus importante vient des électrons. L'énergie que ceux-ci gagnent par échauffement vaut $\frac{3}{2} kT$, à cause du principe d'équipartition de l'énergie ($\frac{1}{2} kT$ par degré de liberté). Un électron d'énergie très inférieure à μ ne peut pas augmenter son énergie car tous les états d'énergie voisine sont occupés. Seule la frange d'électrons autour de l'énergie μ participe à l'augmentation d'énergie thermique quand la température augmente.

Dans un volume unité, nous pouvons écrire ce gain d'énergie thermique sous la forme :

$$\Delta E = \underbrace{N_0}_{\text{Nombre d'électrons concernés}} kT \times \underbrace{\frac{3}{2} kT}_{\text{gain d'énergie par électron}}$$

N_0 représente la densité d'états par unité d'énergie et de volume au voisinage de $E = \mu$, ce qui signifie que le nombre d'états possibles entre les énergies E et $E + dE$ est égal à $N_0 dE$. Ici dE est de l'ordre comme nous l'avons vu, de kT .

La chaleur spécifique due aux électrons, C_V est donnée par :

$$C_{V_{et}} = \frac{\partial (\Delta E)}{\partial T} = 3 N_0 k^2 T$$

C_V varie donc proportionnellement à T . En l'absence de statistique, on aurait réparti le gain d'énergie entre tous les électrons. On aurait alors $\Delta E \propto kT$ et C_V indépendant de T . Les mesures de capacité calorifique montrent bien que C_V est proportionnel à T à basse température (voir figure III.4).

Un argument de même type peut être utilisé pour expliquer l'existence d'un paramagnétisme des électrons de conduction d'un métal indépendant de la température (paramagnétisme de Pauli). L'application des lois statistiques classiques à un ensemble de N spins de moment magnétique μ_m placés dans un champ B à température T (en général $\mu_m B \ll kT$) conduit à un

moment magnétique $\frac{N \mu_m^2 B}{kT}$ (loi de Curie). Dans un métal,

seule, une fraction proportionnelle à kT d'électrons autour de l'énergie de Fermi peut retourner son spin dans son champ en trouvant une case disponible. Le moment résultant,

$\frac{N \mu_m^2 B}{kT} \cdot kT$, est indépendant de T .

Une autre source d'énergie thermique d'un solide est due à la vibration des ions du cristal autour de leur position d'équilibre. Quand la température augmente, cette énergie devient de plus en plus importante. Nous pouvons considérer chacun de ces ions comme un oscillateur harmonique ayant une vibration pendulaire autour de sa position de repos. Si ces oscillateurs étaient indépendants, on pourrait attribuer à chacun la même valeur de fréquence.

En fait, ces ions sont couplés et leurs fréquences de vibration sont modifiées par un terme proportionnel au couplage, comme nous l'avons indiqué plus haut. De la même façon, dans un cristal, les $3N$ modes correspondant aux 3 degrés de liberté des N ions auront des fréquences différentes. Chaque fois que l'on excite un mode propre du cristal de fréquence ω , nous disons que l'on crée un *phonon* d'énergie $\hbar\omega$. Ces phonons sont les quanta d'énergie du réseau, de la même façon que les photons sont les quanta d'énergie du champ électromagnétique.

Pour évaluer la contribution des phonons à l'énergie thermique du cristal, nous devons, comme pour les électrons, connaître leur répartition en énergie de ces modes, c'est-à-dire leur densité d'état $\mathfrak{D}(\omega)$. Cette densité d'énergie est telle que le nombre de modes d'énergie comprises entre $\hbar\omega$ et $\hbar(\omega + d\omega)$ est égal à $\mathfrak{D}(\omega) d\omega$.

NOTE : Nous proposons en fin de ce chapitre un problème permettant de comprendre plus quantitativement les phénomènes de modes collectifs de vibration d'une chaîne en considérant le cas d'une chaîne linéaire de longueur L d'atomes couplés à des distances a . On y introduit en particulier la notion de *relation de dispersion*, c'est-à-dire entre l'énergie et le vecteur d'aide de la vibration (cf. celle entre fréquence et longueur d'onde en optique ou en acoustique) et celle de la *densité d'états à une dimension*. On trouve pour celle-ci :

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{2}{a(\omega_m^2 - \omega^2)^{1/2}}$$

La densité d'états diverge à l'énergie supérieure ω_m (correspondant aux phonons de bord de zone).

Pour rendre compte des résultats de chaleur spécifique, Debye a proposé pour $\mathfrak{D}(\omega)$, densité d'états à 3 dimensions, un spectre parabolique en fonction de ω .

NOTE : Le modèle de Debye repose sur l'hypothèse d'une vitesse de groupe constante, indépendante de l'énergie. Dans le problème à une dimension, ceci conduit à une densité d'états constante. Dans le cas de trois dimensions, le nombre d'états disponibles entre les valeurs du vecteur d'onde $|\vec{k}|$ et $|\vec{k} + d\vec{k}|$ est proportionnel au volume $4\pi k^2 dk$ dans l'espace réciproque. Comme $v = \frac{\omega}{k}$, le nombre d'états entre les énergies ω et $\omega + d\omega$ est proportionnel à $\omega^2 d\omega$.

Le nombre total de modes est $3N$. L'énergie maximale de ces modes est donc une certaine énergie $\hbar\omega_D$ dans laquelle ω_D est défini par l'intégrale :

$$3N = \int_0^{\omega_D} \mathfrak{D}(\omega) d\omega$$

On appelle $\hbar\omega_D$ l'énergie de Debye et Θ_D la température de Debye définie par $\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$. La température de Debye est de l'ordre d'une centaine de degrés.

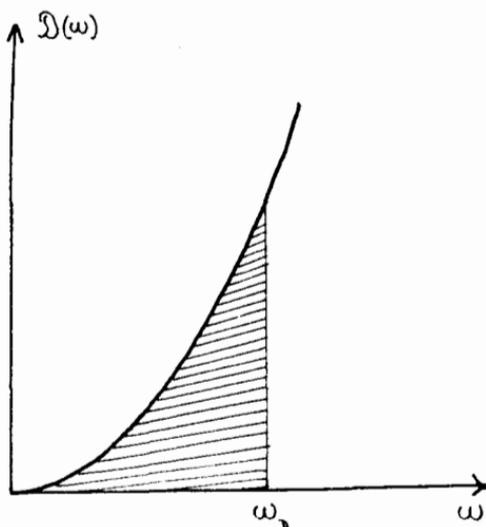


Fig. III.3

Métal	Θ_D
Li	335°K
K	91,1°K
Pb	80°K

(D'autres valeurs ont été données figure II.2).

Lorsque la température T est très supérieure à Θ_D , tous les modes sont excités simultanément. Chaque mode porte l'énergie $k_B T$ car un oscillateur harmonique a deux degrés de liberté : un d'énergie potentielle et un d'énergie cinétique. Comme il y a $3N$ modes, l'énergie thermique vaut $E = 3Nk_B T$, ce qui donne pour la chaleur spécifique $C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk_B$. On retrouve le résultat classique de Dulong et Petit.

À basse température, seuls les modes ayant une énergie $\hbar\omega \leq k_B T = \hbar\omega_T$ pourront être excités. L'énergie thermique de vibration est alors :

$$E_{th} = \int_0^{\omega_T} \mathfrak{D}(\omega) \hbar\omega \, d\omega = \int_0^{\omega_T} A\omega^2 \hbar\omega \, d\omega = A\hbar \frac{\omega_T^4}{4}$$

D'après la définition de ω_T , on voit que $E_{ih} \propto T^4$ et par conséquent que $C_V = \frac{\partial E_{ih}}{\partial T} \propto T^3$.

Pour calculer le coefficient exact de cette expression, il faut tenir compte dans l'intégrale, de la statistique à laquelle obéissent les phonons, qui n'est plus la statistique de Fermi-Dirac, mais une autre statistique, celle de Bose-Einstein, qui s'applique aux particules non soumises au principe d'exclusion de Pauli. Lorsque la température est suffisamment faible, on peut donner une forme approchée de la chaleur spécifique due aux phonons :

$$C_{V_{ph}} \simeq 234 Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

NOTE : On remarque une certaine analogie entre cette forme de E et celle obtenue dans le problème du rayonnement du corps noir où on a aussi $E \propto T^4$ (Loi de Stefan). En pratique, le traitement du problème des photons, qui obéissent à la même statistique que les phonons, est assez analogue.

Nous allons reprendre les résultats de cette discussion en nous appuyant sur les expériences de capacité calorifique obtenues sur le potassium. Une représentation directe de C_V en fonction de T permet une détermination expérimentale de Θ_D : c'est la température au-delà de laquelle C_V devient à peu près indépendant de T, mais c'est une représentation qui ne permet pas de séparer clairement les contributions électronique en T et ionique en T^3 .

Les résultats à basse température sont beaucoup plus clairs sur le diagramme (figure III.4) où l'on reporte $\frac{C_V}{T}$ en fonction

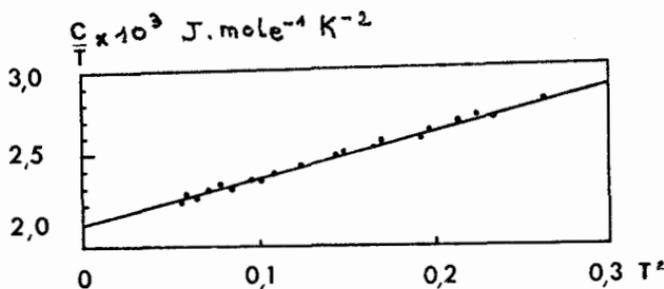


Fig. III.4. — Capacité calorifique du potassium à très basse température.

de T^2 . En effet, lorsque T^2 tend vers 0, $\frac{C}{T}$ tend vers une constante γ ; mais à T non nulle, la contribution en T^3 du réseau fait que $\frac{C}{T}$ varie linéairement en T^2 .

$$\frac{C}{T} = \gamma + AT^2$$

γ mesure la densité d'états électroniques autour de l'énergie μ c'est-à-dire la densité d'états des électrons excitables. Comme ce sont ces mêmes électrons qui participent à la plupart des propriétés électroniques des métaux, en particulier la conductibilité électrique, cette mesure de γ est une mesure très importante, qui ne peut être faite avec précision qu'à très basse température. Ceci montre l'intérêt qu'il y a à faire des mesures de capacité calorifique dans ce domaine, malgré la grande difficulté expérimentale que cela représente à cause de la faible valeur de la chaleur spécifique.

Application numérique : Pour le potassium :

$$\gamma = 2,08 \times 10^{-3} \text{ Joule/mole } (^{\circ}\text{K})^2.$$

En utilisant la relation : $C_V = 3 N_0 k^2 T$ pour la chaleur spécifique, on trouve :

$$N_0 = 5,7 \times 10^{23} \text{ états/mole } \times eV.$$

Problème.

