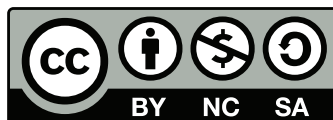


MATTHIEU LOUMAIGNE

INTRODUCTION  
À LA  
PHYSIQUE  
DE LA  
MATIÈRE CONDENSÉE

L3 - UNIVERSITÉ D'ANGERS - JANVIER 2019





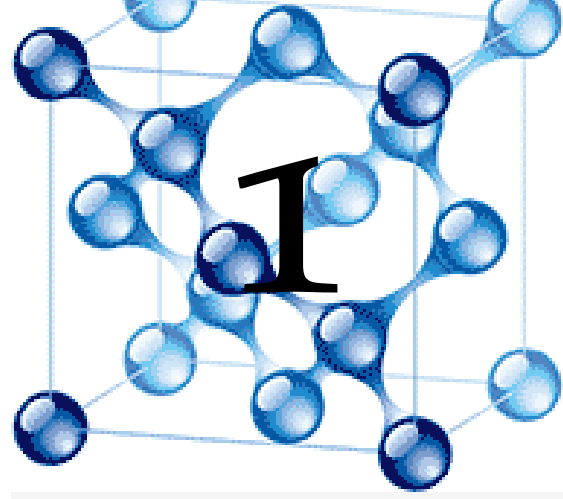
# Table des matières

<b>1</b>	<b>La capacité thermique d'un solide</b>	<b>7</b>
1.1	L'énergie interne et la capacité thermique . . . . .	8
1.1.1	Tentative de définition de l'énergie . . . . .	8
1.1.2	Différente forme d'énergie . . . . .	8
1.1.3	Le cas particulier de l'énergie thermique . . . . .	8
1.1.4	L'énergie à l'échelle microscopique . . . . .	9
1.1.5	Energie interne . . . . .	9
1.1.6	La capacité thermique . . . . .	10
1.2	Données expérimentales . . . . .	11
1.2.1	La loi de Dulong et Petit . . . . .	11
1.2.2	Les écarts à la loi de Dulong et Petit . . . . .	12
1.3	Application de l'équipartition de l'énergie . . . . .	12
1.4	Modèle d'Einstein . . . . .	13
1.4.1	Description du modèle . . . . .	13
1.4.2	Ordre de grandeur des fréquences propres de l'oscillateur harmonique . . . . .	14
1.4.3	Oscillateur harmonique quantique . . . . .	15
1.4.4	Calcul de l'énergie moyenne et de la capacité thermique . . . . .	15
1.4.5	Comparaison à l'expérience . . . . .	17
1.4.6	Limite du modèle . . . . .	18
1.5	Modèle de Debye . . . . .	18
1.5.1	Vibrations longitudinales d'une chaîne d'atomes identiques . . . . .	19
1.5.2	Généralisation au cristal 3D . . . . .	21
1.5.3	Energie de vibration du cristal . . . . .	23
1.5.4	Modèle de Debye . . . . .	24
1.5.5	Comparaison à l'expérience . . . . .	27
1.6	TD 1 . . . . .	28
1.6.1	Démonstration de l'équipartition de l'énergie . . . . .	28
1.6.2	Le modèle d'Einstein . . . . .	29
1.6.3	Calcul de la densité spectrale de mode dans le cadre du modèle de Debye . . . . .	30
1.6.4	Capacité thermique des cristaux diatomiques . . . . .	31
1.7	CQFR . . . . .	36

<b>2</b>	<b>La conductivité électrique d'un solide</b>	<b>39</b>
2.1	Résultats expérimentaux. . . . .	39
2.2	Modèle classique - modèle de Drude . . . . .	40
2.2.1	Hypothèse du modèle . . . . .	41
2.2.2	Prédictions théorique du modèle . . . . .	41
2.2.3	L'image véhiculée par ce modèle . . . . .	42
2.2.4	Limite du modèle . . . . .	42
2.3	Modèle semi classique - électrons dans une boîte . . . . .	43
2.3.1	Particule libre . . . . .	43
2.3.2	Un électron dans la boîte . . . . .	44
2.3.3	N électrons dans la boîte . . . . .	45
2.3.4	Prédiction du modèle . . . . .	46
2.3.5	L'image véhiculée par ce modèle . . . . .	50
2.3.6	Limites du modèle . . . . .	50
2.4	Modèle quantique. . . . .	50
2.4.1	Position du problème . . . . .	50
2.4.2	Réseau périodique - Théorème de Bloch . . . . .	52
2.4.3	Faible liaison . . . . .	54
2.4.4	liaison forte . . . . .	56
2.4.5	Généralisation au cas 3D . . . . .	58
2.4.6	Théorie des bandes - isolant et conducteur . . . . .	58
2.5	Les semi-conducteurs . . . . .	61
2.5.1	Semi conducteur intrinsèque . . . . .	61
2.5.2	Semi conducteur extrinsèque et dopage . . . . .	62
2.5.3	Jonction PN . . . . .	66
2.5.4	Transistor bipolaire . . . . .	69
2.6	TD 2 . . . . .	71
2.6.1	Modèle de Drude . . . . .	71
2.6.2	Effet Hall dans le cadre du modèle de Drude . . . . .	73
2.6.3	Électrons dans une boîte . . . . .	74
2.6.4	Modèle de Kronig - Penley . . . . .	76
2.7	CQFR . . . . .	79
<b>3</b>	<b>Propriétés magnétique d'un solide</b>	<b>81</b>
3.1	Action macroscopique du champ magnétique . . . . .	81
3.1.1	Le vecteur aimantation . . . . .	81
3.1.2	La susceptibilité magnétique . . . . .	82
3.1.3	Diamagnétisme - paramagnétisme - ferromagnétisme . . . . .	82
3.2	Le magnétisme à l'échelle microscopique . . . . .	83
3.2.1	Le moment magnétique . . . . .	83
3.2.2	Le moment magnétique de l'électron au sein de l'atome . . . . .	83
3.2.3	Le moment magnétique de l'atome libre . . . . .	85
3.2.4	Le moment magnétique d'un solide . . . . .	85
3.2.5	Le diamagnétisme . . . . .	86
3.2.6	Le paramagnétisme . . . . .	86
3.3	Ferromagnétisme . . . . .	88
3.3.1	Champ moléculaire . . . . .	89

3.3.2	Origine microscopique du champ moléculaire . . . . .	89
3.3.3	Les éléments ferromagnétiques . . . . .	92
<b>3.4</b>	<b>Comportement des ferromagnétiques dans un champ magnétique. . . . .</b>	<b>93</b>
3.4.1	Les domaines de Weiss . . . . .	94
3.4.2	Le cycle d'hystérésis . . . . .	94
<b>3.5</b>	<b>TD 3 . . . . .</b>	<b>95</b>
3.5.1	Questions de cours . . . . .	95
3.5.2	Calcul classique du moment magnétique orbitale d'un électron . . . . .	95
3.5.3	Paramagnétisme : modèle de Langevin et modèle quantique . . . . .	95
<b>3.6</b>	<b>CQFR . . . . .</b>	<b>98</b>
<b>4</b>	<b>Origine de l'indice optique . . . . .</b>	<b>101</b>
<b>4.1</b>	<b>Echelle mésoscopique . . . . .</b>	<b>101</b>
4.1.1	Modification des équations de Maxwell . . . . .	101
4.1.2	Equation de propagation et relation de dispersion	101
4.1.3	Absorption et dispersion . . . . .	101
<b>4.2</b>	<b>Électron élastiquement lié . . . . .</b>	<b>101</b>
<b>4.3</b>	<b>Propagation en ligne droite . . . . .</b>	<b>102</b>
<b>4.4</b>	<b>Absorption de la lumière d'un point de vue classique . . . . .</b>	<b>104</b>
<b>4.5</b>	<b>L'indice de refraction . . . . .</b>	<b>105</b>
<b>4.6</b>	<b>Les lois de Snell-Descartes . . . . .</b>	<b>105</b>
4.6.1	La loi de réflexion . . . . .	105
4.6.2	La loi de refraction . . . . .	105
<b>4.7</b>	<b>TD 4 . . . . .</b>	<b>105</b>
4.7.1	Le modèle de l'électron élastiquement lié . . . . .	105
	<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>109</b>
<b>A</b>	<b>Elements de correction des TDs . . . . .</b>	<b>111</b>
<b>A.1</b>	<b>TD2. . . . .</b>	<b>117</b>
A.1.1	Modèle de Drude . . . . .	117
A.1.2	Effet Hall . . . . .	119
A.1.3	Électrons dans une boîte . . . . .	120
<b>A.2</b>	<b>Kronig Penley . . . . .</b>	<b>122</b>
A.2.1	Calcul classique du moment magnétique orbitale d'un électron . . . . .	124
A.2.2	Paramagnétisme : modèle de Langevin et modèle quantique . . . . .	124





## 1 La capacité thermique d'un solide

QUAND ON CHAUFFE UN SOLIDE, on lui fournit de l'énergie thermique qu'il restitue quand on baisse la température. Où et comment est stockée cette énergie dans le solide ?

De même que l'on appelle capacité d'un condensateur sa propension à stocker des charges, on appelle capacité thermique la propension d'un matériau à stocker et restituer de l'énergie thermique. Plus exactement, la *capacité thermique* d'un objet est la quantité d'énergie thermique qu'il faut fournir pour que la température de l'objet augmente d'un degré celsius.

Notre but dans ce chapitre est de relier la capacité thermique à la structure atomique et de se forger une image de comment est stockée l'énergie thermique au sein du solide.

Afin de simplifier initialement le problème, nous considérons tout d'abord le cas particulier d'une substance *monoatomique* où tous les atomes jouent le même rôle (c'est le cas des métaux usuels). Le cas d'une substance diatomique sera vu en TD (voir 1.6.4).

### Sommaire

1.1 L'énergie interne et la capacité thermique . . . . .	8
1.2 Données expérimentales . . .	11
1.3 Application de l'équipartition de l'énergie . . . . .	12
1.4 Modèle d'Einstein . . . . .	13
1.5 Modèle de Debye. . . . .	18
1.6 TD 1 . . . . .	28
1.7 CQFR . . . . .	36

## 1.1 L'énergie interne et la capacité thermique

Avant de donner une définition de la capacité thermique qui va faire l'objet de ce chapitre, revenons sur quelques idées très générales en thermodynamique.

### 1.1.1 Tentative de définition de l'énergie

Définir l'énergie est une tâche complexe car la réponse est à la fois intuitive mais difficile à formuler. On peut proposer par exemple :

L'énergie est une propriétés des objets qui peut être transférée d'un objet à l'autre ou converti sous d'autre forme, mais qui ne peut ni être créé ni détruite.

Cette définition semble de prime abord un peu vague, en particulier le terme "propriété", on aimerait en savoir d'avantage. Et pourtant, il est a priori impossible d'être plus précis car on a affaire à un des concepts de bases de la physique<sup>1</sup>.

1. C'est comme essayer d'expliquer ce qu'est la charge (+ ou -) d'une particule chargée. Il s'agit d'une "propriété" de la matière (celle d'être sensible au champ électrique), et il se trouve que les expériences montrent qu'il y a deux états pour cette propriétés que les physiciens ont appelées + et -

### 1.1.2 Différente forme d'énergie

Même si on se heurte à un mur d'ordre métaphysique quand on essaye de décrire la nature de l'énergie, on peut regarder en détail certain termes de la définition qui a été donnée. En particulier le mot "converti". En effet, l'énergie peut exister sous différentes formes. L'énergie contenu dans une pile n'est pas sous la même forme que l'énergie cinétique d'un train en mouvement.

Citons plusieurs forme d'énergie :

- L'énergie cinétique ou énergie des objets en mouvement  $E_c$ .
- L'énergie potentielle, lié à la position d'un objet comme par exemple l'énergie de pesanteur ( $E_p = mgh$ ) qui dépend de la hauteur  $h$  où est placé l'objet dans le champ de pesanteur  $E_p$
- L'énergie véhiculée par l'électricité (l'énergie électromagnétique).
- L'énergie de liaison et d'interaction entre les atomes (l'énergie "chimique").
- L'énergie nucléaire (on peut penser à la formule  $E = mc^2$ , masse et énergie sont équivalent, si de la masse  $m$  disparaît de l'énergie apparaît à la place)
- L'énergie lumineuse ( $E = h\nu$ )
- La chaleur<sup>2</sup> ou énergie thermique. Nous allons voir qu'elle joue un rôle bien particulier.

2. En toute rigueur la chaleur n'est pas une forme d'énergie, mais une forme de *transfert* de l'énergie.

### 1.1.3 Le cas particulier de l'énergie thermique

Il est toujours possible de transformer une des formes d'énergie listée au dessus en énergie thermique. Par exemple, en se frottant les mains on peut transformer l'énergie cinétique des mains<sup>3</sup> en énergie

3. qui auparavant était de l'énergie chimique stockée dans nos muscles



thermique. Par contre, il n'est pas possible, apparemment, de transformer directement l'énergie thermique en énergie cinétique<sup>4</sup> : nos mains ne transforment pas l'énergie thermique pour se mettre en mouvement et reproduire le frottement.

Cette dissymétrie entre l'énergie thermique et les autres formes d'énergie trouve son explication à l'échelle microscopique.

### 1.1.4 L'énergie à l'échelle microscopique

Simplifions presque à l'extrême le problème et comparons tout d'abord le mouvement des atomes lorsque l'on donne à un système de l'énergie cinétique sous forme macroscopique et de l'énergie thermique. Prenons comme système un boulet de canon (voir figure 1.1).

Lorsque l'on apporte de l'énergie cinétique macroscopique au boulet de canon c'est à dire lorsque on le met en mouvement, tous les atomes qui composent le boulet se mettent en mouvement et se déplacent dans la même direction et avec la même vitesse. Le mouvement des atomes est *cohérent*.

A contrario, si on apporte de l'énergie thermique à ce même boulet, c'est à dire concrètement lorsqu'on le chauffe, les atomes qui composent le boulet se mettent à osciller sur place de plus en plus vite au fur et à mesure que l'on apporte de l'énergie<sup>5</sup>. Mais chaque atome n'a pas la même vitesse que son voisin et surtout pas la même direction d'oscillation. La caractéristique essentielle est l'absence de corrélation entre les mouvements des différents atomes : le mouvement est *incohérent*.

Ce n'est absolument pas la quantité d'énergie qui est en jeu, mais c'est sa forme.

On appelle transfert d'énergie thermique (ou plus communément "chaleur") le mode de transfert d'énergie qui conduit à un déplacement désordonné ou incohérent au niveau atomique.

### 1.1.5 Energie interne

La valeur absolue de l'énergie d'un système n'a pas beaucoup d'importance<sup>6</sup>, ce sont les *variations d'énergie* qui ont une importance.

Cela étant dit l'énergie peut être décomposée en une contribution macroscopique et une contribution microscopique.

L'énergie macroscopique est composée de l'énergie cinétique, lié au mouvement, et de l'énergie potentielle, lié à la position. La plupart du temps, l'énergie macroscopique est facile à prendre en compte.

L'énergie à l'échelle microscopique est plus problématique. Le nombre d'atome à prendre en compte est colossale et les interactions entre ces atomes peuvent être extrêmement complexes. A défaut de pouvoir la calculer directement, nous pouvons tout de même la décrire

4. La science qui décrit la transformation de l'énergie thermique en énergie capable d'effectuer un travail est la thermodynamique et sa réalisation pratique les machines thermiques.

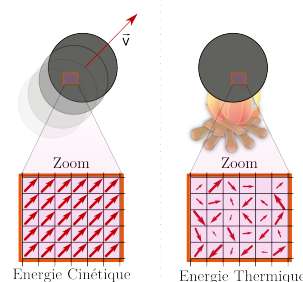


FIGURE 1.1: Représentation très schématisée de la répartition des vitesses des atomes contenus dans un boulet de canon. A gauche le boulet est animé d'une vitesse  $v$ , à droite le boulet est chauffé.

5. Si on apporte encore plus d'énergie thermique, les atomes quittent leur position d'équilibre, les atomes qui composaient le solide se dispersent et obtiennent un liquide. Bref, c'est la fusion
6. Considérons par exemple un crayon et posons nous la question : Quelle est son énergie là tout de suite ?

Étonnamment, c'est une question assez difficile ...

On peut d'abord parler de son énergie potentielle de pesanteur. Par rapport au sol il a une énergie de  $E_p = mgh_{sol}$  soit à peine moins de 1 Joules, mais si je le faisais chuter au fond d'une mine il acquerrait plus d'énergie. Il faut donc définir une référence d'énergie potentielle qui correspond aux mesures que l'on compte faire.

On peut ensuite penser à l'énergie cinétique. Le crayon semble au repos, mais en fait la terre tourne sur elle-même (avec une vitesse orthoradiale d'environ  $1100 \text{ km h}^{-1}$ ), elle tourne aussi autour du soleil (vitesse moyenne  $108\,000 \text{ km h}^{-1}$ ), qui lui-même se déplace dans la galaxie ( $774\,000 \text{ km h}^{-1}$ ), qui elle-même ... Là encore, parler d'énergie cinétique va dépendre de la référence que l'on va choisir.

On pourrait aussi décider de brûler le crayon. On récupérerait alors beaucoup d'énergie chimique (environ 170 kJ pour un crayon de 10g en bois).

Encore mieux, imaginons que nous arrivions à transformer la masse du crayon en énergie. Avec  $E = mc^2$ , on obtient une énergie de  $3 \times 10^{14} \text{ J}$  soit l'équivalent de 14 bombardements d'Hiroshima ...

7. comme par exemple le modèle du gaz parfait qui est particulièrement dépouillé : il n'y pas d'interaction entre les particules et l'énergie interne n'est que sous forme cinétique.

8. On ne tient pas compte ici de son énergie nucléaire.

9. NB : l'énergie interne  $U$  n'est pas égale au travail et à l'énergie thermique. C'est la *variation* de l'énergie interne, souvent notée  $\Delta U$  qui est égale aux échanges d'énergies sous forme de travail  $W$  et de transfert thermique  $Q$ .

D'ailleurs, le premier principe est souvent mal compris, il ne s'agit absolument pas d'une définition de l'énergie interne, mais d'un *bilan* traduisant la conservation de l'énergie interne.

D'un point de vue pratique, le premier principe fait le lien entre le monde macroscopique (l'échange d'énergie thermique  $Q$  et le travail  $W$ ) et le monde microscopique, a priori mal connu, à travers l'énergie interne  $U$ .

et nommer cette énergie. On pourra souvent alors :

- la déduire *indirectement* par des *bilans d'énergie*, c'est que l'on fait par exemple en thermodynamique classique via la conservation de l'énergie et donc le premier principe.
- Adopter une approche statistique qui commence tout d'abord par modéliser<sup>7</sup> le comportement de la matière puis appliquer une loi statistique de répartition de l'énergie. C'est l'approche que nous allons utiliser dans ce cours, en particulier dans le cas d'un système au contact d'un thermostat.

À l'échelle d'un atome, si on ne considère qu'une particule, l'énergie de cette dernière ne sera que sous deux formes<sup>8</sup> :

- L'énergie cinétique, qui dépend de sa vitesse. La vitesse de la particule est quasiment tout le temps différente de la vitesse d'ensemble de l'objet macroscopique dont fait partie la particule. Il est a priori impossible de connaître la vitesse de chaque particule d'un système tellement elles sont nombreuses. Par contre, il est possible de créer des modèles physiques qui décrivent statistiquement la distribution en vitesse de ces particules.
- L'énergie potentielle, qui est l'énergie d'interaction avec toutes les autres particules. Cette énergie est là plupart du temps d'ordre électrostatique et elle dépend de la position de la particule. On appelle souvent cette énergie potentielle microscopique *énergie chimique*. Elle est souvent beaucoup plus difficile à modéliser que l'énergie cinétique microscopique.

Comme dit précédemment, il est souvent assez difficile d'avoir une connaissance précise de cette énergie microscopique. On se contente donc de la nommer<sup>9</sup> *énergie interne* notée  $U$ . Un cas particulier est celui du modèle du gaz parfait où le problème se simplifie considérablement car on considère qu'il n'y a pas d'énergie potentielle microscopique. Un des buts de ce chapitre va être de construire des modèles microscopiques qui permettent d'évaluer l'énergie interne  $U$  d'un solide.

Pour répondre partiellement à la question posée dans l'introduction de ce chapitre. L'énergie thermique est stockée dans la matière sous forme d'énergie interne. En augmentant la température d'un objet, on augmente l'énergie microscopique, à la fois cinétique et potentielle, des atomes et molécules qui composent le matériau.

### 1.1.6 La capacité thermique

Dans la suite du chapitre, nous n'allons pas directement nous intéresser à l'énergie interne d'un solide mais plutôt à l'évolution de cette énergie interne avec la température. En effet, cette évolution est plus facile à mesurer expérimentalement que directement l'énergie interne elle-même. Cette évolution de l'énergie interne avec la température est nommée *capacité thermique*. Dans l'introduction nous avons dit qu'il s'agissait de la quantité d'énergie à apporter à un

objet pour augmenter sa température d'un degré celsius. Nous savons maintenant que par énergie nous entendons en fait <sup>10</sup> l'énergie interne, d'autre part la variation de température n'a pas à être exactement de 1 degré, mais peut être, en toute généralité infinitésimale, ce qui nous amène à la définition de la capacité thermique <sup>11</sup>.

#### Définition de la capacité thermique

$$c = \frac{dU}{dT} \quad (1.1)$$

La capacité thermique d'un solide présente en soit un intérêt, par exemple dans tout ce qui est isolation thermique des bâtiments, mais ce sera avant tout pour nous d'une clé d'entrée pour établir un modèle microscopique permettant de comprendre où et comment est stockée l'énergie thermique au sein d'un solide.

## 1.2 Données expérimentales

### 1.2.1 La loi de Dulong et Petit

En 1810, DULONG et PETIT ont établi empiriquement une loi portant sur la capacité thermique qui est troublante par sa simplicité :

#### Loi de DULONG et PETIT

A quelques exceptions près, la capacité thermique molaire à température ambiante de presque n'importe quel solide mono-atomique est d'environ :

$$c_{\text{mol}} \approx 3R \approx 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

où  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits

La constante des gaz parfait  $R$  est définie par  $R = k_B N_A$  où  $k_B = 1.380\,648\,52 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  est la constante de Boltzmann qui relie entre autre l'énergie thermique à la température (cf ses unités) et  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$  le nombre <sup>12</sup> d'Avogadro.

Évidemment, nous savons que la capacité *massique* varie d'un matériau à l'autre. On sait par exemple intuitivement, qu'il faut apporter moins d'énergie <sup>13</sup> pour augmenter d'un degré la température d'un morceau de 1 kg fer que celle de 1 kg de béton.

Et pourtant, si on ramène la capacité thermique, non pas à la masse du matériau, mais à son *nombre d'atome* (i.e. la capacité thermique molaire), on trouve, peu ou prou, que, tout solide, quelque soit sa composition à environ la même capacité thermique  $c_{\text{mol}} \approx 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Voilà une loi fort pratique pour les ingénieurs mais qui appellent de multiples questions pour les physiciens.

10. De toute façon les énergies macroscopiques sont en valeur absolues plusieurs ordre plus faibles que celle microscopiques.

Par exemple, si on arrivait par un "procédé magique" à faire chuter la température d'un bloc de fer de 1 °C et que cette énergie se transforme en énergie cinétique macroscopique, la vitesse que prendrait le bloc de 1 kg serait alors de  $92 \text{ km h}^{-1}$

11. "Specific heat" en anglais

12. On peut donc se souvenir en ordre de grandeur que si le nombre d'Avogadro est en  $1 \times 10^{23}$ , la constante de Boltzmann est en  $1 \times 10^{-23}$

13. La capacité thermique massique du fer est  $c_{\text{m Fer}} = 445 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  et celle du béton  $c_{\text{m Béton}} = 880 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

1.2.2 Les écarts à la loi de Dulong et Petit

TABLE 1.1: Capacité thermique molaire en  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  de différents éléments solides pour différentes températures. Noter qu'à  $\pm 10\%$  près, les valeurs sont proches de  $c_{\text{mol}} \approx 3R \approx 25 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  sauf pour le carbone sous forme diamant et le béryllium (il existe d'autre exception).

Élément	T		
	300 K	500 K	1000 K
Al	24.3	25.8	
Cu	24.2	26.1	28.9
Pb	26.8	29.4	
Fe	25.7	1	
Ag	24.8		
Be	16.4	22.2	
C diamant	6.24	13.4	21.6

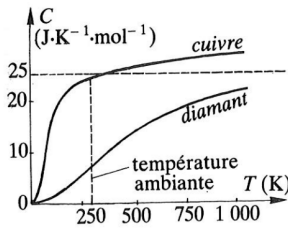


FIGURE 1.2: Courbe expérimentales de l'évolution de la capacité thermique mesurée pour le cuivre et le diamant. On voit d'une part qu'à basse température la loi de Dulong et Petit n'est plus du tout correcte et d'autre part que pour certains solides comme le diamant, même à température ambiante la loi de Dulong et Petit n'est pas vérifiée.

Comme le montre la figure 1.2 et le tableau 1.1, la loi de Dulong et Petit n'est valable qu'à température ambiante, en dessous d'une température qui dépend du matériau, la capacité thermique diminue rapidement pour atteindre  $0 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  à  $0 \text{ K}$ . La valeur de  $3R$  apparaît plutôt comme une valeur de saturation<sup>14</sup> de la capacité thermique aux grandes températures.

Ensuite, même à température ambiante, certains composés, comme par exemple le diamant ont une capacité thermique inférieure à  $3R$ .

1.3 Application de l'équipartition de l'énergie

Il est facile de retrouver théoriquement la loi de Dulong et Petit en appliquant le théorème de l'équipartition de l'énergie. Ce dernier est un des théorèmes de la mécanique statistique qui s'applique lorsqu'un système est à l'équilibre thermique<sup>15</sup>.

Théorème de l'équipartition de l'énergie

L'équipartition de l'énergie stipule que l'énergie d'un système à l'équilibre thermique est équitablement répartie entre chacun de ces degrés de liberté et vaut "un demi de  $k_B T$  par degré de liberté".

Plus précisément, le nombre de degrés de liberté est mathématiquement décrit comme le nombre de variables quadratiques indépendantes figurant dans l'expression de l'énergie.

La démonstration du théorème de l'équipartition de l'énergie dans le cas qui nous intéresse fait l'objet de l'exercice 1.6.1.

Pour appliquer le théorème de l'équipartition de l'énergie à un solide il faut donc tout d'abord déterminer le nombre de degrés de liberté du système. La première étape est de modéliser un des atomes constituant le solide. Ce dernier est, au sein de la matière, attaché à un point d'équilibre (un nœud d'un réseau par exemple), autour duquel il vibre. Ces oscillations peuvent être décrites de manière tout à fait satisfaisante par un oscillateur harmonique. Nous reviendrons plus en détail dans la suite du chapitre sur les détails de cette modélisa-

- 14. sauf évidemment s'il y a changement d'état.
- 15. Pour que le théorème de l'équipartition de l'énergie soit applicable il faut que les effets quantiques soit très peu marqués voire inexistant. Quantitativement, cela est valable si l'énergie thermique disponible pour le système étudié, c'est à dire  $k_B T$ , soit plus grande que l'énergie typique de séparation entre les niveaux quantiques.

tion.

En prenant une approche classique du système, l'énergie d'un atome dans un réseau à une dimension est :

$$U_{1D} = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}Kx^2$$

où  $m$  est la masse de l'atome,  $v$  sa vitesse,  $x$  sa position et  $K$  la constante de l'oscillateur harmonique associée à la vibration. Il y a donc 2 degrés de liberté pour un solide 1D. Pour un solide monoatomique<sup>16</sup> 3D, il faut multiplier ce nombre par 3. Par conséquent le théorème de l'équipartition de l'énergie prédit que l'énergie interne d'un solide monoatomique à l'équilibre thermique est de :

$$U_{3D} \approx 6 \times \frac{1}{2}k_B T = 3k_B T$$

ce qui donne pour un solide contenant une mole d'atomes :

$$U_{3D-1 \text{ mol}} = 3N_A k_B T = 3RT$$

et donc avec par définition  $c = dU/dT$

$$c_{\text{equipartition}} = 3R \quad (1.2)$$

et nous retrouvons bien la loi de Dulong et Petit.

L'accord de l'équipartition de l'énergie avec l'expérience à température ambiante permet de valider ce modèle et d'affiner notre vision de l'origine microscopique de la capacité thermique. A température ambiante l'énergie thermique d'un solide monoatomique est stockée de façon equi-repartie entre le mouvements (énergie cinétique) et les positions relatives (énergie potentielle) des atomes. Ce modèle ne tient cependant pas à plus basse température et pour certain matériau, comme par exemple le diamant, à température ambiante.

Il va falloir injecté un nouveau concept dans le modèle trop simple qui vient d'être exposé afin d'expliquer le comportement à basse température. Il faudra néanmoins garder intact le résultat trouvé à température ambiante qui s'accorde remarquablement avec la réalité.

## 1.4 Modèle d'Einstein

### 1.4.1 Description du modèle

L'application du théorème de l'équipartition de l'énergie n'a pas nécessité d'explicitier le comportement microscopique de la matière. Nous avons simplement utiliser un théorème qui peut s'appliquer à n'importe quel système à l'équilibre thermique.

Le modèle d'Einstein<sup>17</sup>, tout en restant particulièrement simple, propose une modélisation de la matière :

Les mouvements des  $N_A$  atomes d'une mole de cristal sont modélisés par le mouvement de  $3N_A$  oscillateurs harmoniques quantiques identiques, de même fréquence et non couplés les uns aux autres.

16. Le cas du solide poly-atomique est traité dans l'exercice 1.6.4

17. Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der Spezifischen Wärme

(Planck's Theory of Radiation and the Theory of Specific Heat)

Annalen der Physik (ser. 4), 1907, 22, 180–190, 800

1.4.2 Ordre de grandeur des fréquences propres de l'oscillateur harmonique

18. Soit  $E_p(x)$  l'énergie potentielle présentant un point d'équilibre en  $x = x_0$  où, par définition, la dérivée de l'énergie potentielle est nulle ( $dE_p/dx(x_0) = 0$ )

un développement en série de Taylor autour de la position d'équilibre  $x_0$  donne :

$$E_p(x) = E_p(x_0) + (x - x_0) \frac{dE_p}{dx}(x_0) + \frac{(x - x_0)^2}{2} \frac{d^2E_p}{dx^2}(x_0) + \dots$$

En prenant en compte que, puisque nous sommes à l'équilibre,  $\frac{dE_p}{dx}(x_0) = 0$  puis en posant la constante

$$K = \frac{d^2E_p}{dx^2}(x_0) \tag{1.3}$$

et enfin en se limitant aux termes d'ordre deux dans le développement :

$$E_p(x) = E_p(x_0) + \frac{1}{2}K(x - x_0)^2$$

A une constante près ( $E_p(x_0)$ ), on retombe sur la forme élastique de l'énergie potentielle.

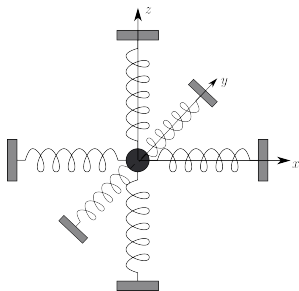


FIGURE 1.3: Une représentation un peu restrictive du modèle d'Einstein, l'atome est entouré de 6 ressorts identiques dans les 3 directions de l'espace. Les ressorts schématisent en fait des oscillateurs harmoniques qui de plus sont quantiques.

19. Le module de Young  $E$ , tout comme la constante de raideur d'un ressort, indique à quel point, pour un matériau donné, une force ou plus généralement une contrainte  $\sigma$ , crée un allongement  $\epsilon$  du matériau :

$$\sigma = E\epsilon$$

La contrainte est exprimée par unité de surface et elle est donc homogène à une pression

20. Ces données sont obtenues par diffraction par les rayons X

Il est courant alors de représenter cette modélisation par un atome entourés de 6 ressorts (voir figure 1.3). Cette vision est assez réductrice, un oscillateur harmonique n'est pas nécessairement un ressort. Comme nous l'avons dans le cours "onde et vibrations" (chapitre 1), tout système vibrant avec des faibles amplitudes autour d'un point d'équilibre peut être décrit par un oscillateur harmonique<sup>18</sup>. Ici, du fait des interactions attractives et répulsives de chacun des autres atomes voisins, chaque atome du cristal possède une position d'équilibre. La forme exacte de l'énergie potentielle que subit l'atome est particulièrement complexe à évaluer et de plus cette courbe est différentes d'un matériau à un autre. Par contre, nous pouvons être sûr que si l'amplitude des oscillations est relativement faible, nous pouvons décrire le fond du puits de potentiel par un oscillateur harmonique. Non seulement, cette simplification permet de poursuivre les calculs mais de plus elle permet d'obtenir un modèle universel qui peut s'appliquer a priori à n'importe quel solide.

La fréquence propre d'un oscillateur harmonique est  $\omega = \sqrt{K/m}$  où  $K$  est l'analogue de la constante de raideur du ressort de l'oscillateur harmonique et qui vaut  $K = d^2E_p/dx^2(x_0)$ ,  $m$  est la masse de l'atome. Il est possible de déduire la valeur de  $K$ , grandeur microscopique, à partir de son équivalent macroscopique, le module de Young<sup>19</sup>, qui décrit les propriétés élastiques du matériau.

Par exemple pour le fer, le module de Young  $E$  est  $E = 20 \times 10^{10} \text{ N m}^{-2}$  cela signifie que la force qui allonge élastiquement de  $\Delta x$  une barre de longueur  $l$  et de section unité est  $F_{\text{macro}} = E/l\Delta x$ . Afin d'obtenir un ordre de grandeur de  $K$  nous allons comparer valeurs macroscopiques et microscopiques. Pour ce faire, il nous faut plusieurs grandeurs caractéristiques. Dans un plan atomique de fer, on trouve  $n = 2.5 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$  atomes, de plus, il nous faut une distance caractéristique  $l$  qui peut par exemple être la distance entre deux plans d'atomes. Les atomes de fer, de plan à plan, sont distants<sup>20</sup> de  $l = 0.3 \text{ nm}$ . La force macroscopique appliquée à la barre équivaut à une force par atome  $F_{\text{micro}}$  qui serait relié à la force macroscopique  $F_{\text{macro}}$  par la relation :

$$F_{\text{macro}} = \frac{1}{n} \frac{E}{l} \Delta x \approx F_{\text{micro}} = K\Delta x$$

On peut ainsi avoir un ordre de grandeur de la constante de force microscopique  $K$  via  $K = E/(ln)$ . De plus, comme la masse d'un atome de fer est  $m = 9 \times 10^{-26} \text{ kg}$ , la fréquence de vibration de l'atome est :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} = 1.7 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

Ce que nous retiendrons de ce calcul est que l'ordre de grandeur de la fréquence des vibrations atomiques est de l'ordre de  $10 \times 10^{12}$  à  $10 \times 10^{14} \text{ Hz}$ .

Il s'agit de vibration bien plus rapides que celle rencontrées à l'échelle macroscopique. Elle correspondent à des ondes électromagnétiques se trouvant dans l'infrarouge lointain (avec des longueurs d'ondes de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$ ).

### 1.4.3 Oscillateur harmonique quantique

L'élément nouveau dans l'article publié par Einstein en 1907 est le concept<sup>21</sup> de *quantification*.

En s'inspirant de l'approche quantique de Planck pour expliquer le spectre d'émission du corps noir, Einstein propose que les énergies possibles pour les oscillateurs harmoniques ne peuvent prendre que des valeurs discrètes qui sont quantifiés par la constante de Planck  $h$  :

$$E_n = n\hbar\omega \quad n \in \mathbb{N}$$

L'oscillateur a donc une suite de niveau d'énergie indexée par l'indice  $n$ .

Le traitement rigoureux de l'oscillateur harmonique quantique, établi au cours des années 1920, conduit aux énergies de l'oscillateurs harmoniques quantiques :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (1.4)$$

Cette modification<sup>22</sup> n'a cependant pas d'importance pour l'étude de la capacité thermique.

A température ambiante, l'écart entre deux niveaux de l'oscillateur atomique harmonique, qui vaut  $\hbar\omega \approx 6 \times 10^{-21}\ \text{J} = 40\ \text{meV}$ , est de l'ordre de l'énergie thermique  $k_B T \approx 25\ \text{meV}$  (à  $T = 300\ \text{K}$ ) et par conséquent le fait que les niveaux soit quantifiés n'a plus d'importance.

Par contre, à basse température, telle que  $k_B T \ll \hbar\omega$ , le remplacement d'une variable continue par de brusque échelon peut avoir, comme nous allons le voir, des conséquences considérables.

### 1.4.4 Calcul de l'énergie moyenne et de la capacité thermique

Comme le titre de l'article de 1907 le suggère<sup>23</sup>, Einstein a perçu dans le modèle des oscillateurs électromagnétiques contenus dans les parois d'une cavité d'un corps noir une propriété universelle applicable aux oscillateurs moléculaires dans les solides.

Le développement qui suit est donc très proche de celui suivit par Planck en 1900. Les détails du calcul font l'objet de l'exercice 1.6.2.

Soit l'ensemble des  $3N$  oscillateurs correspondants à  $N$  atomes en équilibre à la température  $T$ . Le peuplement des niveaux d'énergie  $E_n$  est gouvernée par la statistique de Boltzmann (voir encadré 1) : la

21. Il s'agit à l'époque d'une approche très audacieuse. La théorie quantique n'en est qu'à ses tout débuts avec seulement à l'époque le traitement du spectre du corps noir par Planck et un début d'explication de l'effet photoélectrique par Einstein en 1905.

Le succès du modèle d'Einstein pour expliquer le comportement à basse température de la capacité thermique des solides a été historiquement une preuve de plus venant confirmer le besoin d'explorer la quantification des lois physiques à l'échelle atomique.

22. Nous voyons en particulier que le niveau fondamental,  $n = 0$  de l'oscillateur harmonique quantique n'a pas une énergie nulle ( $E_0 = \hbar\omega/2$ ) contrairement à l'oscillateur harmonique classique. Cela peut s'expliquer via la relation d'incertitude d'Heisenberg, car si la masse vibrante était parfaitement immobile, on pourrait connaître à la fois sa position et sa vitesse.

23. Planck's Theory of Radiation and the Theory of Specific Heat

24. Il s'agit d'une valeur moyenne, du fait de l'agitation thermique, la population du niveau  $n$ , c'est à dire le nombre d'oscillateur parmi les  $N$  étant au niveau  $n$ , fluctue (avec des temps caractéristiques très court par rapport l'échelle macroscopique) autour de la valeur moyenne  $\bar{n}$

population du niveau  $n$ , d'énergie  $E_n$  est proportionnelle au facteur de Boltzmann  $\exp[-E_n/(k_B T)]$

L'occupation moyenne  $\bar{n}$  du niveau  $n$  est alors décrit par la statistique de Bose-Einstein (voir exercice 1.6.2) :

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.5)$$

Nous pouvons ensuite en déduire la valeur de l'énergie moyenne des atomes en vibration au sein du solide :

$$\bar{E} = 3N(\bar{n} + 1/2)\hbar\omega$$

ce qui peut se réécrire :

$$\bar{E} = 3N \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \right) \quad (1.6)$$

Cette formule ne dépend que du paramètre  $\hbar\omega/k_B T$  où  $\omega$ , la pulsation de vibration des oscillateurs, est la variable qui change d'un solide à l'autre et  $T$ , la température, c'est à dire la variable qui modifie l'état du système. Nous pouvons réécrire l'équation 1.6, en transformant la pulsation  $\omega$  en température, plus précisément en introduisant la température, dite caractéristique  $\Theta_E$  telle que :

$$k_B \Theta_E = \hbar\omega$$

On obtient alors une formule universelle à tous les solides en fonction de la température réduite  $T/\Theta_E$  :

$$\bar{E} = 3R\Theta_E \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1} \right) \quad (1.7)$$

La capacité thermique molaire s'obtient en prenant la dérivée de l'énergie moyenne  $\bar{E}$  par rapport à la température  $T$  :

$$C(T) = \frac{d\bar{E}}{dT} = 3R \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left( \exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1 \right)^2} \quad (1.8)$$

L'évolution de la capacité thermique prédite par le modèle d'Einstein est tracée sur la figure 1.4. Elle part de zéro pour  $T = 0$ , elle croit avec  $T$ , d'abord lentement, puis très rapidement entre 0.25 et 0.5  $T/\Theta_E$  pour saturer à une valeur très proche de  $3R$  c'est à dire celle prédit par l'équipartition de l'énergie et la loi de Dulong et Petit : Elle vaut  $3R$  à 5% près pour une température  $T$  au dessus de  $1.30\Theta_E$ .

Aux très basses températures, une fraction importante des oscillateurs restent dans le niveau fondamental ; une élévation de température  $\Delta T$  n'en excite qu'un petit nombre de telle sorte que l'énergie



absorbée par le solide est très inférieure à la valeur classique  $3R\Delta T$  : la capacité thermique reste faible.

#### La statistique de Boltzmann

La statistique de Boltzmann s'applique à un système en contact avec un thermostat de température  $T$ , dit autrement, la température est homogène et constante au sein du système. La probabilité pour le système d'avoir l'énergie  $E$  est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

$$\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

Ce facteur compare deux quantités énergétiques à travers une exponentielle décroissante :

- L'énergie  $E$  que l'on veut atteindre
- L'énergie mise à disposition par l'agitation thermique :  $k_B T$

Nous voyons donc qu'il est quasi impossible pour le système d'atteindre des énergies largement plus grande que l'énergie thermique  $k_B T$ .

La probabilité pour le système d'avoir l'énergie  $E$  s'écrit en introduisant la fonction de partition  $Z$  :

$$P(E) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (1.9)$$

La fonction de partition étant là pour la normalisation est elle définie telle que la somme toute les probabilités vaille 1 :

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \quad (1.10)$$

Comme vous le verrez en physique statistique, la fonction de partition  $Z$  est bien plus qu'une simple constante de normalisation. Une fois connue, on peut en déduire toute les propriétés du système (Entropie, pression, énergie libre, ...).

La statistique de Boltzmann fait partie du cadre plus générale du modèle canonique étudié en physique statistique. Il ne s'agit pas d'un postulat. On démontre la statistique de Boltzmann à partir de l'hypothèse fondamentale de la physique statistique que pour un système où l'énergie est constante (système micro-canonique), tous les micro-états sont équiprobables.

#### 1.4.5 Comparaison à l'expérience

La courbe théorique d'Einstein ressemble sensiblement à l'expérience. La figure 1.4 compare pour le cuivre les résultats expérimentaux pour le cuivre avec la courbe d'Einstein ajustée avec une température réduite<sup>25</sup>  $\Theta_E = 244$  K. La tendance générale est très bonne ce

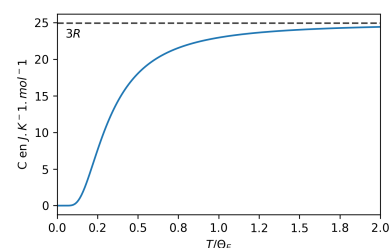


FIGURE 1.4: Capacité thermique molaire suivant le modèle d'Einstein.

<sup>25</sup> ce qui correspond aussi à une fréquence de vibration de  $3.2 \times 10^{13}$  Hz

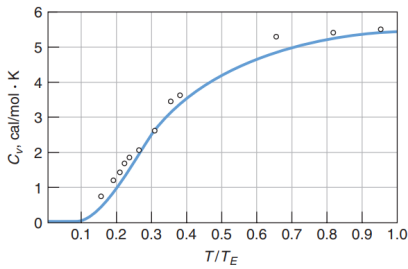


FIGURE 1.5: Capacité thermique molaire suivant le modèle d'Einstein. Il s'agit de la courbe publiée dans l'article de 1907 d'Einstein

qui est une grande amélioration comparé au modèle classique.

Néanmoins, on remarque une divergence nette au voisinage de zéro, la courbe expérimentale est très nettement au dessus.

La figure 1.5 présente l'évolution de la capacité thermique du diamant et son ajustement par le modèle d'Einstein pour le diamant. L'ajustement donne une température réduite de  $\Theta_E = 2000 \text{ K}$  soit bien supérieure à la température ambiante. C'est parce que la température caractéristique du diamant est bien supérieure à l'ambiante que le diamant ne suit pas la loi de Dulong et Petit.

#### 1.4.6 Limite du modèle

Le modèle d'Einstein soulève de graves objections, pas uniquement à causes des divergences, somme toute assez mineures, avec l'expérience, mais surtout car il repose sur une hypothèse certainement erronée : l'*indépendance* des mouvements des atomes voisins. Les oscillateurs harmoniques représentant les vibrations des atomes du solides sont manifestement *couplés*.

Le modèle de Debye, comme nous allons le voir, prend en compte ce couplage et introduit la notion de *vibrations collectives* du réseau d'atome. Nous allons voir que ce sont les énergies de ces vibrations collectives, aussi appelées phonons, qui sont quantifiées et non l'énergie d'un seul oscillateur.

### 1.5 Modèle de Debye

Afin d'enrichir le modèle d'Einstein, nous allons maintenant introduire un ingrédient qui manquait cruellement : le couplage entre les différents oscillateurs. Ne perdons pas de vue que ces oscillateurs harmoniques représentent la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Nous allons donc avoir affaire avec un gigantesque réseau d'oscillateur couplés.

Nous avons vu dans le cours "ondes et vibrations" que n'importe quel système oscillant, aussi complexe<sup>26</sup> soit-il, peut être décrit comme la somme de mouvements élémentaires appelées modes qui sont des oscillations harmoniques (i.e. avec une seule fréquence) de l'ensemble des degrés de libertés du système.

Cette décomposition en mode propre s'applique aussi à un solide. Reste donc à trouver les modes propres correspondants...

Nous allons tout d'abord aborder un cas relativement simple : une chaîne linéaire d'atome identique. Nous généraliserons ensuite les conclusions obtenues au cas à 3 dimensions.

Nous aboutirons à une formule permettant de calculer la capacité thermique d'un solide. L'application directe de cette formule conduit malheureusement à des calculs extrêmement difficile qui, de plus,

26. Ajoutons, qu'il faut que les équations différentielles qui gouvernent le systèmes soient linéaires.

doivent être réalisés au cas par cas pour chaque type de cristal. Nous suivrons alors les simplifications, assez extrêmes, proposées par le modèle de Debye qui conduisent néanmoins à des prédictions théoriques sur la capacité thermique remarquablement proche des résultats expérimentaux.

### 1.5.1 Vibrations longitudinales d'une chaîne d'atomes identiques

Tout comme pour le modèle d'Einstein, on modélise les vibrations d'un atome par un oscillateur harmonique car ses vibrations sont de faibles amplitudes autour de la position d'équilibre. Ces oscillateurs sont traditionnellement représentés par des ressorts comme cela est le cas sur la figure 1.6.

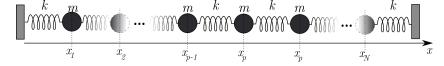


FIGURE 1.6: Chaîne d'atomes identiques.

L'application du principe fondamentale de la dynamique à l'atome numéro  $p$  conduit à (cf cours "ondes et vibrations") :

$$m \frac{d^2 u_p}{dt^2} = -K(2u_p - u_{p-1} - u_{p+1}) \quad (1.11)$$

Contrairement à ce qui a été fait dans le cours "ondes et vibrations", nous allons directement chercher des solutions (si elles existent) sous la forme d'onde plane harmonique progressive de la forme <sup>27</sup> :

$$u_p = C e^{i(\omega t - kx_p)} = C \exp [i(\omega t - kpa)]$$

en utilisant le fait que la position  $x_p$  sur la chaîne peut s'écrire  $x_p = pa$  où  $a$  est la distance entre deux atomes en l'absence de vibration.

En injectant l'onde plane harmonique, l'équation 1.11 précédente devient :

$$-\omega^2 C e^{i\omega t} e^{-ikpa} = C e^{i\omega t} \omega_0^2 (e^{-ik(p-1)a} - 2e^{-ikpa} + e^{-ik(p+1)a})$$

avec  $\omega_0^2 = K/m$  et donc

$$-\omega^2 e^{-ikpa} = \omega_0^2 e^{-ikpa} (e^{-ika} - 2 + e^{ika})$$

et donc en utilisant la formule d'Euler :

$$-\omega^2 = \omega_0^2 (-2 + 2 \cos ka) = 2\omega_0^2 (-1 + \cos ka) = -4\omega_0^2 \left( \sin^2 \frac{ka}{2} \right)$$

et en prenant la racine :

$$\omega = 2\omega_0 \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad (1.12)$$

De plus, en utilisant les conditions aux limites <sup>28</sup>, on montre que le nombre de mode est égale au nombre de degré de liberté, en l'occurrence le nombre d'atome  $N$ .

La relation de dispersion 1.12 est tracée <sup>29</sup> sur la figure 1.7.

Pour les grandes longueurs d'onde (et donc pour les petits nombres d'onde  $k$ ), la relation de dispersion est linéaire <sup>30</sup>. Le milieu n'est pas

27. Ce qui peut aussi s'écrire en notation réelle et avec  $u_p = pa$  :

$$u_p = C \cos(\omega t - kpa)$$

28. En  $x = 0, \forall t$ , le déplacement est nul car les oscillateurs sont attachés :

$$x_0 = A \exp(i\omega t) \exp(0) + B \exp(i\omega t) \exp(0) = 0$$

et donc :

$$A = -B$$

De même en  $x_{N+1}$  :

$$x_{N+1} = A \exp(ik(N+1)) - A \exp(ik(N+1)) = 0$$

et donc :

$$2i \sin(k(N+1)) = 0 \Rightarrow k(N+1) = n\pi$$

donc :

$$k_n = \frac{n\pi}{(N+1)d}$$

ce qui donne en utilisant la relation de dispersion de la question précédente :

$$\omega_n = 2\omega_0 \left| \sin \left( \frac{n\pi}{2(N+1)} \right) \right|$$

Le mouvement générale est égale à la combinaison linéaire des mouvements harmoniques de chaque mode :

$$x_p = \sum_{n=1}^N C_n A_{n,p} \cos(\omega_n t + \Phi_n)$$

où les  $C_n$  sont données par les conditions initiales.

29. Le tracé devrait en fait être une suite de points,  $N$  points. Mais  $N$  est tellement grand (il s'agit du nombre d'atome dans le solide) que la courbe devient continue.

30. En effet, un développement limité au premier ordre du sinus de l'équation 1.12 donne :

$$\omega \approx 2\omega_0 \frac{ka}{2} = ka\omega_0$$

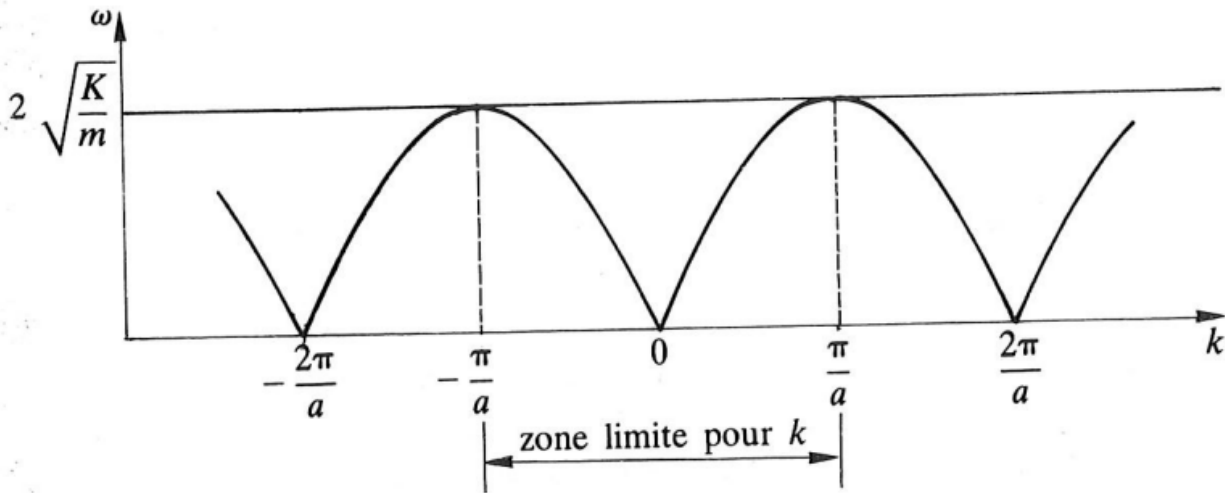


FIGURE 1.7: Courbe de dispersion de la chaîne d'atome identique.

dispersif. En effet, des ondes avec de grandes longueurs d'onde (disons 10 fois plus grande que la distance inter-atomique  $a$ ) ne voient pas la structure discrètes des atomes et pour l'onde tout se passe comme si le milieu était continu. La vitesse de l'onde de vibration est alors égale à la vitesse du son dans le matériau tel que nous l'avons défini dans le cours "ondes et vibrations".

Quand la longueur d'onde est faible, disons inférieure à  $10a$ , le milieu est *dispersif* : lorsque la pulsation  $\omega$  de l'onde se propageant dans le milieu augmente, son nombre d'onde  $k$  diminue. Dit autrement, la vitesse de propagation d'une onde plane harmonique dépend de sa pulsation. C'est là une conséquence de la structure atomique<sup>31</sup> de la chaîne.

La fréquence de vibration atteint un maximum pour la valeur  $k = \pi/a$  et la vibration de l'atome  $p$  vaut alors :

$$u_p = Ce^{i(\omega t - \pi/apa)} = Ce^{i\omega t} e^{-ip\pi}$$

et donc :

$$u_p = C(-1)^p \cos(\omega t)$$

Les atomes successifs ont des amplitudes alternées : on peut considérer cette onde comme une onde stationnaire qui par conséquent ne transporte pas d'énergie<sup>32</sup>.

Étudions le cas où la valeurs de vecteur d'onde plus grande que  $2\pi/a$ . La longueur d'onde  $\lambda = 2\pi/k$  est alors inférieure à  $a$ , or l'onde élastique n'a une existence que pour les abscisses  $na$  où se trouve un atome. S'il y a moins d'un atome par longueur d'onde, l'onde perd sa réalité physique<sup>33</sup>. Il existe donc une longueur d'onde minimale égale à  $a$ , ou dit autrement, un vecteur d'onde maximale égale à  $2\pi/a$ . Mathématiquement, si on considère un nombre d'onde supé-

31. Nous avons vu dans le cours "ondes et vibrations" que si on fait tendre la distance  $a$  entre les atomes vers zéro, on aboutit au cas d'une onde se propageant sur une corde qui est décrite par une équation de propagation de d'Alembert.

32. Ce qui peut aussi se voir par le fait que la vitesse de groupe  $d\omega/dk$  est nulle (cf la pente de la courbe de dispersion en  $k = n\pi/a$ )

33. Ce phénomène est similaire à "l'aliasing" (ou repliement de spectre) en théorie de l'information

rière  $k'$  à la valeur maximale  $2\pi/a$ , on peut toujours le réécrire :

$$k' = k + \frac{2\pi p}{a}$$

ce qui injecté dans l'expression de l'onde plane harmonique élastique donne :

$$u_p(k') = C \cos \left[ \omega t - \left( k + \frac{2\pi p}{a} \right) pa \right]$$

c'est à dire<sup>34</sup> :

$$u_p(k') = C \cos [\omega t - kpa] = u_p(k)$$

Le déplacement de l'ensemble des atomes est le même que pour l'onde avec un vecteur d'onde  $k$ . Donc l'onde  $k'$  est physiquement indiscernable de l'onde  $k$  (cf figure 1.8). Par conséquent pour décrire les  $N$  modes de la chaîne d'oscillateur il suffit de ne considérer que les ondes dont le vecteur d'onde est compris dans un intervalle de longueur  $2\pi/a$ ; par exemple les ondes dont le nombre d'onde  $k$  est compris dans l'intervalle :

$$k \in \left] -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right]$$

ainsi l'onde se propage dans les deux sens<sup>35</sup> ( $x > 0$  et  $x < 0$ ), le long de la chaîne.

Au total, nous voyons que pour une chaîne de  $N$  oscillateurs :

1. Le nombre d'onde ne prend que  $N$  valeurs discrètes, correspondant aux  $N$  modes de vibrations du système.
2. Le nombre d'onde  $k$  est compris dans un intervalle ( $k \in \left] -\pi/a, \pi/a \right]$ )
3. Le milieu est dispersif, il existe une relation de dispersion  $\omega(k)$  qui permet de connaître la fréquence (et donc l'énergie cf infra) d'un mode à partir de la connaissance de son nombre d'onde.

### 1.5.2 Généralisation au cristal 3D

A partir de l'intuition construite autour du cas de la chaîne linéaire d'oscillateur, nous énumérons, sans justification mathématique, les principales caractéristiques des modes de vibrations d'un cristal.

*Nombre de modes* Du fait des dimensions finies du cristal et donc, mathématiquement, de l'application de condition aux limites, les modes du cristal forme une suite finie et discrète.

Nous avons vu qu'il y a  $N$  modes pour un chaîne linéaire orientée selon la direction du cristal. Dans un cristal 3D, une même onde peut se propager de façon longitudinale, comme une onde sonore, selon l'axe  $x$ , tout en se propageant, en même temps, transversalement<sup>36</sup> selon l'axe  $y$  et  $z$  comme par exemple le champ électrique d'une onde plane électromagnétique. Au total, il y a donc 3 types de *polarisation* de l'onde et donc  $3N$  modes.

34. Il s'agit en fait d'un cas particulier du théorème de Bloch que nous mentionnerons au chapitre suivant

35. En effet, le vecteur d'onde  $k = ke_x$  indique par sa norme  $k$ , le nombre d'onde ou, dit autrement, la période spatiale de l'onde plane harmonique mais aussi, par sa direction, la direction de propagation de l'onde.

36. Dans un solide il y a typiquement 2 vitesses du son, celle pour les ondes longitudinales et celle, moins connue, pour les ondes de cisaillement c'est à dire les ondes transverses.

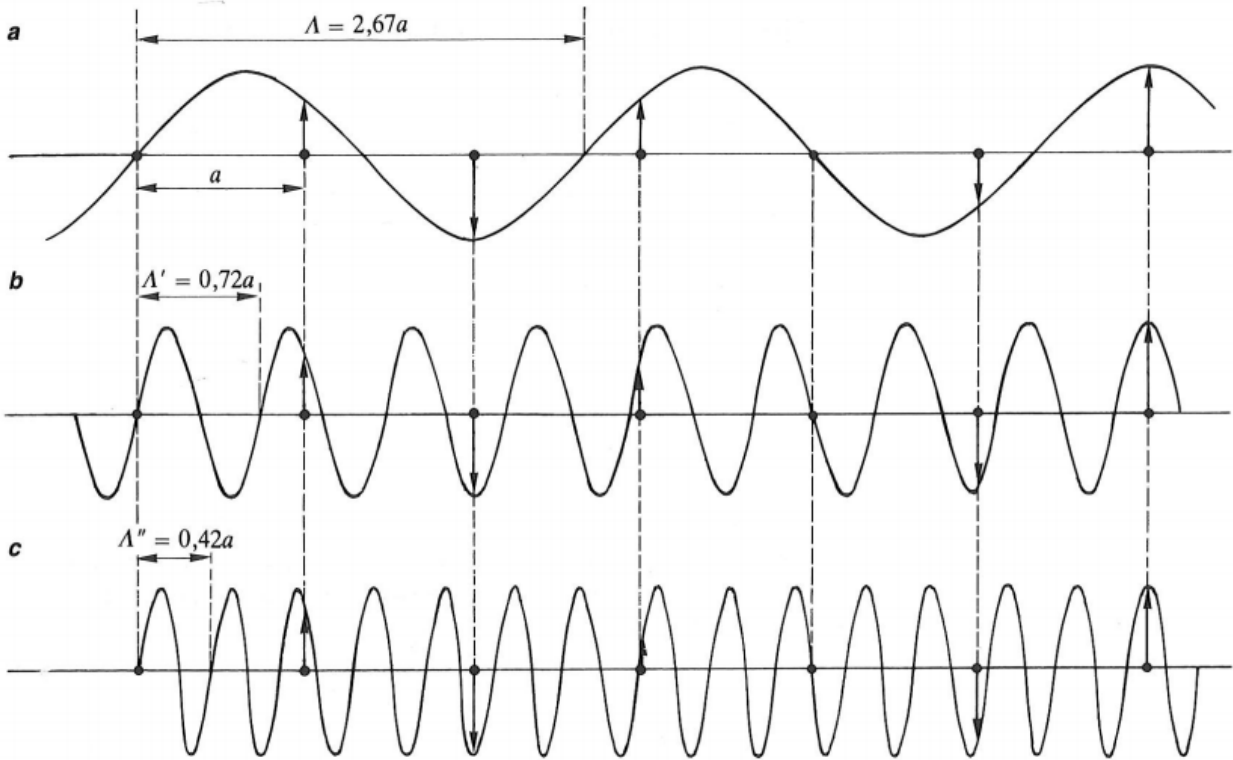


FIGURE 1.8: Bien que les modes b) et c) n'aient pas de réalité physique, elles sont équivalentes en terme de vibration des atomes à l'onde a).

37. Mathématiquement, cette restriction à l'intervalle  $k \in ]-\pi/a, \pi/a]$  est due à la *périodicité* de la position des atomes.

*Bornes supérieures du nombre d'onde - zone de Brillouin* Nous avons vu que dans le cas de chaîne 1D le nombre d'onde est compris dans l'intervalle  $k \in ]-\pi/a, \pi/a]$  car physiquement<sup>37</sup>, les modes qui correspondent à une longueur d'onde  $\lambda$  inférieure à la distance interatomique  $a$  n'ont pas de réalité physique.

A nouveau, imaginons nous au sein du cristal. Selon l'axe  $x$ , nous voyons une chaîne d'atome avec une distance inter-atomique  $a$ , le nombre d'onde  $k_x$  doit donc être compris dans l'intervalle  $k_x \in ]-\pi/a, \pi/a]$ . Mais maintenant, tournons la tête par exemple de  $90^\circ$  vers la droite pour faire maintenant face à l'axe  $y$ . Rien n'empêche alors que la distance entre les atomes selon la direction  $y$  soit différente de celle selon  $x$ . Mettons que la distance inter-atomique selon  $y$  vaille  $b$ , le nombre d'onde selon  $y$ ,  $k_y$ , est lui compris dans l'intervalle  $k_y \in ]-\pi/b, \pi/b]$ . Idem selon la direction  $z$  et même selon n'importe quelle direction. En effet, quelque soit la direction dans laquelle on tourne la tête la distance inter-atomique de la chaîne atomique qui se présente à notre regard peut avoir une distance inter-atomique différente de celle qu'aurait donné une autre direction. Le nombre d'onde  $k$  n'est donc plus compris dans un intervalle, il faut raisonner avec le vecteur d'onde  $k$  qui incorpore en plus la notion de direction dans laquelle on considère le solide. L'intervalle de valeur permise pour  $k$  le nombre d'onde n'est plus un segment sur une droite mais une *surface polyédrique*, dite *zone de Brillouin*. Nous reviendrons plus en détail

sur ces aspects dans le chapitre portant sur la conduction électrique dans les solides.

La (première) zone de Brillouin d'un cristal dont la structure cristallographique est cubique centrée est donnée<sup>38</sup> sur la figure 1.9a et cubique à face centrée sur la figure 1.9b

*Fréquence des modes* Nous avons vu pour le cas de la chaîne que la fréquence des modes suit une relation de dispersion (voir équation 1.12 et la figure 1.7). Mais tout comme pour la valeur maximale du vecteur d'onde, la relation de dispersion peut tout à fait être différente selon la direction selon laquelle on considère le solide. La relation de dispersion n'est pas  $\omega(k)$  mais  $\omega(\mathbf{k})$ . Le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  définit par sa norme une intensité pour le nombre d'onde et par sa direction l'orientation selon laquelle on doit considérer le solide. Il y a, dans les cas de faible symétrie, autant de relation de dispersion  $\omega(\mathbf{k})$  qu'il y a de direction possible pour le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ .

De plus, à chacun des  $N$  vecteur d'ondes  $\mathbf{k}$ , il ne faut pas oublier qu'il y a trois direction possible pour l'onde, une longitudinale et deux transverses.

### 1.5.3 Energie de vibration du cristal

Le modèle d'Einstein remplaçait le cristal vibrant par un ensemble de  $3N$  oscillateurs *indépendants* et de *même fréquence*. En prenant en compte le couplage entre les oscillateurs, la situation change radicalement. On ne doit plus considérer les énergies d'un seul oscillateur harmoniques, mais les énergies de modes de vibration qui mettent en jeu l'oscillation *de tous les*  $N$  oscillateurs. Rappelons au passage que par définition d'un mode, on peut décomposer n'importe quelle vibration du solide comme une superposition bien choisie de modes.

Nous allons à nouveau quantifier des niveaux d'énergie mais il ne s'agit plus de l'énergie d'un oscillateur mais de l'énergie des modes de vibration du cristal. Au risque de se répéter, un mode met en jeu tout les atomes du solide.

Le quantum d'énergie du mode de pulsation  $\omega$ , aussi appelé *phonon*, est égale à  $\hbar\omega$ . Un phonon est à la fois une onde et une particule (cf la dualité-onde corpuscule).

A l'équilibre thermique, d'après la statistique de Bose-Einstein<sup>39</sup> (voir équation 1.5) (qui elle même découle de loi de Boltzmann) le nombre moyen  $\bar{n}$  de phonon dans un mode de pulsation  $\omega$  est, à température  $T$  :

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.13)$$

La différence avec le modèle d'Einstein est qu'il n'y a pas qu'une seule fréquence de vibration  $\omega_E$  ; le phonon, suivant le mode auquel il appartient, à une fréquence qui va de 0 à  $\omega_{\max}$ , ces fréquences

38. Par manque de temps, la notion de réseau réciproque, qui permet de trouver de façon systématique la première zone de Brillouin, ne sera pas abordée dans ce cours d'introduction à la physique de la matière condensée. Il s'agit d'une notion importante et le lecteur intéressé pourra consulter la référence Guinier and Jullien [1987] p30 pour une introduction très claire sur le sujet ou la référence N. W. Ashcroft [20002] chapitre 5 pour un traitement plus complet.

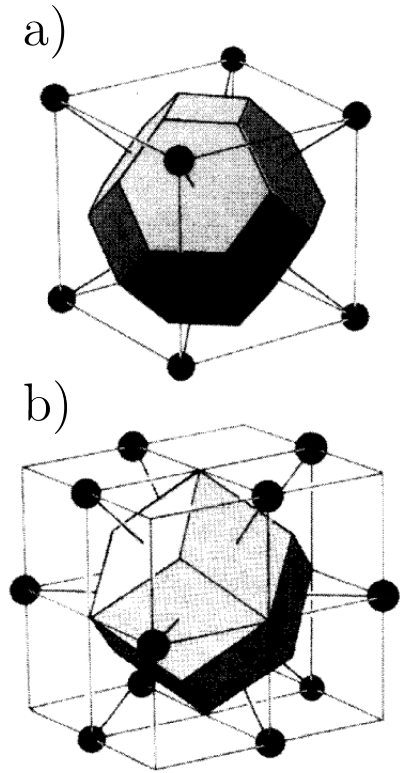


FIGURE 1.9: Zone de Brillouin pour un réseau cubique centrée (a) et cubique à face centrée (b). Les boules noires symbolisent les atomes (ou plus généralement le motif du réseau) et la zone de Brillouin est l'espace à l'intérieur des surfaces opaques.

39. Le phonon est un boson c'est à dire une particule dont le spin est entier. Il obéit donc à la statistique de Bose-Einstein, contrairement au fermion (comme l'électron) qui obéissent à la statistique de Fermi-Dirac. Les bosons, contrairement au fermion, n'ont pas à respecter le principe d'exclusion de Pauli, et on peut donc trouver plusieurs (voire tous les) bosons dans le même état quantique.

40. Les phonons sont en permanence créés et détruits au sein du cristal lors des changements de températures et même de façon plus générale le nombre de phonon fluctue au grès des fluctuations de l'énergie thermique aux sein du cristal.

sont données par la relation de dispersion  $\omega(k)$ . D'autre part, dans le modèle d'Einstein le nombre  $\bar{n}$  est le niveau moyen d'énergie de ces oscillateurs. Dans le cas de la prise en compte des vibrations du réseau, aussi appelée gaz de phonons, le nombre quantique  $n(\omega)$  représente le nombre de phonons qui existent<sup>40</sup> dans un mode ayant la pulsation  $\omega$ .

Le calcul est donc particulièrement redoutable. Il faut prendre en compte :

- Une pulsation maximum  $\omega_{\max} = \omega(k_{\max})$ , pour chaque direction vecteur d'onde  $k$ , c'est à dire pour chaque direction de propagation de l'onde, sans oublier qu'il existe la vibration longitudinal mais aussi les deux vibrations transverses du réseau.
- Une relation de dispersion pour chaque direction du vecteur d'onde  $k$ , tout en prenant en compte la polarisation des ondes.

D'autre part, il faut refaire le calcul pour chaque solide car il n'y aucune raison, a priori, pour que les zones de Brillouin et les relations de dispersion soient les mêmes d'un solide à l'autre. Cela peut donc sembler désespérant de prime abord...

Comme nous allons le voir, le modèle de Debye propose des simplifications, qui peuvent paraître extrêmes, mais qui vont permettre, d'une part, de pouvoir finir analytiquement le calcul et d'autre part d'apporter un résultat théorique qui colle étonnamment bien à l'expérience et ceux pour presque *tous* les solides monoatomiques.

#### 1.5.4 Modèle de Debye

Le modèle de Debye<sup>41</sup> propose de simplifier le problème présenté plus haut :

- On laisse tomber la notion d'orientation au sein du cristal ou plutôt toutes les directions sont équivalentes<sup>42</sup>. En d'autres termes, la zone de Brillouin est une sphère et la relation de dispersion est de type  $\omega(k)$  et non  $\omega(\mathbf{k})$  (la pulsation d'un mode ne dépend que du nombre d'onde du mode et non de sa direction de propagation).
- On néglige purement et simplement la dispersion. La relation de dispersion<sup>43</sup> est alors celle de d'Alembert  $\omega = vk$  où  $v$  est une vitesse de propagation des ondes de déformations choisie intermédiaire entre la vitesse de propagations longitudinale (type acoustiques) et les vitesses de propagation transversales.
- La simplification précédente de la relation de dispersion fait perdre la notion de nombre d'onde maximum (ou de longueur d'onde minimum). Debye réintroduit un nombre d'onde maximum  $k_{\max}$  ou de façon équivalente, via la relation de dispersion  $\omega = vk$ , une pulsation maximale notée  $\omega_D$ , telle que si on somme tous les modes par énergie croissante jusqu'à celui de pulsation  $\omega_D$  on obtient le nombre attendu à savoir  $3N$ .

Fort de ces approximations, nous pouvons maintenant nous attaquer au calcul de l'énergie thermique  $E$  au sein du cristal. Pour ce

41. Zur Theorie der spezifischen Warmen, Annalen der Physik 39(4), 1912 p. 789

La version présentée dans l'article originelle de Debye est légèrement différente et s'appuie plus sur la mécanique classique des milieux continus.

42. Notons que cette grossière approximation n'est pas si mauvaise pour les cristaux avec une forte symétrie comme les cristaux cubiques.

43. Notons que cette approximation n'est pas si grossière à très basse température. En effet, à ces températures, les modes de vibrations ayant une énergie, et donc une pulsation  $\omega$  importante sont très peu peuplés, or, ce sont ces niveaux qui créent des non linéarité dans la relation de dispersion



faire nous allons sommer les énergies infinitésimale  $\delta E(\omega)$  qui corresponde à l'énergie de tous les phonons/mode de vibrations dont la pulsation (et donc l'énergie via  $E = \hbar\omega$ ) est comprise entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ . Tous ces phonons ayant la même pulsation, et donc la même énergie, l'énergie  $\delta E(\omega)$  est donc simplement l'énergie d'un seul de ces phonons multipliée par leur nombre, soit :

$$\begin{aligned} \delta E(\omega) &= \text{Nombre de mode dont la pulsation est égale à } \omega \\ &\quad \times \text{ le nombre moyen de phonons } \bar{n}(\omega) \text{ dans chacun de ces modes} \\ &\quad \times \text{ l'énergie d'un seul phonon} \end{aligned} \tag{1.14}$$

ce que nous allons écrire mathématiquement, en conservant le même ordre dans les termes <sup>44</sup> :

$$\delta E(\omega) = f(\omega) \times (\bar{n}(\omega) + 1/2) \times \hbar\omega \tag{1.15}$$

où <sup>45</sup> :

- $f(\omega)$ , qui est le nombre de mode dont la pulsation est égale à  $\omega$  (à  $d\omega$  près), est appelée *densité spectrale* de mode.
- $\bar{n}(\omega)$  est le nombre moyen de phonon dans un mode ayant la pulsation  $\omega$  à l'équilibre thermique à la température  $T$  et qui est donné par la statistique de Bose-Einstein (eq. 1.5).