On considère une chaîne linéaire d'atomes de même masse M , espacés régulièrement d'une distance a lorsqu'ils sont au repos (figure P.1). Les atomes sont numérotés 1, 2, 3... $n-1$, n , $n+1$...

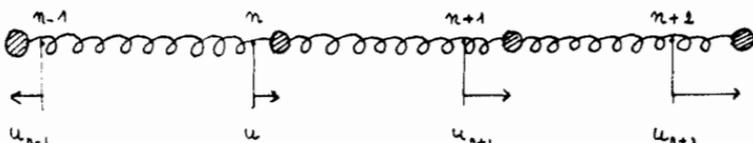


Fig. P.1

Si l'un des atomes est écarté de sa position d'équilibre, il entraîne le déplacement des autres. On dit que les atomes sont couplés. On étudie ce couplage dans l'approximation des mouvements *harmoniques*. On imagine pour cela que les atomes sont reliés par des ressorts.

Supposons tous les atomes à l'équilibre, sauf l'atome n qui est déplacé de u_n . Le ressort qui lie n à $n+1$ est contracté et la force qui en résulte tend à ramener n à sa position d'équi-

libre (force de rappel). On écrit cette force : $f = - \frac{\epsilon}{a} u_n$

où ϵ est un coefficient d'élasticité caractéristique des atomes. En fait, lorsque n se déplace de u_n , l'atome $n+1$ se déplace de u_{n+1} de sorte que la variation de longueur du ressort est $u_n - u_{n+1}$.

1) Ecrire alors les forces exercées par les atomes $n-1$ et $n+1$ sur l'atome n . En déduire l'équation de la dynamique pour l'atome n .

2) Vérifier que des expressions $u_n = A e^{i(\omega t - k n a)}$ où $\omega = 2\pi\nu$ est la pulsation, $k = \frac{2\pi}{\tau}$ le nombre d'onde et n un nombre entier rang de l'atome, satisfont à l'équation de la dynamique écrite à la première équation.

En déduire la relation de dispersion $\omega(k)$:

$$\omega = \left(\frac{4\epsilon}{M a} \right)^{1/2} \left| \sin \frac{k a}{2} \right|$$

Quelle est la périodicité de $\omega(k)$?

Interpréter cette périodicité en remarquant qu'elle permet de décrire le mouvement des atomes de multiples façons.

3) Calculer la vitesse de phase v_φ et la vitesse de groupe v_g des ondes qui se propagent le long de la chaîne.

En remarquant que les vibrations de grandes longueurs d'ondes qui se propagent le long de la chaîne correspondent aux sons, interpréter la vitesse de groupe pour ces longueurs d'ondes.

Montrer que la vitesse de propagation des ondes diminue, jusqu'à s'annuler, à mesure que la longueur d'onde diminue.

4) La chaîne est supposée infinie, mais le système d'ondes établi dans une partie de longueur L se répète dans la suivante ; soit : $u(na + L) = u(na)$.

Si $N = \frac{L}{a}$ est le nombre d'atomes contenus dans la longueur L , calculer les valeurs discrètes de k permises et le nombre

total d'états k . En déduire la densité $D(k)$ d'états k puis la densité $D(\omega)$ en remarquant que $D(\omega) d\omega = D(k) dk$.

Solution.

$$1) f_{n+1} = - \frac{\varepsilon}{a} (u_n - u_{n+1})$$

2)

$$\text{et } f_{n-1} = - \frac{\varepsilon}{a} (u_n - u_{n-1})$$

$$\text{d'où } \rightarrow M \frac{d^2 u_n}{df^2} = \frac{\varepsilon}{a} (u_{n+1} + u_{n-1} - 2 u_n).$$

$$u_n = A e^{i(\omega t - k n a)}$$

$$u_{n+1} = A e^{i[\omega t - k(n+1)a]} = u_n e^{-i k a}$$

$$u_{n-1} = A e^{i[\omega t - k(n-1)a]} = u_n e^{i k a}$$

$$- M u^2 u_n = \frac{2 \varepsilon}{a} u_n (\cos k a - 1)$$

$$= \frac{4 \varepsilon}{a} u_n \sin^2 \frac{k a}{2}$$

$$\boxed{\omega = \left(\frac{4 \varepsilon}{a} \right)^{1/2} \left| \sin \frac{k a}{2} \right|} \quad (1)$$

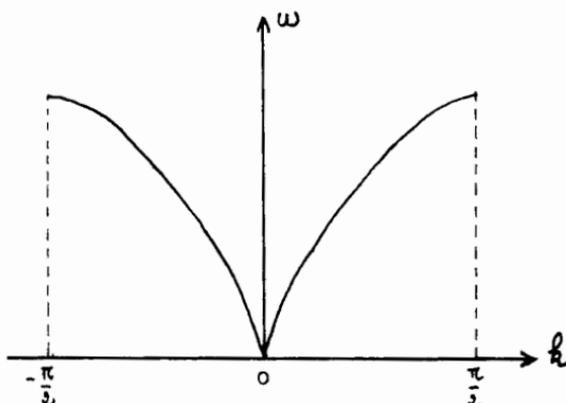


Fig. P.2

périodicité $\frac{2\pi}{a}$; symétrique $\omega(-k) = \omega(k)$ on peut donc se

contenter d'étudier la courbe entre $0 \leq k \leq \frac{\pi}{a}$.

La périodicité signifie :

Les valeurs ω et k liées par (1) satisfaisant à tous les mouvements atomiques $u_n = A e^{i(\omega t - kna)}$. Elles décrivent l'état vibratoire de la chaîne (figure P.3).

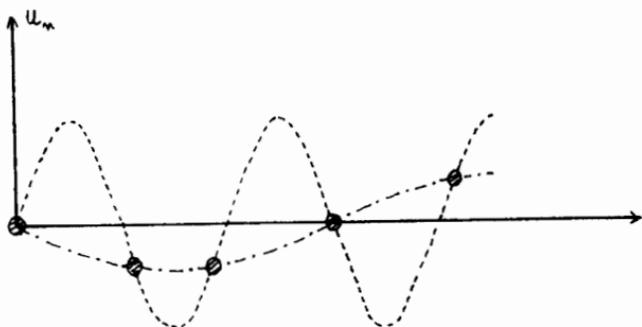


Fig. P.3

----- couple ω, k .

- · - · - autre couple ω, k .

La périodicité $u(k)$ indique donc que l'ensemble de l'état vibratoire de la chaîne peut être décrit par une infinité de couples ω, k liés par (1).

3) Vitesse de phase :

$$v_p = \frac{\omega}{k} = \left(\frac{\varepsilon a}{M} \right)^{1/2} \frac{\sin \frac{ka}{2}}{\frac{ka}{2}}$$

Vitesse de groupe :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \left(\frac{\varepsilon a}{M} \right)^{1/2} \cos \frac{ka}{2} \left(k < \frac{\pi}{a} \right)$$

Si longueur d'onde grande $\rightarrow k$ petit,

$$\text{donc : } v_s \approx \left(\frac{\varepsilon a}{M} \right)^{1/2} = v_0 \text{ vitesse du son}$$

(les grandes ondes sont sonores).

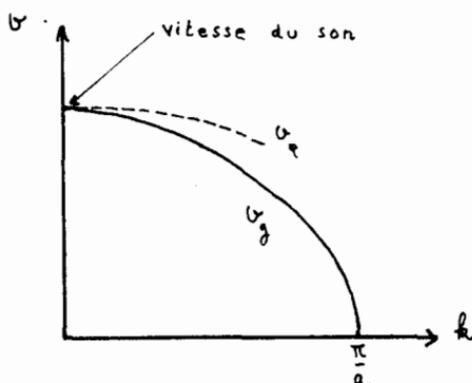


Fig. P.4

Annulation de v_s pour $k = \frac{\pi}{a}$ c'est-à-dire pour des longueurs d'ondes de l'ordre des distances interatomiques.

$$4) \quad u(na + L) = u(na) \Rightarrow A e^{i(\omega t - k(na+L))} = A e^{i(\omega t - kna)}$$

$$\Rightarrow e^{ikL} = 1 \rightarrow k = 0; \frac{2\pi}{L}; \frac{4\pi}{L} \dots\dots$$

Le nombre d'états entre $-\frac{\pi}{a}$ et $\frac{\pi}{a}$ (ou de 0 à $\frac{2\pi}{a}$) c'est-à-dire dans une période de $u(k)$ est égal à :

$$D(k) = \frac{\frac{2\pi}{a}}{\frac{2\pi}{L}} = \frac{L}{a} = N$$

$$D(k) = \frac{N \nearrow N \text{ états } k}{\frac{2\pi}{a} \searrow \text{ sur un intervalle } \frac{2\pi}{a}} = \frac{L}{2\pi}$$

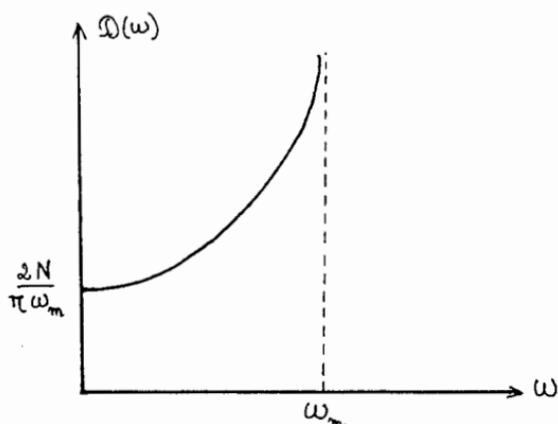


Fig. P.5

La densité d'états en ω est :

$$D(\omega) = D(k) \frac{dk}{d\omega} = \frac{2N}{\pi(\omega_m^2 - \omega^2)^{1/2}} \quad \text{avec} \quad \omega_m = \left(\frac{4\varepsilon}{M\alpha} \right)^{1/2}$$

IV. STRUCTURE DE BANDE

Jusqu'à présent, rien ne nous permet de prévoir pourquoi un cristal est conducteur ou isolant. Pourtant, la résistivité est une des grandeurs physiques dont la variation est la plus spectaculaire d'un corps à un autre :

10^{-10} Ωcm pour un métal pur à basse température,

10^{20} Ωcm pour un bon isolant.

Comme nous l'avons vu, dans l'échelle des énergies, les électrons sont arrangés en *bandes*. Certaines bandes se recouvrent, d'autres sont séparées par une bande d'énergie inaccessible, ou *bande interdite*.