Il reste donc avant de pouvoir effectuer le calcul de l'énergie  $\delta E(\omega)$  apportée par tous les phonons de pulsation  $\omega$ , via l'équation 1.15, à évaluer la densité de mode du système à la pulsation  $\omega$  :  $f(\omega)$ . Il s'agit là d'un calcul assez standard en physique statistique et qui fait l'objet de l'exercice 1.6.3. Nous avons pour un solide 3D et dans les conditions du modèle de Debye :

$$f(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2v^3}\omega^2d\omega \tag{1.16}$$

Comme annoncé précédemment, l'énergie thermique  $E$  au sein du cristal est égale à la somme de toute les énergies, mais se pose alors un problème :

$$E = \int_0^? \delta E(\omega)d\omega \tag{1.17}$$

Jusqu'à quelle pulsation faire cette somme ? Surement pas l'infini car le calcul divergerait. Il faut alors reprendre la troisième hypothèses du modèle de Debye : la somme des modes doit être égale à  $3N$  pour un solide contenant  $N$  atomes. On définit donc une pulsation limite  $\omega_D$ , dite de Debye, telle que si on somme tous les modes par energie croissants on obtienne  $3N$ , ce qui s'écrit :

$$\int_0^{\omega_D} \underbrace{f(\omega)}_{\substack{\text{Nbre de mode dont} \\ \text{l'énergie est } \omega \\ \text{à } d\omega \text{ près}}} d\omega = 3N$$

ce que l'on peut réécrire en injectant le résultat 1.16 :

$$\int_0^{\omega_D} \frac{3V}{2\pi^2v^3}\omega^2d\omega = 3N \tag{1.18}$$

44. Toute la difficulté dans l'équation 1.15 , en dehors du cas extrêmement simplifié du modèle de Debye, porte sur le calcul de la densité spectral  $f(\omega)$ . En effet pour chaque direction de l'espace on peut a priori avoir une relation dispersion différente et une quantification des nombres d'ondes permis différente

45. A nouveau le 1/2 pour la population minimale d'un mode est liée à des concepts de mécanique quantique.

et donc :

$$\omega_D = (6\pi^2 n)^{1/3} v \tag{1.19}$$

où  $n = N/V$  est le nombre d'atome par unité de volume.

Nous avons maintenant tous les éléments<sup>46</sup> pour calculer l'énergie :

$$E = \int_0^{\omega_D} \delta E(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} f(\omega) (\bar{n}(\omega) + 1/2) \hbar \omega d\omega$$

puis la capacité thermique en dérivant l'équation précédente par rapport à la température<sup>47</sup> :

$$C = k_B \int_0^{\omega_D} \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp \frac{\hbar \omega}{k_B T}}{\left( \exp \frac{\hbar \omega}{k_B T} - 1 \right)^2} f(\omega) d\omega \tag{1.20}$$

Notons que l'équation 1.20 est a priori valable pour toutes formes de densités d'état  $f(\omega)$ . Mais seule l'approximation de Debye permet de poursuivre simplement le calcul.

Nous remplaçons donc la densité d'état  $f(\omega)$  par la valeur obtenue via l'approximation de Debye (eq. 1.16) :

$$C = k_B \int_0^{\omega_D} \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp \frac{\hbar \omega}{k_B T}}{\left( \exp \frac{\hbar \omega}{k_B T} - 1 \right)^2} \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega \tag{1.21}$$

Nous introduisons aussi la température de Debye  $\Theta_D$ , telle<sup>48</sup> que :

$$\hbar \omega_D = k_B \Theta_D \tag{1.22}$$

et nous posons  $x = \hbar \omega / (k_B T)$  Ainsi<sup>49 50</sup>, l'équation 1.20 peut se réécrire :

$$C = k_B \int_0^{\Theta_D/T} (x)^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \left( 9N_A \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \right) \left( \frac{k_B T}{\hbar} dx \right)$$

et donc :

$$C = 9R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \tag{1.23}$$

L'intégrale peut être évaluée numériquement, nous pouvons néanmoins étudier son comportement à température ambiante et à basse température.

Au températures pour lesquelles  $k_B T \gg \hbar \omega_D$  soit  $T \gg \Theta_D$ , nous avons  $x \ll 1$  et donc  $e^x / (e^x - 1)^2 \approx 1/x^2$  la capacité thermique peut se réécrire :

$$C = 9R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = 3R$$

nous retrouvons la loi de Dulong et Petit.

A basse température telle que  $T \ll \Theta_D$ , nous utilisons l'expression de l'intégrale :

$$\int_0^\infty \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$$

46. Il aurait été étonnant que le terme de volume  $V$  dans la formule de la densité spectrale 1.16 soit toujours présent dans la pulsation de Debye  $\omega_D$ . En effet, le volume  $V$  dépend de l'échantillon considéré alors que nous à la recherche d'un résultat plus universel.

47. Seul le nombre moyen de phonon par mode ayant la pulsation  $\omega$ ,  $\bar{n}(\omega)$ , dépend de la température  $T$  via la distribution de Bose-Einstein

48. Rappelons que la température d'Einstein est définie par  $\hbar \omega_E = k_B T$  avec  $\omega_E = \sqrt{K/m}$ . Nous voyons donc que la température d'Einstein,  $\Theta_E$ , est liée à la constante de raideur de l'oscillateur et donc, macroscopiquement, à son module de Young. La température de Debye,  $\Theta_D$ , est elle reliée à la vitesse moyenne des ondes sonores. Module de Young et vitesse du son reliés car plus un milieu est élastique et plus le son se propage lentement.

49. Le changement de variable dans l'intégrale est  $x = \hbar \omega / (k_B T)$  et donc  $dx = \hbar d\omega / (k_B T)$  soit  $d\omega = dx k_B T / \hbar$  ( $T$  est constant dans l'intégrale car le système est considéré en contact avec un thermostat), quand aux bornes de l'intégrale lorsque  $\omega = 0$ ,  $x = 0$  et lorsque  $\omega = \omega_D$ ,  $x$  vaut  $x = \hbar \omega_D / (k_B T) = \Theta_D / T$

50. Nous pouvons réécrire la densité d'état  $f(\omega)$  en introduisant la température de Debye sous la forme :

$$f(\omega) = 9N_A \frac{\omega^2}{\omega_D^3}$$

pour trouver :

$$C = \frac{12\pi^4}{15} R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \tag{1.24}$$

Quand  $T$  tend vers 0, la capacité thermique tend vers 0 comme  $T^3$ .

1.5.5 Comparaison à l'expérience

Comme le montre la figure 1.10, malgré ses approximations assez extrêmes, le modèle de Debye prédit des valeurs de la capacité thermique extrêmement proche des valeurs expérimentales.

Rappelons que le modèle d'Einstein donnait déjà de bons résultats jusqu'à une température très basse. Plus précisément, à basse température, la capacité thermique prédite par le modèle de Debye, qui est plus forte que celle prévue par le modèle d'Einstein (voir figure 1.11), est en bien meilleur accord avec l'expérience. En effet, le modèle de Debye prévoit des modes qui sont excités à basse température alors que les oscillateurs à pulsation unique d'Einstein ne le sont pas.

Nous pouvons donc en conclure qu'il est probable que la notion de mode et de phonons soit un pas en avant vers une description plus juste à l'échelle microscopique des vibrations thermiques d'un solide.

Il est tout de même étonnant de voir que les hypothèses extrêmement simplificatrices du modèle de Debye conduisent à un si bon accord avec l'expérience. La figure 1.12 compare la densité d'état, c'est à dire le nombre de mode/phonon ayant la pulsation  $\omega$ , obtenue d'une part via le modèle de Debye (cf eq. 1.16) et d'autre part par des modèles bien plus sophistiqués<sup>51</sup>. Il se trouve que la formule de Debye, qui interpole entre deux domaines (basse et haute température) où elle est rigoureuse, est une remarquable approximation pour la dépendance de la capacité thermique avec la température pour un bon nombre de substances.

Notons aussi, afin de faire un lien avec le chapitre suivant, qu'à très basse température (proche de 0 K), le modèle de Debye est mis en défaut car la capacité thermique ne décroît plus comme  $T^3$  (cf eq.1.24) mais comme  $T$ . Il s'agit en fait de la capacité thermique des *électrons libres*<sup>52</sup> dont la contribution à la capacité thermique est bien plus faible que celle des atomes, de telle sorte qu'elle n'ait vraiment visible qu'à températures extrêmement basses.

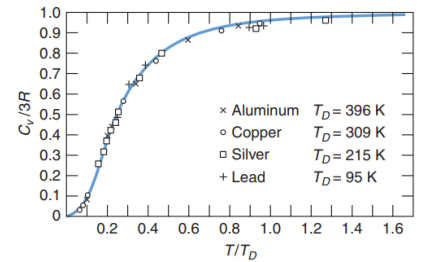


FIGURE 1.10: Capacité thermique molaire de plusieurs solides monoatomiques en fonction de la température en unité de température de Debye  $T_D = \hbar\omega_D/k_B$ . La courbe en trait plein est celle prévue par le modèle de Debye. Compte tenu des simplifications faites par le modèle de Debye, elle passe remarquablement par les points expérimentaux.

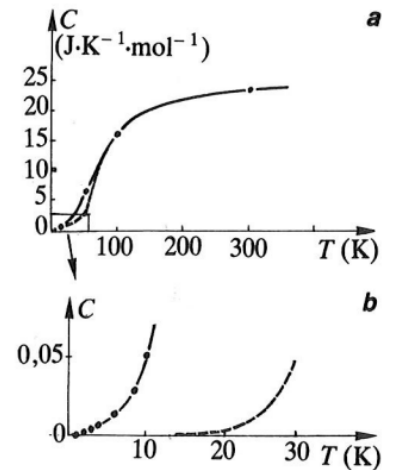


FIGURE 1.11: Capacité thermique molaire du cuivre en fonction de la température. Les points correspondent aux mesures expérimentales, la courbe en trait plein le modèle de Debye et la courbe en pointillés le modèle d'Einstein b) zoom sur la zone basse température.

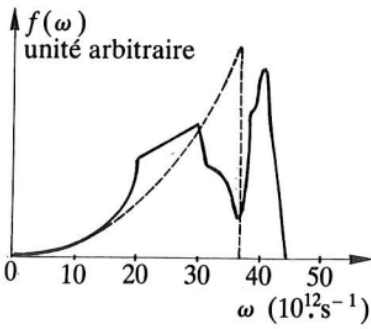


FIGURE 1.12: Comparaison de la densité d'état  $f(\omega)$ , c'est à dire le nombre de mode/phonon ayant la pulsation  $\omega$ , dans le cas du modèle de Debye ( $f(\omega) = 9N_A\omega^2/\omega_D^3$ ), et celle donnée par un modèle bien plus sophistiqué.

51. Prenant donc en compte :

- L'état de polarisation des modes (longitudinal et transverses)
- L'orientation du vecteur d'onde  $k$  au sein du cristal
- La relation de dispersion  $\omega(k)$  qui relie la direction et la longueur d'onde d'un mode à une pulsation  $\omega$

52. Cette contribution électronique (ainsi que d'ailleurs la prise en compte de l'anharmonicité des vibrations et des lacunes dans le cristal) explique aussi le fait que la capacité thermique d'un solide monoatomique puisse dépasser la valeur limite de  $3R$  prédite par l'équipartition de l'énergie (mais qui ne prend en compte que les atomes du réseau et non les électrons).

## 1.6 TD 1

### 1.6.1 Démonstration de l'équipartition de l'énergie

1. Redonner, pour un oscillateur harmonique 1D, en fonction de sa masse  $m$ , de sa constante de rappel  $K$ , de sa position  $x$  et de sa vitesse  $v$  :
  - l'expression de sa pulsation  $\omega$  d'oscillation.
  - l'expression de son énergie  $E$  en fonction de la vitesse  $v$  et de la position  $x$  de l'oscillateur.

2. Le solide est décrit comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques (non couplés) qui possèdent tous une énergie  $E$  qui leur est propre. Néanmoins, lorsque le nombre d'oscillateurs est assez grand, la répartition de ces énergies doit obéir à une loi statistique.

La physique statistique prédit pour un système au contact d'un thermostat (i.e. l'ensemble canonique) une répartition des états d'énergie des oscillateurs du systèmes qui suit la loi de Boltzmann. Plus précisément, la probabilité qu'un oscillateur soit défini par un couple de variable  $x$  et  $v$  à  $\Delta x$  et  $\Delta v$  près respectivement est proportionnelle à :

$$\exp\left[-\frac{E(x, v)}{k_B T}\right] \tag{1.25}$$

où  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ . La valeur macroscopique s'obtient en prenant la valeur moyenne des énergies  $\bar{E}$  compte-tenu de la loi de probabilité 1.25, ce qui donne mathématiquement :

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \iint_{-\infty}^{+\infty} E(x, v) \exp\left[-\frac{E(x, v)}{k_B T}\right] dx dv \tag{1.26}$$

Le facteur  $Z$ , appelé souvent fonction de partition, sert à normer les probabilités de l'expression 1.25. En effet, la somme des probabilités sur tous les états possibles doit être égale à 1 et donc :

$$Z = \iint_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{E(x, v)}{k_B T}\right] dx dv \tag{1.27}$$

Écrire l'expression de la valeur moyenne de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle.

3. On donne les intégrales suivantes :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}}$$

et

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}}$$

Trouver la valeur moyenne de l'énergie cinétique  $\bar{E}_c$  et celle de l'énergie potentielle  $\bar{E}_p$

- Dénombrer les degrés de libertés du mouvement d'un atome dans un solide dont les interactions sont modélisés par des oscillateurs harmoniques (non couplés). En déduire l'énergie moyenne lorsque le système est à l'équilibre thermique, puis la capacité thermique molaire et comparer à la loi expérimentale de Dulong et Petit.

1.6.2 Le modèle d'Einstein

- L'énergie d'un oscillateur harmonique quantique est donnée par :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad n \in \mathbb{N} \quad (1.28)$$

A l'équilibre thermique, la probabilité  $P(E_n)$  qu'un oscillateur ait l'énergie  $E_n$  est donnée par la loi de Boltzmann :

$$P(E_n) = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \quad (1.29)$$

Le calcul de la valeur moyenne  $\bar{n}$  du nombre quantique, et donc de l'énergie moyenne  $E_n$  se fait comme dans l'exercice précédent hormis le fait que, puisque les niveaux d'énergies sont maintenant discret, il faut remplacer les intégrales des formules 1.26 et 1.27 par des sommes discrètes.

Donner l'écriture littérale de la valeur moyenne  $\bar{n}$  du nombre quantique en introduisant la fonction de partition  $Z$  :

$$Z = \sum_n \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right]$$

qui a été choisie telle que la somme des probabilités d'occupation des niveaux d'énergie  $P(E_n)$  (eq 1.29) vaille 1.

- Poser  $y = \exp[-\hbar\omega/(k_B T)]$  et montrer que :

$$\bar{n} = \frac{\sum_n n y^n}{\sum_n y^n} \quad (1.30)$$

- Le dénominateur de l'expression 1.30 est une somme géométrique :

$$\sum_n y^n = 1 + y + y^2 + \dots \quad (1.31)$$

par conséquent donner la valeur du dénominateur

- Le numérateur est :

$$\sum_n n y^n = y + 2y^2 + 3y^3 + \dots = y(1 + 2y + 3y^2 + \dots)$$

qui est la dérivée de la somme du dénominateur 1.31 multipliée par  $y$ . Par conséquent, donner la valeur du numérateur.

- En déduire que la valeur moyenne  $\bar{n}$  du nombre quantique vaut :

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] - 1} \quad (1.32)$$

Ainsi, la valeur moyenne  $\bar{n}$  du nombre quantique de l'oscillateur harmonique obéit à une statistique qui est appelée statistique de Bose-Einstein.

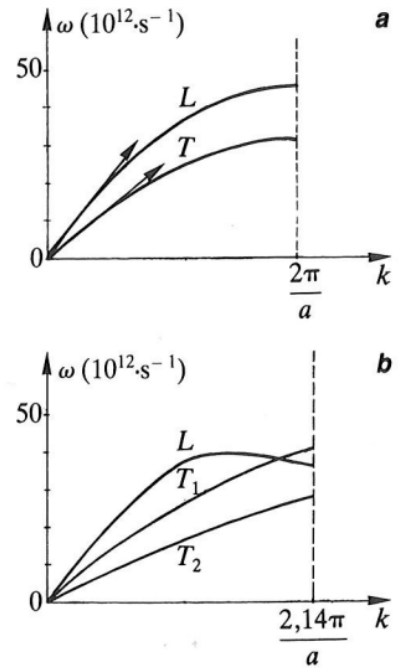


FIGURE 1.13: Courbe de dispersion expérimentale du cristal de cuivre (maille cubique à faces centrées de paramètre  $a = 0.361$  nm obtenue par diffusion de neutron. La courbe a) est obtenue lorsque la direction de propagation des ondes, i.e la direction du vecteur d'onde  $k$ , se fait selon l'arête du cube et la courbe b) suivant la diagonale de la face.

6. En déduire l'énergie moyenne des  $3N$  oscillateurs composant le solide.
7. Réécrire cette formule en introduisant la température caractéristique  $\Theta_E$  définie par :

$$\hbar\omega = k_B\Theta_E$$

8. En déduire la capacité thermique  $C(T)$  prévue par le modèle d'Einstein.
9. Vérifier qu'à température basse la capacité thermique tend vers 0 et qu'à température ambiante on retrouve la loi de Dulong et Petit.

### 1.6.3 Calcul de la densité spectrale de mode dans le cadre du modèle de Debye

Nous nous plaçons dans le cadre des approximations faite par le modèle de Debye. En particulier :

- Au sein du solide toutes les directions sont équivalentes.
- La relation de dispersion  $\omega(k)$  reliant la pulsation  $\omega$  d'un mode à son extension spatiale  $k$  est linéaire :  $\omega = vk$ .

Nous cherchons à calculer combien il existe de mode ayant une fréquence  $\omega$  à  $d\omega$  près dans un cristal cubique<sup>53</sup> de dimension  $L$ . Il s'agit d'une étape indispensable pour calculer, entre autre, l'énergie thermique au sein d'un solide (cf eq. 1.14). Nous allons tout d'abord modéliser le solide comme une cavité dont les modes sont des ondes stationnaires dont le nombre d'onde  $k$  est quantifiée. Nous allons ensuite compter combien il y a de mode dont le vecteur d'onde est  $k$  à  $dk$  près. Nous appliquerons enfin la relation de dispersion  $\omega(k)$  pour obtenir le nombre de mode qui ont la pulsation  $\omega$  à  $d\omega$  près.

53. Le résultat que nous allons établir serait le même si le cristal avait trois dimensions distinctes  $L_x, L_y, L_z$

54. Rappelons que n'importe quelle onde peut se décomposer en somme d'onde plane monochromatique)

1. Une onde plane monochromatique<sup>54</sup>  $u_i(x, y, z, t)$  se propageant au sein du cristal peut s'écrire en toute généralité comme la partie réelle de l'onde :  $\underline{u}_i(x, y, z, t)$  telle que :

$$\underline{u}_i(x, y, z, t) = A \exp i [\omega t - (k_x x + k_y y + k_z z)]$$

En arrivant en  $x = 0$ , l'onde se heurte à une barrière d'énergie que l'on peut considérée infinie et qui donne naissance à une onde réfléchi<sup>55</sup> :

$$\underline{u}_r(x, y, z, t) = -A \exp i [\omega t + k_x x - k_y y - k_z z]$$

En exploitant le fait que les atomes en  $x = 0$  sont fixes, montrer qu'un systèmes d'ondes stationnaires s'établit selon la direction  $x$ .

2. Montrer qu'il en est de même dans les directions  $y$  et  $z$  et que les modes au sein du cristal doivent être des ondes stationnaires pouvant s'écrire :

$$\underline{u}(x, y, z, t) = A \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z \exp(i\omega t)$$

55. L'impédance du milieu extérieur au cristal est considérée comme infinie

3. Pour les mêmes raisons que en  $x = 0$ , les atomes sont fixes en  $x = L$ ; de même selon  $y$  et  $z$ . Utiliser ces conditions pour montrer que les nombres d'ondes  $k_x$ ,  $k_y$  et  $k_z$ , ne peuvent prendre que des valeurs quantifiées par les entiers positifs  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  respectivement.
4. Nous allons calculer la densité avec une approche géométrique dans l'espace des phases. Commençons par un espace à 2 dimensions, où un point de l'espace des phases est déterminé par deux coordonnées :  $k_x$  et  $k_y$ .
  - Marquer dans l'espace des phases par des petits cercles les points que peut prendre le compte tenu des relations de quantification de  $k_x$ ,  $k_y$ .
  - Les points accessibles au système forme un pavage, quel est la surface d'une tuile de ce pavage?
  - Tracer sur le graphe la zone telle que le nombre d'onde  $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  soit compris entre  $k$  et  $k + dk$ . Rappelons que  $k_x$  et  $k_y$  sont des nombres positifs.
  - Que vaut l'aire de cette surface?
  - Diviser l'aire de la surface précédente par la surface d'une tuile pour obtenir le nombre de mode dont le vecteur d'onde  $k$  est compris entre  $k$  et  $k + dk$ .
5. Nous considérons maintenant un espace fictif à 3 dimensions dont les 3 axes sont  $k_x$ ,  $k_y$  et  $k_z$  qui sont les coordonnées du vecteur  $k$  dont la norme est  $\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ . Au sein de cette espace, seule certains points déterminés par les coordonnées  $(n_x, n_y, n_z)$  permettent d'avoir un mode de vibration du cristal (voir figure ??).  
Avec une approche purement géométrique, donner le nombre de mode dont le nombre d'onde est compris entre  $k$  et  $k + dk$ .
6. En utilisant la relation de dispersion, donner le nombre de mode dont la pulsation est comprise entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ .
7. On définit la pulsation de Debye  $\omega_D$  par (voir cours) :

$$\omega_D = (6\pi^2 n)^{1/3} v$$

Réécrire la densité de mode  $f(\omega)$  en introduisant la pulsation de Debye  $\omega_D$ .

#### 1.6.4 Capacité thermique des cristaux diatomiques

Dans un cristal monoatomique tous les atomes jouent le même rôle. Nous abordons ici le cas des cristaux diatomiques comme par exemple le sel de table NaCl.

1. Le tableau A.2 dresse la valeur expérimentale de la capacité thermique molaires de différents cristaux polyatomique.

Composé	Valeur expérimentale	Valeur théorique	Rapport
NaF	47		
NaCl	52		
NaBr	54		
KF	48		
KCl	54		
KBr	51		
KI	52		
MgO	44		
CaO	53		
CaF <sub>2</sub>	66		
SiO <sub>2</sub>	76		
H <sub>2</sub> O (glace)	37.5		
BaSO <sub>4</sub>	128		

TABLE 1.2: capacité thermique molaires de différents cristaux polyatomique

Composé	Valeur expérimentale	Valeur théorique	Rapport
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	133		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	115		
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	1224		
H <sub>2</sub> O	75		
CS <sub>2</sub>	76		
CCl <sub>4</sub>	119		
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	118		
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	128		
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	170		

TABLE 1.3: capacité thermique molaires de différents composés liquides



- (a) Utiliser l'équipartition de l'énergie pour remplir la colonne "Valeur théoriques".

Remplir ensuite la colonne "rapport" entre valeur théorique et valeur expérimentale.

- (b) On considère que l'accord entre la l'équipartition de l'énergie et la valeur expérimentale lorsque l'écart est de moins de 10%. Marquer les composés pour lesquelles la valeur expérimentale diffère significativement de la valeur théorique.
- (c) Expliquer qualitativement à partir de ce qui a été vu avec le modèle d'Einstein (et de Debye), pourquoi lorsque divergence entre la valeur expérimentale diffère de la valeur théorique est importante, la valeur expérimentale est *inférieure* à la valeur théorique.

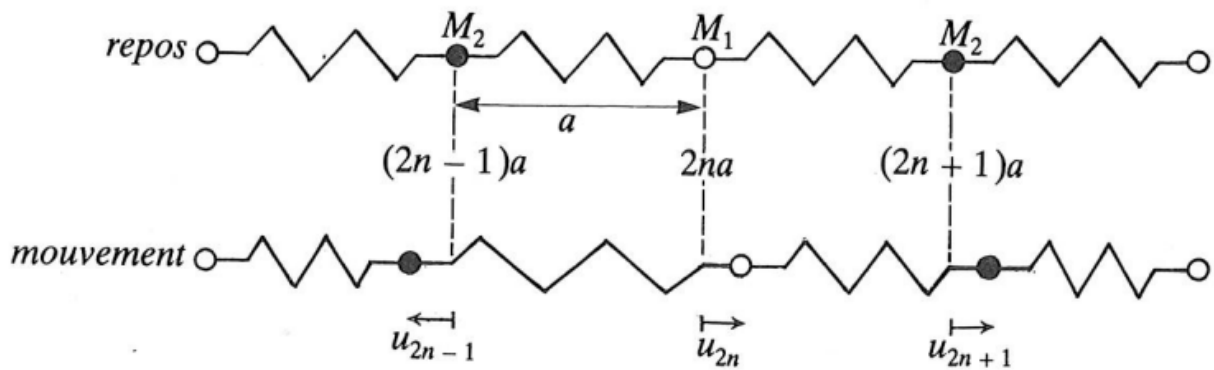


FIGURE 1.14: Schéma de la chaîne linéaire à deux atomes différents.

2. Comme dans le cours, nous allons partir du cas 1D, c'est à dire la chaîne linéaire d'oscillateur de deux espèces d'atomes, pour essayer de saisir la physique du phénomène avant de généraliser au cas 3D. Néanmoins, contrairement au cas le chaîne monoatomique (section 1.5.1 p.19), il n'est plus possible de représenter par une onde unique le déplacement de tous les différents atomes car, aux déplacements d'ensemble du motif d'atomes se superpose les déformations de ce motif dues aux mouvements des atomes par rapport à leur voisins.

Nous considérons donc une chaîne constituée de deux types d'atomes de masse  $M_1$  et  $M_2$ , alternant régulièrement aux nœud d'un réseau 1D, de période  $2a$ . On se limite<sup>56</sup> aux vibrations longitudinales. L'interaction entre deux voisins conduit à un puits de potentiel qui peut être approximé par une courbe parabolique et par conséquent on peut modéliser la force entre deux atomes voisins par une force proportionnelles à l'écart à la position d'équilibre  $a$  tout comme cela serait le cas avec un ressort. La situation est résumée sur la figure A.1.

56. Il existe aussi des vibrations transverses qui possèdent elles aussi des branches acoustiques et des branches optiques

En distinguant les masses  $M_1$  de rang pairs ( $2n$ ) et les masses  $M_2$  de rang impair ( $2n + 1$ ), appliquer le principe fondamentale de la dynamique pour obtenir deux équations différentielles.

3. On cherche des solutions sous forme d'ondes au système d'équation obtenu à la question précédente. Contrairement à la chaîne linéaire l'amplitude peut être différente pour les masses  $M_1$  et masse  $M_2$ . Soit  $U_1$  et  $U_2$  ces amplitudes. Nous poserons :

$$u_{2n} = U_1 \cos(\omega t - 2nka) = \text{Re} \left( U_1 e^{i\omega t - 2nka} \right)$$

$$u_{2n+1} = U_2 \cos(\omega t - (2n + 1)ka) = \text{Re} \left( U_2 e^{i\omega t - (2n+1)ka} \right)$$

Montrer que l'on aboutit alors à deux relations de dispersion.

$$\omega_a(k) = K \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} - \frac{\sqrt{(M_1 - M_2)^2 + 4M_1 M_2 \cos^2 ka}}{M_1 M_2} \right) \quad (1.33)$$

et

$$\omega_o(k) = K \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} + \frac{\sqrt{(M_1 - M_2)^2 + 4M_1 M_2 \cos^2 ka}}{M_1 M_2} \right) \quad (1.34)$$

4. En s'inspirant de ce qui a été fait pour la chaîne monoatomique (section 1.5.1 p.19). Donner la longueur d'onde minimale que peut avoir une onde dans ce système diatomique. En déduire la valeur maximale que peut prendre le nombre d'onde  $k$ .
5. On s'intéresse à la relation de dispersion conduisant aux pulsations les plus basses qui est appelé la branche *acoustique*.
- (a) Montrer que pour les nombres d'ondes  $k$  proche de 0 les amplitudes de vibrations des deux classes d'atomes  $U_1$  et  $U_2$  sont égales. Faire un schéma des vibrations des atomes lorsque le nombre d'onde est faible (ce qui veut dire que la longueur d'onde est grande). Pourquoi appelle-t-on alors la relation de dispersion 1.33 la branche acoustique ?
- (b) Que vaut la pulsation de la branche acoustique  $\omega_a(k_{\max})$  lorsque le nombre d'onde prend sa valeur maximale, c'est à dire en bord de zone de Brillouin ? Que vaut alors les amplitudes  $U_1$  et  $U_2$  des ondes.
6. On s'intéresse à la relation de dispersion conduisant aux pulsations les plus hautes qui est appelé la branche *optiques*.
- (a) Montrer que la pulsation tend vers une pulsation non nulle pour un nombre d'onde  $k$  nul.
- (b) Montrer qu'au voisinage du nombre d'onde nul :

$$\frac{U_1}{U_2} = -\frac{M_2}{M_1}$$

Faire un schéma des vibrations des atomes lorsque le nombre d'onde est faible (ce qui veut dire que la longueur d'onde est grande).

Cette branche est appelée optique car elle fait penser aux les vibrations des molécules qui sont typiquement excitée au longueur d'onde (électromagnétique) proche du visible (dans l'IR).

- (c) Que vaut la pulsation de la branche acoustique  $\omega_a(k_{\max})$  lorsque le nombre d'onde prend sa valeur maximale, c'est à dire en bord de zone de Brillouin? Que vaut alors les amplitudes  $U_1$  et  $U_2$  des ondes.
  - (d) Que vaut la pulsation de la branche acoustique  $\omega_o(k_{\max})$  lorsque le nombre d'onde prend sa valeur maximale, c'est à dire en bord de zone de Brillouin? Que vaut alors les amplitudes  $U_1$  et  $U_2$  des ondes.
7. Quelle est l'écart en pulsation  $\omega_o(k_{\max}) - \omega_a(k_{\max})$ , appelé "gap", entre la branche acoustique et la branche optique en bord de zone de Brillouin.
  8. Que se passe-t-il au niveau microscopique si on arrive à l'exciter à une pulsation comprise entre  $\omega_a(k_{\max})$  et  $\omega_o(k_{\max})$ ?
  9. Les équations 1.33 et 1.34 sont tracées sur la figure A.2. Commenter.
  10. Nous généralisons maintenant au cas du cristal polyatomique 3D ayant  $p$  atomes par maille. Le nombre total de mode est  $3Np$  à savoir  $3N$  modes acoustiques et  $3N(p - 1)$  mode optiques. Le facteur 3 est due au 3 types possible de polarisation des ondes de vibrations : 1 longitudinale et 2 transverses.
    - (a) La figure A.3 montre la courbe expérimentale de dispersion des phonons dans un cristal de CuCl. Expliquer la nature de chacune des 4 courbes.
    - (b) La figure A.4 montre la courbe expérimentale de la densité d'état spectrale  $f(\omega)$  pour le cristal de CuCl. Commenter.
    - (c) Expliquer pourquoi la capacité thermique de certains solides polyatomiques du tableau A.2 n'atteint pas la valeur de  $3R$  prédite par l'équipartition de l'énergie à température ambiante.

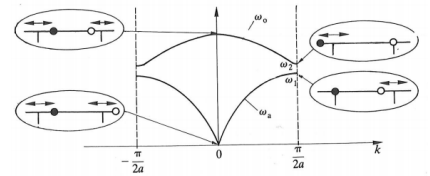


FIGURE 1.15: Courbes de dispersion de la chaîne diatomique.

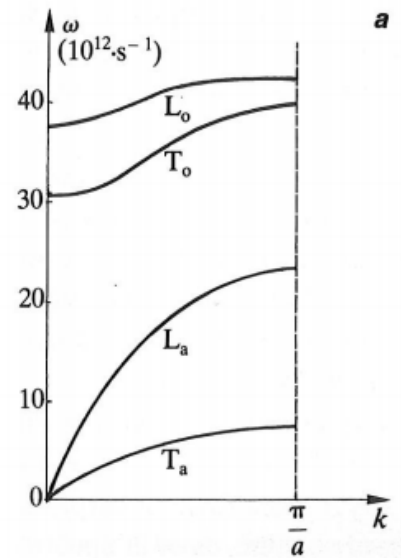


FIGURE 1.16: Courbe expérimentale de dispersion des phonons dans un cristal de CuCl. Le vecteur d'onde  $k$  est orienté selon l'arrête de la maille cubique.

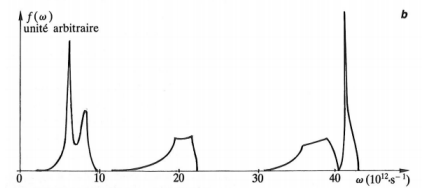


FIGURE 1.17: Courbe expérimentale de la densité d'état dans un cristal de CuCl. Le vecteur d'onde  $k$  est orienté selon l'arrête de la maille cubique.

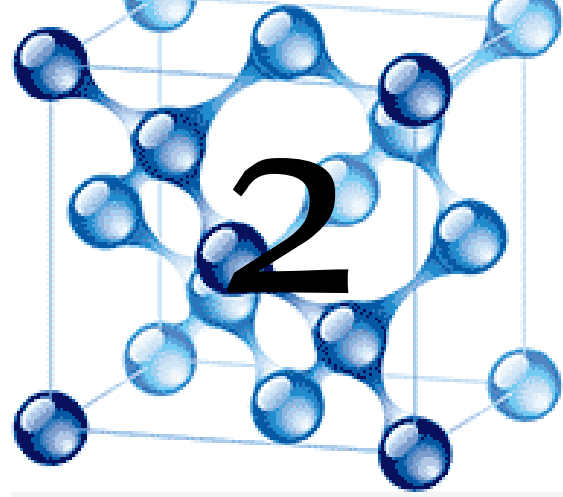
## 1.7 CQFR

1. L'énergie thermique est stockée au sein de la vibration des atomes qui constitue la matière. Cette "vibration" prend des formes de plus en plus sophistiquée en fonction du modèle choisit pour décrire la matière.
2. L'application de l'équipartition de l'énergie, à savoir " $1/2k_B T$  par degré de liberté", conduit à la capacité molaire de  $3R$  pour les solides monoatomiques ce qui est en très bon accord avec la loi de Dulong et Petit. L'énergie thermique est alors stockée au sein d'oscillateur harmonique dont l'énergie est d'origine thermique.
3. La loi de Dulong et Petit n'est pas valable à basse température et pour certain solides à température ambiante comme le diamant.
4. Le modèle d'Einstein, qui modélise la matière comme des oscillateurs harmoniques *quantiques* identiques, de même fréquence et non couplés les uns aux autres, conduit à de bon résultats jusqu'aux très basses températures. Ce modèle transpose le modèle du corps noir à des oscillateurs quantiques représentant les vibrations du systèmes.
5. Dans le cadre du modèle d'Einstein, l'énergie thermique du solide est stockée au sein des niveaux énergétiques des oscillateurs harmoniques quantiques qui ont tous la même pulsations  $\omega_E$
6. La prise en compte des interactions (i.e. couplage) entre les oscillateurs conduit à la propagation d'onde au sein du réseau. Cela complique considérablement les calculs car :
  - Il faut prendre en compte une relation de dispersion pour les ondes pouvant se propager dans le solide
  - Il existe des pulsations de coupure pour les ondes lorsque la longueur de l'onde devient plus petite que les distances interatomiques. La zone permise pour les vecteurs d'ondes est appelée zone de Brillouin.
  - L'agencement du système n'étant pas le même selon la direction avec laquelle on considère le système, il faut donc prendre en compte la direction du vecteur d'onde  $k$  des ondes de vibrations pour établir la relation de dispersion et la fréquence de coupure.
  - Les ondes au sein du systèmes ne se limitent pas aux ondes de compressions. Il y a aussi des ondes de cisaillement. Ainsi, il faut prendre en compte la notion de polarisation et pour un vecteur d'onde  $k$  donné, il peut y avoir 3 types d'ondes de polarisation différentes.
7. Le modèle de Debye, qui simplifie à l'extrême le système, conduit pour autant à des résultats correspondant presque parfaitement à l'expérience.
8. Dans le cadre du modèle de Debye, l'énergie n'est plus stockée dans les niveaux d'énergie d'un oscillateur mais les *modes de vi-*

*brations* du solides. De façon équivalentes ces modes peuvent être décrit en terme de quasi-particules appelés *phonons*.

9. Les systèmes poly-atomiques permettent l'apparition de nouveaux modes de vibrations au sein du solide : les modes optiques. Ces modes sont eux aussi capables d'emmagasiner de l'énergie thermique ce qui fait que, à température ambiante, la capacité thermique molaire d'un solide poly-atomique comportant  $p$  atomes est de l'ordre de  $3R \times p$





## 2 *La conductivité électrique d'un solide*

Contrairement à la capacité thermique, la notion de conductivité électrique est relativement bien connue du grand public ou, tout du moins, tout un chacun a intégré au moins intuitivement la notion de conducteur et d'isolant. Dès le collège, la notion d'électrons libres est mise en avant pour expliquer ces phénomènes si bien que l'expression "électrons libres" est même passer dans le langage courant. Nous allons voir que tout est bien plus subtil que cela.

Dans ce chapitre, nous allons à nouveau développer plusieurs modèles de plus en plus complexe afin d'essayer de décrire microscopiquement les mécanismes de la conduction électrique. Nous présenterons tout d'abord très rapidement quelques résultats expérimentaux auxquels nous confronterons les prédictions théoriques des modèles. Nous aborderons ensuite le modèle de Drude qui, bien que très intuitif, donne globalement une vision assez erronée des mécanismes de conduction. Nous présenterons ensuite le modèle semi-quantique de Sommerfeld ce qui nous permettra de comprendre en quoi les propriétés électriques d'un solide sont par essence quantiques. Nous évoquerons enfin les principaux éléments du modèle quantique de la conduction. La fin du chapitre sera consacrée à une étude assez qualitative des semi-conducteurs et de leur application via les jonctions PN au sein des diodes et des transistors bipolaires.

### 2.1 *Résultats expérimentaux*

La grandeur expérimentale facilement accessible pour l'action du champ électrique est la conduction électrique  $\sigma$  ou, de façon équivalente, son inverse à savoir la résistivité  $\rho$ . Tout comme la capacité thermique dans le chapitre 1, la résistivité va être la porte d'entrée expérimentale permettant d'infirmer ou confirmer les modèles théoriques. Certains résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau 2.1.

La résistivité est une des grandeurs physique ayant la plus grande

### Sommaire

2.1 Résultats expérimentaux . . .	39
2.2 Modèle classique - modèle de Drude . . . . .	40
2.3 Modèle semi classique - électrons dans une boîte . . . . .	43
2.4 Modèle quantique . . . . .	50
2.5 Les semi-conducteurs . . . . .	61
2.6 TD 2 . . . . .	71
2.7 CQFR . . . . .	79

Composé	Résistivité $\rho$ ( $\Omega \text{ m}$ )
Argent	$1.59 \times 10^{-8}$
Cuivre	$1.68 \times 10^{-8}$
Fer	$9.7 \times 10^{-8}$
Graphite (parallèle à un plan)	$5 \times 10^{-6}$
Graphite (perp. à un plan)	$5 \times 10^{-3}$
Germanium	$4.6 \times 10^{-1}$
Silicium	$6.4 \times 10^{-2}$
Eau deionisée	$1.8 \times 10^{-5}$
Verre	$1 \times 10^{11}$ à $1 \times 10^{15}$
Air	$1 \times 10^9$ à $1 \times 10^{15}$

TABLE 2.1: Résistivité de certain matériau à température ambiante (20 °C) La résistance  $R$  d'un cylindre de solide de longueur  $L$  et de section  $S$  est alors donnée par  $R = \rho L/S$

1. On ne tient pas compte ici des supraconducteurs dont la résistivité est égale à 0.
2. ce qui est de l'ordre du rapport entre le diamètre d'un atome et du soleil
3. Certain matériau en téflon peuvent atteindre  $\rho = 1 \times 10^{25} \Omega \text{ m}$
4. Pour les semi-conducteurs, comme vous le verrez en TP, la résistance décroît exponentiellement avec la température.

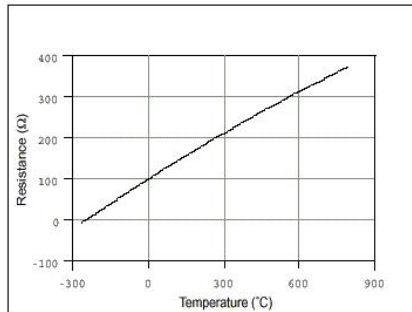


FIGURE 2.1: Évolution quasi-linéaire de la résistance d'un fil de platine en fonction de la température. Notons que l'évolution n'est pas parfaitement linéaire à cause de la dilatation du matériau

5. "Zur Elektronentheorie der Metalle" Drude, P. (1900) Annalen der Physik, 1, 566; 3, 369
6. Deux modèles s'affrontent : le modèle dit "Plum pudding" où les électrons atomiques se déplacent au sein d'une "gelée" de charge positive et le modèle planétaire où la charge positive est concentrée au centre des orbites des électrons. L'expérience de Rutherford (1909) tranchera en faveur du modèle planétaire.
7. Le modèle de Drude est aussi en accord, de façon fortuite avec la loi Wiedemann et Franz qui relie la conductivité électrique et la conductivité thermique d'un métal.

variation, elle varie<sup>1</sup> sur 20 ordres de grandeur<sup>2</sup>. Sa plus forte valeur parmi les matériaux usuels est pour l'argent avec  $\rho = 1.6 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$  et la plus faible<sup>3</sup> pour le quartz avec  $\rho = 7.5 \times 10^{17} \Omega \text{ m}$ . Nous parlerons de conducteur pour les matériaux qui s'opposent peu à l'apparition d'un courant électrique en leur sein, et isolant dans le cas contraire. Le cas du silicium est intéressant car intermédiaire entre ces deux distinctions et ces matériaux, dit semi-conducteurs feront l'objet de la section 2.5.

Nous pouvons aussi noter que la résistivité, à température ambiante, croît linéairement avec la température pour les conducteurs électriques<sup>4</sup> (voir fig. 2.1).

Nous pouvons enfin mentionner le cas de la capacité thermique. Les électrons ne doivent a priori pas intervenir de façon significative car nous avons eu seulement besoin de prendre en compte les ions du réseau pour expliquer l'évolution de la capacité thermique d'un solide avec la température. De façon assez marginale, les électrons pourront avoir une contribution à la capacité thermique mais à extrêmement faible température (inférieure à 1 K). À ces températures extrêmes, la capacité thermique évolue linéairement avec la température.

## 2.2 Modèle classique - modèle de Drude

Le modèle de Drude<sup>5</sup> a été mis au point en 1900 soit trois ans après la découverte expérimentale de l'électron. À cette époque, la structure de l'atome n'est pas encore établie<sup>6</sup>. Il s'agit donc d'un modèle assez audacieux pour l'époque qui a pour principale atout<sup>7</sup> de conduire à des valeurs assez correctes de la conduction des métaux à température ambiante.

Cependant, disons-le d'emblée, le modèle de Drude est *inexacte*. En particulier, il véhicule une image trop simple des mécanismes microscopiques de la conduction électrique. Néanmoins, ce modèle est plus simple et surtout plus *suggestif* que les modèles quantiques que nous allons décrire dans les sections 2.3 et 2.4 si bien qu'il est encore utilisé pour une première approche, souvent qualitative, des phénomènes de conduction.



### 2.2.1 Hypothèse du modèle

On suppose tout d'abord l'existence d'électrons de conduction dans la matière qui sont responsables de l'apparition d'un courant électrique macroscopique. Le modèle de Drude n'explique l'origine de ces électrons de conduction, on présuppose leur existence.

On suppose que les électrons de conduction peuvent être traités comme un gaz parfait. Par conséquent :

- Il n'y a pas d'interactions entre les électrons.
- On applique la théorie cinétique aux électrons de conduction.
  - Leur énergie thermique  $u$ , purement cinétique, est donnée par l'équipartition de l'énergie et par conséquent  $u = 3 \times 1/2k_B T$
  - Leur distribution en vitesse est celle de Maxwell-Boltzmann<sup>8</sup> avec une vitesse thermique moyenne  $v_u$  donnée par  $u = 1/2mv_u^2 = 3/2k_B T$

La matière étant neutre, l'existence d'électrons de conduction impose l'existence de charge positive que l'on suppose localisée dans les ions. Le gaz d'électron baigne dans un réseau d'ion chargé positivement. L'interaction entre les électrons de conduction et les ions, qui est a priori très complexe car mettant en jeu d'innombrables interactions coulombiennes, est modélisé par des *chocs*. Plus précisément, on postule l'existence d'un mécanisme de diffusion<sup>9</sup> telle que la probabilité de collision d'un électron est inversement proportionnelle à un temps de relaxation  $\tau$  qui représente le temps moyen entre deux collisions<sup>10</sup>. Entre deux chocs, les électrons se propagent en ligne droite. De plus, la distance moyenne parcouru par un électron entre deux chocs, appelé *libre parcours moyen*, est, a priori, du même ordre de grandeur que la distance inter-atomique soit environ 0.1 nm. Les ions étant bien plus lourds (environ 2000 fois plus) que les électrons, ils sont considérés comme immobiles.

Enfin, le nuage électronique est mis en mouvement par le champ électrique ce qui conduit à un courant macroscopique avec une vitesse moyenne de dérive  $v_E$ .

### 2.2.2 Prédiction théorique du modèle

Les détails des calculs font l'objet de l'exercice 2.6.1 et conduisent aux résultats suivants :

- La vitesse de dérive due aux champ électrique  $v_E$ , de l'ordre de quelques  $\text{cm h}^{-1}$  est extrêmement plus petite que la vitesse thermique  $v_u$  de l'ordre d'une centaine de  $\text{km s}^{-1}$  à température ambiante.
- La conductivité électrique  $\sigma$  est donnée par :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (2.1)$$

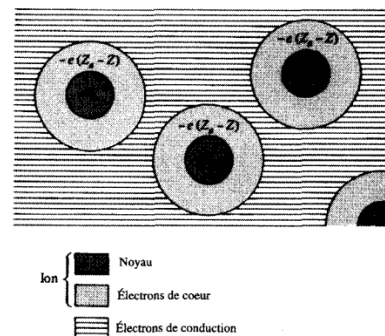


FIGURE 2.2: Le concept d'électron libre selon le modèle de Drude. Dans un métal, le noyau est fixe, les électrons de cœur restent à proximité du noyau et les électrons de valence quittent l'atome pour former un gaz d'électron libre.

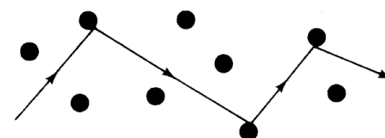


FIGURE 2.3: Trajectoire d'un électron de conduction diffusé par les ions, selon l'image naïve de Drude.

8. La probabilité  $P(v)$  qu'une des particules du gaz, ici un électron, ait la vitesse  $v$  est donnée par :

$$P(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{mv^2}{e} \frac{1}{2k_B T}$$

9. Au sens de *scattering* en anglais
10. Les collisions sont, in fine, équivalentes à une force de frottement visqueuse en  $-\alpha v$  avec  $\alpha = m_e/(\tau)$

qui peut se réécrire en introduisant le libre parcours moyen  $\Lambda$  :

$$\sigma = \frac{ne^2\Lambda}{v_u m_e} \tag{2.2}$$

La vitesse cinétique  $v_u$  variant avec la température  $T$  comme  $\sqrt{T}$ , le modèle de Drude prédit pour la résistivité,  $\rho(T) = 1/\sigma(T)$ , une évolution en  $\sqrt{T}$ .

- La capacité thermique molaire des électrons est de  $c_e = 3/2R$ . le modèle de Drude prédit donc pour un solide monoatomique composé des ions et des électrons une capacité thermique molaire de  $9/2R$  ce qui est en contradiction avec la loi de Dulong et Petit et les modèles développés dans le chapitre 1.

### 2.2.3 L'image véhiculée par ce modèle

En l'absence de champ électrique, les électrons se propagent avec une vitesse thermique  $\sqrt{3k_B T/m_e}$  donnée par l'équipartition de l'énergie et qui vaut environ <sup>11</sup> 1000 km s<sup>-1</sup>. Les électrons, telles des billes de flipper, rentrent en permanence en collision avec les ions du réseau. Plus précisément, ces chocs ont lieu en moyenne tous les 20 fs et les électrons parcourent alors en moyenne la distance interatomique de l'ordre de 0.1 nm. Ce mouvement est donc incohérent.

Lorsque l'on applique un champ électrique, les électrons atteignent quasi-instantanément (i.e sur un temps de l'ordre de  $\tau \approx 20$  fs), une vitesse de dérive, extrêmement lente par rapport au mouvement thermique car égale à environ quelque centimètre par heure. Ce mouvement qui a été engendré par le champ électrique est lui cohérent.

### 2.2.4 Limite du modèle

Le modèle de Drude a comme premier grand point positif d'avoir identifier les acteurs principaux de la conduction métallique c'est à dire les électrons de conduction vue ici comme des électrons libres. Néanmoins, le modèle n'explique pas ce qu'est vraiment un électron "libre" ou électrons de conduction et quelle est leur origine. D'autre part, comme nous le verrons dans la section suivante l'image d'électron venant heurter les ions du réseau comme une balle de flipper est *fausse*. Plus exactement, l'électron ne se heurte pas aux ions du réseau mais à leur vibration (i.e. les phonons associés à la vibration).

La vitesse des électrons est d'origine thermique et le modèle de Drude prévoit donc qu'en s'approchant de 0 K, cette température doit tendre vers zéro, or, de manière très contre intuitive, il n'en est rien.

Le modèle de Drude donne pour la conductivité du cuivre, à température ambiante, une valeur ayant le bon ordre de grandeur. Néanmoins, l'évolution de la résistivité en  $\sqrt{T}$  ne correspond pas à l'expérience (qui est linéaire en  $T$ ) et il s'avère que l'accord avec l'expérience est en fait <sup>12</sup> *fortuit* <sup>13</sup>.

11. Nous verrons à la section 2.3 que cette vitesse est en fait sous-estimée et surtout que, contre-intuitivement, elle ne dépend pas de la température.

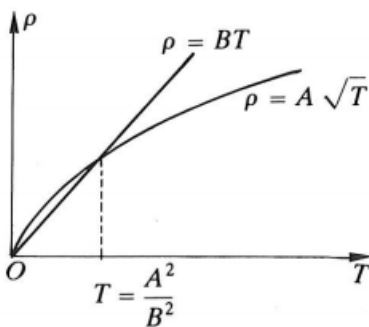


FIGURE 2.4: Explication de l'accord fortuit du modèle de Drude. Un modèle prévoyant une évolution en  $\sqrt{T}$  peut croiser pour une certaine température la courbe expérimentale linéaire en  $T$ . Il se trouve que pour le cuivre cela se produit à température ambiante.

Notons enfin que la capacité thermique prévue par le modèle de Drude pour les électrons est en complet désaccord avec tout ce que nous avons établi au chapitre 1.

### 2.3 Modèle semi classique - électrons dans une boîte

Ce modèle a été développé par Sommerfeld<sup>14</sup> en 1927 soit donc près de trente ans plus tard que celui de Drude. Il intègre les développements les plus modernes à l'époque de la mécanique quantique (l'équation de Schrödinger en 1925) et de la physique statistique (la statistique de Fermi-Dirac en 1926).

Le modèle de Sommerfeld reprend certains éléments du modèle de Drude, notamment l'idée d'électrons libres<sup>15</sup>. Néanmoins, les électrons ne sont plus des particules classiques mais sont maintenant des objets quantiques à la fois onde et corpuscule. Sommerfeld abandonne aussi l'idée de collision avec les ions et les remplace par ... à vrai dire rien. L'électron est considéré comme une particule *libre*. Il n'interagit ni avec les ions du réseau ni avec les autres électrons. La seule contrainte est le fait que l'électron soit localisé au sein du solide. La non prise en compte des potentiels coulombiens créés par les ions semble de prime abord une hypothèse audacieuse. Notons dès maintenant que, compte-tenu des résultats expérimentaux, elle est tout fait valable pour les métaux alcalins (Li, Na, K) et nous justifierons partiellement cette hypothèse dans la section 2.4.1.

Nous allons tout d'abord revenir sur ce que la mécanique quantique prédit pour une particule libre, puis sur le cas d'une particule dans une boîte, c'est à dire dans un puits de potentiel infini. Nous utiliserons alors les niveaux énergétiques ainsi obtenu pour repartir, en respectant le principe d'*exclusion de Pauli*, les  $N$  électrons de conduction contenus dans le solide. Nous verrons alors que les conclusions du modèle semi-quantique de Sommerfeld sont très différentes de celles du modèle classique de Drude et sont en bien meilleur accord avec l'expérience.

#### 2.3.1 Particule libre

L'électron étant un objet quantique, sa fonction d'onde  $\psi(x)$  est solution de l'équation Schrödinger, ici indépendante du temps car le potentiel  $V(x) = 0$  est indépendant du temps. L'hamiltonien n'a ici qu'une contribution cinétique<sup>16</sup> et l'équation de Schrödinger indépendante du temps est<sup>17</sup> :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (2.3)$$

soit :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m_e E}{\hbar^2} \psi(x) = 0$$

14. Sommerfeld, Arnold, 1927, "Zur Elektrodynamik der Metalle", Naturwissenschaften 15, 825

15. Sans pour autant en expliquer leur origine

16. L'opérateur impulsion est  $p_x = \hbar d/dx$  et donc  $p_x^2/2m = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$

17. L'équation est  $H\psi = E\psi$ . Dit autrement, on cherche les vecteurs propres  $\psi$  de l'opérateur hamiltonien  $H$  dont les valeurs propres sont, par construction de cet opérateur, les énergies  $E$  que peut acquérir le système.

Il s'agit donc d'une équation différentielle du second degré en  $x$  dont les solutions sont :

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \tag{2.4}$$

où on a posé comme nombre d'onde  $k$  :

$$k^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e E} \tag{2.5}$$

avec <sup>18</sup> :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \tag{2.6}$$

18. En notant que l'énergie s'écrit sous sa forme ondulatoire  $E = \hbar\omega$  nous obtenons la relation de dispersion :

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m_e}$$

et, comme nous l'avons vu dans le cours onde et vibration, le vide est un milieu *dispersif* pour les ondes de probabilités

La fonction d'onde d'une particule libre est donc une *onde plane*. La probabilité de trouver une particule sur un plan d'onde est uniforme. En d'autres termes, la particule est partout est nulle part à la fois, ce qui est assez logique puisque le potentiel est uniforme dans tout l'espace. On peut aussi voir qu'une onde plane à un vecteur d'onde  $k$  parfaitement défini et par conséquent une impulsion  $p = \hbar k$  parfaitement définie. Ainsi par application du principe d'incertitude il n'est pas étonnant de voir que la position  $x$  de la particule est parfaitement inconnue.

### 2.3.2 Un électron dans la boîte

Par électron dans une boîte, nous entendons un électron dans un puits de potentiel infini. Les bords du métal forme une frontière que l'électron ne peut pas traverser <sup>19</sup>

19. En réalité, avec assez d'énergie, un électron peut être éjecté d'un métal. C'est le cas dans l'effet thermoélectrique où on chauffe un métal pour extraire des électrons (comme par exemple dans un canon à électron avec typiquement du tungstène). C'est aussi le cas dans l'effet photo-électrique où un photon avec une énergie suffisante permet d'éjecter un électron du métal.

Une particule astreinte à se trouver dans une boîte est localisée dans l'espace. Par conséquent, en écho au paragraphe précédent, sa position  $x$  n'est plus parfaitement inconnue, et on peut donc déjà en conclure qu'une onde plane avec un vecteur d'onde  $k$  et donc une impulsion parfaitement déterminée ne peut plus décrire la particule.

La boîte constituée par le solide peut aussi être vue comme une cavité et nous avons vu dans le cours onde et vibration que toute onde dans une cavité peut être décrite comme une somme d'ondes *stationnaires* dont les vecteurs d'ondes sont quantifiés. Ainsi nous nous attendons à ce qu'il en soit ainsi pour l'onde de probabilité de l'électron.

Les détails du calcul font l'objet de l'exercice 2.6.3. Les Conditions aux limites,  $\psi(x = 0) = \psi(x = L) = 0$ , appliquées à la fonction d'onde de l'électron conduisent à :

$$\psi(x) = 2i \sin(k_x x)$$

avec

$$k_x = n \frac{\pi}{L}$$

Nous voyons que les conditions aux limites font que le vecteur d'onde  $k_x$ , et donc par conséquent l'énergie via la relation de dispersion 2.6 sont quantifiés.

Il est alors possible de calculer le nombre de niveau ayant l'énergie  $E$  à  $dE$  près. Cette quantité, que l'on appelle *densité d'état*  $\rho(E)$ , va s'avérer être décisive par la suite. Le calcul est mené dans l'exercice 2.6.3 et conduit à :

$$\rho(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (2.7)$$

où  $V$  est le volume du solide.

### 2.3.3 $N$ électrons dans la boîte

Le modèle de Sommerfeld reprend l'idée de gaz parfait d'électron, ou, dit autrement, le modèle néglige les interactions entre les électrons. Ainsi les niveaux d'énergie obtenues avec un seul électron restent valables avec  $N$  électrons.

Cependant, la répartition des  $N$  électrons sur les niveaux d'énergie doit suivre le principe d'exclusion de Pauli.

Ce principe stipule que les particules de spin demi-entier, comme cela est le cas pour l'électron avec un spin de  $1/2$ , ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique<sup>20</sup>.

*A o Kelvin* Ainsi, tout comme pour remplir les orbitales atomiques, on remplit un à un les niveau par ordre d'énergie croissant jusqu'à avoir placé les  $N$  électrons de conduction du matériau. On atteint alors, par définition, le *niveau de Fermi*, dont l'énergie est notée  $E_F$ . Cela se traduit<sup>21</sup> en équation par :

$$N = \int_0^{E_F} \rho(E) dE \quad (2.8)$$

Le calcul de l'intégrale (voir exercice 2.6.3) donne :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (2.9)$$

où  $n = N/V$  est la densité d'électrons libres<sup>22</sup> ce qui donne pour le cuivre un niveau de Fermi vers 8 eV et l'énergie moyenne  $\bar{E}$  des électrons, toujours à 0 kelvin, vaut  $E_F = 3/5\bar{E} \approx 5$  eV. Ces énergies sont colossales comparées à l'énergie thermique à l'ambiante  $k_B T = 25$  meV.

Prenons un instant pour considérer à quel point la mécanique quantique prévoit un comportement totalement contre-intuitif. Alors que pour la physique classique<sup>23</sup>, à 0 kelvin, c'est à dire au zéro absolu, les électrons n'ont pas de mouvement et donc leur énergie cinétique est nulle, nous trouvons par le modèle quantique une situation totalement opposée : non seulement l'énergie des électrons du solide n'est pas nulle à 0 K mais en plus elle est colossale, autant que l'énergie thermique d'un électron classique à 50 000 K !

20. L'énoncé exacte est que la fonction d'onde d'un fermion (une particule de spin demi-entier) doit être antisymétrique par inversion des particules.

21. Les niveaux d'énergie sont tellement nombreux et proches en terme de différence d'énergie que la somme devient une intégrale.

22. De l'ordre de  $1 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$  pour les conducteurs usuel.

23. Via l'équipartition de l'énergie  $v = \sqrt{3k_B T/m}$  et tend vers 0 à 0 K

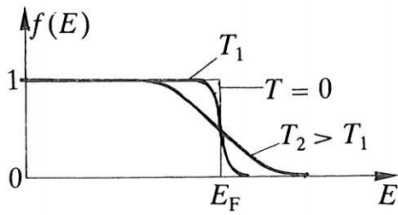


FIGURE 2.6: Fonction de Fermi Dirac  $f(E)$ , c'est à dire la probabilité que le niveau d'énergie  $E$  soit occupé par un fermion compte-tenu de la température  $T$ .

- 24. Il s'agit en fait de la statistique de Boltzmann appliqué à des fermions (i.e. des particules de spin demi entier) qui doivent donc satisfaire le principe de Pauli. Elle est à mettre en parallèle avec la distribution de Bose-Einstein qui s'applique elle aux bosons (particule de spin entier) cf équation 1.5. La démonstration pour obtenir la répartition de Fermi Dirac est un peu plus longue que celle pour obtenir la distribution de Bose-Einstein. Le lecteur intéressé pourra trouver une démonstration dans la section 2.2 p45 du Ashcroft et Mermin N. W. Ashcroft [20002]
- 25. Ce que l'on peut voir aussi mathématiquement dans l'expression 2.10. En effet, pour  $T = 0$ , l'exponentielle à un argument positif pour  $E > E_F$  et  $f(E) = 0$  (l'état est inoccupé), et l'exponentielle à un argument négatif pour  $E < E_F$  et  $f(E) = 1$  l'état est occupé
- 26. Les fonctions d'ondes des électrons sont des ondes stationnaires dont les composantes du vecteur d'onde est quantifié. Si on connaît les vecteur d'ondes des  $N$  électrons on connaît leur fonction d'onde. D'autre part, la relation de dispersion 2.6 donne le lien entre vecteur d'onde et énergie (i.e la pulsation  $\omega$  via la relation de Planck  $E = \hbar\omega$ )

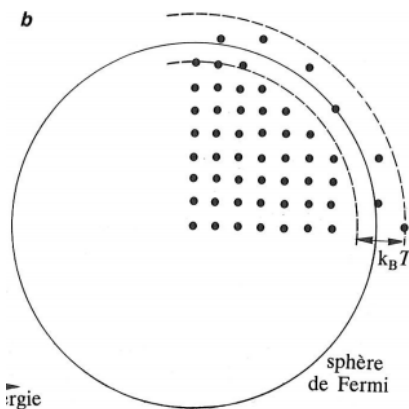


FIGURE 2.7: Modification de l'espace des phases d'un système de  $N$  électrons indépendants dans une boîte suite à l'apport de l'énergie thermique  $k_B T$ .

*Effet de la température* La répartition des électrons que nous venons d'effectuer à 0K est modifiée à température ambiante du fait qu'il faille maintenant prendre en compte l'énergie thermique  $k_B T$ . Néanmoins, cette énergie thermique,  $k_B T$ , même à par exemple à 1000 K, est bien plus faible que l'énergie de Fermi  $E_F$  qui est de l'ordre de 8 eV si bien que l'on peut s'attendre à ce que le surplus d'énergie thermique  $k_B T$  ne viennent modifier que très peu la répartition des électrons à 0 K.

Plus précisément, la fonction  $f(E)$  décrivant la probabilité qu'un niveau d'énergie  $E$  soit effectivement occupé par des électrons est celle de *Fermi-Dirac*<sup>24</sup> :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{k_B T}} \tag{2.10}$$

Cette fonction est tracée sur la figure 2.6. On peut tout d'abord voir qu'à température nulle, la fonction est une marche d'escalier<sup>25</sup>.

Pour une température non nulle, on peut aussi voir que seul les électrons très proches du niveau de Fermi sont affectés par le changement de température. Les autres électrons ne peuvent pas acquérir ce supplément d'énergie thermique  $k_B T$  car, du fait du principe d'exclusion de Pauli, il n'y a *pas de niveau d'énergie disponible*.

Au total, l'énergie moyenne est plus grande qu'à 0K, mais de très peu.

La modification du système due à l'apport d'énergie thermique  $k_B T$  peut aussi être visualisée dans l'espace des phases, c'est à dire dans l'espace des états accessibles au systèmes qui sont ici totalement déterminées<sup>26</sup> par les composantes du vecteur d'onde  $k$  (voir figure 2.7). A nouveau, on peut voir qu'il n'y a qu'une infime partie des électrons qui peuvent accepter le surplus d'énergie thermique  $k_B T$ . Il s'agit des électrons de plus hautes énergies se situant à la surface de la sphère de Fermi. Ainsi dans l'espace des phases, la situation n'est plus aussi figée qu'à 0K. De façon assez imagée, les bords de la sphère de Fermi sont un peu floutée à cause de l'énergie thermique  $k_B T$ .

La modification de la densité d'état  $\rho(E)$  due à l'énergie thermique est tracée sur la figure 2.8.

### 2.3.4 Prédiction du modèle

*Capacité thermique* Le modèle de Drude prévoyait que *tous* les électrons d'un matériau peuvent stocker de l'énergie thermique sous forme d'énergie cinétique ce qui conduit une capacité thermique molaires des électrons égale à  $3/2R$  qui est en total désaccord avec l'expérience et la loi de Dulong et Petit. La section précédente éclaire déjà quant à la solution apportée par le modèle de Sommerfeld à ce problème. Les électrons peuvent en effet stocker de l'énergie thermique sous forme cinétique, mais seul *une fraction extrêmement faible*

d'entre eux est autorisée à le faire. En effet, la plupart des électrons, faute de niveaux d'énergie disponibles autorisé par le principe d'exclusion de Pauli, ne peuvent pas absorber les  $3/2k_B T$  que l'énergie thermique ambiante aurait pu leur apporter.

Plus précisément, de façon semi-qualitative, seule une fraction d'électron se trouvant dans une zone d'énergie centrée sur l'énergie de Fermi (il y en a  $\rho(E_F)$ ) et de largeur  $k_B T$  peuvent acquérir l'énergie thermique  $k_B T$  ce qui se traduit en équation pour l'énergie  $u_{e-}$  thermique acquise par l'ensemble des électrons sous la forme :

$$u_{e-} = \underbrace{\alpha \rho(E_F) k_B T}_{\text{nombre e- mis en jeu}} \underbrace{k_B T}_{\text{leur énergie}} \quad (2.11)$$

où  $\alpha$  est un facteur de l'ordre de l'unité que l'on peut obtenir via un calcul plus sophistiqué prenant en compte l'expression de la statistique de Fermi-Dirac<sup>27</sup>. On a ainsi la capacité thermique  $c_{e-}$  des électrons égale à :

$$c_{e-} = \frac{u_{e-}}{dT} = 2\rho(E_F)\alpha k_B^2 T$$

On peut alors remplacer la densité d'état  $n(E)$  et l'énergie de Fermi  $E_F$  par leur expression respectives (eq 2.7 et eq 2.9) et obtenir<sup>28</sup> :

$$c_{e-}^{mol} = 2 \frac{N_A}{E_F} \alpha k_B^2 T$$

Un calcul plus sophistiqué prenant en compte la distribution de Fermi Dirac (développement de Sommerfeld) conduit à  $\alpha = \pi^2/4$ .

$$c_{e-}^{mol} = \underbrace{\frac{\pi^2}{2} R}_{\approx 3/2 R} \times \underbrace{\frac{k_B T}{E_F}}_{\text{Terme correctif}}$$

Le terme  $\frac{k_B T}{E_F}$  est très petit (de l'ordre de  $0.025/8 \approx 0.3\%$ ). Il traduit le fait que la plupart des électrons (99.7%) ne peuvent pas acquérir d'énergie thermique faute de niveaux disponibles. Ainsi, la contribution totale des électrons à la capacité thermique d'un solide reste très modeste par rapport à celle des ions du réseau et ne constitue qu'un terme correctif. Notons néanmoins que l'on trouve expérimentalement à très basse température (quelques kelvin) une évolution linéaire en  $T$ . En effet, à ces températures les ions du réseau n'interviennent quasiment plus dans la capacité thermique et le terme due aux électrons (qui est linéaire avec la température) devient apparent.

*Conduction* Le modèle de l'électron dans la boîte ne peut pas, à lui seul, donner des résultats intéressants sur la conduction. En effet, dans ce modèle très simplifié où l'action des ions du réseau a été gommée, il n'existe rien pour dissiper l'énergie qui serait apportée par un champ électrique. En d'autre termes, la résistivité électrique est nulle et un électron mis en mouvement cohérent par un champ électrique pourrait garder l'énergie correspondante éternellement.

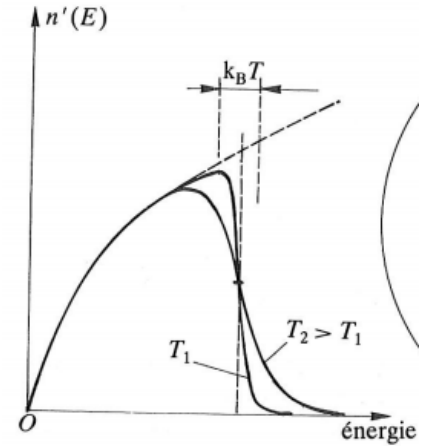


FIGURE 2.8: Modification de la densité d'état  $n(E)$ ; i.e. le nombre de niveaux accessibles ayant une énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$  suite à l'apport de l'énergie thermique  $k_B T$ .

27. Il s'agit du développement de Sommerfeld mettant en jeu les intégrales du même nom où on effectue un développement en série de la statistique de Fermi-Dirac. Voir par exemple le Ashcroft et Mermin N. W. Ashcroft [20002] section 2.2 p.52

28.

$$n(E_F) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_F}$$

avec (cf eq 2.9) :

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

que l'on peut réécrire en considérant une mole d'électron ( $N = N_A$  et  $n = N_A/V$ ) :

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

et donc :

$$n(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N_A}{E_F}$$

29. le modèle de Sommerfeld est ainsi parfois appelé semi-classique

30. On pourrait plutôt considérer l'énergie moyenne  $\bar{E} = 3/5 E_F$ , mais cela ne change pas l'ordre de grandeur des résultats.

31. Qui est telle que l'énergie cinétique  $1/2 m v_F^2$  est égale à l'énergie de Fermi  $E_F$

32. La dilatation du réseau est un effet négligeable ici.

33. A nouveau, dans le modèle de Drude, la résistivité  $\rho$  est prévue avec une variation en  $\sqrt{T}$  alors que l'expérience donne une évolution linéaire en  $T$  pour la résistivité  $\rho$ .

34. Il y a en permanence une dualité onde-corpuscule. Les ondes ne sont pas exactement localisées dans l'espace. Une façon de voir les choses est que sous forme d'onde l'électron est délocalisé sur l'ensemble du solide de même que le phonon qui correspond non pas à la vibration d'un ion mais à un mode de vibration de l'ensemble du réseau. Lors d'un choc entre un électron et un phonon les deux entités se comportent comme des particules le temps de l'interaction.

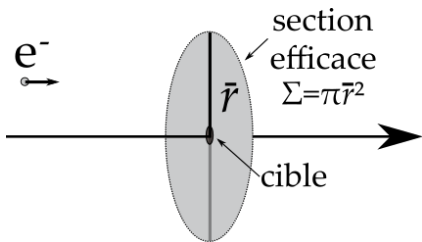


FIGURE 2.9: Schéma évoquant de la notion de section efficace. La section efficace peut être inférieure ou supérieure à la dimension physique de la cible (ici la surface présentée par un ion)

Le modèle de Sommerfeld emprunte alors certains résultats au modèle de Drude<sup>29</sup>. Plus précisément, on reprend ici l'expression de la conductivité (eq. 2.2) :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\Lambda}{v_u m_e} \tag{2.12}$$

où  $v_u = \sqrt{3k_B T/m_e}$  est, dans le cadre du modèle de Drude, la vitesse acquise par les électrons via l'énergie thermique. Dans le cadre du modèle de Sommerfeld, cette vitesse est à reconsidérer. En effet, les électrons n'acquièrent pas de l'énergie via un apport thermique mais via le fait qu'ils sont des fermions et qu'il faut donc les placer sur des niveaux d'énergies de plus en plus haut. L'énergie<sup>30</sup> à prendre en compte n'est plus l'énergie thermique, mais l'énergie de Fermi. Par conséquent la vitesse devant intervenir dans l'équation 2.12 n'est pas la vitesse thermique  $v_u$  mais la vitesse<sup>31</sup> de Fermi  $v_F = \sqrt{2E_F/m_e}$ . La conductivité vaut alors :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\Lambda}{v_F m_e} \tag{2.13}$$

Deux problèmes se pose alors :

- La vitesse de Fermi étant quasiment indépendante de la température, l'expression de la conductivité  $\sigma$  ne semble plus être dépendante de la température. Rappelons que pour l'instant, le libre parcours moyen  $\Lambda$ , qui est la distance parcourue par un électron entre deux chocs est égale à la distance entre deux ions du réseau et que, ainsi définie, elle ne dépend que très peu<sup>32</sup> de la température.
- La vitesse de Fermi  $v_F$  est bien plus grande que la vitesse thermique  $v_u$  à température ambiante ( $v_f/v_u \approx 16$ ). Ainsi la valeur de la conductivité du cuivre, par exemple, est, pour l'instant, 20 fois plus grande que la valeur expérimentale.