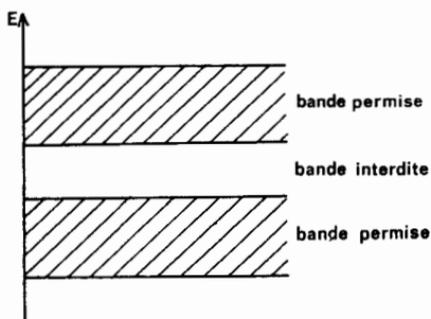


Fig. IV.1

Plaçons-nous à température nulle. Par suite de la statistique de Fermi-Dirac, tous les états sont occupés jusqu'à une certaine énergie μ , *énergie de Fermi*, (ce qui revient à dire que la fonction d'occupation $f(\epsilon)$ vaut 1 pour $\epsilon < \mu$ et 0 pour $\epsilon > \mu$).

Si cette énergie μ se situe au milieu d'une bande permise (figure IV.2 a), les électrons d'énergie à peine inférieure à μ pourront être accélérés par un champ électrique, et de ce fait, seront transférés dans des états d'énergie supérieure ϵ' .

Energie initiale $\epsilon < \mu$

Energie finale $\epsilon' > \mu$

La différence $\delta\epsilon = \epsilon' - \epsilon$ correspond au gain d'énergie cinétique dû à l'accélération par le champ électrique. Ceci n'est possible que parce qu'il existe, juste au-dessus du niveau de Fermi, des états libres disponibles. On a alors la conductibilité électrique.

Si, par contre, à basse température, la dernière bande occupée est pleine et la bande suivante est disponible (figure IV.2 b), ces deux bandes étant séparées par une bande interdite, les électrons ne pourront pas être accélérés par un champ électrique, car ils ne disposent pas d'états finaux vides. Il n'y a pas de mouvement d'ensemble des électrons, on a un isolant.

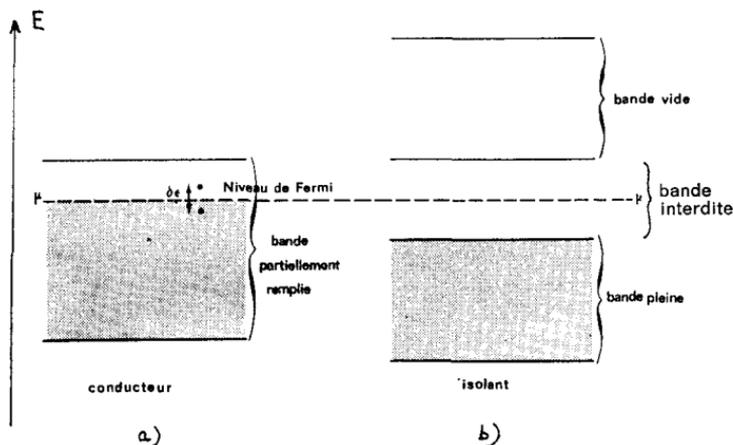


Fig. IV.2

Le cas particulier où la largeur de bande interdite n'est pas trop grande devant kT (kT mesure, on s'en souvient, l'élargissement de la frontière entre niveaux occupés et niveaux vides à la température T) est intéressant. Pour une température de

300°K, l'élargissement kT s'étend sur $\frac{1}{40}$ eV. Si la largeur de

bande interdite est < 1 eV, à température ordinaire une fraction appréciable des électrons est excitée au-dessus de la bande interdite. Les électrons trouvent des états disponibles dans la bande supérieure appelée « bande de conduction ». On a alors un semiconducteur, dont la résistivité diminue lorsque la température augmente.

Seuls les électrons d'énergie voisine de l'énergie de Fermi peuvent être excités et participer à la conduction. Les électrons qui occupent des niveaux plus bas restent localisés autour des noyaux. Ils ne sont pas affectés par les interactions avec les atomes voisins et continuent à occuper des niveaux d'énergie purement atomiques.

NOTE : On pourra utiliser des images simples pour l'ensemble de cette description, telle « un jeu de N coins ». Lorsque le nombre de joueurs est inférieur à N, on peut avoir un mouvement d'ensemble des joueurs, allant d'un site à un autre en se déplaçant dans une direction donnée (définie par l'équivalent du champ électrique). Lorsque le nombre de joueurs est N, les joueurs peuvent s'échanger entre deux sites mais il ne peut y avoir de mouvement d'ensemble. Si on rajoute alors des sites que l'on peut occuper en se « perchent » dessus, on se trouve dans la situation du semiconducteur.

Pour pouvoir définir plus précisément la répartition en énergie des états électroniques, il est nécessaire de faire appel à la nature ondulatoire de l'électron. Celle-ci fut révélée expérimentalement par Davisson et Germer en 1927 lorsqu'ils obtinrent par bombardement d'un cristal métallique de Zn par des électrons monocinétiques une image de diffraction analogue à celle qu'on aurait obtenue avec des rayons X. La longueur d'onde des électrons est reliée à leur quantité de mouvement par la relation de de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Pour un électron accéléré par une différence de potentiel de 50 V (d'énergie 50 eV) on a $v = 4\,000$ km/s et $\lambda = 1,7$ Å. C'est un électron lent : $v \ll c$, vitesse de la lumière.

NOTE : L'expérience de Davisson et Germer doit être considérée comme une démonstration expérimentale de la relation de de Broglie qui a été vérifiée ainsi avec une précision de mieux du pour cent.

La correspondance onde - corpuscule se résume dans le tableau suivant :

	Particule libre	Onde
Quantité de mouvement ..	$p = mv$	$k = \frac{2\pi}{\lambda}$
Energie	$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{p^2}{2m}$	$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

C'est à l'énergie cinétique que nous nous intéressons, c'est-à-dire à la quantité $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Ceci suppose que nous sommes

capables de mesurer k . Or on sait que lorsqu'on mesure k avec précision, c'est au détriment de la position de l'électron. En fait cette position ne nous intéresse pas du tout et nous rejetons complètement l'aspect corpusculaire en décrivant l'électron par sa fonction d'onde, que nous prenons sous la forme :

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{2\pi E}{h} t)}$$

Ceci est bien une onde qui se propage. En tout point de l'espace, l'amplitude de probabilité est égale à 1. A un instant donné, tous les points d'un plan perpendiculaire à \vec{k} sont en phase entre eux et avec ceux du plan distant de $\frac{2\pi}{k}$. Les seules énergies permises, ou énergies propres de l'onde, correspondent aux états résonnants de cette onde. Les états résonnants sont eux-mêmes définis par la nature géométrique de l'enceinte dans laquelle l'onde est contenue.

Dans le cas d'un cristal, nous supposons que celui-ci est en fait une boîte cubique et les états électroniques résonnants sont les états stationnaires d'une onde dans la boîte. C'est un problème simple, équivalent à trois dimensions du problème de la corde vibrante, mais au lieu de calculer les fréquences propres, nous allons calculer les énergies propres du système. L'effet de la paroi se traduit par le fait que l'onde s'annule sur toute la surface du cristal, ce qui signifie que nous interdisons aux électrons de sortir de la boîte.

En général, l'électron est statistiquement tellement loin des parois du cristal que leur présence n'influence pas matérielle-

ment la particule. De plus, comme les propriétés qui nous intéressent, la conductibilité, par exemple, sont des propriétés de transport qui sont dues à des électrons qui se propagent, il faut éviter de représenter ceux-ci par des ondes stationnaires. Il suffit pour cela de juxtaposer, par la pensée, sur chaque face du cristal, une face d'un cristal identique et cela à l'infini dans tout l'espace, en demandant à la fonction d'onde d'être périodique à trois dimensions. Ceci se traduit mathématiquement par le fait que si \vec{A} est une translation de ce réseau que nous venons de fabriquer, amenant d'un point du cristal initial au point équivalent de n'importe lequel des autres cristaux on a :

$$\psi(\vec{r} + \vec{A}) = \psi(\vec{r})$$

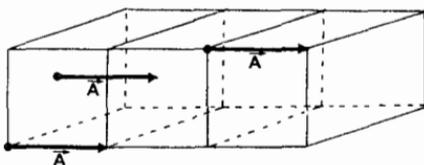


Fig. IV.3

Dans ces conditions, la partie indépendante du temps de la fonction d'onde s'écrit : $e^{2\pi i \left(\frac{lx + my + nz}{A} \right)} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ (l, m et n étant des entiers de signe quelconque).

L'énergie de cette onde est bien déterminée (c'est pourquoi nous n'avons pas écrit la partie dépendant du temps) et vaut :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi l}{A} \right)^2 + \left(\frac{\pi m}{A} \right)^2 + \left(\frac{\pi n}{A} \right)^2 \right]$$

Les états d'énergie possible sont donc discontinus. Pour pouvoir les dénombrer, nous utilisons un diagramme à trois dimensions où chaque état possible est représenté par le point de coordonnées l, m, n (en unités $\frac{2\pi}{A}$). Tous les états de même énergie E sont situés dans ce diagramme sur la sphère de rayon R tel que $E = \frac{\hbar^2}{2m} R^2$ ou, plus exactement, le nombre d'états permis d'énergie comprise entre E et $E + dE$ est égal au nombre de points de coordonnées entières compris entre les sphères de rayons R et $R + dR$. Chaque point représente le som-

met d'un cube de côté $\frac{2\pi}{A}$ et de volume $\left(\frac{2\pi}{A}\right)^3$. Le nombre d'états cherché vaut donc :

$$n(E) dE = \frac{\text{volume compris entre les deux sphères}}{\text{volume d'un cube}}$$

$$= \frac{4\pi R^2 dR}{\left(\frac{2\pi}{A}\right)^3} = \frac{2\pi A^3}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} dE$$

La densité d'états est une grandeur extensive. Ramenée à l'unité de volume, elle s'écrit :

$$v(E) dE = \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} dE$$

A température nulle, tous les états sont occupés jusqu'à une énergie telle que le nombre d'états occupés soit égal au nombre d'électrons présents dans le cristal. On définit ainsi l'énergie de Fermi E_F du cristal par l'équation :

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

N est le nombre d'électrons du cristal.

Cette intégration est très simple. Si l'on tient compte du fait que chaque état possible est occupé par deux électrons de spins opposés, on trouve :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

En pratique, E_F est de l'ordre de quelques eV, ce qui correspond à des températures de Fermi :

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} \text{ de quelques } 10^4 \text{ degrés Kelvin.}$$

$$\text{Pour Li : } E_F = 4,7 \text{ eV, } T_F = 5,5 \cdot 10^4 \text{ K.}$$

Cette « température de Fermi » n'a rien à voir avec la température réelle du gaz d'électrons. On l'utilise seulement comme un point de repère, un ordre de grandeur dans l'échelle des températures : on peut dire, par exemple, que la statistique de Fermi-Dirac s'applique bien lorsque la température des électrons est très petite devant la température de Fermi, ce qui est pratiquement toujours le cas pour les solides.