Ces deux problèmes sont résolus en reconsidérant la notion de libre parcours moyen. Dans le cadre du modèle de Drude, il s'agit de la distance entre deux ions ce qui conduit à des résultats incompatible<sup>33</sup> avec l'expérience. Dans le cadre du modèle de Sommerfeld ainsi que dans le modèle quantique abordé plus bas, les collisions n'ont pas lieu entre les électrons et les ions du réseau mais entre les électrons et les vibrations du réseau. D'un point de vue particulière<sup>34</sup>, il s'agit d'un choc entre l'électron et le phonon. Le libre parcours moyen  $\Lambda$  peut alors être bien plus grand que la distance entre deux ions.

Ce libre parcours moyen  $\Lambda$  peut être estimé en utilisant la notion de section efficace de collision. La probabilité de collision entre un électron et un phonon peut, par la pensée, être ramenée à une surface effective située autour d'un ion qui matérialise la zone où il y a collision avec un électron incident (voir fig 2.9). Plus cette surface est grande et plus la probabilité de collision est importante. Par exemple, dans le cadre du modèle de Drude la section efficace de collision est égale à



la surface d'un ion  $\pi r_{\text{atomique}}^2 \approx 1 \text{ nm}^2$ . On peut a priori s'attendre à ce que la section efficace de collision électron-phonon soit plus petite.

Nous avons étudiés en partie le comportement des phonons dans le chapitre 1. Nous allons ici utiliser le modèle d'Einstein pour estimer la section efficace de collision entre un électron et un phonon. Dans le cadre du modèle d'Einstein, chaque atome se comporte comme un oscillateur harmonique (quantique) découplés des autres atomes du réseau. L'amplitude moyenne de ses vibrations  $\bar{r}^2$  peut alors être estimée en se basant sur le modèle de l'oscillateur harmonique ; on obtiendra alors la section efficace de collision via  $\pi\bar{r}^2$ . Plus précisément, l'énergie des vibrations est stockée sous forme d'énergie potentielle élastique et vaut pour un atome :

$$E_{\text{vibration}} = \frac{1}{2}K\bar{r}^2 \quad (2.14)$$

où  $r$  est la coordonnée radiale dans le plan défini par la section efficace (voir figure 2.9) et  $K$  est la constante de raideur<sup>35</sup> microscopique qui est accessible à l'expérience via la pulsation d'Einstein  $\omega_E$  et la température d'Einstein  $T_E$  (voir section 1.4 p.13) :

$$\omega_E = \sqrt{\frac{K}{M}} \quad \text{et} \quad \hbar\omega_E = k_B T_E$$

où  $M$  est la masse d'un ion. et donc :

$$K = \frac{M(k_B T_E)^2}{\hbar^2}$$

L'énergie potentielle de vibration  $E_{\text{vibration}}$  est apportée par l'agitation thermique et elle vaut, via le théorème<sup>36</sup> de l'équipartition de l'énergie :

$$E_{\text{thermique}} = 2 \times \frac{1}{2}k_B T = E_{\text{vibration}}$$

En remplaçant  $E_{\text{vibration}}$  par son expression 2.14, on obtient pour l'amplitude des vibrations moyennes  $\bar{r}$  des ions :

$$\bar{r}^2 = \frac{2k_B T}{K} = \frac{2k_B T \hbar^2}{M(k_B T_E)^2} = \frac{2T \hbar^2}{M k_B T_E^2} = 1.14 \times 10^{-4} \text{ nm}$$

Nous voyons donc que :

- La section efficace de collision électron-phonon est, à température ambiante, 100 fois plus petite que la section efficace d'un ion. Ainsi, de façon assez imagée, un électron parcourt environ 100 distances atomiques avant de rentrer en collision avec un phonon. En modifiant d'un facteur 100 le libre parcours moyen<sup>37</sup>  $\Lambda$  dans la formule 2.13, la valeur obtenue pour la conductivité est conforme à l'expérience.
- La section efficace varie linéairement avec la température. Plus la température est importante est plus les vibrations des ions ont une grande amplitude. Ainsi, le libre parcours moyen  $\Lambda$  est en  $1/T$  et donc la conductivité  $\sigma$  en  $1/T$  (cf équation 2.12) et enfin la résistivité  $\rho$  est linéaire en  $T$  ce qui est conforme à l'expérience.

35. Plus exactement (cf section 1.4.2 p.14, il s'agit de la dérivée seconde de l'énergie potentielle  $E_p$  prise au point minimum  $r_0$  ( $K = d^2 E_p / dr^2(r_0)$ ))

36. Il y a ici deux degrés de libertés ( $x$  et  $y$ ) pour la surface de la section efficace, d'où le facteur 2 dans le théorème de l'équipartition de l'énergie.

37. Le libre parcours moyen  $\Lambda$  et la section efficace  $\Sigma$  sont reliés par :

$$\Lambda = \frac{1}{\Sigma n}$$

où  $n$  est la densité de site de collision, ici la densité d'atome.

### 2.3.5 L'image véhiculée par ce modèle

Les électrons sont à la fois des ondes et des particules. Ils sont délocalisés sur l'ensemble du solide et leur fonction d'onde est celle d'un puits de potentiel à savoir des ondes stationnaires à 3 dimensions. Tous les électrons ont une fonction d'onde différentes, ceux de plus hautes énergies ont d'une part plus de nœud et de ventre dans l'onde stationnaire<sup>38</sup> et un nombre d'onde  $k$  plus grand ou dit autrement une longueur d'onde  $\lambda$  plus faible. Les niveaux d'énergies sont tous peuplés par ordre croissant d'énergie, le dernier niveau étant appelé niveau de Fermi. Le solide étant considéré comme isotrope aucune direction n'est privilégié. En d'autres termes, l'espace des phases est une sphère. A température nulle l'énergie des électrons est déjà considérable.

38. et par conséquent une vitesse plus grande  
cf Atkins et al. [2013]

Seule une très faible fraction ( $\approx 0.3\%$ ) des électrons sont à même d'absorber de l'énergie thermique. Les autres n'ont pas de niveaux d'énergie disponibles pour accepter cette énergie.

La résistivité d'un matériau n'est pas due aux chocs des électrons sur les ions, mais de la diffusion (au sens de collision) de la *fonction d'ondes des électrons* sur la fonction d'onde des vibrations (i.e *phonons*) du réseau. A température nulle, pour un solide parfait (i.e. sans défauts cristallins), la résistivité tombe théoriquement<sup>39</sup> à zéro.

39. Sans même avoir à prendre en compte des effets de supra-conductivité

### 2.3.6 Limites du modèle

Le plus grand défaut du modèle de Sommerfeld est qu'il prévoit que *tout* matériau est *conducteur*. En effet, aucun mécanisme dans ce modèle empêche un électron de gagner de l'énergie en présence d'un champ électrique.

D'autre part, ce modèle n'explique pas non plus l'origine des électrons libres.

## 2.4 Modèle quantique

Considérer qu'un électron est libre au sein du solide, ou dis autrement, que l'effet combiné de tous les atomes du solide est nul, n'est évidemment pas satisfaisant. Le problème reste néanmoins particulièrement redoutable, comment prendre en compte l'interaction de cent milles milliard de milliard ( $10^{23}$ ) d'atome sur un électron? Comment prendre aussi en compte l'interaction des électrons entre eux? Il est peut-être possible d'écrire l'hamiltonien du système, mais comment ensuite mener les calculs?

### 2.4.1 Position du problème

Le point de départ est de constater que, puisque les atomes au sein du solide sont agencés au sein d'un réseau, le potentiel électrosta-

tique vu par un électron est lui aussi périodique. Cela constitue le point de départ du *théorème de Bloch*.

Nous négligerons les interactions entre les électrons <sup>40</sup>.

Les interactions entre les atomes au sein du solide peuvent schématiquement se classer en quatre catégories en fonction du rapport de la distance  $a$  entre les atomes et l'extension spatiale  $r$  des fonctions d'ondes électroniques d'un atome isolé :

- La distance inter-atomique est bien *plus grande* que la distance des couches atomiques dans le solide ( $a \gg 2r$ ). Il n'y a alors pas d'interaction entre les atomes qui garde le même spectre d'énergie <sup>41</sup>. Les électrons sont confinés dans les atomes. Il s'agit alors d'un problème de physique atomique et non de physique des solides.
- La distance inter-atomique  $a$  est *du même ordre* mais légèrement plus grande que la distance  $r$  d'extensions des fonctions d'ondes électroniques ( $a \gtrsim 2r$ ). Les "sauts" d'un électron d'un atome au voisin devient possible. L'électron est alors *délocalisé* sur l'ensemble du solide. L'interaction entre les atomes font que ce qui était un niveau d'énergie bien défini dans un atome isolé devient une *bande d'énergie* dans le solide. On procède de façon similaire à l'étude des molécules en formant des combinaisons linéaires des orbitales atomiques afin de former les niveaux d'énergies accessibles aux électrons du métal. On parle de modèle de *liaison fortes*.
- La distance inter-atomique est *plus petite* que la distance des couches atomiques dans le solide ( $2r \gtrsim a$ ). Le transfert d'un électron d'un atome à un autre atome voisin est encore plus facile que dans le cas précédent. On parle alors d'électrons quasi-libre. On dérive le comportement de ces électrons en partant du cas déjà traité des électrons libres et on modifie légèrement le potentiel vue par ces derniers (on parle de traitement perturbatif). On parle de modèle de *liaison faibles*.
- La distance inter-atomique est *beaucoup plus petite* que l'extension de la fonction d'onde de la couche atomique considérée ( $r \gg a$ ). Les niveaux atomiques se mélangent tellement que l'électron se retrouve dans un potentiel quasiment *uniforme* et nous pouvons appliquer la théorie de Sommerfeld de *l'électron libre* dans une boîte vue précédemment.

En pratique, la théorie des liaisons fortes s'applique bien aux électrons de cœur des atomes, i.e. ceux proches du noyaux atomiques ; la théorie des électrons quasi-libre s'applique au cas des électrons <sup>42</sup> de valence, i.e. ceux présents sur des couches incomplète de type  $s$  ou  $p$  et  $d$  ; la théorie des électrons libres s'applique particulièrement bien au cas des alcalins (Li, Na, K) qui ne possède qu'un électron dans une orbitale de type  $s$ .

Dans les sections qui suivent, après avoir abordé le théorème de Bloch, nous présenterons des modèles simples à une dimension qui permettent de sentir les prémices de la physique sous-jacente. Alors que pour un atome seuls certains *niveaux d'énergies* sont accessibles

40. En s'agit en fait d'une approximation très raisonnable. La prise en compte des interactions ne modifie pas, en général, fondamentalement, les prédictions théoriques. Voir à ce sujet le chapitre 17 du Ashcroft et Mermin N. W. Ashcroft [20002]

41. Les niveaux d'énergie sont donc dégénérés  $N$  fois où  $N$  est le nombre d'atome.

42. Ainsi, au sein d'un même solide, le modèle appliqué à chaque électron peut être différent.

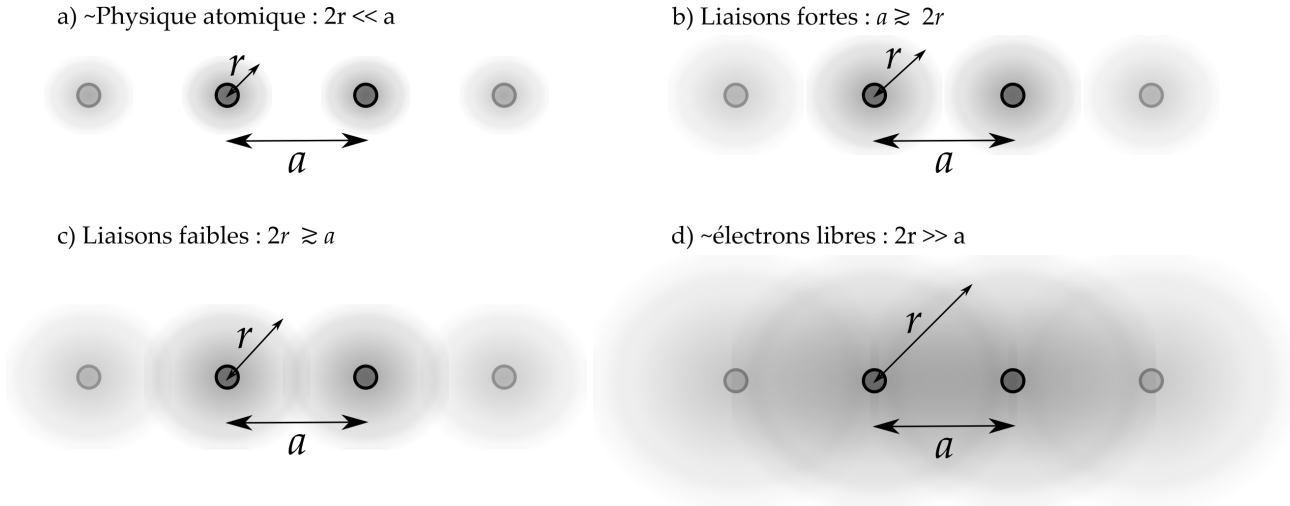


FIGURE 2.10: Schéma illustrant le choix du modèle à appliquer à un électron en fonction du ratio de la distance inter-atomique  $a$  et la distance typique de l'extension de la fonction d'onde atomique  $r$  de l'électron considéré. Insistons sur le fait que, dans un même solide, le modèle appliqué peut être différent d'un type d'électron à l'autre. Par exemple, on appliquera souvent le modèle des liaisons faibles pour un électron de valence et un modèle de liaisons fortes pour un électron de cœur.

au système, dans un solide, du fait du couplage d'un nombre astronomique d'atome, ce sont des bandes d'énergies qui seront accessible au système. La généralisation au cas 3D et la complexité associée sera évoquée ensuite.

#### 2.4.2 Réseau périodique - Théorème de Bloch

*Enoncé* La prise en compte de la périodicité du réseau dans l'équation de Schrödinger permet de dire que le fonction d'onde  $\psi_{nk}(\mathbf{r})$  d'un électron peut s'écrire :

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad \text{avec} \quad u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

où  $\mathbf{R}$  est un des vecteurs du réseau du solide. La fonction d'onde  $\psi_{nk}(\mathbf{r})$  de ces électrons appelées<sup>43</sup> "electrons de Bloch" est donc une onde plane comme pour l'électron libre mais modulée par le terme  $u_{nk}(\mathbf{r})$  qui, comme le réseau, est périodique.

La détermination des vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$  autorisés et la forme exactes de la fonction périodique  $u_{nk}$  dépend de la forme exacte du potentielle périodique au sein du cristal, mais on sait d'or et déjà que la fonction d'onde prendra la forme de l'équation 2.15.

Une conséquence importante du théorème de Bloch est que<sup>44</sup> :

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{nk}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \quad (2.16)$$

*Démonstration* Nous présenterons ici uniquement une très courte démonstration dans le cas 1D.

Soit donc  $\psi(x)$  la fonction d'onde d'un électron au sein d'un potentiel  $V(x)$  périodique et de période  $d$ . L'hamiltonien  $H$  du système s'écrit alors :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

43. En opposition aux electrons libres dont les fonctions d'ondes sont des ondes planes.

44. 
$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R})e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} + \mathbf{R})}$$
  

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \left[ u_{nk}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right] e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$$
  

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{nk}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$$

Définissons un opérateur de translation  $\hat{T}$  qui décale de la quantité  $d$  une fonction d'onde, ainsi :

$$\hat{T}\psi(x) = \psi(x + d)$$

Notons  $t$  les valeurs propres (complexes) de l'opérateur de translation  $\hat{T}$  de telle sorte que :

$$\hat{T}\psi(x) = t\psi(x) (= \psi(x + d)) \quad (2.17)$$

On peut alors appliquer l'opérateur de translation un très grand nombre  $N$  de fois :

$$\hat{T}^N\psi(x) = t^N\psi(x) = \psi(x + Nd)$$

où  $N$  est égale au nombre d'atome dans le réseau.

Nous pouvons alors appliquer les conditions aux limites en l'occurrence des conditions aux limites périodique dites de Born-von Karman disant que, tout comme si le réseau était un anneau, la fonction d'onde en fin de réseau est égale à la fonction d'onde en début de réseau

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

Ainsi :

$$\hat{T}^N\psi(x) = t^N\psi(x) = \psi(x + Nd) = \psi(x)$$

et donc  $t^N = 1$  ou dit de façon plus mathématique, le nombre complexe  $t$  est une des racines  $N$ -ième de l'unité. Par conséquent :

$$t = e^{\frac{2\pi il}{N}} \quad l = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

Posons alors :

$$k = \frac{2\pi l}{Nd}$$

de telle sorte que l'on puisse écrire  $t = e^{ikd}$  et que la relation 2.17 deviennent :

$$\psi(x + d) = \hat{T}\psi(x) = e^{ikd}\psi(x)$$

ce qui est le théorème<sup>45</sup> de Bloch sous la forme de l'eq 2.16.

*Interprétation* En potentiel constant (cf modèle de Sommerfeld), l'électron est complètement délocalisé, c'est-à-dire que la probabilité de sa présence est la même en tout point de l'espace balayé par l'onde plane. En revanche, dans le cristal, l'amplitude de l'onde est modulée avec la périodicité du réseau ; ainsi, la probabilité de présence de l'électron est plus grande au voisinage des ions que loin d'eux.

L'indice  $n$  dans la fonction de Bloch  $u_{nk}(\mathbf{r})$  indique l'existence de plusieurs solutions indexés par le nombre quantique  $n$  qui, comme nous allons qualitativement le justifier par la suite, vont constituer des *bandes* d'énergies.

45. Nous avons ainsi implicitement supposé que les vecteurs propres de l'opérateur translation forment une base permettant de décrire n'importe quel état du système. C'est bien le cas car l'opérateur de translation  $\hat{T}$  commute avec l'hamiltonien  $H$  (car le potentiel  $V$  est périodique). Ainsi, d'après un des théorèmes fondamentales de la mécanique quantique, un état propre  $\psi$  de l'opérateur translation est aussi un état propre de l'hamiltonien (mais évidemment avec une valeur propre différente) et les vecteurs propres de l'opérateur translation forment bien une base de l'état du système.

2.4.3 Faible liaison

Nous sommes dans le cas où l'extension  $r$  de la fonction d'onde des électrons considéré dans un atome isolé est légèrement plus grande que la distance inter-atomique  $a$  ( $2r \gtrsim a$ ).

La stratégie est alors d'utiliser une *approche perturbative*<sup>46</sup> en partant du cas de l'électron libre étudié précédemment. Cela sort du cadre de ce cours d'introduction de niveau L3. Nous allons plutôt ici présenter une modélisation assez schématique à une dimension qui donne néanmoins des résultats intéressants : le modèle de Kronig-Penney.

46. Voir par exemple la référence Atkins et al. [2013] pour une introduction sans trop de mathématique à cette technique et le chapitre 9 p179 du Ashcroft et Mermin N. W. Ashcroft [20002] pour un traitement plus complet appliqué aux solides cristallins.

47. Kronig, R. de L.; Penney, W. G. *Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattice*, Proc. Roy. Soc. (London), **1930**, A130, 499

*Le modèle de Kronig-Penney* Le modèle<sup>47</sup> de Kronig et Penley est un modèle artificiel et extrêmement simplifié de potentiel périodique du cristal à une dimension. Il a pour mérite de faire émerger la notion bande d'énergies au sein du solide avec seulement deux "ingrédients" : une particule quantique dans des puits de potentielles que vous avez vu cette année en mécanique quantique et le théorème de Bloch.

Dans le cadre de ce modèle, les électrons du solide sont dans un potentiel périodique résultant des interaction électrostatiques du réseau du cristal. Chaque atome est modélisé par un puits de potentielle  $V_0$  carré d'énergie bien supérieure à l'énergie des électrons. En changeant l'origine des énergies, ce puits peut être vu comme une marche de potentielle (voir figure 2.11). Entre deux marches, l'énergie potentielle est nulle et l'électron peut être considéré libre.

Mathématiquement :

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \text{si } -b \leq x \leq 0 \\ 0, & \text{si } 0 < x < a \end{cases} \tag{2.18}$$

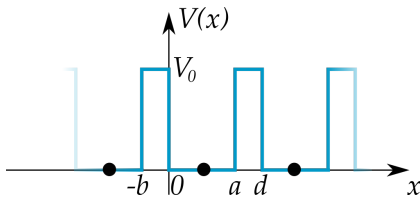


FIGURE 2.11: Potentiel 1D du modèle de Kronig-Penney. Les points noirs symbolise la position des atomes. Par un décalage de l'origine des énergies les puits se transforment en marche de potentiel.

De plus le potentiel est périodique avec la période  $d = a + b$ .

Le détail des calculs fait l'objet de l'exercice 2.6.4 et aboutissent à la relation de dispersion suivante :

$$\frac{1 - 2\epsilon}{2\sqrt{\epsilon}\sqrt{1 - \epsilon}} \sinh(rA\sqrt{1 - \epsilon}) \sin(A\sqrt{\epsilon}) + \tag{2.19}$$

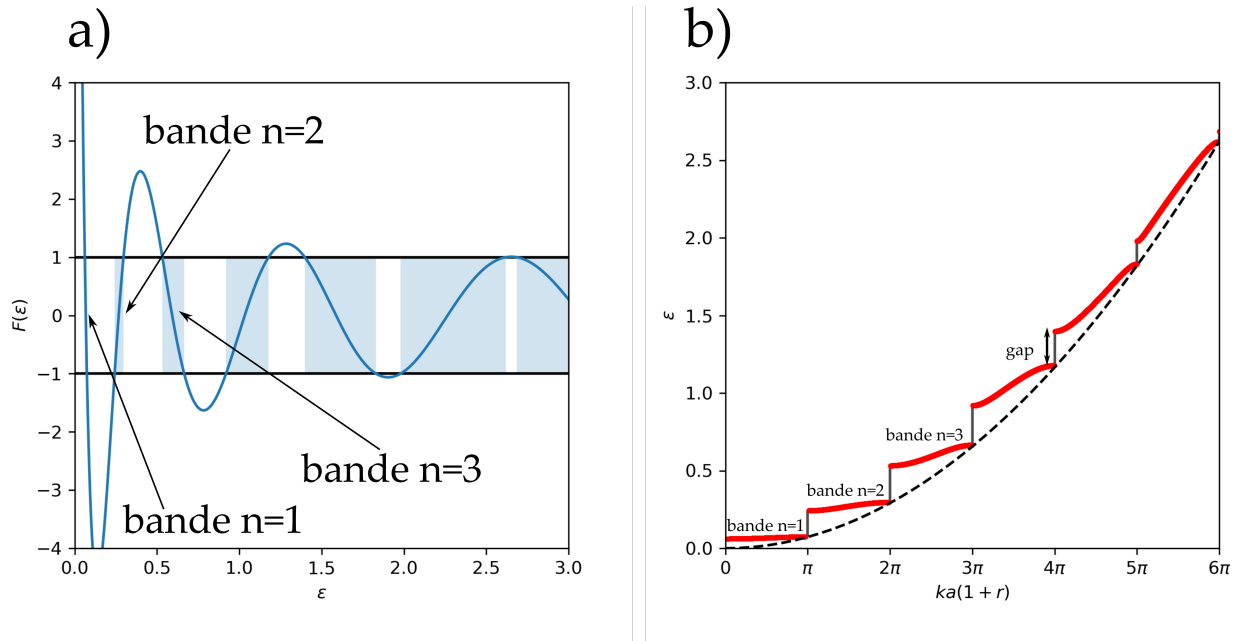
$$\cosh(rA\sqrt{1 - \epsilon}) \cos(A\sqrt{\epsilon}) = \cos [ka(1 + r)] \tag{2.20}$$

Avec les grandeurs adimensionnées suivantes :

$$\epsilon = \frac{E}{V_0} \quad r = \frac{b}{a} \quad A = a\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}$$

ce qui peut se réécrire :

$$\cos [ka(1 + r)] = F(\epsilon) \tag{2.21}$$



La fonction  $F(\epsilon)$  est tracée sur la figure 2.11. D'après le cosinus de l'équation 2.21, le vecteur d'onde  $k$  que l'électron ne peut exister que si  $-1 < F(\epsilon) < 1$ . Il existe donc des bandes de valeurs de l'énergie  $\epsilon$  pour lesquelles il n'y a pas de vecteur d'onde  $k$  possible pour l'électron. Il s'agit alors d'état interdit pour le système.

La relation de dispersion<sup>48</sup> qui est tracée sur la figure 2.11, fait aussi apparaître ces bandes d'énergies interdites que l'on nomme communément "gap". Sur cette même figure, nous avons superposée la relation de dispersion  $E = f(k)$  parabolique d'un électron libre ( $E = \hbar^2 k^2 / (2m_e)$ ). On voit que la différence entre les deux courbes et l'apparition de gap est particulièrement manifeste pour les valeurs  $n\pi/a$  du vecteur d'onde  $k$ . Nous détaillerons ce point dans la section suivante.

D'autre part, lorsqu'on fait tendre la valeur de la barrière de potentielle  $V_0$  vers zéro dans la relation de dispersion de Kronig-Penney (eq. 2.19), on retrouve bien la relation de dispersion d'un électron libre. A contrario, en faisant tendre la barrière de potentielle vers l'infini, on retrouve bien les niveaux quantifiés d'un électron dans un puits infini ( $E^2 = n^2 \hbar^2 / (8ma^2)$ ).

*Interprétation en terme de reflexion de Bragg* Comme nous l'avons vu dans le modèle de Kronig-Penney, les premières valeurs critiques du vecteur d'onde  $k$  sont  $\pm\pi/a$  (c'est à dire  $\lambda = 2a$ ) à leur voisinage, l'énergie de l'état s'écarte de la valeur pour l'électron libre, par défaut au-dessous de  $\pi/a$  et par excès au dessus.

Pour  $k = \pi/a$ , il y a deux niveaux avec des énergies séparées par un intervalle, très communément désigné par le mot anglais gap (bande interdite).

FIGURE 2.12: (a) Courbe  $F(\epsilon)$  et (b) relation de dispersion  $\epsilon = f(ka(1+r))$  pour le modèle de Kronig-Penney avec pour paramètres  $A = 10$  et  $rA = 2$ . (a) les zones bleutées correspondent aux état accessible au système ( $-1 < F(\epsilon) < 1$ ) ce qui définit des bandes d'énergies. (b), il existe des zones d'énergies, matérialisés par les traits noirs verticaux, non accessible au systèmes, on parle alors de gap d'énergie.

48. A nouveau, il s'agit bien d'une relation de dispersion reliant la fréquence temporelle  $\omega$  via l'énergie (car  $E = \hbar\omega$ ) à la fréquence spatiale  $k$  de l'onde de probabilité des électrons.

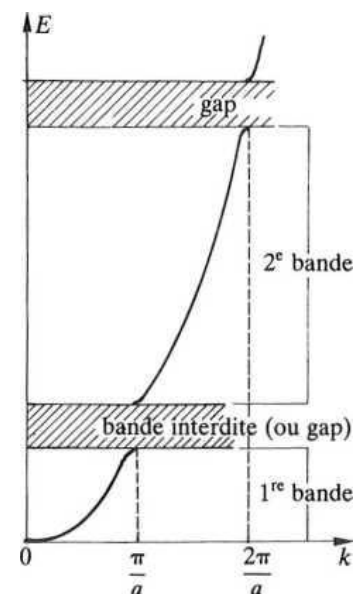


FIGURE 2.13: Apparition de bande d'énergie interdite pour les électrons quasi-libres autour des plans de Bragg.

Il y a d'autres valeurs critiques de  $k$  aux multiples entiers  $k = n\pi/a$  (voir fig.2.13).

Toutes ces solutions correspondent à des solutions de la *relation de Bragg* de l'onde de probabilité de l'électron par des les ions du réseau. Une réflexion de Bragg se produit lorsque toutes les ondes électroniques diffusées par le réseau sont en phase dans une direction. Il ne peut pas y avoir d'électron ayant une longueur d'ondes vérifiant la loi de Bragg car on peut considérer que les ondes électroniques incidente et réfléchie se détruisent par interférence. Dit autrement, les niveaux d'énergie ayant un vecteur d'onde égale à  $k = n\pi/a$  ne peuvent pas exister. On voit donc apparaître dans le spectre d'énergie des zones interdites i.e. les gaps.

Un calcul plus poussé montre que, lorsque le vecteur d'onde est voisin des valeurs critiques, l'interaction de l'onde avec la matière est encore assez forte pour modifier sensiblement la valeur de l'énergie de l'électron libre.

Cet exemple, schématique, fait apparaître deux résultats essentiels, car ils sont généralisables au cas réel du cristal métallique.

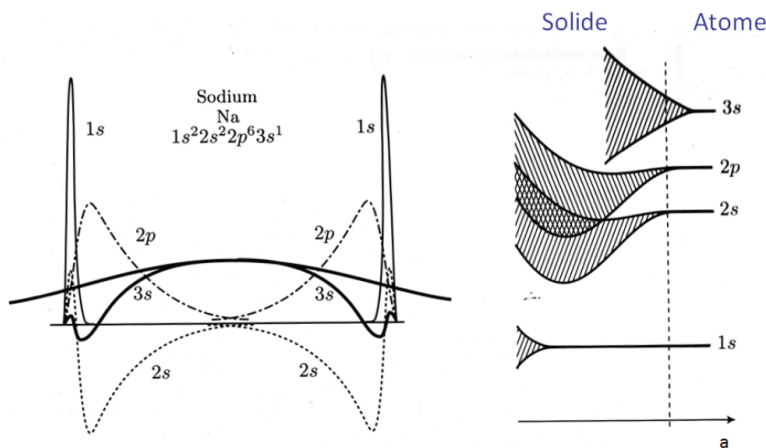
1. Si l'on considère l'échelle des énergies des états possibles, il apparaît une série de bandes : à l'intérieur de chacune, les états discrets se succèdent, très rapprochés les uns des autres ; deux bandes successives sont séparées par une bande interdite : il n'y a pas d'états possibles correspondant à une énergie comprise dans la bande interdite. C'est la modulation périodique du potentiel qui est la cause de ces gaps successifs.
2. Le réseau linéaire étant limité, les valeurs de  $k$  correspondant à un état possible sont discrètes et régulièrement échelonnées ; le domaine de  $k$  compris entre  $-\pi/a$  et  $\pi/a$  correspond à ce que l'on a appelé zone de Brillouin ; le nombre de points  $k$  est alors égal au nombre  $N$  d'ions sur le segment 1D. Le nombre de niveaux d'énergie dans une bande est donc égal à  $N$ . Comme, d'après le principe de Pauli, il y a au plus deux électrons par niveau, la première bande peut contenir  $2N$  électrons au maximum. Ce résultat s'exprime sous une forme intrinsèque qui ne le lie qu'à la structure atomique de l'objet : le nombre de niveaux compris dans la première bande est un par maille du réseau, ce qui correspond au plus à deux états électroniques par maille.

#### 2.4.4 liaison forte

Le modèle des liaisons faibles que nous venons d'étudier brièvement, s'adresse principalement aux électrons de *valence* pour lesquels l'extension de leurs fonction d'onde est légèrement plus grande que la distance inter-atomique ( $2r \gtrsim a$ ).

On s'intéresse maintenant aux électrons initialement sur les orbitales atomiques dont l'extension spatiale  $r$  est légèrement plus faible que





la distance inter-atomique  $a$  (cas  $a \gtrsim 2r$ ). Ces électrons sont souvent appelés électrons de *cœur*.

L'image classique est qu'il existe des électrons libres se déplaçant dans le métal et des électrons "fixes", les électrons de cœur, restant près du noyau atomique.

En réalité, la représentation d'un électron par une onde parcourant tout le cristal est valable pour *tous* les électrons : les électrons de valence comme électrons de cœur. La conséquence est le remplacement, pour tous, du niveau bien exactement défini dans l'atome libre par un ensemble de niveaux discrets, répartis dans une bande d'énergie.

Mathématiquement, pour les atomes de cœur, on cherche une fonction propre de l'Hamiltonien associée à un électron indépendant sous la forme d'une *combinaison linéaire* de fonction d'ondes atomiques (LCAO pour Linear Combination of Atomic Orbital). Il s'agit en fait d'une méthode utilisée en physique moléculaire mais qui est ici étendu à un nombre extrêmement plus grand d'atome.

Les niveaux d'énergie atomiques se transforment, du fait du couplage des fonctions d'onde atomique au sein du solide, en *bande* d'énergie. Plus le couplage est fort plus les bandes sont larges.

*Modèle 1D simple inspiré des orbitales moléculaires* On montre aussi que la relation de dispersion peut être par endroit parabolique, tout comme l'électron libre, mais avec une masse différente, souvent appelée masse effective et qui peut même être négative.

La structure de la bande est déterminée par la courbe de densité d'états en fonction de l'énergie. De façon générale, la densité d'état électronique et donc la bande d'énergie est bien plus *étroite* pour les électrons de cœur que celle des électrons quasi-libres.

49. En d'autre terme l'espace des phases est encore un espace à 3 dimensions porté par les coordonnées du vecteur d'onde  $k_x, k_y, k_z$

50. Contrairement au cas des phonons, il n'y a cependant pas ici à tenir compte de différent état de polarisation des ondes électroniques.

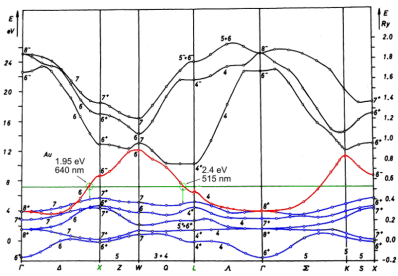


FIGURE 2.14: Diagramme théorique de Bande de l'or. Christensen, N. E. and Seraphin, B. O. (1971). Relativistic band calculation and the optical properties of gold. Phys. Rev. B, 4(10) :3321-3344.

### 2.4.5 Généralisation au cas 3D

Comme dans le modèle de Sommerfeld, un état de l'électron est spécifié<sup>49</sup> par son vecteur d'onde  $k$ , et correspond à une énergie déterminée. Dans la boîte vide, pour toute valeur de  $k$ , c'était  $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m_e$  mais ce n'est plus toujours vrai dans le cristal métallique. Il faut maintenant prendre en compte :

- Le caractère vectoriel du vecteur d'onde  $k$ , le solide n'a pas les mêmes caractéristiques, comme par exemple la période spatial des atomes, selon la direction sous laquelle on l'étudie.
- Le lien entre énergie et vecteur d'onde est plus complexe qu'un électron libre. Il faut prendre en compte une relation de dispersion plus complexe. Il y a a priori autant de relation de dispersion qu'il y a de direction à prendre en compte compte-tenu des symétries du cristal.

Nous retrouvons donc une situation qui a déjà été décrite pour les ondes élastiques<sup>50</sup> dans le chapitre 1.

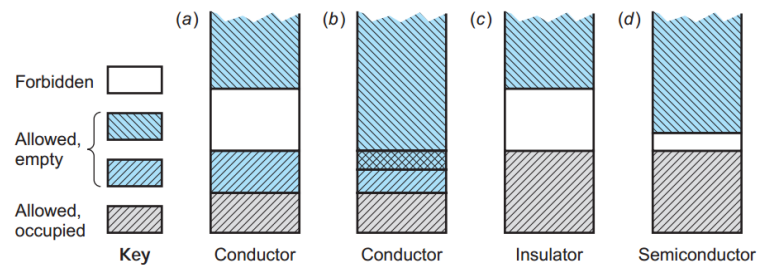
Ainsi, les schémas simplifiés 1D de la figure 2.12 ou 2.13 par exemple, ne doivent pas faire oublier que la situation est plus complexe pour un matériau 3D. En effet, selon la direction d'observation au sein du cristal, c'est à dire l'orientation du vecteur d'onde  $k$  associée à l'onde de probabilité de l'électron, la relation de dispersion n'est pas la même. Pour donner un peu une idée de cette complexité, le diagramme théorique de bande de l'or (Au Z=79) est donné sur la figure 2.14. Ce diagramme est en fait constitué de plusieurs diagrammes qui sont accolés. Plus précisément, les lettres grecs en abscisse indiquent différentes orientations du vecteur d'onde  $k$  au sein du cristal.

Le niveau de Fermi est matérialisé par une ligne horizontale verte. En rouge, la bande de conduction, une bande de type sp, partiellement remplie car elle passe en dessous du niveau de Fermi pour certaine orientation dans le cristal. En bleu, les bandes de valences de type d qui sont pleines et en noir les bandes vides que se situent bien au dessus du niveau de Fermi. La structure de bande pour la bande de conduction près du point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin est très proche de la parabole ( $E = \hbar^2 k^2 / (2m_e)$ ) d'un électron libre. La courbe de dispersion associée à ces électrons de conduction est sûrement obtenues à partir d'un modèle de liaison faibles. A contrario, les bandes de valences (en bleu) sont assez plates, et doivent être traitées via un modèle de liaison fortes.