(A la notion d'énergie de Fermi peut être rattachée celle de l'énergie cinétique $\frac{1}{2} m V_0^2$ où V_0 est la vitesse intrinsèque des électrons introduite au chapitre II).

A température finie, on sait que la distribution idéale précédente se trouve modifiée dans une frange de largeur $k_B T$ autour de E_F . On comprend pourquoi seule la densité d'états au niveau de Fermi intervient dans des grandeurs comme la chaleur spécifique électronique.

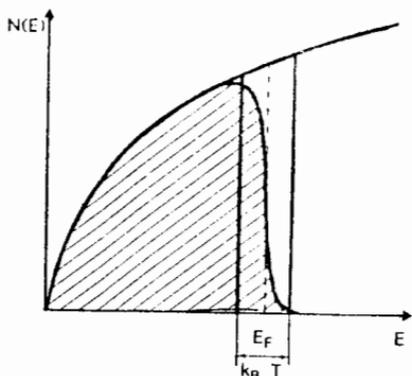


Fig. IV.4

Nous venons de définir un modèle d'électrons libres, c'est-à-dire que nous n'avons pas tenu compte de l'interaction de l'onde associée à l'électron avec le réseau. L'onde est partiellement diffusée par les ions du réseau. Tant que la longueur d'onde de l'onde associée est très différente de celle du réseau, l'interférence entre les ondelettes diffusées n'est pas constructive et le réseau joue peu de rôle. Par contre, pour certaines valeurs privilégiées du vecteur d'onde \vec{k} , on a, comme dans l'expérience de Davisson et Germer, un phénomène d'interférences constructives. Le rôle du réseau devient prépondérant. Si nous reportons les vecteurs d'onde dans l'espace réciproque, nous voyons que ce sont précisément les valeurs correspondant aux limites de zone de Brillouin qui sont intervenues, comme dans le cas des rayons X. Ceci n'est pas étonnant puisque c'est le même phénomène physique qui est en jeu dans les deux cas.

Pour étudier précisément ce qui se passe lorsque l'extrémité du vecteur d'onde s'approche d'une limite de zone de Brillouin, nous allons discuter le modèle simplifié d'une chaîne linéaire d'atomes distants de a et situés le long de Oy sur laquelle

arrive une onde de vecteur d'onde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ($\vec{k} // \text{à } O\vec{x}$).

$$\psi = e^{ikx}$$

Lorsque $k = \frac{2\pi}{a}$, les ondes réfléchies par chaque atome sont en phase. L'onde progressive doit être remplacée par des ondes stationnaires, dues à la superposition de $e^{i\frac{\pi x}{a}}$ et $e^{-i\frac{\pi x}{a}}$.

Il n'y a plus propagation.

On peut construire deux ondes stationnaires indépendantes.

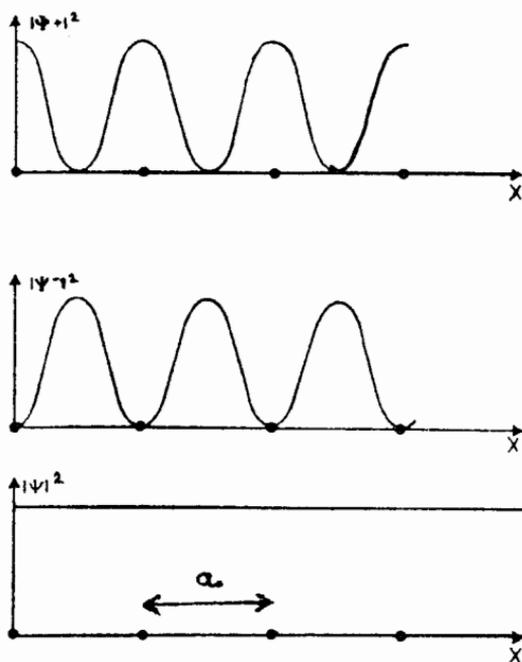


Fig. IV.5

$$\psi^+ = \frac{e^{i\frac{\pi x}{a}} + e^{-i\frac{\pi x}{a}}}{2} = \cos \frac{\pi x}{a}$$

$$\psi^- = \frac{e^{i \frac{\pi x}{a}} - e^{-i \frac{\pi x}{a}}}{2i} = \sin \frac{\pi x}{a}$$

$$\psi = e^{ikx}$$

Pour l'onde ψ^+ la densité de probabilité est maximale au niveau des ions, c'est-à-dire là où le potentiel électrique est le plus élevé. On a donc une configuration stable d'énergie plus basse que celle de la configuration correspondant à ψ^- .

On a finalement : $E_+ < E_{\text{progr.}} < E_-$.

L'énergie d'un électron libre de vecteur d'onde \vec{k} est donnée par la relation parabolique $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Pour $k = \frac{\pi}{a}$ on a en fait les énergies E_+ et E_- et la distribution $E(k)$ est modifiée.

On voit apparaître une bande interdite (ou « gap » en français) de largeur E_g . Ceci veut dire simplement que pour $k = \frac{\pi}{a}$, il n'existe pas d'onde progressive solution du problème.

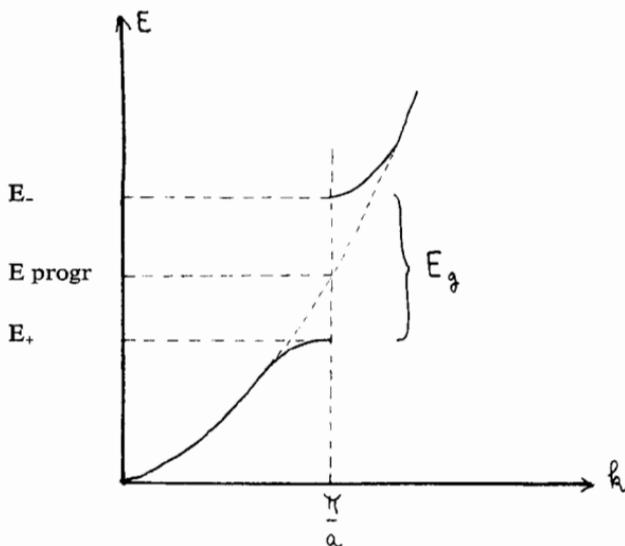


Fig. IV.6

En effet, revenons à la description corpusculaire : la vitesse de groupe du paquet d'ondes qui représente l'électron vaut :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(E/\hbar)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

On voit sur le diagramme (et on peut démontrer rigoureusement) que pour $k = \frac{\pi}{a}$, cette dérivée est nulle sur les deux branches, donc que la vitesse s'annule. *Il n'y a donc pas de propagation.*

On peut pousser cette analyse plus loin en constatant que sur la branche inférieure, lorsqu'on s'approche du point de discontinuité, la vitesse tend vers zéro alors que l'énergie continue à augmenter. On interprète ce résultat en disant que la masse effective est négative dans cette région. Elle est positive sur la branche supérieure.

Une onde quelconque du cristal est toujours la superposition d'ondes de vecteurs d'onde :

$$k - \frac{2\pi}{a}, k, k + \frac{2\pi}{a}, k + \frac{4\pi}{a}, \dots, k + \frac{2n\pi}{a},$$

ce qui traduit le fait que l'espace réciproque est lui aussi périodique, et que l'origine y est arbitraire. Au lieu d'étudier la

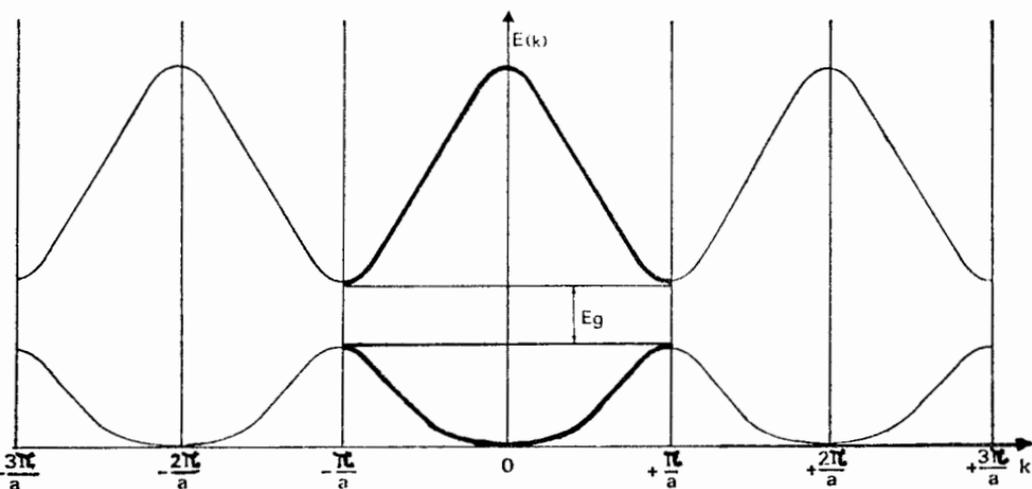


Fig. IV.7

fonction $E(k)$ dans tout l'espace réciproque, à cause de cette périodicité on peut l'étudier dans une seule zone de Brillouin, à condition d'y tracer la branche correspondante de toutes les courbes de dispersion de ces différentes ondes. On obtient ce qu'on appelle le schéma de bandes réduites. Cette réduction peut être rapprochée du résultat du problème proposé en fin du chapitre III où on voit que le même état de vibrations atomiques peut être obtenu pour une infinité de vecteurs d'onde.

Le modèle d'électrons « presque libres » que nous avons étudié ici, dans lequel l'effet du réseau n'apparaît que comme une petite perturbation, est un modèle très simple qui permet de comprendre qualitativement d'où vient la structure de bande des électrons dans un cristal. Il ne saurait en aucun cas donner cette structure elle-même avec exactitude. Il existe de nombreuses méthodes qui permettent d'obtenir pour chaque cristal une approximation plus ou moins bonne de cette structure de bande. Ces méthodes sont en général assez lourdes et n'auraient jamais abouti sans l'aide des ordinateurs.

V. LES SEMICONDUCTEURS INTRINSEQUES

Jusqu'à présent, nous avons travaillé sur des modèles théoriques simples qui nous ont permis de classer les niveaux énergétiques de l'électron en bandes permises et bandes interdites, et de répartir les électrons à travers ces bandes. Nous allons maintenant appliquer ces concepts à des métaux et alliages existant réellement et voici comment ils ont permis, en particulier, de comprendre les propriétés de ces outils magiques de notre époque que sont les semiconducteurs.

Prenons d'abord l'exemple d'un métal simple, le lithium. Le schéma ci-dessous représente la structure de bande de celui-ci. Les trois courbes se terminant aux points N, P et H représentent les courbes $E(\vec{k})$ pour différentes directions de symétrie élevée de l'espace réciproque.