### 2.4.6 Théorie des bandes - isolant et conducteur

Nous venons de voir que la différence entre isolant et conducteur n'est pas la présence d'électrons libres. Il y a des électrons libres dans les isolants. Comme nous allons maintenant le voir, c'est l'état de remplissage des bandes qui détermine la nature conductrice d'un matériau.

FIGURE 2.15: Remplissage des bandes d'énergies et distinction entre conducteur, isolant et semi-conducteur. Notons qu'il s'agit d'une approche 1D.



*Isolant* Soient un cristal et la bande d'énergie où se trouvent les états des électrons de valence des atomes. Nous envisageons d'abord le cas où les conditions suivantes sont remplies (fig. 2.15) :

1. La bande est intégralement remplie : c'est ce qui se produit quand le nombre des électrons de valence est égal au double du nombre de niveaux dans la bande, soit deux par maille.
2. Au-dessus de la bande pleine, il existe une bande interdite d'une largeur importante, plus précisément de l'ordre de plusieurs électronvolts. Après cette bande interdite, la bande permise suivante est totalement vide.

En conception quantique, l'onde associée à l'électron se propage dans tout le cristal et, comme nous l'avons vu, les électrons ont en moyenne des vitesses élevées. Quand la bande de valence est pleine, les extrémités des vecteurs d'état  $k$  occupent tous les sites possibles à l'intérieur de la zone de Brillouin. Or, cette zone est *centrosymétrique*, c'est-à-dire qu'à tout état  $k$  correspond un état de vecteur d'onde opposé  $-k$ . Ainsi par paires, les électrons ont des quantités de mouvement égales en norme et opposées. Il en résulte que, malgré la grande agitation de l'ensemble des électrons, en l'absence de champ électrique appliqué, il n'y a pas de courant électrique macroscopique.

Si nous soumettons le cristal à un champ électrique, il ne se produit apparemment rien : en effet, un électron ne peut changer d'état qu'en sautant sur un niveau d'une autre bande, puisque la première bande est pleine. Mais, pour ce faire, il devrait acquérir une énergie supérieure au gap considérable qui sépare les bandes ; le champ appliqué ne peut pas lui communiquer ce surcroît d'énergie. Donc globalement, l'état des électrons n'est pas changé par l'application du champ électrique : avec comme sans champ, il n'y a pas de courant électrique macroscopique. Le cristal est donc isolant.

Ainsi, en théorie quantique, un cristal est isolant, non pas à cause de l'absence d'électrons mobiles, quasi libres, mais du fait de la répartition de leurs mouvements, qui se compensent exactement, même sous champ.

*Conducteur* Supposons maintenant que la bande des électrons de valence ne soit que partiellement remplie. Tel est le cas des métaux monovalents, comme le cuivre ou le sodium : la première bande

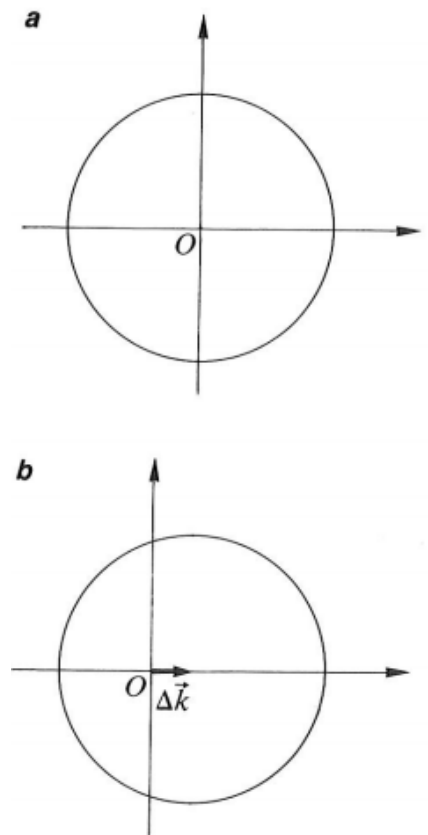


FIGURE 2.16: Modification de la sphère de Fermi en présence d'un champ électrique. a) le cas du conducteur, il n'y a pas d'état accessible et la sphère de Fermi reste centrosymétrique conduisant à un mouvement moyen des électrons nulles b) Cas du conducteur, la sphère est décalée de la quantité  $\Delta k = -em/\hbar E \Delta t$ , l'origine de l'espace des phases n'est plus centre de symétrie et on observe un mouvement de dérivation des électrons, i.e. un courant.

(bande s) peut accepter deux électrons par atome, alors qu'il n'y a qu'un électron de valence. Les états occupés, ceux de moindre énergie, sont inclus dans la sphère de Fermi qui reste éloignée des limites de la zone de Brillouin.

Dans la sphère de Fermi, comme dans la zone pleine, la répartition des états occupés est centrosymétrique; la conclusion est la même que dans le cas des isolants : il n'y a aucun courant dans le cristal en l'absence de champ électrique.

Mais les choses sont différentes sous champ. En effet, appliquons un champ électrique  $E$  pendant un très court instant  $\Delta t$ ; chaque électron est alors soumis à une force  $-eE$  et l'impulsion subie,  $-eE\Delta t$ , produit une variation de la quantité de mouvement de l'électron,  $\hbar\Delta k = -eE\Delta t$ . Comme il y a des sites vacants dans la zone, des sauts d'un état à un autre sont possibles : l'ensemble des états occupés est soumis à la translation  $\Delta k$ , si bien qu'après l'impulsion de champ, ces états sont inclus dans une sphère déduite de la sphère de Fermi par la translation  $\Delta k$  (cf fig 2.16). L'origine dans l'espace des  $k$  n'est plus centre de symétrie; il n'y a donc plus compensation exacte entre les mouvements des électrons. Le champ a ainsi créé un courant global de dérive des électrons dans la direction de  $X$ , c'est-à-dire parallèle au champ appliqué  $E$  : le cristal est conducteur. La raison d'être de cette conductibilité est le fait que les états des électrons de valence ne remplissent pas entièrement la zone de Brillouin.

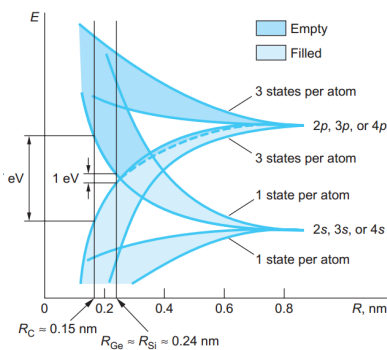


FIGURE 2.17:

*Semi conducteur* Le passage d'un matériau isolant à un matériau semi-conducteur est illustré sur la figure 2.17, on y compare l'évolution de l'élargissement des bandes pour les éléments de la colonne des éléments tétravalent dans le tableau de Mendeleïv (Carbone, Silicium, Germanium). Plus le numéro atomique des atomes constituant le solide est grand, plus la distance inter-atomique augmente. Ainsi pour le carbone avec une distance inter-atomique de 0.15 nm, les bandes de valence et de conduction sont encore séparées de 7 eV et le diamant est donc isolant. La situation est différente pour le silicium car la distance inter-atomique de 0.24 nm fait que les bandes de valences et de conduction sont plus proches et le gap n'est plus que de 1.1 eV, le matériau est alors semi-conducteur.

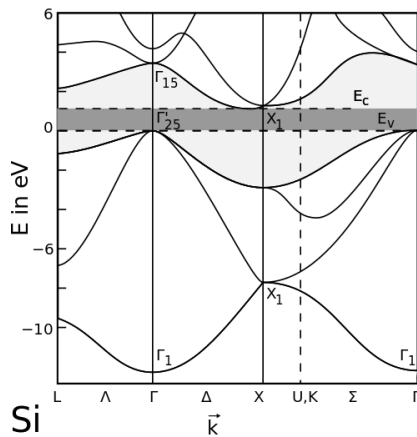


FIGURE 2.18: Diagramme de bande d'énergie du silicium

Le diagramme de bande du Silicium est donné sur la figure 2.18 où l'échelle d'énergie est centrée autour du niveau de Fermi. Nous voyons que quelque soit la direction du vecteur d'onde  $k$ , aucune bande ne traverse le niveau de Fermi ou dit autrement, le niveau de Fermi se trouve entre deux bande d'énergies. Néanmoins, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est relativement faible, de l'ordre de 1 eV, de sorte que le silicium est un semi-conducteur.

Nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement au matériaux semi-conducteur qui sont les pierres angulaires de l'électronique et l'informatique moderne.

## 2.5 Les semi-conducteurs

### 2.5.1 Semi conducteur intrinsèque

51

Le semi-conducteur le plus connu est le cristal de silicium. Sa structure cristalline est identique à celle du diamant : chaque atome est lié par liaison covalente à quatre atomes voisins situés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

Le diamant est un excellent isolant : l'énergie nécessaire pour arracher un électron en brisant une liaison entre atomes voisins est très forte (de l'ordre de 7 eV) ; jusqu'aux plus hautes températures accessibles (3000 K), il n'y a pratiquement pas d'électrons dans la bande de conduction.

Dans le silicium, et encore plus dans le germanium, la liaison covalente est bien moins solide. L'électron est libéré s'il acquiert, au gré des fluctuations thermiques d'énergie  $k_B T$ , un supplément<sup>52</sup> d'énergie  $W$  : d'après la loi de Boltzmann, la probabilité pour que l'électron soit spontanément libéré est proportionnelle à  $\exp(-W/k_B T)$ . Le nombre d'électrons libérés par atome reste toujours très faible<sup>53</sup>, mais il n'est plus négligeable aux températures voisines du point de fusion.

La conductivité est proportionnelle au nombre d'électrons libres, et aussi à leur mobilité. Pour les métaux, le nombre d'électrons libres est grand (de l'ordre de un par atome) et indépendant de la température, mais la mobilité<sup>54</sup> décroît avec cette dernière.

Pour les semi-conducteurs, le point important est l'augmentation très rapide du nombre de porteurs avec la température, si bien qu'on peut négliger la faible diminution de leur mobilité. Il s'ensuit qu'on prévoit, pour un semi-conducteur, une augmentation de la conductivité,  $\sigma$ , avec la température proportionnellement à  $\exp(-W/k_B T)$ . A  $T = 0$  K, la conductivité du silicium est rigoureusement nulle car aucun électron n'est dans la bande de conduction. A l'ambiante, le silicium pur peut être considéré comme un mauvais isolant et comme un mauvais conducteur à très haute température (d'où le nom de semi-conducteur).

Tel est le comportement caractéristique d'un semi-conducteur pur, dit *intrinsèque*. Les différences avec le conducteur métallique sont importantes :

- d'abord, l'ordre de grandeur des conductivités :  $1 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  pour le cuivre à l'ambiante et 0,1 pour le silicium à 1000 K
- la conductivité du semi-conducteur augmente considérablement avec la température : pour le silicium, le rapport est 100 entre 750 K et 1500 K. La cause en est l'augmentation du nombre des porteurs
- au contraire, la conductivité du métal diminue lentement avec la

51. Cette section est pour l'instant très proche de l'ouvrage Guinier and Jullien [1987]

52. (0.55 eV pour Si et 0.36 eV pour Ge. Il s'agit de la moitié de l'énergie du gap. En effet, un calcul plus approfondi (voir Guinier and Jullien [1987] p.x) montre que le niveau de Fermi se situe *au milieu* du gap, cela est due au fait que la conduction est à la fois due aux électrons mais aussi aux trous.

53. le calcul donne  $\exp(-550/25) = 3 \times 10^{-10}$  ce qui est une probabilité très faible mais comme le nombre d'électron à prendre en compte est très important (de l'ordre de  $1 \times 10^{23}$ ), il y a un nombre non négligeable d'électrons dans la bande de conduction à température non nulle grace à l'énergie  $k_B T$  de l'agitation thermique

54. Plus exactement, comme nous l'avons vu, l'augmentation de la température augmente l'énergie des phonons et donc la diffusion de l'onde de probabilité de l'électron sur les phonons

55. cf TP de thermodynamique sur la loi de Stefan-Boltzman

température : ainsi, pour le tungstène<sup>55</sup>, entre les mêmes limites de température, 750 K et 1500 K, elle est seulement divisée par 2 ; c'est la conséquence de la diminution de la mobilité (via l'augmentation des "chocs" sur les phonons) des électrons libres.

### 2.5.2 Semi conducteur extrinsèque et dopage

Nous avons fait référence au silicium "pur" : il est nécessaire de préciser le degré de pureté. Celui-ci est beaucoup plus grand que dans la pratique des produits chimiques ou des métaux : ceux-ci sont tenus pour très purs lorsque le taux d'impureté est de l'ordre de 1 ppm (partie pour million). Pour les semi-conducteurs, ce sont des teneurs cent fois plus faibles qu'il est indispensable d'atteindre. Les applications des semi-conducteurs ne se sont développées que parce qu'on a trouvé une méthode de purification adéquate (méthode de la fusion de zone). Aucun procédé d'analyse chimique n'est capable de caractériser aisément de si faibles taux d'impuretés : des méthodes physiques, en particulier les mesures de résistivité, deviennent indispensables.

56. Il existe principalement deux méthodes de dopage des semi-conducteurs. Par diffusion, où on met en contact dans un four le silicium intrinsèque avec le dopant sous forme liquide, solide ou gazeuse. Les espèces dopantes diffusent alors spontanément dans le silicium. On peut aussi procéder par bombardement où on accélère les dopants sous forme ionique via un champ électrique afin de bombarder le silicium intrinsèque.

Quand on a obtenu du silicium rigoureusement pur, on a pu fabriquer toute une famille de silicium dits dopés, en introduisant<sup>56</sup> des éléments d'addition en quantité toujours très faible (de l'ordre de  $1 \times 10^{-8}$  à  $1 \times 10^{-8}$ ) et contrôlée avec précision. Les atomes ajoutés se substituent à ceux de silicium aux nœuds du réseau. C'est la grande variété des propriétés électriques des semi-conducteurs dopés qui a permis le développement de l'électronique des solides.

*Les semi-conducteurs de type N* Soit un dopant de valence 5, comme l'arsenic As, le phosphore P, etc. Au nœud du réseau occupé par le dopant As, l'ion a la charge 5e, au lieu de 4e pour Si et il est entouré de cinq électrons : quatre sont utilisés dans les liaisons covalentes normales avec les Si voisins. Le site occupé par l'arsenic se distingue des sites normaux parce qu'il y a en plus une charge e et qu'un électron supplémentaire tourne autour de ce centre attractif. Il forme un atome hydrogénoïde<sup>57</sup>, immergé dans le silicium.

57. C'est à dire un atome ayant seulement un seul électron. Le noyau ayant une charge quelconque. Il s'agit ici d'une approximation.

On peut en tenir compte, de façon simple et macroscopique, en considérant que l'électron se meut dans un espace dont la permittivité  $\epsilon$  est celle du silicium ; or, celle-ci est très élevée, environ 12. Il y a donc un écrantage du champ électrique produit par l'impureté par les atomes de silicium. Il s'ensuit que la force d'attraction de Coulomb subit par l'électron est *divisée par 12*, de ce fait :

- Les distances entre le noyau de l'impureté et l'électron supplémentaire est multipliée par 12 par rapport au cas de l'atome d'hydrogène.
- L'énergie de liaison est elle divisée par  $12^2 = 144$  que celle de l'atome d'hydrogène soit  $W_1 \approx 13.6/144 \approx 0.1$  eV

Les électrons supplémentaires sont donc si faiblement liés que, même à la température ambiante, un certain nombre sont libérés.

Le silicium dopé à l'arsenic possède des électrons quasi libres qui lui ont été "donnés" par l'arsenic; d'où une conductivité qui varie avec la température comme  $\exp(-W_1/k_B T)$  où  $W_1$  est l'énergie de l'électron à l'impureté.

Cette conductivité, dite *extrinsèque*, est bien plus forte que la conductivité intrinsèque du silicium à la température ambiante; mais elle reste très faible par rapport à celle des métaux: il faut se rappeler que le nombre maximal de porteurs est égal au nombre d'atomes d'arsenic, soit  $1 \times 10^{-8}$  fois le nombre total d'atomes. La conductivité produite par des atomes donneurs est dite de *type N* parce que les porteurs sont des électrons, donc négatifs.

L'action des impuretés est tout à fait différente dans les métaux et dans les semi-conducteurs. Dans les métaux, les impuretés diminuent la conductivité parce qu'elles créent des distorsions du réseau qui diminuent la mobilité des électrons libres. Dans les semi-conducteurs, la conductivité est au contraire augmentée, parce que les atomes donneurs fournissent des électrons libres, qui n'existent pas dans le semi-conducteur rigoureusement pur.

*Les semi-conducteurs de type P* Qu'arrive-t-il si l'atome substitué au silicium par dopage a la valence 3, comme par exemple l'aluminium? Pour assurer les liaisons normales entre voisins, il manque un électron, défaut qui est électriquement compensé, puisque le noyau Al a une charge positive  $e$  de moins que Si. On constate que le silicium dopé à l'aluminium acquiert aussi une conductibilité extrinsèque, mais d'un type différent de celle qui est conférée par l'arsenic: on dit que le semi-conducteur est de type P.

*Conductibilité extrinsèque et théorie des bandes* La théorie générale nous apprend que les électrons externes des atomes d'un solide ont des états, spécifiés par le vecteur d'onde  $k$ , répartis suivant leur énergie dans des bandes. Dans le silicium pur, les états électroniques se répartissent en deux bandes: la bande de valence et la bande de conduction, séparées par un gap. A température nulle, les quatre électrons de valence de chaque atome occupent toute la bande de valence alors que la bande de conduction est vide<sup>58</sup>. La caractéristique des semi-conducteurs, qui les distingue des isolants, est que le gap entre bandes de valence et de conduction est faible, de l'ordre de 1 eV ou plus petit.

Du fait de ce faible gap, des électrons de la bande de valence peuvent sauter sous l'influence de la température dans la bande de conduction et ce, évidemment en nombre d'autant plus grand que la température est plus élevée. La bande de valence n'étant alors plus exactement pleine et la bande de conduction contenant quelques électrons libres, un courant de dérive peut résulter de l'application d'un

58. On peut d'ailleurs se poser la question d'où se trouve le niveau de Fermi. Là où la probabilité d'occupation vaut 1, i.e. au sommet de la bande de valence, ou là où la probabilité d'occupation passe à 0, i.e. au bas de la bande de conduction. Nous ne rentrerons pas dans les détails mais le niveau de Fermi se situe quasiment au milieu de la bande interdite

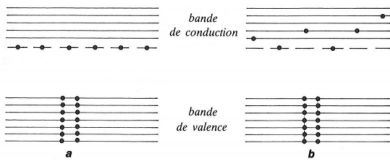


FIGURE 2.19:

59. Les impuretés sont suffisamment diluées dans le cristal qu'il n'y a pas d'interaction entre les atomes des impuretés et qu'il s'agit bien de *niveaux* additionnels d'énergie et non de bande.

60. Pour fixer les idées, dans le dopage typique du silicium, dès 10 K, tous les donneurs sont ionisés et les électrons correspondant dans la bande de conduction.

champ électrique extérieur : le silicium devient faiblement conducteur à haute température ; c'est ce que nous avons appelé la conductivité *intrinsèque*. On retrouve ainsi des résultats obtenus précédemment de façon classique.

Envisageons le cas du silicium dopé de type N. Aux électrons (quatre par atome) remplissant la bande de valence s'ajoutent ceux qu'apportent les atomes donneurs. S'ils étaient parfaitement libres, ils seraient logés dans les niveaux les plus bas de la bande de conduction. En fait, ces électrons sont attirés par les centres positifs constitués par les atomes donneurs : ceci crée des états nouveaux (fig. 2.19) situés un peu au-dessous du bas de la bande de conduction<sup>59</sup>. A  $T = 0$  K, la bande de conduction est vide : la conductivité est nulle. Mais à des températures même peu élevées<sup>60</sup>, ces électrons supplémentaires acquièrent l'énergie suffisante pour sauter dans les places vacantes de la bande de conduction, où ils se comportent comme des électrons libres. ce sont les porteurs responsables de la conductivité extrinsèque, de type N Les conditions du mouvement de ces électrons en bas de la bande de conduction ne sont pas les mêmes que pour des électrons libres dans la bande de conduction d'un métal. Dans ce dernier cas (cf eq. 2.6), le gain d'énergie entre l'état  $k = 0$  et un état  $k$  est d'origine purement cinétique :

$$E = \frac{1}{2m_e} (\hbar k)^2$$

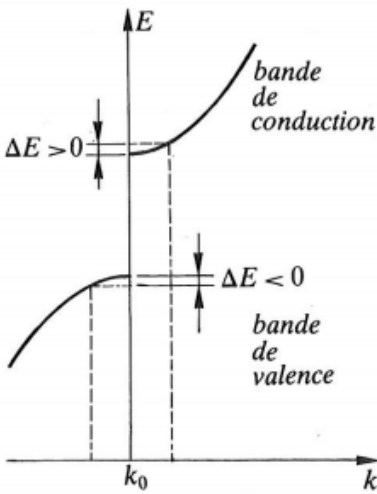


FIGURE 2.20:

En revanche, pour les états au voisinage de la limite de la zone de Brillouin la variation d'énergie entre l'état  $k$  et l'état d'énergie minimale  $k_0$  à la limite de la bande n'est pas seulement due à un gain d'énergie cinétique. Cependant, de même que l'énergie de l'électron libre est proportionnelle à  $k^2$ , l'énergie  $\Delta E$  est, au premier ordre au bas de la bande, proportionnelle à  $(k - k_0)^2$  (cf fig 2.20 bande du haut i.e celle de conduction). On peut donc l'écrire sous la forme :

$$\Delta E = \frac{1}{2m_c} [\hbar(k - k_0)]^2$$

Cette formule conduit à l'approximation suivante : l'électron se comporte, comme s'il était libre, mais avec une masse effective  $m_c$  différente de la masse normale  $m_e$

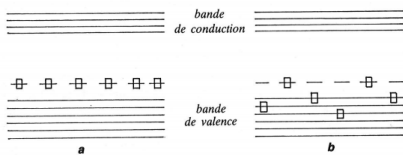


FIGURE 2.21: Répartition des trous dans le silicium de type P a) à 0 K, b) à  $T \neq 0$

61. On regarde cette zone de l'espace de Brillouin car c'est celle qui correspond aux électrons de plus forte énergie dans la bande et donc ceux susceptibles de passer dans la bande de conduction.

Passons maintenant au cas du silicium dopé par un élément de valence 3, dit atome accepteur. Autour de chacun d'eux, il manque un électron par rapport au silicium pur, la bande de valence du silicium dopé n'est plus complètement remplie. Donc, sous l'influence du champ électrique, les électrons ont la possibilité de changer d'état l'établissement d'un courant est possible Mais le mécanisme de cette conductibilité, dite de type P, est distinct de celui de la conductibilité de type N, qui, elle, est due à la présence de quelques électrons dans la bande de conduction à peu près vide.

Soit un état électronique, de vecteur d'onde  $k$ , proche de la limite de la bande de valence<sup>61</sup> ; son énergie est plus petite que celle de la



limite de bande (fig. 2.20 bande du bas i.e celle de valence). Le défaut d'énergie  $\Delta E$  est négatif et proportionnel à  $(k - k_0)^2$ . On peut encore l'écrire sous la forme :

$$\Delta E = \frac{1}{2m_v} [\hbar(k - k_0)]^2$$

à condition de donner un signe *négatif* à la masse effective. Quand un électron est dans un état proche de la limite de la bande, il ne se comporte pas du tout comme un électron libre : du fait des fortes interactions entre l'onde électronique et le réseau, quand on applique une force sur l'électron, il prend une accélération de sens opposé. Tel est le sens physique de l'introduction d'une masse effective négative.

Dans les équations de la mécanique quantique, comme d'ailleurs dans les équations du mouvement de la particule en mécanique classique, un seul paramètre intervient, le rapport de la charge à la masse. Une charge négative,  $-e$ , de masse effective négative  $m_v$ , est équivalente à une particule fictive, de charge positive  $e$  et de masse effective positive  $|m_v|$  : c'est ce qu'on appelle un trou positif.

Le déplacement d'un électron dans le haut de la bande à peu près pleine est équivalent au déplacement du trou positif au bas d'une bande "vide de trous".

La notion de trou positif est un produit de la mécanique quantique et de la théorie des bandes : aussi la physique classique ne peut-elle pas donner une explication satisfaisante de la conductibilité de type P.

Les atomes donneurs introduisent des électrons dans la bande de conduction qui se comportent comme des porteurs quasi libres de charge négative avec une masse effective en général différente de celle de l'électron libre. Les atomes accepteurs introduisent des trous dans la bande de valence, qui se comportent comme des porteurs quasi libres de charge positive avec leur masse effective spécifique.

Le trou, au sens qu'on lui donne en théorie des semi-conducteurs, est une particule<sup>62</sup> ; ce n'est *pas* du vide.

Résumons les notions que nous avons introduites avec quelques détails ; elles sont en effet d'un abord difficile à cause de leur caractère fondamentalement non classique. Le silicium pur n'est conducteur qu'à haute température, et encore très faiblement. En introduisant des impuretés dans le silicium, on rend celui-ci beaucoup plus conducteur, même à l'ambiante. Mais, suivant la nature de l'impureté, il y a deux types de conductibilité, appelés N et P. Dans les deux cas, les porteurs de charge réels sont des électrons. Mais dans les semi-conducteurs de type N, ils se comportent comme des charges négatives,  $-e$ , libres, avec une masse différente de leur masse réelle. Dans les semi-conducteurs de type P, les électrons se comportent en première approximation comme des charges libres positives  $e$ , appelées trous positifs. Ce sont là des particules fictives : il ne faudrait pas considérer que c'est là une sorte d'électrons positifs entrant dans la constitution de la matière.

62. Pour être plus précis, on associe une quasi particule appelée *exciton* à la paire electron-trou.

La dérive des électrons, et celle des trous en sens opposé, produisent des courants macroscopiques de même sens. Ils s'ajoutent donc lorsque le silicium, quand il est dopé par plusieurs éléments, contient à la fois des électrons et des trous libres en nombres comparables. Dans le silicium pur intrinsèque, la température libre des électrons : en fait, il y a création simultanée d'un électron libre et d'un trou libre ; tous deux contribuent à la production de courants qui s'ajoutent.

A partir du silicium pur, on peut, par des opérations simples de dopage, fabriquer un grand nombre de semi-conducteurs de propriétés très variées. Ce qui est particulièrement important, c'est que l'on peut déterminer ces propriétés à partir de considérations théoriques relativement simple<sup>63</sup>.

De plus, nous avons, par simplicité, pris le silicium comme archétype des semi-conducteurs, mais il en est bien d'autres : soit des éléments, comme le germanium, soit des composés, par exemple l'arséniure de gallium, l'antimoniure d'indium, le tellure de mercure, etc. Les principes de leurs propriétés sont les mêmes que pour le silicium. Mais les paramètres qui les déterminent varient de l'un à l'autre : par exemple, la largeur du gap entre la bande de valence et la bande de conduction, la mobilité des porteurs, dont dépend la valeur de la résistivité, etc.

63. Ce qui est très rarement le cas dans la science des matériaux où on a plutôt tendance à synthétiser un nouveau matériau et le caractériser plutôt que de pouvoir prévoir théoriquement son comportement avant sa synthèse.

### 2.5.3 Jonction PN

On sait doper un cristal de silicium par l'introduction, dans une zone déterminée, de l'élément choisi. Ainsi, on peut réaliser une lamelle mince de 100  $\mu\text{m}$ , de type N sur la moitié de son épaisseur par dopage à l'arsenic et de type P sur l'autre moitié par dopage à l'aluminium. C'est ce qu'on appelle une jonction<sup>64</sup> PN.

Chacune des deux moitiés du silicium est conductrice, mais leurs états électroniques sont différents. Le fait expérimental essentiel est que, quand la jonction PN est soumise à une tension extérieure de quelques volts, un courant traverse cette jonction pour un sens de la tension et qu'il est négligeable pour l'autre sens : la jonction joue donc le rôle d'une *diode*.

C'est le composant le plus simple de l'électronique des solides. Nous allons expliquer le fonctionnement de la diode par le comportement des électrons et trous libres, les particules actives dont les caractéristiques ont été déduites de la théorie des bandes. Dans un cristal, qu'il soit de type N ou P, la charge électrique moyenne est partout nulle, l'excès ou le défaut d'électrons étant compensé par les différences de charge des noyaux d'impuretés.

*Equilibre dynamique* Une fois le dopage P et N créé des deux parts de la jonction un nouvel équilibre dynamique s'établit très rapidement :

**1ere étape** : diffusion des électrons et des trous :

64. Notons que l'on crée par une jonction PN en accolant un semi-conducteur dopé P à un autre dopé N. la continuité serait alors très imparfaite car, même si les surfaces des semi-conducteur P et N étaient très planes et très propres, elles seraient séparées par une couche d'oxyde.

- Les électrons<sup>65</sup> surnuméraires de la zone N migrent (i.e. diffusent) vers la zone P du simple fait de la différence de concentration en électron de part et d'autre de la jonction.
- De façon symétrique les trous de la jonction P migrent par diffusion vers la jonction N.

**2ème étape :** recombinaison des trous et des électrons :

- Lors de leur diffusion dans la zone P les électrons se recombinent avec les trous de cette zone P.
- Idem pour les trous qui migrent dans la zone N et qui se recombinent avec les électrons de cette zone.

**3ème étape :** Établissement d'un champ électrique :

Il se forme ainsi dans la zone de transition une double couche d'électricité, positive du côté N et négative du côté P. Entre les deux, tout se passe comme si le silicium n'était plus dopé. On appelle cette zone neutre la *zone de déplétion*<sup>66</sup> (voir fig. 2.22)

Cette double couche de charge, comme les armatures chargées d'un condensateur, produit un champ électrique, dirigé de N vers P. Le champ électrique est typiquement de l'ordre de  $1 \times 10^6 \text{ V m}^{-1}$  ce qui conduit à une tension *interne*<sup>67</sup> de l'ordre de 0.6 V .

Ce champ électrique retient les électrons en N et repousse les trous en P : il s'oppose donc aux mouvements de diffusion de charge de la 1ère étape qui ont créé ce champ. On atteint alors un état d'équilibre où le courant électrique due à la force électrique contrebalance le courant due à la diffusion<sup>68</sup>. Cela ne signifie pas qu'il n'y ait pas de mouvement de charges à travers la zone de transition, mais seulement que des courants inverses d'électron et de trou se compensent en moyenne exactement, il s'agit d'un *équilibre dynamique*.

**4ème étape :** Apparition d'un courant des charges minoritaires :

Il y a quelques électrons dans la zone P et quelques trous dans la zone N. Ce sont des "porteurs minoritaires" car ils sont, relativement, en très faible nombre. Les trous de N, minoritaires donc, peuvent "glisser" sans difficulté dans P créé un courant qui est très faible car, à nouveau, il y a très peu de trou dans N.

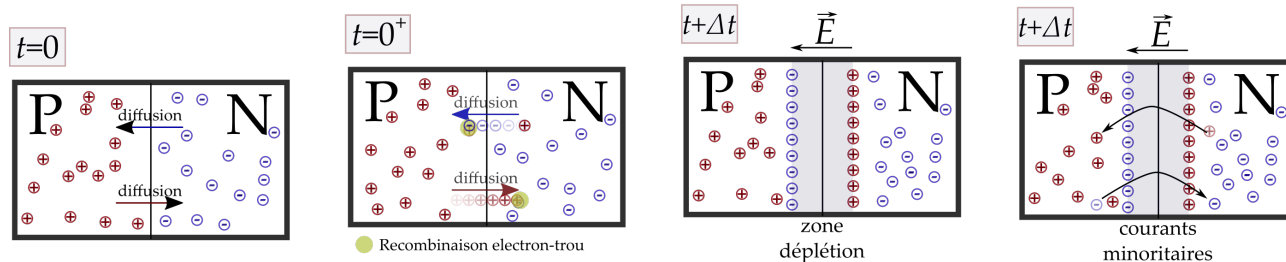
65. les électrons et trous peuvent diffuser d'un domaine à l'autre, alors que les ions, plus lourds et plus volumineux, ne le peuvent pas

66. Aussi parfois appelée zone de charge d'espace

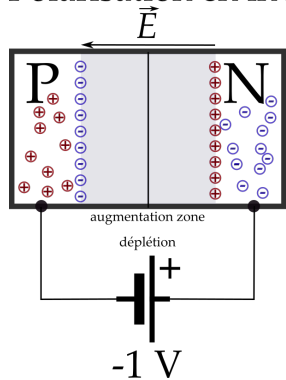
67. Au vu des dimensions de la jonction cette tension n'est pas mesurable avec un voltmètre ...

68. Qui est du, rappelons-le à une différence de concentration.

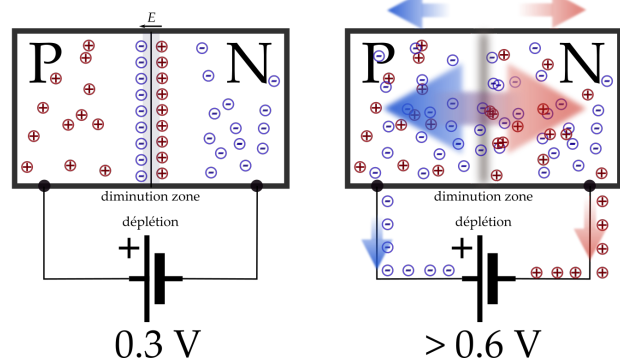
Equilibre



Polarisation en inverse



Polarisation directe



*La diode bloquée* Si on applique une tension positive sur la borne N de la jonction<sup>69</sup>, le champ électrique associé vient s'ajouter au champ électrique de la zone de déplétion ce qui conduit à son extension<sup>70</sup>. La zone de déplétion étant sans charge, la diode contient en son sein un isolant et la résistance de la jonction est très grande<sup>71</sup>. La diode est *bloquée*.

*La diode passante* Qualitativement, dès que le champ externe arrive à vaincre la tension de la zone de déplétion<sup>72</sup> la diode devient passante et possède une résistance électrique très faible quasi-équivalente à un court-circuit<sup>73</sup>.

### 2.5.4 Transistor bipolaire

Partons d'une diode à jonction PN polarisée avec une tension passante.

Le courant est alors proportionnelle à une exponentielle de la tension au niveau de la jonction (cf fig 2.23). Le courant peut donc devenir très élevé. Pourrait-on alors imaginer un système qui pourrait prélever une grande partie de ce courant généré au sein de la jonction et ne laisser qu'une très faible fraction passer vers la partie P de la jonction? Dit autrement, on aimerait que la jonction PN pilote ce courant très important, mais on voudrait pouvoir utiliser la plus grosse partie de courant en dehors de la jonction PN. On aurait alors un dispositif électronique que l'on attaque avec une tension très faible (de l'ordre de 0.6 V dans le cas du silicium) qui permettrait de piloter un gros courant dans une autre partie du circuit.

Il y a alors deux choses à faire :

- Empêcher que le courant d'électron issue de la partie N de la jonction se recombine avec les trous de la partie P de la jonction.
- Il faut aussi récupérer les charges qui n'ont pas pu se recombinaison dans la partie P de la jonction.