On remarque que dans tous les cas, le « bas de bande » c'est-à-dire ici le voisinage de $|\vec{k}| = 0$ correspond à la variation parabolique $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ caractéristique des électrons libres. L'in-

fluence du réseau n'est sensible que pour les électrons dont les vecteurs de propagation se situent au voisinage des bords de zone comme cela était prévisible d'après l'analyse du chapitre précédent. On peut faire à ce sujet trois remarques :

- Reprenons le modèle à une dimension : la largeur de la

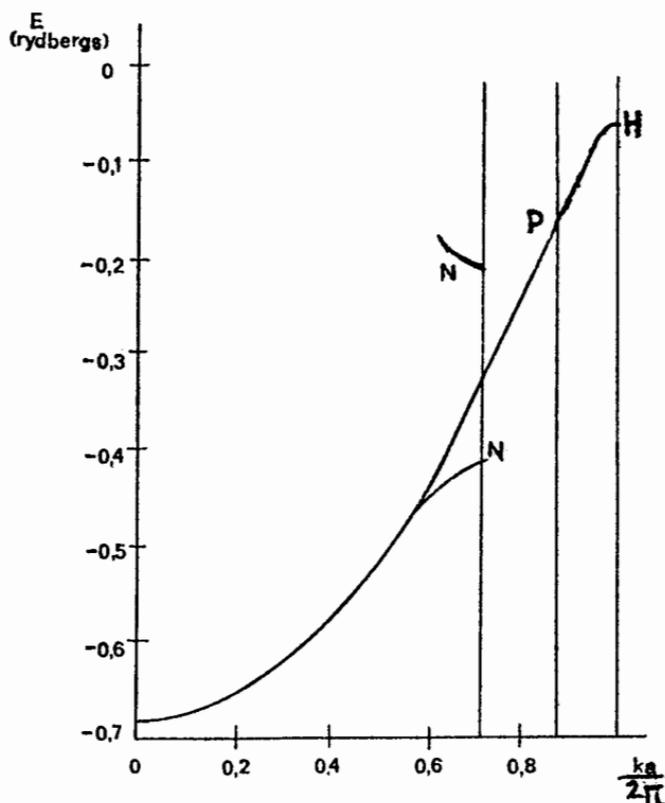


Fig. V.1. — Structure de bandes du lithium.

NOTE : Un Rydberg est l'énergie de liaison de l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental et correspond à 13,6 eV.

zone de Brillouin, réduite ici à un segment de droite, vaut $\frac{2\pi}{a}$ et nous avons vu qu'il y avait une extrémité possible de vecteur \vec{k} tous les $\frac{2\pi}{A}$. Le nombre de vecteurs est donc $\frac{A}{a}$, la longueur du cristal divisée par la longueur de la maille, c'est-à-dire en fin de compte N , le nombre d'atomes du cristal. On peut montrer qu'il en est de même à 3 dimensions. On arrive donc à ce résultat important que chaque bande d'énergie permise contient autant d'états d'énergie possibles f qu'il y a de

mailles élémentaires dans l'ensemble du cristal (ou dans l'unité de volume du cristal), soit N états s'il y a 1 atome par maille

et $\frac{N}{p}$ s'il y a p atomes par maille. Nous savons que chaque état peut contenir deux électrons de spins opposés. La bande peut donc loger $\frac{2N}{p}$ électrons.

- Dans les métaux alcalins, chaque atome possède un électron de valence. La bande, qui peut en contenir $2N$, est donc à demi pleine. Les alcalins sont donc des métaux.

La situation est différente pour les alcalino-terreux qui ont deux électrons de valence. La bande de valence est pleine, et la bande de conduction vide. Ce devrait être des isolants. En fait, comme nous l'avons vu pour le lithium, les différentes directions de l'espace réciproque ne sont pas équivalentes. On voit, par exemple, qu'il y a recouvrement des bandes. On peut aussi rencontrer des situations de ce type :

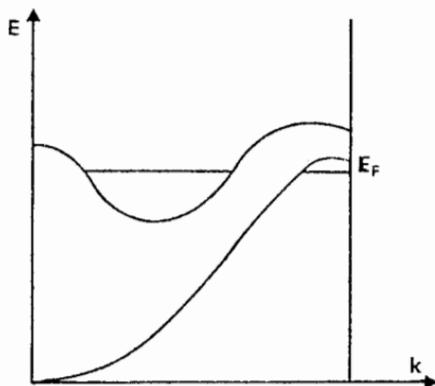


Fig. V.2

Dans tous les cas, le niveau de Fermi tombe dans une bande permise et on a encore des métaux.

- Les métaux trivalents ne posent pas de problème : une bande pleine, une bande demi pleine, on attend donc caractère métallique.

Cas des métaux de transition.

La participation d'électrons des couches profondes à la liaison donne une structure de bande assez complexe, où se chevauchent des bandes correspondant aux différents types d'élec-

trons et conférant à ces métaux leurs propriétés physiques remarquables (couleur des métaux nobles, propriétés magnétiques des triades, etc...). Ces structures sont trop complexes pour qu'on puisse les discuter ici.

Les éléments de la quatrième colonne ont des propriétés remarquables et nous n'allons plus nous intéresser qu'à eux maintenant. Leur structure cristallographique correspond à deux atomes par maille et ils ont quatre électrons de valence. On attend donc des isolants. C'est bien le cas du diamant. Ce n'est par contre pas le cas du silicium, ni du germanium.

Voilà, à titre d'exemple, la structure de bande du silicium (figure V.3).

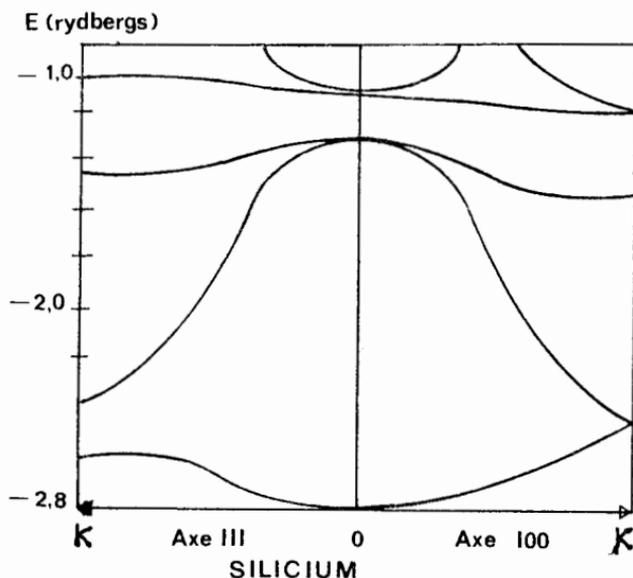


Fig. V.3

L'examen de la structure de bande montre qu'il existe bien une bande interdite, située entre le sommet de la bande de valence ($k = 0$) et le bas de la bande de conduction. Une façon de mettre cette bande interdite en évidence et de la mesurer, pourrait être d'induire des transitions optiques à travers la bande interdite. Mais que va-t-on mesurer ? Les règles de sélection des transitions optiques imposent non seulement la conservation de l'énergie mais aussi celle de la quantité de mouvement. La quantité de mouvement $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ du photon est extrêmement

faible aux énergies mises en jeu. La transition électronique doit être « verticale », c'est-à-dire avec conservation du vecteur \vec{k} . Mais on voit qu'on ne mesure pas à ce moment la bande interdite. Pour la mesurer, il faut induire des transitions « obliques », ce qui n'est possible qu'avec émission ou absorption simultanée d'un phonon.

L'énergie de la transition ainsi mesurée sera la différence (ou la somme) des énergies du photon et du phonon. Notons que l'énergie du phonon (de l'ordre de $k \Theta_D \sim 0,02 \text{ eV}$) est toujours très faible devant la valeur de la bande interdite ($\sim 1 \text{ eV}$). Le phonon n'apporte pratiquement que de la quantité de mouvement.

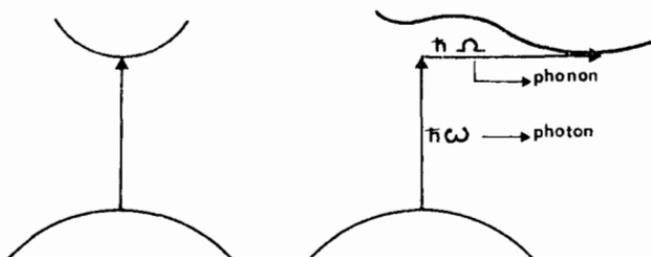


Fig. V.4. — Le germanium représente un exemple de semiconducteur à bande interdite indirecte.

Sur la fig. V.5., la résistivité électrique du Ge, reportée en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température, montre une variation du type $\rho \propto \exp \frac{\alpha}{kT}$ du moins dans

une partie du diagramme et, si nous comparons cette valeur de α à celle de E_g mesurée optiquement, nous trouvons : $\alpha = \frac{E_g}{2}$.

Nous reviendrons en VI.A. sur la signification des autres parties du diagramme, qui concernent la résistivité à basse température.

Nous allons voir que le modèle simple que nous avons construit permet de comprendre la variation ainsi trouvée de la résistivité, du moins de cette partie de la résistivité qui porte le nom d' « intrinsèque ».

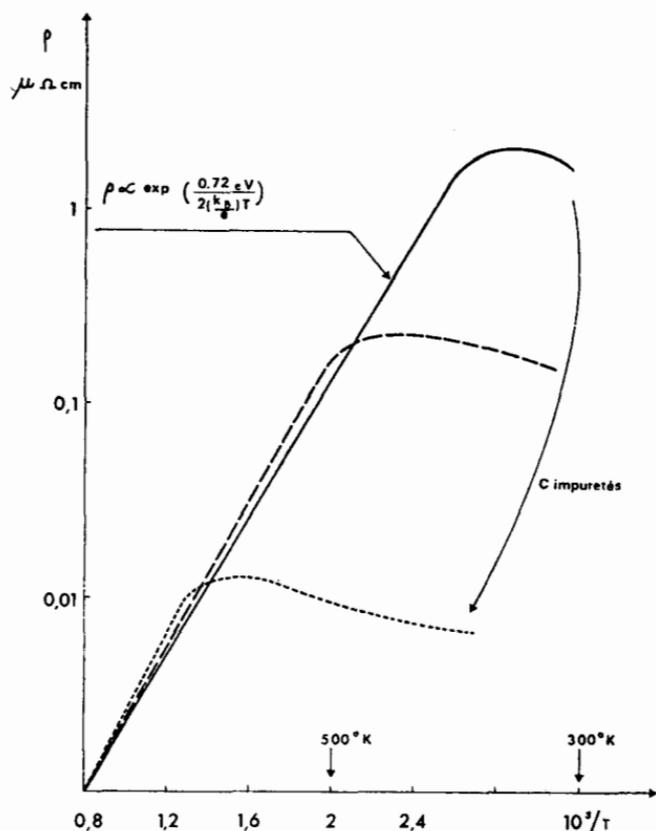


Fig. V.5. — Résistivité du Germanium contenant différentes concentrations d'impuretés. La flèche descendante à droite correspond à une concentration d'impureté croissante.

Nous repartons du schéma d'une bande vide et d'une bande pleine et nous revenons à des électrons ponctuels localisés dans le cristal. Bien que cette représentation ait peu de sens physique, on peut imaginer une situation où un électron vient d'être excité thermiquement et vient de passer de la bande de valence à la bande de conduction. Il laisse dans la bande de valence un déficit de charge < 0 qui équivaut à une charge $+ e$, et l'état qu'il occupait est maintenant disponible.

Si on applique un champ électrique \vec{E} , l'électron est accéléré dans un sens (opposé au champ), mais il se trouve un

électron qui, pouvant prendre la place vide et soumis au champ électrique, va venir occuper le « trou », en laissant un trou là où il était. Sous l'influence du champ électrique, on a donc un déplacement d'électrons dans la bande de conduction et de trous de charge opposée allant en sens inverse dans la bande de valence.

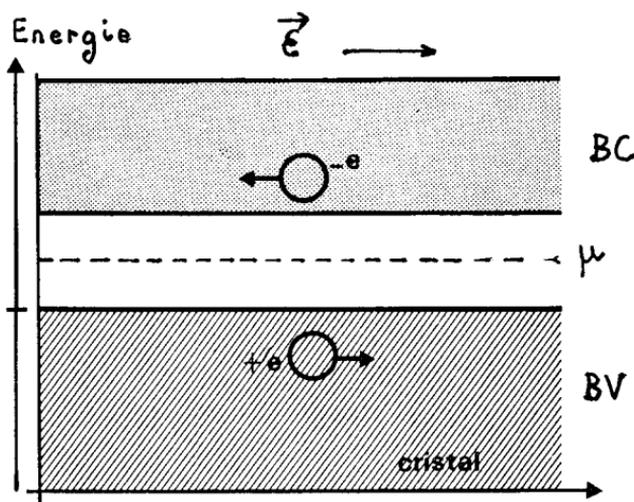


Fig. V.6. — Mouvement des électrons ($-e$) et des trous sous l'action du champ électrique \vec{E} .

NOTE : On peut facilement développer l'image du jeu de N coins dans le cas où il y a N-1 joueurs et où il est plus facile de décrire la position de la case libre que de l'ensemble des joueurs. Nous avons mentionné dans le chapitre précédent la notion de masse effective négative associée à la courbure vers le bas de la courbe $E(k)$ au voisinage du haut de la bande de valence. Cette notion prend son sens ici lorsque nous utilisons le concept de trou.

Nous avons besoin de savoir combien de « porteurs » sont disponibles, à une température donnée, pour répondre à un champ électrique.

C'est la statistique de Fermi-Dirac qui va donner la réponse.

La probabilité de trouver un électron dans un état ε est proportionnelle à $f_e(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon - \mu)/kT}}$. Si on suppose $\varepsilon - \mu \gg kT$, ce qui est justifié pour le silicium dont la bande interdite vaut 1,14 eV, soit plus de 10 000°K, $f_e(\varepsilon)$ se réduit à $e^{(\mu - \varepsilon)/kT}$.

Nous comptons toutes les énergies à partir du haut de la bande de valence. Dans le modèle d'électrons libres, on se souvient que la densité d'états vaut :

$$D(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} (\epsilon - E_g)^{1/2} d\epsilon$$

La densité d'occupation vaut :

$$D(\epsilon) f_e(\epsilon) d\epsilon$$

et le nombre total d'électrons dans la bande de conduction :

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_g}^{\infty} D(\epsilon) f_e(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{e^{\mu/kT}}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} \int_{E_g}^{\infty} (\epsilon - E_g)^{1/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon \\ &= 2 \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu - E_g/kT} \end{aligned}$$

Ceci ne résout pas le problème, car nous ne savons pas où se situe le niveau de Fermi dans la bande interdite, autrement dit, combien vaut μ .

Nous pouvons calculer de la même façon le nombre de trous dans la bande de valence à condition de prendre comme fonction statistique la quantité (la présence d'un trou étant équivalente à l'absence d'un électron) :

$$\begin{aligned} f_t(\epsilon) = 1 - f_e(\epsilon) &= 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}}} \\ &= \frac{1}{1 + e^{(\mu - \epsilon)/kT}} \approx e^{(\epsilon - \mu)/kT} \end{aligned}$$

Ceci traduit le fait que la probabilité de trouver un trou est complémentaire de la probabilité de trouver un électron.

Le calcul, identique au précédent, donne finalement :

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\mu/kT}$$

REMARQUE.

Ceci suppose une énorme approximation qui n'est pas du tout contenue dans le modèle d'électrons libres. Prendre pour $D(\epsilon)$ la forme choisie laisse supposer que la loi de dispersion

est $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ce qui n'est certainement vrai ni en haut de bande de valence ni en bas de bande de conduction. Tout au plus peut-on approximer la courbe $E(k)$ par une parabole et écrire symboliquement $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, où m^* est alors une « masse effective » qui n'a aucune raison d'avoir la même valeur pour les électrons et pour les trous.

NOTE : Le concept de masse effective se comprend bien à l'aide du problème hydrodynamique suivant : lorsqu'une boule sphérique se déplace à une vitesse constante \vec{v} dans un liquide incompressible initialement stationnaire, elle communique à ce liquide une quantité de mouvement égale à $\frac{1}{2}mv$ où m est la masse de liquide déplacée par la sphère. La modification de masse est liée au couplage hydrodynamique entre le solide et le liquide. Voir de la même façon le déplacement de l'électron « habillé » par ses interactions avec le réseau.

Si nous posons $m_e = m_i$, notre problème est résolu, car nous savons que $n = p$, la création d'un électron mobile s'accompagnant toujours de celle d'un trou.

En égalant les valeurs de n et de p , on trouve :

$$\mu = \frac{1}{2} E_g$$

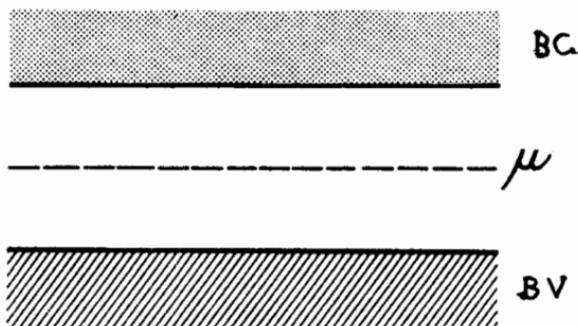


Fig. V.7

Le niveau de Fermi, dans ce cas, tombe au milieu de la bande interdite et ce facteur $\frac{1}{2}$ est celui qu'on a trouvé dans

la conductibilité électrique. Il est bien naturel que la conductibilité électrique soit proportionnelle au nombre de porteurs de charge, donc à $n + p$.

Le concept de deux types de porteurs de charges est-il une vue de l'esprit, ou a-t-il une réalité physique ? Autrement dit, y a-t-il moyen, par une expérience, de séparer les comportements des deux types ?

Une expérience de simple conductibilité électrique ne peut donner aucun renseignement car le sens du courant dû aux deux types de porteurs est le même : l'expression du courant contient le produit de la charge par la vitesse et est donc indifférent au signe de la charge puisqu'une charge $-e$ est accélérée dans un sens par le champ électrique, alors que la charge $+e$ est accélérée dans le sens opposé. Si on rajoute un champ magnétique supplémentaire, la force de Laplace sera la même sur les deux types des porteurs et la différence de potentiel Hall permettra de distinguer entre porteurs négatifs (semiconducteurs de type n) et porteurs positifs (semiconducteurs de type p).

Problème.

Calcul de l'effet Hall dans un barreau métallique :

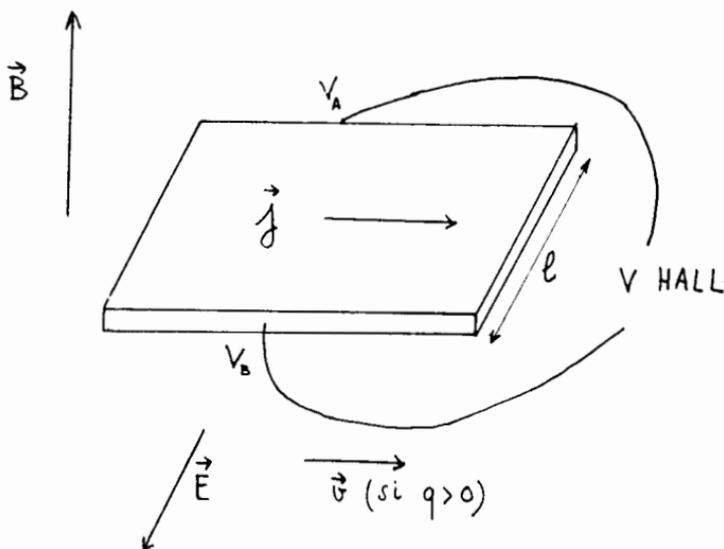


Fig. V.8

La trajectoire du courant en présence du champ d'induction magnétique B ne sera pas déviée s'il existe en plus un

champ \vec{E} (dû à une accumulation initiale de charge en régime transitoire) tel que :

$$\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B} = 0$$

La densité de courant est $\vec{j} = n q \vec{v}$. La densité par unité de volume des porteurs de charge algébrique q est n .

La différence de potentiel de Hall est :

$$V_A - V_B = E_H = \frac{j B l}{n q}$$

dont le signe correspond à celui de q .

Pour un barreau de cuivre de 1 cm x 1 cm de section, parcouru par un courant de 1 A et placé dans une induction de 1 tesla, on trouve expérimentalement une différence de potentiel $V_A - V_B$ de $-0,1 \mu\text{Volt}$, ce qui est très faible. (On s'aperçoit aussi qu'une petite erreur d'alignement entre A et B par rapport à la perpendiculaire au courant donnera une mesure parasite de tension ohmique rapidement dominante.) Appliquer ce résultat au calcul de $n q$.

VI. DIODES, TRANSISTORS, SUPRACONDUCTEURS

A) Semiconducteurs « dopés ».