*Empêcher la recombinaison des électrons dans la zone P* Il y a deux moyens qu'il faut utiliser en même temps :

- Il faut jouer sur le dopage. Il faut très fortement doper la partie N pour qu'elle émettent un grand nombre d'électrons (on note ce dopage  $N \rightarrow N^+$ ). A contrario, il faut très faiblement doper la partie P pour qu'il y ait très peu de trous où peuvent se recombinaison les électrons (dopage noté  $P \rightarrow P^-$ ). Cela va conduire à une très grande zone de déplétion, presque aussi grande que la partie P de la jonction. En effet, les électrons de la zone N vont alors pouvoir diffuser sur une grande distance avant de se recombinaison avec des trous.
- Il faut diminuer considérablement la taille géométrique de la partie P- de la jonction. Au final, la distance qui serait nécessaire pour

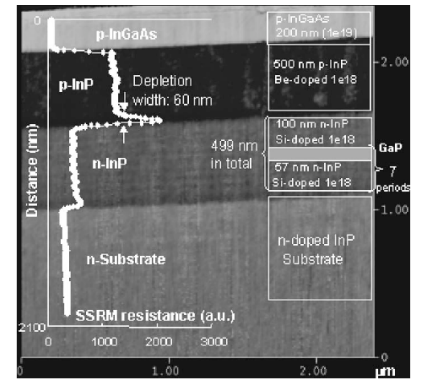


FIGURE 2.22: Image au microscope électronique d'une jonction PN. Tiré de Direct imaging of the depletion region of an InP p-n junction under bias using scanning voltage microscopy

- 69. Et donc négative sur la partie P
- 70. D'ailleurs si la zone de déplétion devient plus grande que la diode cela conduit la plupart du temps à un claquage très souvent destructif sauf si la diode a été conçue pour cela (cf diode Zener).
- 71. Le courant n'est pas exactement nul. En effet,
- 72. Typiquement 0.6V pour une jonction en silicium, 0.4V pour le germanium et 0.2V pour une jonction semi-conducteur/métal (diode Schottky)
- 73. Notons que qu'un électron dans la zone P ne se comporte pas comme un électron dans le vide. Le courant au sein d'une jonction PN passante se propage par recombinaisons successives

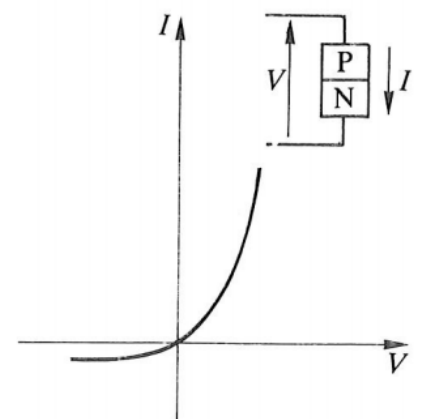


FIGURE 2.23: Caractéristique électrique V/I d'une diode à jonction PN. Le courant I est de l'ordre de quelques dizaines de mA et le courant inverse de l'ordre du  $\mu A$ , la tension V est de l'ordre de quelques volts.

la recombinaison des électrons émis par la partie  $N^+$  est bien plus grande que la dimension géométrique de la zone  $P^-$  de la jonction.

Au final, il n'y a que très peu d'électrons recombinaison et la majeure partie sont prêts à être collectés<sup>74</sup> par une autre partie du transistor qui reste encore à décrire.

74. Si ces électrons n'étaient pas collectés, ils s'accumuleraient sur la paroi de la partie  $P^-$  de la jonction conduisant à un champ électrique qui diminuerait le courant. On obtiendrait alors uniquement une très mauvaise diode.

*Attirés les charges non recombinaison* Les électrons émis par la zone  $N^+$  se retrouvent dans la zone de déplétion quasiment comme une charge dans le vide. Il manque alors uniquement une tension qui viendrait les accélérer vers une partie du transistor, autre que la partie  $P^-$ , où ils seraient collectés.

On ajoute pour cela, une autre jonction PN mais qui est polarisée en inverse. En effet, on ne veut pas qu'il y ait de courant qui circule dans le montage autre que celui émit par la partie  $N^+$ . La diode polarisée en inverse l'empêche. De plus, la tension de polarisation en inverse, qui peut être assez importante, permet d'accélérer les électrons au sein de la partie  $P^-$ . Une fois arrivés dans cette nouvelle partie  $N$ , les électrons ne peuvent pas se recombinaison puisque le nombre de trous est extrêmement faible dans une zone dopée  $N$ . Le gros courant émit par la première jonction  $P^-N^+$  et qui est piloté par la faible tension ( $\approx 0.6$  V) entre la partie  $P^-$  et  $N^+$  est collecté par la troisième partie<sup>75</sup>  $N$ .

75. Cette partie est moyennement ou faiblement dopée. La jonction PN entre le collecteur et la base est bloquée. Il se forme donc une grande zone de déplétion qui augmente avec le champ électrique inverse. Or, on souhaite ce champ électrique le plus grand possible pour attirer et collecter les électrons émis par la jonction passante  $P^-N^+$ . On veut donc que la jonction bloquée supporte une tension inverse élevée avant qu'il y ait un effet de claquage. Or, la tension de claquage est d'autant plus élevée que le dopage est faible.

Un transistor bipolaire est alors composé de trois semi-conducteur dopés très différemment, si bien que l'on parle de transistor NPN où chaque lettre correspond à l'un des trois semi-conducteur. Plus exactement, il s'agit de jonctions<sup>76</sup>  $NP^-N^+$ . La jonction  $P^-N^+$ , qui est passante, émet les électrons, si bien que la partie  $N^+$  du transistor est appelée émetteur (notée E). La jonction  $NP^-$  est bloquée et a pour rôle de collecter les électrons émis la partie  $P^-N^+$ . On appelle alors collecteur (notée C) la partie  $N$  du transistor. La partie  $P^-$  est appelée la base. On note aussi la tension  $V_{BE}$  entre la base et l'émetteur c'est dire celle de la jonction passante  $P^-N^+$  (et qui est de l'ordre de 0.6 V pour des transistors à base de silicium quand ils sont passants.).

76. On voit au passage que les transistors bipolaires ne sont pas réversibles. Si on intervertit le collecteur et l'émetteur, on se retrouve avec un très mauvais transistor.

La tension entre la base et l'émetteur détermine combien d'électrons vont être émis par la jonction passante  $P^-N^+$ . Si cette tension  $V_{BE}$  est nulle<sup>77</sup> aucun électron n'est émis, il n'y a donc pas de courant collecté et le transistor est dit bloqué.

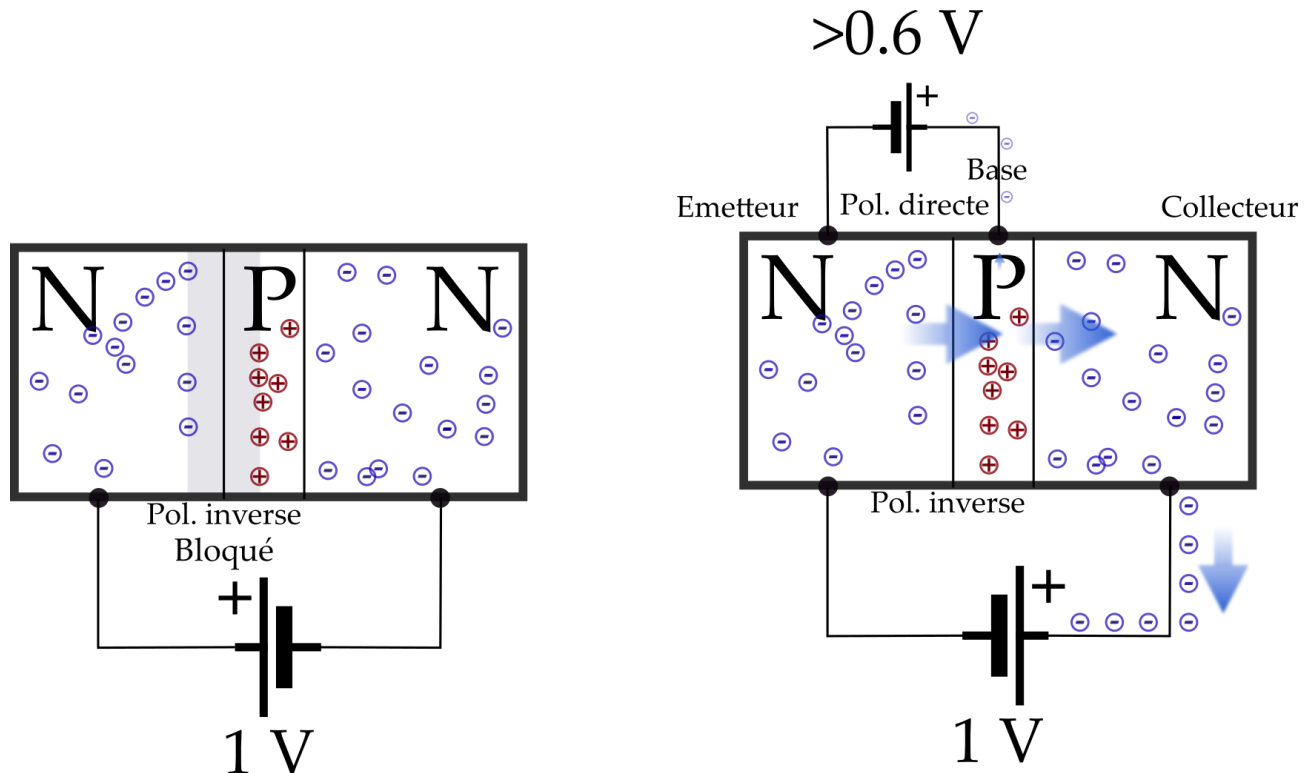
77. Ou plus exactement très inférieur à la tension seuil de la jonction  $P^-N^+$  donc 0.6 V pour du silicium

La tension  $V_{CE}$  entre le collecteur et l'émetteur détermine si on collecte la majeure partie du courant émis par la jonction  $P^-N^+$  ou plus exactement une sous-partie si la tension  $V_{CE}$  n'est pas assez élevée. Pour une certaine tension seuil  $V_{SCE}$  entre le collecteur et l'émetteur tout le courant émis par la jonction  $P^-N^+$  va être happé par la jonction bloquée. Augmenter la tension d'"accélération"  $V_{SCE}$  n'augmentera pas le courant. Le transistor est alors<sup>78</sup> saturé.

78. On considère ici le cas où un courant est émis par la première jonction  $P^-N^+$  et donc  $V_{BE} \approx 0.6$  V

Au bilan, une petite tension de  $\approx 0.6$  V au niveau de la base, et donc un courant de base  $i_B$  très faible, typiquement inférieur au mA pi-

lote un courant très important au niveau du collecteur  $i_C$ . On parle souvent du gain en courant  $\beta$  du transistor de sorte que  $i_C = \beta i_B$ .



## 2.6 TD 2

### 2.6.1 Modèle de Drude

Dans le cadre du modèle de Drude, l'interaction des électrons libres est naïvement modélisée par des collisions entre un électron libre et un des ions du réseau avec le temps de relaxation  $\tau$  qui est le temps moyen entre deux collisions.

On cherche à prouver dans un premier temps que les effets des collisions entre les électrons libres et les ions peuvent être modélisés par une force de frottement visqueuse.

1. Quelle la probabilité qu'un électron rentre en collision avec un ion du réseau durant le temps  $dt$  ?
2. Quelle la probabilité qu'un électron *ne* rentre *pas* en collision avec un ion du réseau durant le temps  $dt$  ?
3. — En l'absence de collision l'électron est soumis uniquement au champ électrique  $E(t)$  et acquiert donc une quantité de mouvement supplémentaire  $f(t)dt$  durant le temps  $dt$ 
  - Les électrons qui ont subi une collision durant  $dt$  ne vont pas contribuer de façon significative à la variation de la quantité de

mouvement. En effet, le modèle de Drude prévoit une orientation aléatoire de la vitesse après chaque collision. Ainsi, en moyenne, une collision ne modifie pas la quantité de mouvement des électrons de conduction.

Faire un bilan de quantité de mouvement entre les instants  $t + dt$  et  $t$ . En d'autres termes, exprimer la quantité de mouvement au temps  $t + dt$  ( $\mathbf{p}(t + dt)$ ) en fonction de la quantité de mouvement au temps antérieur  $t$ , ( $\mathbf{p}(t)$ ).

4. Conserver uniquement les termes au premier ordre en  $dt$  dans le bilan de quantité de mouvement et montrer que la quantité de mouvement satisfait à l'équation différentielle :

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t)$$

Conclure quand à l'effet moyen des collisions des électrons sur les ions du réseau en terme de force.

On cherche maintenant, toujours dans le cadre du modèle de Drude, la valeur de la première grandeur mesurable expérimentalement : la conductivité.

5. Appliquer le principe fondamental de la dynamique à un électron soumis à un champ électrique homogène et statique  $\mathbf{E} = E\mathbf{e}_x$  et les collisions avec les ions du réseau dans le cadre du modèle de Drude.
6. Déterminer, en régime permanent, la vitesse de dérive due au champ électrique  $v_E$ .
7. La densité de courant  $J$  est définie par :

$$J = nev_E$$

où  $n$  est la densité d'électron libre,  $e$  la charge de l'électron. Son flux à travers une surface  $S$  est appelé courant électrique. Déterminer la vitesse de dérive des électrons libres  $v_E$  dans un câble en cuivre de section  $S = 10 \text{ mm}^2$  parcourue par une intensité  $I = 1 \text{ A}$ , la densité d'électron dans le cuivre étant  $n_{\text{Cu}} = 0.9 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$  et la charge de l'électron  $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

8. Donner la valeur de la densité de courant  $J$  prédite par le modèle de Drude.
9. En déduire la valeur de la conductivité  $\sigma$  qui relie linéairement la densité de courant  $J$  au champ électrique  $E$  (i.e. la loi d'Ohm locale).
10. A partir des valeurs de la masse de l'électron  $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$  de la charge de l'électron  $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ , de la densité d'électron de conduction  $n_{\text{Cu}} = 0.9 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$  et la conductivité du cuivre à température ambiante  $\sigma_{\text{Cu}} = 59.6 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ , déterminer la valeur du temps de relaxation  $\tau_{\text{Cu}}$ .

On cherche ensuite, toujours dans le cadre du modèle de Drude, la valeur de la deuxième grandeur mesurable expérimentalement : la capacité thermique.



11. En utilisant le théorème de l'équipartition de l'énergie. Calculer l'énergie thermique  $u_e$  d'un électron libre à la température  $T$ .
12. En déduire la capacité thermique molaire d'un solide (électron + ion) prédite par le modèle de Drude pour un solide monoatomique. Au vu du chapitre 1, que faut-il en penser ?

On s'intéresse maintenant à une nouvelle grandeur : le libre parcours moyen  $\Lambda$ , c'est à dire la distance moyenne qu'effectue un électron entre deux collisions. Dans le cadre du modèle de Drude on s'attend à ce que le libre parcours moyen soit de l'ordre de la distance atomique. En effet, du fait que le solide est un empilement compact d'ions, l'électron doit rentrer en collision quasi-systématiquement avec les ions les plus proches. Plus précisément, on prédit la valeur  $\Lambda_{\text{Drude}} = 1/(n_a \pi r^2) = 0.38 \text{ nm}$  où  $n_a$  est la densité d'ion et  $r^2$  le rayon d'un ion.

13. L'énergie thermique des électrons  $u_e$  est purement sous forme cinétique, en déduire la vitesse thermique  $v_u$  de l'électron.  
Donner la valeur numérique à température ambiante.  
Comparer la vitesse thermique  $v_u$  à la vitesse de dérive due au champ électrique  $v_E$ .
14. En déduire l'expression du libre parcours moyen  $\Lambda$  qui est la distance parcourue par l'électron à la vitesse thermique  $v_u$  durant le temps moyen entre deux collisions  $\tau$ . Faire l'application numérique à température ambiante. Le résultat vous semble-t-il aller dans le sens des hypothèses du modèle de Drude ?
15. Exprimer la conductivité électrique  $\sigma$  en fonction du libre parcours moyen. Faire l'application numérique dans le cas du cuivre, on prendra pour le libre parcours moyen la valeur  $\Lambda_{\text{Drude}} = 1/n_a \pi r^2 = 0.38 \text{ nm}$  où  $n_a$  est la densité d'ion et  $r^2$  le rayon d'un ion ;  $\lambda_{\text{Drude}}$  est la valeur du lpm prévue par le modèle de Drude où, a priori, on ne connaît pas la valeur du temps de relaxation  $\tau$ . Comparer à la valeur expérimentale.

On étudie enfin la variation de la résistivité  $\rho$  du solide définit comme l'inverse de la conductivité  $\sigma$  en fonction de la température.

16. On suppose que le libre parcours moyen  $\Lambda$  ne dépend quasiment pas de la température (ce qui est d'ailleurs inexact). Quelle est alors la loi d'évolution de la température  $\rho(T)$  avec la température ? Est-ce compatible avec les valeurs expérimentales ?

### 2.6.2 Effet Hall dans le cadre du modèle de Drude

L'effet Hall, découvert en 1879, décrit le fait qu'un conducteur parcourant par un courant et soumis à un champ magnétique voit apparaître à ces bornes une tension électrique perpendiculaire à la direction du courant, dite tension de Hall, qui, en première approximation, est proportionnelle au champ magnétique.

Soit un bout matériau parallélépipédique de conductivité  $\sigma$  parcouru par un courant densité de charge  $\mathbf{j} = j\mathbf{e}_x$  dans la direction  $\mathbf{e}_x$  soumis à un champ magnétique constant et homogène  $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$  dirigé selon l'axe  $\mathbf{e}_z$

1. Lister les forces qui s'appliquent à l'électron.
2. La composante magnétique de la force de Lorentz tend à accumuler les électrons sur une des parois latérales du conducteur. Faire un schéma expliquant ce processus
3. La séparation de charge due au champ magnétique tend à faire apparaître un champ électrique entre les deux parois latérales que l'on nomme champ de Hall. Actualiser le schéma.
4. Une fois le régime permanent atteint, il y a égalité en norme entre la composante magnétique de la force de Lorentz et le champ électrique  $E_H$  de Hall. Donner l'expression du champ de Hall en fonction du champ magnétique et de la vitesse des électrons.
5. On nomme coefficient de Hall, notée  $R_H$  la quantité qui relie linéairement le champ de Hall au champ magnétique et au courant de densité de charge :

$$E_H = R_H j B$$

Donner une expression du coefficient de Hall qui ne fait intervenir que la densité de charge  $n$  et la charge de l'électron  $e$

6. Pourquoi les sondes à effet Hall utilisent-elles plutôt des matériaux semi-conducteurs plutôt que des conducteurs.

### 2.6.3 Électrons dans une boîte

Le problème d'un électron enfermé dans une boîte quantique de côté  $L$ , peut se ramener à l'étude de l'onde associée.

1. Écrire et résoudre l'équation de Schrödinger pour un électron au sein du solide où le potentiel est considéré nul. Donner aussi la relation de dispersion associée à la propagation dans le vide des ondes de probabilité associées à l'électron.
2. Appliquer les conditions aux limites en  $x = 0$  et  $x = L$  et de même en  $y$  et  $z$  et montrer que

$$\psi = A_0 \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z \exp(i\omega t)$$

avec :

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

3. En suivant la démarche exposée dans l'exercice ??, trouver le nombre de vecteurs d'onde de module compris entre  $k$  et  $k + dk$ . On prendra en compte le fait qu'à cause du spin  $1/2$  de l'électron, il peut y avoir deux états possibles par point  $\mathbf{k}$ .
4. En déduire le nombre d'états électroniques  $n(E)$  ayant l'énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$ .

*Calcul du niveau de Fermi et l'énergie moyenne des électrons libres*

5. A température nulle, on dispose les  $N$  électrons sur les états d'un électron dans une boîte à raison d'un électron par état (cf principe de Pauli), de  $E = 0$  à  $E = E_F$  où  $E_F$  est appelée énergie de Fermi. Calculer l'énergie de Fermi  $E_F$ , en utilisant le fait que si l'on somme tout les états d'énergie occupés on doit retrouver  $N$ , le nombre total d'électron.
6. Calculer l'énergie moyenne  $\bar{E}$  d'un électron. Comparer avec la valeur classique à  $T = 0$  K.
7. Donner un ordre de grandeur pour  $E_F$  et  $\bar{E}$ . On donne :  $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ ,  $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$  et la densité d'électron libre typique d'un bon conducteur  $n = 1 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$
8. On définit la température de Fermi  $T_F$  par  $E_F = k_B T_F$  ainsi que la vitesse de Fermi  $v_F$  via  $E_F = 1/2 m_e v_F^2$ . Donner la valeur numérique de  $T_F$  et  $v_F$ .

*Capacité thermique*

9. On considère qu'à température  $T$ , seuls les électrons dont l'énergie est proche de l'énergie de Fermi  $E_F$  peuvent être excités par l'énergie thermique (cf distribution de Fermi-Dirac). La fraction de ces électrons est de l'ordre de  $\alpha k_B / E_F$  où  $\alpha$  est une constante de l'ordre de l'unité. Ces électrons acquièrent environ l'énergie  $k_B T$ .  
Donner ainsi une estimation de l'énergie thermique  $U$  des  $N$  électrons à la température  $T$ .
10. En déduire l'expression de la capacité thermique en fonction de la température de Fermi  $T_F$ .
11. Un calcul prenant en compte la distribution de Fermi Dirac (développement de Sommerfeld) conduit à  $\alpha = \pi^2/4$ . Calculer la capacité molaire prévue pour les électrons par le modèle quantique.
12. Conclure quand aux rôles des électrons dans la loi de Dulong et Petit.

*Conductivité électrique* On suit ici une approche semi classique en reprenant le résultat du modèle de Drude :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m_e v}{n e^2 \Lambda}$$

mais en prenant cette fois la valeur de la vitesse de Fermi pour  $v$ .

13. Faire l'application numérique et comparer à la valeur expérimentale (voir l'exercice ?? pour les valeurs numériques).
14. Quelle devrait être la valeur du libre parcours moyen  $\Lambda$  pour que la valeur de la résistivité soit conforme à l'expérience.

- On estime la section efficace d'un ion lors de la collision electron-ion (ou plus exactement la diffusion de la fonction d'onde de l'électron sur le phonon) par :

$$\pi \overline{r^2} = \pi(\overline{x^2} + \overline{y^2})$$

où  $\overline{x}$  et  $\overline{y}$  sont les mouvements moyens des ions autour de leur position d'équilibre.

En considérant que  $x$  et  $y$  correspondent à deux degrés de libertés d'un oscillateur harmonique, utiliser l'équipartition de l'énergie pour relier  $\overline{r^2}$  à la température et à la constante de raideur équivalente  $K$ .

- On se place dans le cadre du modèle d'Einstein pour estimer la valeur de  $K$ . Exprimer  $K$  en fonction de la pulsation  $\omega_E$  de l'oscillateur harmonique (quantique) utilisé dans le modèle d'Einstein.
- Exprimer  $K$  en fonction de la température d'Einstein  $\Theta_E$ .
- En déduire une estimation numérique de la section efficace  $\pi \overline{r^2}$  sachant que la température d'Einstein  $\Theta_E$  est de 200 K pour le cuivre.
- En déduire une estimation du libre parcours moyen  $\Lambda_{Cu}$  pour le cuivre.

### 2.6.4 Modèle de Kronig - Penley

NB : cet exercice est inspiré de McQuarrie [1996]

Le modèle de Kronig et Penley est un modèle artificiel et extrêmement simplifié de potentiel périodique du cristal à une dimension. Il a pour mérite de faire émerger la notion bande d'énergies au sein du solide avec seulement deux "ingrédients" : une particule quantique dans des puits de potentielles que vous avez vu cette année en mécanique quantique et le théorème de Bloch (voir section 2.4.3).

Dans le cadre de ce modèle, les électrons du solide sont dans un potentiel périodique résultant des interaction électrostatiques du réseau du cristal. Chaque atome est modélisé par un puits de potentielle  $V_0$  carré d'énergie bien supérieure à l'énergie des electrons. En changeant l'origine des énergies, ce puits peut être vu comme une marche de potentielle (voir figure 2.24). Entre deux marches, l'énergie potentielle est nulle et l'électron peut être considéré libre.

Mathématiquement :

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \text{si } -b \leq x \leq 0 \\ 0, & \text{si } 0 < x < a \end{cases} \quad (2.22)$$

De plus le potentiel est périodique avec la période  $d = a + b$ .

- Utiliser l'équation de Schrodinger en régime stationnaire pour établir l'expression de la fonction d'onde d'un électron d'énergie  $E$  au sein d'un potentiel  $V_0$ .

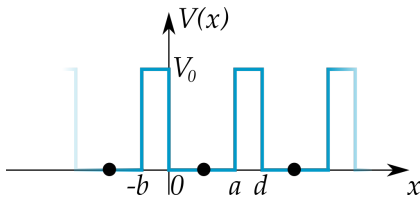


FIGURE 2.24: Potentiel 1D du modèle de Kronig-Penley. Les points noirs symbolise la position des atomes. Par un décalage de l'origine des énergies les puits se transforment en marche de potentiel.

```
In[8]:= mat // MatrixForm
Out[8]/MatrixForm=

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ \beta & -\beta & -\alpha & \alpha \\ e^{i d k - i b \beta} & e^{i d k + i b \beta} & -e^{i a \alpha} & -e^{-i a \alpha} \\ e^{i d k - i b \beta} & -e^{i d k + i b \beta} & -e^{i a \alpha} & e^{-i a \alpha} \end{pmatrix}$$

In[9]:= FullSimplify[Det[mat]]
Out[9]=

$$4 e^{i d k} (2 \alpha \beta (\cos [d k] - \cos [a \alpha] \cos [b \beta]) + (\alpha^2 + \beta^2) \sin [a \alpha] \sin [b \beta])$$

```

FIGURE 2.25: Calcul du déterminant 4x4 via un logiciel de calcul formel (en l'occurrence Mathematica).

2. Utiliser les résultats de la question précédente ainsi que le théorème<sup>79</sup> de Bloch afin d'écrire la fonction d'onde d'un électron dans les 3 régions suivantes :

- Au sein de la marche de potentielle :  $-b < x < 0$
- Dans la zone libre  $0 < x < a$
- Dans la marche de potentielle suivante :  $a < x < d$ . Cette marche de potentielle se trouve à la distance  $d$  de la précédente et on peut utiliser ici le théorème de Bloch.

On posera :

$$\alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E) \quad \text{et} \quad \beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)$$

3. Appliquer les conditions aux limites, à savoir continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée entre les zones libres et les marches de potentielle pour aboutir au fait que le vecteur d'onde  $k$  doit satisfaire au système d'équation suivante :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ \beta & -\beta & -\alpha & \alpha \\ e^{idk-ib\beta} & e^{idk+ib\beta} & -e^{ia\alpha} & -e^{-ia\alpha} \\ e^{idk-ib\beta} & -e^{idk+ib\beta} & -e^{ia\alpha}\alpha & e^{-ia\alpha}\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

où  $(A, B, C, D)$  sont des constantes servant à exprimer les fonctions d'onde et relier entre elles par les conditions aux limites.

La seule façon que la solution du système ne soit pas trivialement  $(A, B, C, D) = (0, 0, 0, 0)$  est que le déterminant de la matrice  $4 \times 4$  associé est nul.

4. On montre alors (cf fig. 2.25) que cela conduit à la relation de dispersion suivante :

$$\cos kd = \cosh(\alpha a) \cosh(i\beta b) - \frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} \sinh(\alpha a) \sin h(i\beta b)$$

5. On introduit la grandeur adimensionnée entre les deux échelles d'énergies du système :

$$\epsilon = \frac{E}{V_0}$$

Réécrire les grandeurs  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$\alpha^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}\epsilon \quad \text{et} \quad \beta^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}(1 - \epsilon)$$

On a alors :

$$\frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} = \frac{1 - 2\epsilon}{2\sqrt{\epsilon}\sqrt{1 - \epsilon}}$$

D'autre part :

$$\beta b = rA\sqrt{1 - \epsilon} \quad \text{et} \quad \alpha a = A\sqrt{\epsilon}$$

avec deux autres paramètres adimensionnés :

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

79. La fonction d'onde d'un électron au sein d'un potentiel périodique peut s'écrire :

$$\psi(x) = e^{ikx}u_{n,k}(x)$$

avec  $u_{n,k}(x)$  une fonction ayant la même périodicité spatiale que le réseau.

Ainsi si le réseau à une période  $d$ , on peut écrire que :

$$\psi(x+d) = e^{ikd}u_{n,k}(x+d) = e^{ikx}u_{n,k}(x) = e^{ikd}\psi(x)$$

Ce que l'on peut aussi écrire :

$$\psi(x) = e^{ikd}\psi(x-d)$$

le rapport entre la taille de la barrière de potentielle et l'espace libre et

$$A = a\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}$$

Montrer que l'on peut alors écrire la relation de dispersion :

$$\frac{1-2\epsilon}{2\sqrt{\epsilon}\sqrt{1-\epsilon}} \sinh(rA\sqrt{1-\epsilon}) \sin(A\sqrt{\epsilon}) + \cosh(rA\sqrt{1-\epsilon}) \cos(A\sqrt{\epsilon}) = \cos[ka(1+r)]$$

80. On doit alors remplacer  $\sqrt{1-\epsilon}$  par  $i\sqrt{\epsilon-1}$ . On utilisera le fait que  $\sinh z = i \sin z$  et  $\cosh iz = \cos z$

si  $\epsilon > 1$  et <sup>80</sup>

$$\frac{1-2\epsilon}{2\sqrt{\epsilon}\sqrt{\epsilon-1}} \sin(rA\sqrt{\epsilon-1}) \sin(A\sqrt{\epsilon}) + \cos(rA\sqrt{\epsilon-1}) \cos(A\sqrt{\epsilon}) = \cos[ka(1+r)]$$

si  $\epsilon < 1$  Ce qui peut se réécrire :

$$\cos[ka(1+r)] = F(\epsilon)$$

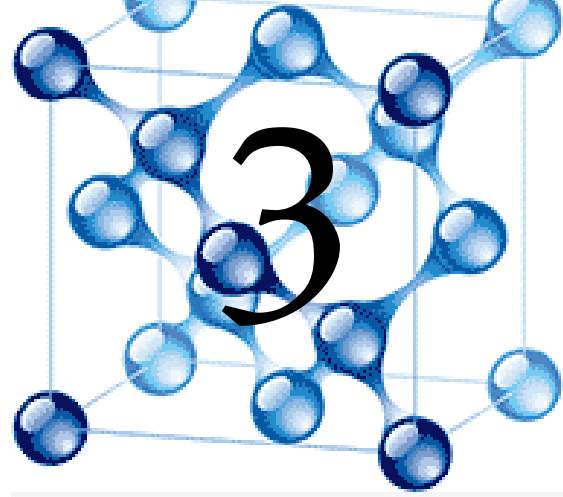
6. Tracer la fonction  $F(\epsilon)$ . Identifier sur le graphe les zones permises i.e. celle pour lesquelles  $-1 < \cos[ka(1+r)] < 1$
7. Tracer ensuite la relation de dispersion  $E = f(k)$  en écrivant que  $k \propto \arccos F(\epsilon)$
8. Que retrouve-t-on dans le cas où  $V(x) = 0$  dans tout l'espace?
9. Que retrouve-t-on dans le cas où le potentiel du puits tends vers l'infini  $V_0 \rightarrow \infty$ ?

## 2.7 CQFR

1. — Le modèle de Drude considère qu'il existe au sein des métaux des électrons libres qui sont responsables d'un courant électrique macroscopique. Les chocs incessants entre les électrons et les ions du réseau constituent l'explication microscopique de la résistance électrique d'un matériau
  - Ce modèle, bien que très imagé, conduit à des interprétation et des résultats faux. Il reste néanmoins une première approximation assez correct.
2. — Le modèle de Sommerfeld modélise un conducteur comme un ensemble d'électron libre et indépendant, la seule action du conducteur étant, in fine, de confiner les électrons au sein du métal.
  - La fonction d'onde des electrons est délocalisée sur l'ensemble du solide.
  - L'application du principe d'exclusion de Pauli lors de l'attribution des niveaux d'énergies fait que, même à 0K, l'énergie moyenne des électrons est considérable, c'est à dire équivalente à celle qu'il auraient à plusieurs dizaines de milliers de degrés kelvin.
  - Seules les électrons très proches du niveau d'énergie de Fermi sont capables d'absorber de l'énergie thermique. Ainsi, il n'y a qu'une très faible fraction des électrons qui participent à la capacité thermique du matériau. La capacité thermique est largement gouvernée par les ions du réseau comme nous l'avons étudié au chapitre précédent.
  - Dans le cadre des modèles quantiques, la résistance d'un matériau conducteur n'est pas dû du au choc des électrons sur les ions du réseau mais sur les *vibrations* du réseau, c'est à dire les phonons. Un cristal parfait ne présente théoriquement pas de résistance ohmique à un courant d'électrons
3. — Il existe plusieurs méthodes pour aborder l'hamiltonien du système. Ces méthodes utilise en particulier la notion d'onde de Bloch qui tire partie de la nature périodique du réseau et du potentiel associé.
  - Lorsque la distance d'extension des fonctions d'onde atomique est plus petite que la distance inter-atomique, il est courant d'utiliser la méthode des liaisons fortes. On considère alors que les interactions entre les ions et les électrons sont relativement fortes et que, par conséquent, le comportement du solide est relativement proche du comportement d'un atome. Ainsi, les niveaux d'énergies du système sont obtenues par combinaisons linéaires des niveaux atomiques. Contrairement à une molécule dont le nombre d'atome est limité, le couplage d'un nombre colossale d'atome au sein du solide ne conduit pas à des niveaux d'énergies mais à des bandes d'énergies.

- Lorsque la distance d'extension des fonctions d'onde atomique est plus petite que la distance inter-atomique, le couplage des fonctions d'ondes entre les atomes favorise la délocalisation des électrons sur l'ensemble du solide. Il est alors fréquent d'utiliser la méthode des faibles liaisons qui consiste à appliquer un traitement perturbatif en partant du cas des électrons libres (modèle de Sommerfeld). La réflexion des fonctions d'ondes électroniques sur les plans atomiques du réseau (réflexion de Bragg) conduit à nouveau à l'apparition de bande d'énergie.
- 4. Tout comme pour les ondes de vibrations associés aux phonons, il faut prendre en compte l'anisotropie des solides. Ainsi, les relations de dispersion des bandes d'énergies dépendent de l'orientation au sein du cristal ce qui conduit à des diagrammes de bandes d'énergies très complexe.
- 5. Contrairement à l'image véhiculée par le modèle de Drude, Dans un solide, tous les électrons sont libres et délocalisés sur l'ensemble du solide. Ainsi, l'absence d'électron libre n'est pas l'explication du caractère isolant d'un matériau.
- 6. Le caractère conducteur, isolant ou même semi-conducteur se comprend comme un remplissage partielle ou complet des bandes d'énergie du solide.
- 7. Un matériau semi-conducteur a toutes ses bandes d'énergies remplies à 0 K. Cependant, contrairement à un isolant, la différence en énergie entre la dernière bande remplie et la dernière bande vide est relativement faible, de l'ordre de 1 eV.
- 8. Il es possible de modifier les propriétés électriques d'un semi-conducteur intrinsèque en le dopant. La juxtaposition d'une zone dopée N et d'une autre dopée P permet de réaliser des diodes électriques ou encore des photodiodes. C'est aussi le point de départ des transistors bipolaires.





## 3 Propriétés magnétique d'un solide

Que se passe-t-il quand on place un solide dans un champ magnétique ? L'expérience est facile : il suffit d'introduire l'échantillon dans un solénoïde, là où le champ magnétique est uniforme et exactement connu par la mesure du courant dans la bobine ; puis on compare les valeurs du champ au voisinage de l'échantillon et en son absence.

Le résultat est très net. Pour la presque totalité des substances (solides, ou d'ailleurs aussi liquides), quelles que soient leur nature et leur structure, métaux, minéraux, corps organiques, etc., le remplissage de la bobine ne fait varier le champ magnétique en tout point de l'espace que d'une quantité minime, au plus de l'ordre d'un milliè.

Autrement dit, en général, le solide n'altère pas le champ magnétique qui le baigne et, en première approximation, le champ ne produit pas d'effet sensible sur la structure ou les propriétés des solides. Mais il existe un très petit nombre de substances exceptionnelles, dites magnétiques, pour lesquelles l'effet du champ magnétique est énorme : le champ magnétique au voisinage de l'échantillon peut être multiplié par un facteur cent ou mille.

C'est, chacun le sait, le cas du fer. Comme le fer est abondant et qu'il n'est pas cher, les forts champs magnétiques qui peuvent être aisément réalisés grâce à lui ont permis le développement de nombreuses techniques essentielles. Si le fer, ou une autre matière aussi courante, ne possédait pas de telles propriétés, l'état actuel de notre civilisation serait certainement tout autre.

### 3.1 Action macroscopique du champ magnétique

#### 3.1.1 Le vecteur aimantation

Partons à nouveau des constatations expérimentales. Plaçons un matériau dont on veut étudier les propriétés magnétiques au sein d'un solénoïde<sup>1</sup> parcourue par un courant  $I$ . L'excitation magnétique  $\mathbf{H}$ , c'est à dire vaut alors  $\mathbf{H} = nI\mathbf{e}_z$  où  $n$  est le nombre de spire par mètre<sup>2</sup> du solénoïde.