En fait, le modèle de semiconducteur que nous avons décrit jusqu'à maintenant a le même nombre de porteurs n que de p . C'est ce qu'on appelle un semiconducteur « intrinsèque ». Revenons aux courbes de résistivité en fonction de la température. Les trois courbes tracées (figure V.5) correspondent à trois concen-

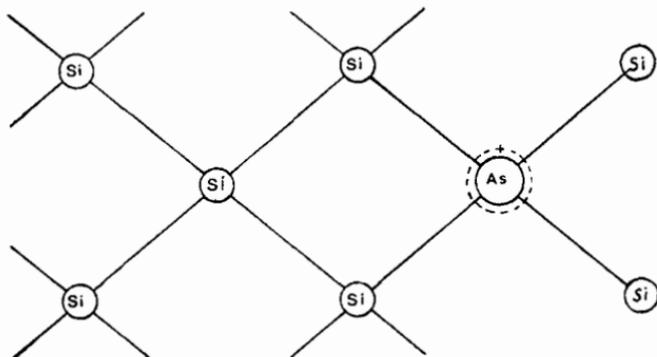


Fig. VI.1

trations différentes d'une certaine impureté, ici le gallium dans le germanium. On voit que, pour des températures suffisamment basses, variant avec la teneur en impuretés, la résistivité, c'est-à-dire en fait le nombre de porteurs, n'obéit plus à la loi exponentielle. On a l'impression qu'un autre mécanisme de création de porteurs a relayé le mécanisme d'excitation thermique à travers la bande interdite.

Regardons comment une impureté de charge différente de 4 peut se loger dans le réseau cristallin (figure VI.1). L'arsenic possède cinq électrons de valence. Quatre d'entre eux participent aux liaisons du cristal et le cinquième se trouve disponible. On conçoit qu'il soit très faiblement lié au noyau et qu'il puisse donc très facilement devenir un « électron libre » du cristal, c'est-à-dire sauter dans la bande de conduction. Les électrons supplémentaires des atomes « donneurs » occupent des niveaux d'énergie liés, très haut dans la bande interdite, donc très facilement excitables thermiquement (figure VI.2).

On comprend donc facilement pourquoi, en dessous d'une certaine température, eux seuls contrôlent la conductibilité.

Le niveau de Fermi se trouve déplacé vers la bande de conduction.

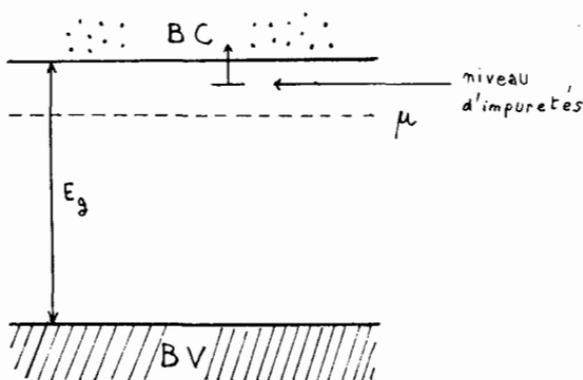


Fig. VI.2

Le raisonnement précédent s'applique exactement, *mutatis mutandis*, au cas d'impuretés portant trois électrons de valence. Ces impuretés acceptent très facilement un électron supplémentaire pour former la quatrième liaison et constituent des niveaux pièges très près de la bande de valence susceptibles de créer dans celle-ci des « trous libres » pouvant participer à la conductibilité. C'est en fait le cas du gallium dans le germanium (figure VI.3).

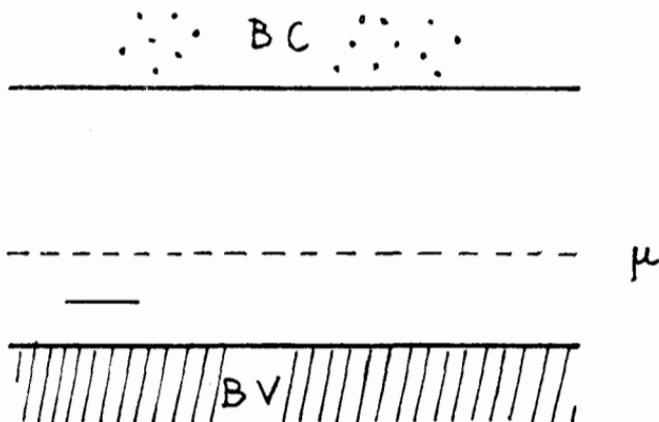


Fig. VI.3

Nous voyons donc comment on peut préparer des semi-conducteurs de type n ou de type p simplement en contrôlant soigneusement la teneur en une impureté donnée, à concentration très faible ($\approx 10^{14}$ atomes/cm³).

Nombre de porteurs libres (à 300°K) par cm ³ dans des matériaux très purs	Ge	$2,5 \cdot 10^{18}$
	Si	$1,4 \cdot 10^{10}$

Ce problème technologique qui est lié à celui de l'obtention au départ de semiconducteurs très purs, maintenant bien résolu, est la raison pour laquelle les semiconducteurs ont mis si longtemps à devenir ce qu'ils sont aujourd'hui.

B) La jonction p-n.

Le mot « semiconducteur » vient des propriétés de redressement du courant que possèdent les systèmes appelés jonction $p-n$. Considérons un cristal d'un semiconducteur, dans lequel la moitié gauche est de type p et la moitié droite de type n . La frontière entre les deux domaines est très étroite (de l'ordre de 10^{-4} cm).

On a donc en contact une zone riche en électrons, mais électriquement neutre, et une région riche en trous, également électriquement neutre.

On conçoit que l'équilibre chimique du système, c'est-à-dire l'égalité du potentiel chimique à travers tout le cristal, impose

aux électrons en excès, d'aller se combiner avec les trous en excès, au détriment de la neutralité électrique.

Le départ des électrons crée une « charge d'espace positive » et leur fixation dans la zone p une « charge d'espace négative », d'où une couche dipolaire dont le champ électrique finit par s'opposer au transfert de nouvelles charges.

Plus exactement, cette situation d'équilibre correspond à un équilibre entre des courants de sens opposé.

Prenons le cas des électrons. Il existe des électrons du côté droit ayant assez d'énergie cinétique pour franchir la barrière de potentiel et créer un courant de recombinaison. A gauche, des électrons mobiles sont excités thermiquement dans la bande de conduction et vont vers la droite en « descendant » le potentiel. Ces deux courants s'équilibrent. Le même raisonnement s'applique aux trous (figure VI.4 b).

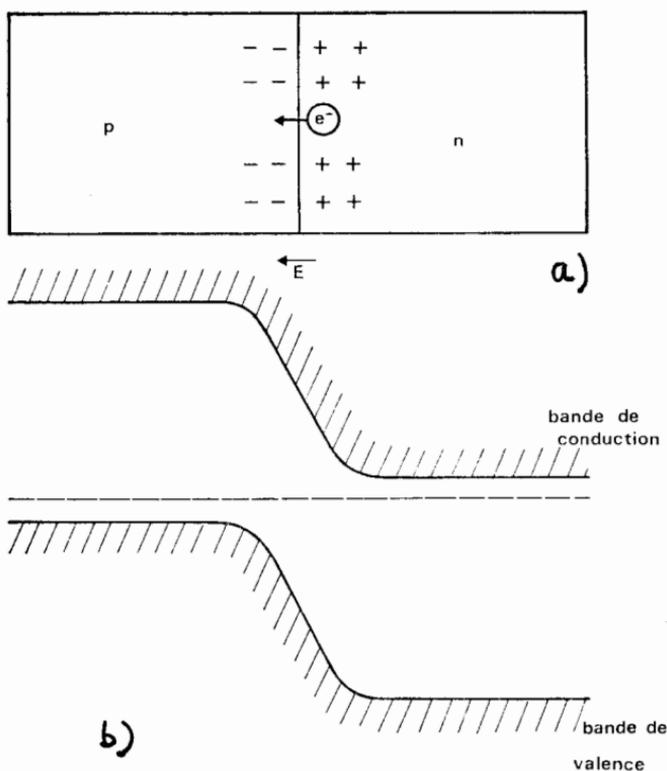


Fig. VI.4 (a et b)

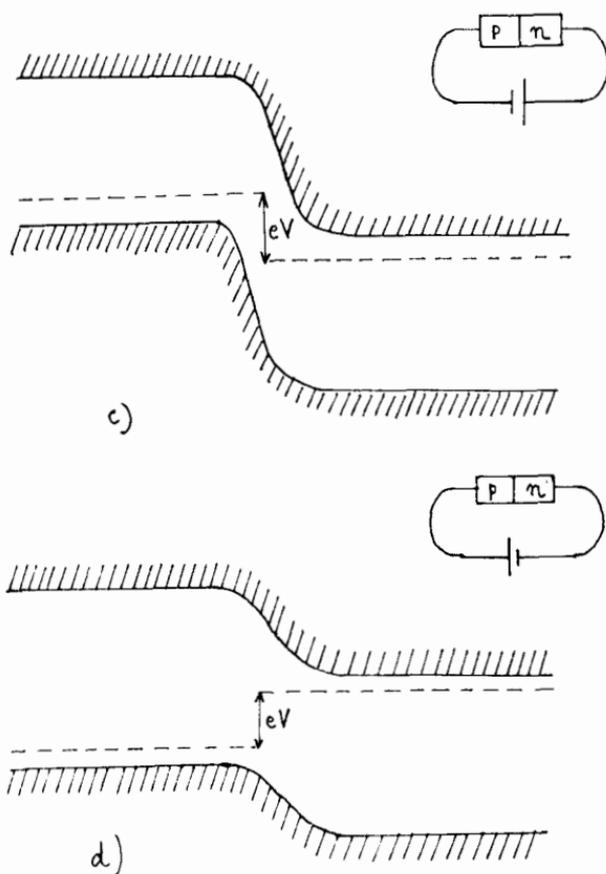


Fig. VI.4 (c et d)

Supposons que nous appliquons une différence de potentiel créant dans la jonction un champ de même sens que le champ dipolaire déjà existant (figure VI.4 c). La région de charge d'espace, qui est dépourvue de porteurs libres, est une région isolante et c'est à travers elle que va se localiser la différence de potentiel imposée. Il est clair que le seul effet de cette différence de potentiel va être de rendre plus difficile le passage du courant de recombinaison (vers la gauche) qui est diminué d'un facteur $\exp(-eV/kT)$ alors que le courant thermique dû aux électrons de gauche excités à travers la bande interdite de p reste constant. Donc, on s'attend à trouver un courant faible, et indépendant de la d.d.p.

Si, au contraire, on applique une d.d.p. opposée (figure VI.4 d), la barrière qui s'oppose au courant de recombinaison est abaissée et celui-ci augmente d'un facteur $\exp \frac{eV}{kT}$. La variation de courant à laquelle on s'attend est de la forme :

$$I = I_0 (e^{eV/kT} - 1)$$

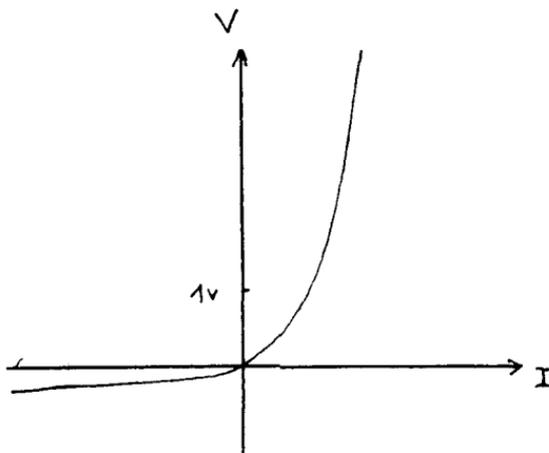


Fig. VI.5

La variation expérimentale montrée schématiquement sur la figure 5 ci-dessus est en excellent accord avec cette forme théorique. Le dispositif ainsi construit, dont la résistivité est très différente suivant le sens du courant qui le parcourt, constitue une diode *p-n* pouvant servir à redresser un courant alternatif.

En associant plusieurs jonctions *p-n* dans le même cristal, on construit des dispositifs assurant toutes les fonctions traditionnelles de l'électronique (amplification, oscillation, détection, etc.). Ce sont les transistors.

C) La supraconductivité.

La supraconductivité est une application remarquable des notions que nous avons étudiées dans les leçons précédentes. En 1911, à Leiden, Kamerlingh Onnes, qui venait de réussir à liquéfier l'hélium observa que la résistance d'un échantillon de mercure tombait brutalement à une valeur trop faible pour être mesurée, à une température critique, $T_c \sim 4^\circ\text{K}$. A partir de mesures d'atténuation de courants persistants, on a pu mettre

une limite maximale de $10^{-22} \Omega \text{ cm}$ à la résistivité d'une boucle fermée supraconductrice. (Rappelons que la résistivité de métaux normaux très purs à très basse température, appelés parfois « hyperconducteurs », est seulement de l'ordre de $10^{-9} \Omega \text{ cm}$).

Les résultats de température critique pour quelques supraconducteurs usuels sont donnés dans la table suivante :

T_c		T_c	
Zn	0,9°K	Sn	3,7°K
Al	1,2°K	Pb	7,2°K
In	3,4°K	Nb	9,5°K

(Il existe aussi de nombreux composés supraconducteurs ; la plus haute T_c observée à ce jour est de 21°K pour un composé ternaire à base de Nb Al Ge). Nous montrons (figure VI.6) la courbe de la transition résistive du mercure obtenue par Kamerlingh Onnes :

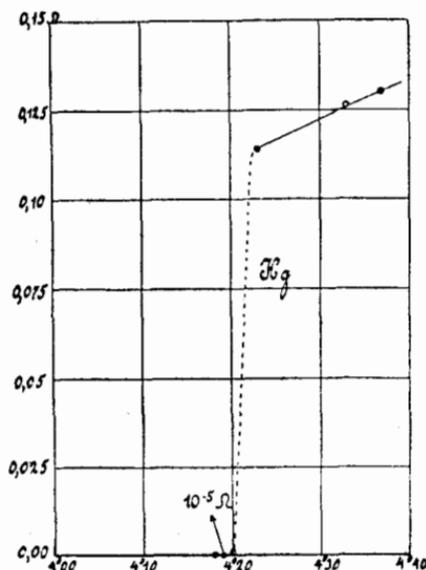


Fig. VI.6. — Copie de la figure initiale publiée par H. KAMERLINGH ONNES (1911) de la supraconductivité du mercure. Signalons dans le cadre de l'école d'été « l'histoire de la physique » (Varenna 1972) le cours de CASIMIR sur l'histoire de la supraconductivité. Voir aussi l'article de GORTER (Review of Modern Physics 36 1 (1964)).

La compréhension microscopique de cette « superfluidité » des électrons du supraconducteur et aussi de la propriété complémentaire du diamagnétisme parfait des supraconducteurs placés dans un champ magnétique faible ou effet Meissner — propriété que nous ne discuterons pas ici — n'a été obtenue qu'en 1957 par trois physiciens de l'Université de l'Illinois, Bardeen, Cooper et Schrieffer (*). Depuis, la plupart des propriétés réversibles des supraconducteurs ont été expliquées et ce sujet est un des mieux compris de la physique moderne. (Ceci montre d'ailleurs assez bien la qualité des modèles de la physique de l'état solide actuelle). Notons toutefois que la prédiction théorique de la présence ou absence de supraconductivité d'un corps donné reste encore très partielle.

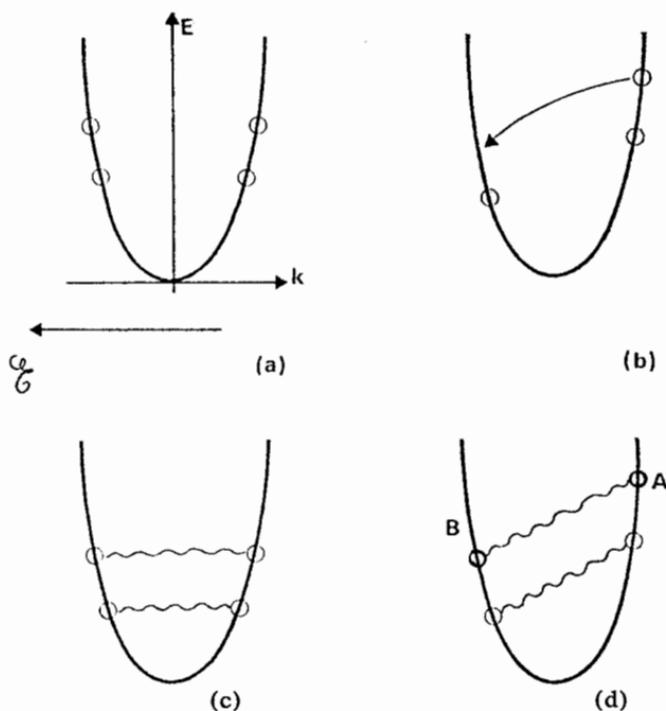


Fig. VI.7

Le mécanisme proposé par ces trois auteurs met en jeu la formation de « paires » d'électrons responsables de l'état supraconducteur.

Reprenons le diagramme $E(\vec{k})$ (figure VI.7) (a), reliant

(*) (Prix Nobel de physique en 1972).

l'énergie à la quantité de mouvement d'un électron et supposons que l'on ait appliqué un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ dans la direction particulière du vecteur \vec{k} . Tous les états électroniques sont déplacés dans la direction du vecteur \vec{k} à cause de l'effet de la force électrique $e \vec{\mathcal{E}}$, (b). Un courant passe à cause du déséquilibre de la distribution électronique.

Si on supprime le champ $\vec{\mathcal{E}}$, le courant diminue car les électrons qui se déplacent plus vite vers la droite sont plus freinés par les collisions que ceux qui vont vers la gauche. Le système retourne vers son état symétrique de plus basse énergie. Il n'y a pas de courants persistants.

Par contre nous supposons que, dans le supraconducteur au repos, les électrons de quantité de mouvement opposée sont couplés par une interaction attractive (c).

Le passage d'un courant est lié à la modification de la quantité de mouvement de chacune des paires d'électrons qui devient différente de zéro (d).

Si on supprime le champ, il faudrait, pour qu'on revienne à l'état de repos (c), que l'on « casse » une paire pour transférer un électron de A vers B. Ceci n'est pas possible si l'énergie de couplage d'une paire (qui est de l'ordre de kT_c) est supérieure à l'énergie d'agitation thermique de l'ordre de kT , soit si $T < T_c$.

La distribution de courants persiste lorsqu'on a supprimé le champ électrique à cause de la « rigidité » ou de « l'ordre » de la distribution électronique dans l'espace des moments. Vous pouvez imaginer d'autres exemples plus concrets où l'existence d'un état ordonné rend impossible le changement d'état par des processus individuels (état cristallin d'un solide, ordre ferromagnétique...).

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer une interaction attractive suffisamment forte pour vaincre la répulsion coulombienne entre électrons. Certains permettent même d'envisager la possibilité à un état supraconducteur à température ordinaire (ce qui révolutionnerait tout le monde technique !)

Jusqu'ici, on ne connaît que le mécanisme d'interaction par phonons (voir figure VI.8) : un électron « libre », 1, qui se déplace dans le réseau polarise, déforme localement, le réseau à son voisinage. Un deuxième électron, 2, verra un excédent de charge positive qui a écranté la charge du premier électron. D'ailleurs, le premier électron se déplace beaucoup plus vite que ne se déplacent les ions du réseau plus lourds et le deuxième élec-

tron sentira l'effet de la charge positive même quand le premier électron sera loin. L'interaction entre ces deux électrons a donc une grande portée.

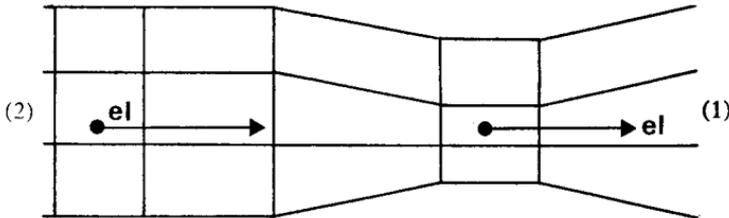


Fig. VI.8

On pourrait exprimer ce mécanisme de la façon plus abstraite suivante : le premier électron a excité un mode propre de vibration du réseau, a émis un phonon. Cette vibration, dans certaines circonstances, cause un mécanisme d'attraction pour un autre électron qui absorbe le phonon émis. Nous savons que seuls les électrons au voisinage du niveau de Fermi participent à la conduction. L'énergie des phonons du métal reste $< \hbar\omega_D$. Seuls les électrons dans une couche d'énergie de largeur $\hbar\omega_D$ de part et d'autre de l'énergie de Fermi vont être couplés en paires. Une très petite fraction d'électrons du métal cause donc cette supraconductivité.

BIBLIOGRAPHIE

On trouvera des compléments sur chacun de ces chapitres dans le livre :

- *Introduction to Solid State Physics*, par C. KITTEL - 3^{me} ou 4^{me} édition.
J. WILEY et sons : édit. (1966).
(éviter les premières éditions beaucoup moins détaillées et illustrées).

Les monographies Dunod :

- *Electrons de conduction et surface de Fermi des métaux*, C. BOULETEIX, G.-M. BRUNEAUX.
 - *Les semiconducteurs*, P. AIGRAIN et F. ANGLERT.
 - *Supraconductivité*, E.-A. LYNTON.
- permettent de développer en profondeur les sujets clés de cet article.