### Sommaire

3.1 Action macroscopique du champ magnétique. . . . .	81
3.2 Le magnétisme à l'échelle microscopique. . . . .	83
3.3 Ferromagnétisme . . . . .	88
3.4 Comportement des ferromagnétiques dans un champ magnétique . . . . .	93
3.5 TD 3 . . . . .	95
3.6 CQFR . . . . .	98

1. Rappelons qu'au sein d'un solénoïde l'excitation magnétique  $\mathbf{H}$  y est homogène ce qui est indispensable à la bonne interprétation des expériences

2. On voit donc que l'excitation magnétique  $\mathbf{H}$  est en  $\text{A m}^{-1}$ .

3. En une phrase, le vecteur aimantation  $M$  est la densité volumique mésoscopique de moments dipolaires magnétiques microscopiques

4. Nous voyons que le vecteur aimantation  $M$  est lui aussi en  $A\ m^{-1}$ . Cela peut aussi se retrouver en considérant qu'il s'agit d'une densité volumique de moment magnétique. Un moment magnétique ayant pour unité celle d'un courant multiplié par une surface (soit  $A\ m^2$ ), la densité volumique est bien en  $A\ m^{-1}$

5. Comme nous allons le voir, la relation entre le vecteur aimantation  $M$  et l'excitation magnétique  $H$  n'est pas linéaire dans le cas des ferromagnétiques. Lorsque le matériau n'est pas homogène, il faut prendre en compte une dépendance spatiale de la susceptibilité magnétique  $\chi_m(r)$

6. Lorsque le milieu n'est pas isotrope  $\overline{\chi_m}$  est une matrice.

7. Bien que le diamagnétisme soit extrêmement faible, son effet peut se faire sentir dans des champs magnétiques extrême de plusieurs dizaines de Tesla. Il est ainsi possible de faire léviter des êtres animés, comme par exemple des grenouilles, via le diamagnétisme.

Le champ magnétique total  $B$  mesuré au sein du solénoïde n'est pas égale à l'excitation magnétique  $H$  car il faut, et c'est l'objet de ce chapitre, ajouter la modification apportée par le milieu. Sans pour l'instant rentrer dans les détails<sup>3</sup> microscopiques, l'action magnétique de la matière, à l'échelle mésoscopique, est résumé par un vecteur  $M$  appelé vecteur d'aimantation.

Le champ magnétique total  $B$  peut alors s'écrire<sup>4</sup> :

$$B = \mu_0 \left( \underbrace{H}_{\text{champ appliqué}} + \underbrace{M}_{\text{réponse matière}} \right) \quad (3.1)$$

### 3.1.2 La susceptibilité magnétique

Dans le cas des milieu magnétique linéaire homogène et isotrope le lien entre l'induction magnétique  $H$ , c'est à dire le champ magnétique appliqué et la réponse de la matière  $M$  est relativement simple<sup>5</sup> :

$$M = \chi_m H \quad (3.2)$$

où le coefficient scalaire<sup>6</sup>  $\chi_m$  est appelée *susceptibilité magnétique*, c'est à dire à quel point un matériel répond à une sollicitation magnétique.

### 3.1.3 Diamagnétisme - paramagnétisme - ferromagnétisme

On distingue expérimentalement trois cas pour les valeurs de la susceptibilité magnétique  $\chi_m$

*Le diamagnétisme* La susceptibilité magnétique  $\chi_m$  est *extrêmement faible* et surtout *négative*. La matière s'oppose (faiblement) à l'apparition d'un champ magnétique en son sein et créé un champ magnétique qui tend à très légèrement contrecarrer l'excitation magnétique  $H$  que l'on impose expérimentalement. Typiquement  $|\chi_m| < 1 \times 10^{-4}$ .

La susceptibilité diamagnétique  $\chi_m$  ne dépend pas de la température.

Quelques exemples : exemple notoire l'eau<sup>7</sup> et de façon générale la quasi totalité des composés.

*Le paramagnétisme* Il y a déjà beaucoup moins de composé paramagnétique que diamagnétique. Le paramagnétisme se caractérise par une réponse faible de la matière qui agit de concert avec l'excitation magnétique  $H$ .

La susceptibilité paramagnétique  $\chi_m$  va de  $1 \times 10^{-6}$  (pour les gaz) à  $1 \times 10^{-3}$  pour certains solides.

Le paramagnétisme dépend de la température en  $1/T$  (Loi de Curie) pour les liquides et les gaz et en  $1/(T - T_c)$  pour les solides (loi de Curie-Weiss) avec  $T_c$  la température de Curie qui dépend du milieu considéré.

Quelques exemple : l'oxygène, le monoxyde d'azote NO.

*Le ferromagnétisme* Les composés ferromagnétiques sont *extrêmement rares* et se caractérisent par une augmentation *colossale* de l'excitation magnétique totale. Le phénomène est non linéaire et la susceptibilité ferromagnétique peut atteindre des valeurs<sup>8</sup> comme  $1 \times 10^5$ .

Le ferromagnétisme se produit pour des température inférieure à la température  $T_C$  de Curie qui dépend de chaque matériau.

Quelques exemples : Le fer, le cobalt, le nickel, le gadolinium et certains de leur alliage. On peut aussi citer les néodyme-fer-bore qui sont des aimants permanents avec un champ magnétique (rémanent) très forts et qui sont apparus sur le marché grand publique il y a quelques années.

### 3.2 Le magnétisme à l'échelle microscopique

Commençons par . Le magnétisme ne peut pas être expliqué par des courants macroscopiques au sein des matériaux. En effet la plupart des corps diamagnétique et paramagnétique sont isolants de même que certains aimants permanents comme les ferrites.

#### 3.2.1 Le moment magnétique

Contrairement au charge électrique, il n'existe pas<sup>9</sup> de charge, ou dit autrement de monopole, magnétique. Les sources de champ magnétiques sont les *moments magnétiques*, c'est à dire, de façon plus ou moins imagée, des boucles de courants.

Le moment magnétique  $\mu$  d'une boucle de courant  $I$  de surface  $S$  vaut, par définition  $\mu ISn$  où  $n$  est un vecteur unitaire dirigé perpendiculairement à la surface dans la direction dictée par le sens de rotation du courant.

Un moment magnétique  $\mu$  plongé dans un champ magnétique  $B$  subit :

— un couple  $\tau$  tel que :

$$\tau = \mu \wedge B \quad (3.3)$$

— Une force<sup>10</sup>  $F$  :

$$F = \nabla(\mu \cdot B)$$

#### 3.2.2 Le moment magnétique de l'électron au sein de l'atome

La première condition pour qu'un champ magnétique exerce une forte influence sur un solide, c'est qu'au moins une partie de ses atomes aient un moment magnétique non nul. La valeur de ce moment est caractéristique de la nature de l'atome.

8. C'est à dire un milliard de fois plus intense que le paramagnétisme !

9. C'est du moins ce qui est prévu par la physique classique avec notamment l'équation de maxwell  $\text{div}B = 0$  (à comparer à l'équation de Maxwell Gauss  $\text{div}E = \rho/\epsilon_0$ . Néanmoins, d'un point de vue quantique, l'équation de Dirac n'exclue pas l'existence de monopole magnétique. Ils n'ont pour autant jamais été observé expérimentalement. Cette recherche de monopole magnétique est toujours un sujet d'actualité ; sa découverte aurait un impact théorique considérable, mais un impact sur la physique appliquée a priori quasi marginal.)

10. qui découle de l'énergie potentielle

$$E_{pm} = -\mu \cdot B \quad (3.4)$$

Le moment atomique est une donnée de base du magnétisme : on pourrait simplement considérer la grandeur du moment des différents atomes comme une donnée expérimentale, mais il est beaucoup plus éclairant de rattacher ce moment à la structure électronique de l'atome.

Cependant, ces liens sont complexes ; nous allons en introduire les éléments progressivement.

*Le spin de l'électron* L'électron, qu'il soit libre ou engagé dans un atome, est doté du spin 1/2

C'est là une notion typique de physique quantique dont il serait vain de chercher une image classique<sup>11</sup>. Cela signifie que l'électron a un moment cinétique<sup>12</sup> intrinsèque et que sa mesure sur un axe quelconque ne peut prendre que deux valeurs opposées<sup>13</sup>,  $\hbar/2$  et  $-\hbar/2$

Ce moment cinétique intrinsèque confère à l'électron un moment magnétique, qui vaut un *magnéton de Bohr* :

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{m_e 2} \quad (3.5)$$

Comme pour le moment cinétique, la mesure du moment magnétique de l'électron suivant un axe quelconque ne peut donner que l'une des deux valeurs opposées  $\mu_B$  et  $-\mu_B$ .

Remarquons que l'atome comporte, outre les électrons, un noyau constitué de particules (protons et neutrons) qui possèdent elles aussi un spin, auquel correspond donc un moment magnétique. Mais on voit dans la formule donnant le magnéton de Bohr que la masse de la particule est au dénominateur ; il s'ensuit que le moment magnétique du noyau est négligeable vis-à-vis de celui des électrons atomiques.

*Moment cinétique orbital* L'électron atomique contribue au moment atomique de l'atome d'une seconde manière. Dans son mouvement autour du noyau, l'électron crée un champ magnétique comme le fait une petite boucle de courant : c'est celui d'un aimant dont le moment magnétique est lié au moment cinétique orbital de l'électron. La projection sur un axe de ce moment cinétique est égale à  $m\hbar$ , où  $m$  est le *nombre quantique magnétique* ; la projection du moment magnétique est :

$$\mu_{\text{orbital}} = m\mu_B \quad (3.6)$$

Il se trouve que cette relation quantique n'est autre que celle qu'on peut tirer, de façon élémentaire, de l'image très naïve d'une masse ponctuelle chargée tournant sur une orbite circulaire autour du noyau (voir exercice A.2.1).

*Couplage spin-orbite et interaction entre les électrons* La contribution totale d'un électron au moment magnétique de l'atome est la somme de deux effets ; celui de son moment orbital et celui de son spin. Les

11. On parle parfois de rotation de l'électron sur lui-même. Sans même prendre en compte, que, compte tenu des connaissances actuelles, l'électron est *vraiment* ponctuel, cette image ne conduit pas au bon résultat.

12. En effet, la constante de Planck  $h$  est homogène à un moment cinétique.

13. Cela a été mis en évidence par l'expérience de Stern et Gerlach en 1922

complications viennent de ce que ces deux termes ne sont pas indépendants : il y a interaction parce que le champ magnétique créé par le mouvement de l'électron agit sur l'orientation du moment propre de celui-ci. D'autre part, dans l'atome, les contributions des différents électrons s'ajoutent et, d'ailleurs, ne sont pas indépendantes les unes des autres.

En tout, l'atome a un moment cinétique global  $J\hbar$ , auquel correspond un moment magnétique total, donné par la formule générale ;

$$\mu_{\text{atomique}} = g\mu_B J \quad (3.7)$$

où  $g$  est le *facteur de Landé*. Ce nombre dépend de la configuration électronique de l'atome : si les moments propres des électrons intervenaient seuls,  $g$  serait égal à 2 ; si les moments orbitaux agissaient seuls,  $g$  serait égal à 1. En réalité, suivant les atomes,  $g$  est compris entre 1 et 2.

### 3.2.3 Le moment magnétique de l'atome libre

Sur une orbitale donnée, le principe de Pauli permet de loger deux électrons de spins opposés. Quand l'orbitale est pleinement occupée, la paire d'électrons a un moment cinétique intrinsèque total nul. Sur une couche, ou une sous-couche, complète, il y a un nombre égal de spins opposés ; d'autre part, la répartition autour du noyau de l'ensemble des électrons de la couche complète a la symétrie sphérique. On montre dans ce cas que la somme des moments orbitaux est nulle.

Une couche complète ne contribue donc pas au moment magnétique de l'atome. Ce sont les couches incomplètes et les électrons « célibataires », c'est-à-dire non appariés en paires de spins opposés, qui sont à l'origine du moment magnétique atomique. On comprend ainsi que les moments atomiques sont toujours de l'ordre d'un petit nombre de magnétons. En effet, dans les atomes ayant beaucoup d'électrons, la plupart de ceux-ci font partie de couches internes complètes et sont donc inactifs. En particulier, quand toutes les couches, ou sous-couches, sont complètes, comme dans les gaz rares, le moment atomique est nul.

On comprend, d'autre part, que les plus forts moments magnétiques se trouvent parmi les éléments de transition, puisqu'ils se caractérisent par l'existence d'une couche incomplète au-dessous de la couche extérieure.

### 3.2.4 Le moment magnétique d'un solide

La situation est simple pour les cristaux ioniques : les ions constituants ont un nuage électronique bien localisé autour du noyau et terminé par une couche externe complète. Les ions possédant un moment magnétique ont une couche interne incomplète.

Pour les métaux, le modèle d'un moment attaché à chaque site du cristal n'est pas parfaitement adéquat, car, à côté des électrons localisés dans des couches atomiques profondes, il y a les électrons de conduction, délocalisés et justiciables de la seule physique quantique. Une théorie du magnétisme des métaux a été faite à partir de la théorie des bandes, mais, en général, nous nous contenterons de la notion de moment localisé sur l'atome. Remarquons toutefois que, pour les métaux, du fait de la délocalisation des électrons, les moments atomiques ne sont pas des multiples entiers du magnéton de Bohr ; 2,22 pour le fer, 0,6 pour le nickel.

### 3.2.5 Le diamagnétisme

Le diamagnétisme concerne en premier lieu les atomes de *moment magnétique total nul*.

D'une part, le champ magnétique créé par le solide ne peut être que nul, puisque les atomes n'ont pas de moment magnétique. D'autre part, l'action d'un champ magnétique sur le solide est aussi à peu près nulle. Toutefois, elle ne l'est pas exactement, à cause d'un phénomène d'*induction*.

Rappelons que, quand on établit un champ magnétique au voisinage d'un circuit conducteur, les électrons libres du métal sont mis en mouvement : le courant d'induction est tel, d'après la *loi de Lenz*, que le champ magnétique qu'il produit est de sens opposé<sup>14</sup> au champ inducteur.

14. il s'oppose aux causes qui lui ont donné naissance

Dans un atome qu'on soumet à un champ magnétique, les mouvements des électrons sont un peu modifiés par la force électromotrice d'induction. L'effet n'est pas transitoire comme dans un métal doué de résistance ; il est permanent, car il n'y a pas d'amortissement des mouvements de l'électron dans l'atome. Ainsi, l'atome sans moment atomique en acquiert un, sous l'influence du champ : il est opposé au champ appliqué, puisque c'est un effet d'induction, et le calcul (quantique) montre qu'il est extrêmement faible.

Ce phénomène, appelé diamagnétisme, est général pour tout atome ; mais, quand l'atome a un moment magnétique, le diamagnétisme est masqué par un effet plus important, que nous allons étudier dans le prochain paragraphe.

### 3.2.6 Le paramagnétisme

Le paramagnétisme concerne les atomes dont le moment magnétique totale est *non nul*.

Chaque atome est soumis à la force produite par le champ magnétique extérieur sur son moment atomique. Écartons d'abord une idée suggérée par notre expérience des objets macroscopiques, mais qui n'est pas exacte à l'échelle atomique : sous l'influence de la force exercée par le champ, le moment atomique s'alignerait sur ce champ.

Une petite aiguille aimantée le fait, mais c'est à cause de l'amortissement dû aux frottements. Si l'aiguille était parfaitement libre autour de son pivot, elle oscillerait indéfiniment autour de la direction du champ appliqué. Or, il n'y a pas d'amortissement pour les mouvements de l'atome. De fait, par effet gyroscopique, le moment atomique tourne à vitesse uniforme autour du champ, en maintenant constant son angle avec ce champ (cf fig 3.1).

En conception quantique, cette projection peut prendre une des valeurs  $g\mu_B m_J$ , le nombre  $m_J$  variant par saut égal à 1, de  $J$  à  $-J$ . L'énergie du moment magnétique dans le champ d'excitation magnétique est (cf équation 3.4) :

$$E = -g\mu_B m_J (\mu_0 H)$$

La précession provoquée par l'action du champ sur l'atome laisse le nombre quantique  $m_J$  constant. Mais l'énergie de l'atome fluctue ; au gré de ces *fluctuations thermique*, le moment atomique peut sauter d'une valeur de  $m_J$  à l'autre, c'est-à-dire changer son orientation par rapport au champ.

Comment se font ces variations d'orientation du moment ? Deux effets s'opposent :

- d'une part, pour diminuer autant que possible l'énergie magnétique,  $m_J$  tend à être le plus grand possible ;
- d'autre part, l'agitation thermique favorise le désordre, c'est-à-dire le peuplement uniforme de tous les niveaux  $m_J$ , de  $-J$  à  $J$ .

Dans ce système, comme dans d'autres que nous avons déjà rencontrés, l'équilibre est défini par la loi de Boltzmann : la probabilité d'occupation d'un niveau  $m_J$  est proportionnelle au facteur exponentiel :

$$\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{g\mu_B m_J \mu_0 H}{k_B T}\right)$$

Précisons les ordres de grandeur correspondant à une situation réelle et courante. Par exemple,  $H$  est un champ obtenu aisément avec une bobine usuelle ( $1 \times 10^3 \text{ A m}^{-1}$  ou  $\mu_0 H = 1 \times 10^{-3} \text{ T}$ ).  $T$  est la température ambiante. Nous prendrons  $g = 2$  et un système où il y a pour  $m_J$  deux valeurs possibles :  $-1/2$  et  $+1/2$ . On trouve alors que, entre les niveaux de plus basse et de plus forte énergie, la différence d'occupation n'est que de  $1/1000$  en valeur relative : la répartition des moments sur les deux niveaux est donc très proche d'une répartition uniforme. L'aimantation du solide dans son ensemble est donc très faible.

La situation serait la même pour des systèmes à nombreux niveaux  $m_J$ .

Telle est l'explication du fait que nous avons signalé au début du chapitre : le champ magnétique n'a en général qu'une influence faible sur le solide ; tant bien même l'atome possède un moment magnétique non nuls, ces moments sont très partiellement orientés par le champ magnétique appliqué à cause de l'agitation thermique.

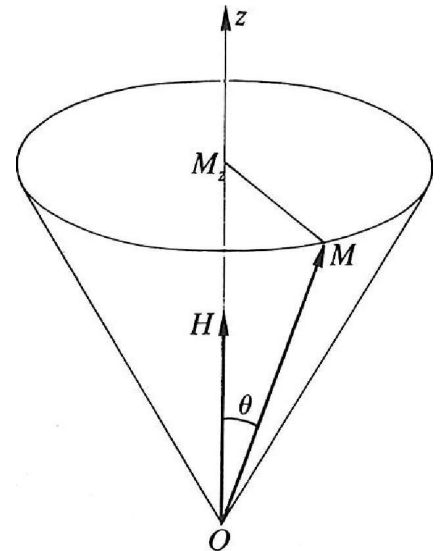


FIGURE 3.1: Précession du moment magnétique atomique autour du champ magnétique appliqué. On voit que la norme est constante durant la précession et que la projection sur l'axe du champ magnétique appliqué reste elle aussi constante.

15. On citera l'exception notable du refroidissement par désaimantation adiabatique qui permet d'atteindre des températures cryogéniques extrêmes.

En pratique, les effets du paramagnétisme sont négligeables<sup>15</sup> mais c'est l'introduction nécessaire à la compréhension des propriétés des corps fortement magnétiques.

Comme nous l'avons vu au début du chapitre l'aimantation macroscopique du solide est caractérisée par l'intensité d'aimantation,  $M$ , ou moment magnétique par unité de volume (c'est le moment atomique « moyen » multiplié par le nombre d'atomes par unité de volume).

Le calcul à partir de la loi de Boltzmann (voir exercice ??) montre que, pour des champs pas trop élevés et des températures pas trop basses,  $M$  est proportionnel à  $H$ . Le rapport, ou susceptibilité magnétique,  $\chi_m$ , est typiquement de l'ordre de  $1 \times 10^{-3}$ . La susceptibilité<sup>16</sup> est inversement proportionnelle à la température (loi de Curie) :

$$\chi_m = \frac{M}{H} = \frac{C}{T}$$

où  $C$  est la constante de Curie.

Toutefois, quand le champ et le moment atomique sont grands, et que la température est très basse, la loi de Curie n'est plus valable : on se rapproche de la saturation, où tous les moments sont alignés. Ainsi, à 1 K et dans un champ  $H$  de  $3 \times 10^6 \text{ A m}^{-1}$  le sulfate de gadolinium a une aimantation de  $3 \times 10^5 \text{ A m}^{-1}$ . Nous rencontrons là un premier exemple de solide aimantable de façon notable ; encore faut-il que ce solide soit placé dans des conditions extrêmes.

### 3.3 Ferromagnétisme

Venons-en maintenant aux exceptions, les corps qui peuvent être fortement magnétiques dans des conditions banales. Sur les milliers de minéraux naturels de l'écorce terrestre, il en est un, l'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , qui peut être fortement aimanté spontanément : c'est la "pierre à aimant", connue depuis l'Antiquité. Parmi les métaux, il en est un, le fer, qui s'aimante fortement à température ordinaire dans une bobine électrique, et deux autres, le nickel et le cobalt, qui s'aimantent un peu moins. En fait, après toutes les recherches sur le magnétisme, on a étendu le nombre et la diversité des substances "magnétiques". Mais elles restent néanmoins de rares exceptions.

La tâche du physicien est de trouver quelle est l'origine de ces propriétés extraordinaires, si possible en gardant le modèle d'atomes porteurs d'un moment magnétique, qui est valable pour les substances non magnétiques.

Nous allons voir que le ferromagnétisme est une sorte de paramagnétisme où tout les moments dipolaires atomiques sont orientés dans la même direction. Cette orientation se fait *spontanément* à l'échelle macroscopique et seuls des considérations purement quantique vont pouvoir expliquer son origine.

16. SecTD :Paramgt



### 3.3.1 Champ moléculaire

Ce qui rend magnétiquement presque inertes (i.e paramagnétique) la très grande majorité des solides, ce n'est pas qu'individuellement les atomes aient un moment magnétique trop faible, c'est que ces moments ont des orientations qui restent désordonnées, parce qu'elles sont peu influencées par le champ extérieur.

La condition d'une aimantation forte est que les moments atomiques s'ordonnent globalement. Ce n'est pas possible normalement parce que l'action directrice du champ, d'énergie  $H \cdot \mu$  est de beaucoup surpassée par le désordre d'agitation thermique d'énergie  $k_B T$ . Nous avons signalé qu'il est possible de réaliser une bonne orientation en augmentant le champ et en diminuant la température. Mais le fer est aimanté à température ordinaire et à champ faible, voire nul. Par lui-même, dans ces conditions, le champ extérieur n'est pas capable d'orienter suffisamment les moments atomiques ; qu'est-ce qui le fait alors ?

C'est Pierre Weiss qui, en 1910, a répondu à cette question en lançant l'idée qui, transformée et affinée, reste toujours à la base de la théorie du comportement du fer dans un champ magnétique et, plus généralement, du ferromagnétisme.

Le champ appliqué serait aidé par un champ magnétique bien plus fort et engendré par le fer lui-même, que Weiss a appelé champ moléculaire<sup>17</sup>. Sans en chercher l'origine, Weiss a d'abord montré ce qu'on peut tirer de cette hypothèse.

L'existence de ce champ moléculaire en un site est due à l'"action" des atomes voisins quand ceux-ci commencent à s'orienter dans la direction du champ appliqué, donc quand l'intensité d'aimantation n'est pas nulle ; Weiss a alors supposé simplement que le champ moléculaire, parallèle à la direction commune de  $H$  et de  $M$ , est proportionnel à l'aimantation,  $M$ . Ainsi, le champ effectif agissant à l'intérieur du solide n'est plus  $H$  mais  $H + \lambda M$ .

### 3.3.2 Origine microscopique du champ moléculaire

*Impossibilité d'une explication classique* Éliminons d'abord un processus qui, pourtant, semble le plus naturel, l'action de forces magnétiques classiques entre moments d'atomes voisins. Dit autrement, les champs magnétiques créés par les moments magnétiques atomiques déjà alignés auraient tendance à aligner les autres. Il faut rejeter cette hypothèse en regardant les ordres de grandeur expérimentaux.

En effet, à partir des données expérimentales nous savons que l'aimantation du fer à saturation est de  $M = 2 \times 10^6 \text{ A m}^{-1}$  et avec  $\lambda = 5000$ . Ainsi, le champ moléculaire,  $\lambda M$ , devrait être de l'ordre de l'ordre de  $1 \times 10^{10} \text{ A m}^{-1}$  ce qui correspond à un champ magnétique  $B = \mu_0 \lambda M \approx 1000 \text{ T}$ . Or, le champ créé en un site du réseau par les moments des atomes voisins, même tous parallèles, est inférieur au

17. Le nom a été conservé bien qu'il nous paraisse aujourd'hui impropre : il n'y a pas de molécule dans le fer métallique. Une dénomination plus correcte, couramment utilisée en mécanique statistique, est *champ moyen*.

18. Le champ magnétique créé par un moment magnétique est  $B_{\text{mt mgt}} = \frac{\mu_0 m}{4\pi r^3} (2 \cos \theta e_r + \sin \theta e_\theta)$ , ce qui donne avec  $m = 1 \times \mu_B$  et  $r = 0.1 \text{ nm} \approx 1 \text{ T}$

*millième* de cette valeur<sup>18</sup>. L'origine du champ moléculaire, postulé par Weiss, est donc autre.

*L'explication quantique : le terme d'échange* La physique quantique prévoit entre les moments magnétiques d'atomes voisins l'existence de forces de couplage qui tendent à donner à ces moments une orientation relative préférentielle. Ces couplages sont de nature différente suivant la structure atomique et le type de liaisons. Une contribution à ce couplage est le terme "d'échange" (Heisenberg) dans l'énergie calculée pour le système : il provient de l'indiscernabilité des électrons ; une permutation de deux électrons ne doit changer ni la fonction d'onde ni l'énergie.

On trouve que l'énergie d'échange tend toujours à rendre les moments magnétiques d'atomes voisins parallèles et de sens opposés. Ce terme, prépondérant dans quelques isolants, ne joue qu'un faible rôle dans les métaux, car la délocalisation des électrons de valence nécessite l'introduction d'autres termes. L'un de ceux-ci, dit de Coulomb, favorise, du fait du principe de Pauli, la présence de spins parallèles dans deux atomes voisins. Le couplage résulte de l'ensemble de ces effets et de quelques autres plus complexes. La distance interatomique, la délocalisation plus ou moins forte des électrons, le degré de remplissage de la couche électronique responsable du magnétisme, sont les facteurs qui déterminent le signe et la valeur du couplage total entre moments magnétiques d'atomes voisins.

Pour essayer d'expliquer par quel processus un couplage découle de la théorie quantique, nous prendrons l'exemple simple de la molécule d'hydrogène, qui peut être traitée par le calcul. La molécule d'hydrogène est constituée par deux noyaux  $H^+$  à la distance 0.108 nm et deux électrons. La mécanique quantique, à partir de l'équation de Schrödinger, est capable de déterminer la répartition moyenne des électrons, ou encore la distribution moyenne de la densité de charge négative autour des noyaux. On peut trouver aussi l'énergie de liaison entre atomes : c'est la différence entre les énergies de la molécule  $H_2$  et des deux atomes  $H$  séparés. Suivant que les spins des électrons sont parallèles de même sens ou de sens contraires, la répartition spatiale de la charge est différente, ainsi que l'énergie de liaison dans la molécule. Cette énergie est positive pour les spins de même sens : la molécule tend à se dissocier spontanément en deux atomes ; elle est négative pour les spins de sens opposés : les deux atomes sont attirés l'un vers l'autre pour former la molécule comme s'il s'exerçait entre eux une force : c'est la force de couplage. L'énergie gagnée quand les noyaux se rapprochent à leur distance d'équilibre (0.108 nm) est de 4.75 eV. Cette énergie est de nature électrostatique, puisqu'elle provient d'une modification de la distribution de la charge négative ; elle est purement quantique, puisque, en théorie classique, la position des électrons n'est pas influencée par leurs spins, tandis que l'orientation de ceux-ci intervient en théorie quantique, à cause du principe de Pauli.

Si l'on attribue l'énergie de couplage à un champ magnétique "moléculaire"  $H_m$ , le travail pour le retournement d'un moment magnétique serait  $2\mu_B\mu_0H_m$ . Dans la molécule  $H_2$ ,  $H_m$  vaudrait  $3 \times 10^{10} \text{ A m}^{-1}$  soit "équivalent à un champ magnétique  $\mu_0H_m$  de l'ordre de 100 T, c'est une valeur très considérable; de l'ordre de celle qui est trouvée dans le fer.

Plus précisément, soit  $\phi(1,2)$  la fonction d'onde des deux électrons de la molécule  $H_2$ . Le principe d'exclusion de Pauli exige que cette fonction soit antisymétrique par permutation des deux électrons :

$$\phi(1,2) = -\phi(2,1)$$

La fonction d'onde  $\phi(1,2)$  est le produit d'une fonction d'onde spatiale  $\psi(r_1, r_2)$  et d'une fonction de spin  $\chi(s_1, s_2)$  chacune des deux pouvant<sup>19</sup> être symétrique ou anti-symétrique.

Dans le cas de la molécule de dihydrogène il y a deux fonctions d'ondes, la première  $\psi_S(1,2)$  symétriques :

$$\psi_S(1,2) = (1/\sqrt{2})(\psi_{a1}\psi_{b2} + \psi_{a2}\psi_{b1})$$

et la deuxième  $\psi_A(1,2)$  anti-symétriques :

$$\psi_A(1,2) = (1/\sqrt{2})(\psi_{a1}\psi_{b2} - \psi_{a2}\psi_{b1})$$

La fonction d'onde symétrique correspond à des interférences constructives des fonctions d'ondes des atomes d'hydrogène alors que la fonction d'onde antisymétrique correspond à des interférences destructives (cf fig. 3.2).

Les fonctions d'ondes de spin sont celles de triplet<sup>20</sup> pour le cas symétrique :

$$\chi_S = |\uparrow_1\uparrow_2\rangle; (1/\sqrt{2})(|\uparrow_1\downarrow_2\rangle + |\uparrow_2\downarrow_1\rangle); |\downarrow_1\downarrow_2\rangle$$

et la fonction de spins singulet<sup>21</sup> :

$$\chi_A = (1/\sqrt{2})(|\uparrow_1\downarrow_2\rangle - |\uparrow_2\downarrow_1\rangle)$$

Le principe d'exclusion de Pauli impose alors qu'une fonction d'onde spatiale symétrique soit multipliée par une fonction d'onde anti-symétrique et inversement ce qui permet d'écrire deux fonctions d'ondes  $\phi_I$  et  $\phi_{II}$  :

$$\phi_I = \psi_S(1,2)\chi_A(1,2) \quad \text{et} \quad \phi_{II} = \psi_A(1,2)\chi_S(1,2)$$

Les deux énergies associés<sup>22</sup> à ces fonctions d'ondes peuvent s'écrire :

$$E_I = E_0 + 2J \quad \text{et} \quad E_{II} = E_0 - 2J$$

avec le terme d'échange  $J$  :

$$J = \int \psi_{a1}^* \psi_{b2}^* H(r_{12}) \psi_{a1} \psi_{b2} dr_1 dr_2$$

19. Pour la fonction d'onde spatiale, seul compte la densité de probabilité de telle sorte que dans un volume élémentaire  $dV$  il faut avoir  $\psi^2(r_1, r_2)dV = \psi^2(r_2, r_1)dV$  et on peut donc avoir

$$\psi(r_1, r_2) = \pm\psi(r_2, r_1)$$

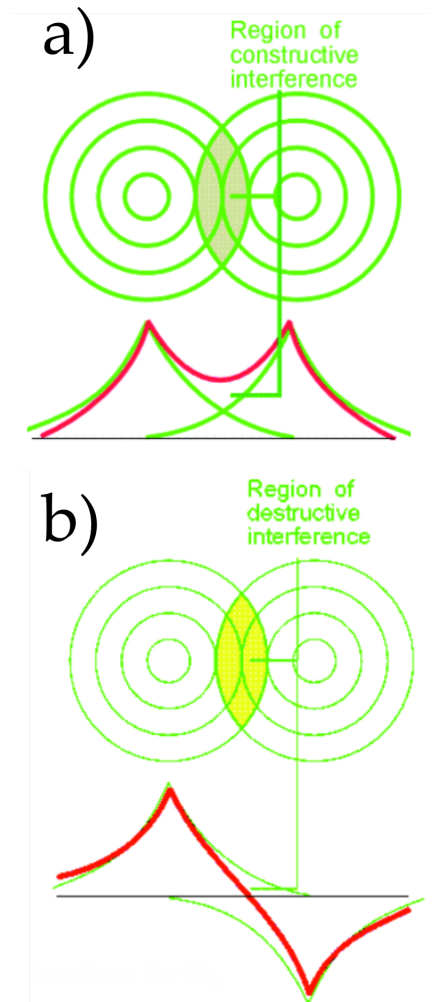


FIGURE 3.2:

20.  $S = 1; m_s = -1, 0, 1$

21.  $S = 0; m_s = 0$

22. Obtenues à partir de l'hamiltonien du système  $H_0 = -\hbar^2/2m(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V_1 + V_2 + H(r_{12})$

où  $H(r_{12})$  est l'hamiltonien due à l'interaction Coulombienne entre les deux électrons distant de  $r_{12}$  :

$$H(r_{12}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{12}^2}$$

Ainsi, les deux niveaux d'énergies sont séparés de l'énergie  $4J$ . Pour la molécule de  $H_2$ ,  $E_I$  est à une énergie inférieure de celle de  $E_{II}$  et les électrons ont donc tendance à aligner leur spins comme dans la fonction d'onde  $\chi_A$ , c'est à dire anti-parallèle.

Le niveau d'énergie le plus bas correspond à celui minimisant la répulsion électrostatique des deux électrons de l'hamiltonien  $H(r_{12})$ . Si, comme cela est le cas pour la molécule  $H_2$ , le niveau d'énergie le plus bas correspond à la fonction d'onde spatiale symétrique  $\psi_S$ , alors, du fait du principe d'exclusion de Pauli, la fonction de spin doit être antisymétrique et les deux spins anti-parallèles. Si, et cela est très rare, c'est la fonction d'onde spatiale antisymétrique  $\psi_A$  qui minimise la répulsion électrostatique, alors, cette fois-ci, la fonction de spin doit être *symétrique* et les spins doivent être alignés.

Passons maintenant au cas de l'atome de fer dans le cristal. Le grand nombre des voisins et la complexité de l'atome avec ses très nombreux électrons ne permettent plus de calculs précis. Mais les faits mis en évidence dans la molécule  $H_2$  expliquent qualitativement ce qui se passe dans le fer. Les électrons de la sous-couche incomplète, qui est responsable du moment magnétique du fer, ont une distribution qui se recouvre partiellement pour un couple de voisins ; ainsi, la répartition des électrons dépend des orientations des spins, comme l'énergie de liaison des atomes.

Il se trouve que, dans le fer métallique, l'énergie des atomes avec moments magnétiques de même sens est plus basse que si les moments sont de sens opposés. De là vient la tendance à l'alignement spontané des moments, qui est le phénomène de base du ferromagnétisme. En terme peut-être un peu plus simple, dans le cas des ferromagnétique, les électrons, qui ont la même charge et se repoussent, ont la possibilité d'être plus éloignés en alignant leur spins.

Comme dans la simple molécule d'hydrogène, l'effet, d'origine quantique, est dû à des actions électrostatiques entre électrons. Mais on peut formellement exprimer cette interaction comme une interaction magnétique par le truchement d'un champ magnétique interne, dû aux moments atomiques : c'est le mystérieux champ moléculaire que Weiss avait postulé a priori.

### 3.3.3 Les éléments ferromagnétiques

La théorie quantique donne une base rationnelle à la conjecture de Weiss ; elle explique pourquoi il y a un si petit nombre de ferromagnétiques à température ordinaire. En effet, la première condition est l'existence d'un moment magnétique atomique notable : or, nous

avons vu que peu de configurations électroniques le permettent; ainsi, il y a peu de « candidats » au ferromagnétisme. Ensuite, il faut que l'énergie de couplage soit d'un signe tel qu'elle tende à rendre les moments parallèles. Enfin, cette énergie doit être assez grande par rapport à l'énergie d'agitation thermique,  $k_B T$ , pour que l'alignement des moments subsiste jusqu'à une température supérieure à l'ambiante

D'après le tableau 3.1, il n'y a que trois métaux ferromagnétiques à la température ambiante, le fer, le nickel et le cobalt. Deux autres, le dysprosium et le gadolinium, ont de forts moments, mais ils ne sont ferromagnétiques qu'au-dessous de 85 K et 292 K respectivement. Le manganèse a un moment magnétique assez grand, supérieur à celui du fer, mais l'énergie de couplage ne produit pas l'alignement des moments. Toutefois, si ces atomes de manganèse sont engagés dans la structure d'un alliage avec deux éléments non magnétiques, l'aluminium et le cuivre, les conditions sont telles que le couplage magnétique aligne les moments du manganèse. L'alliage, dit de Heussler,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , est ferromagnétique jusqu'à 710 K.

TABLE 3.1: Température de Curie et intensité d'aimantation spontanée à 0 K de quelques ferromagnétiques

substance (K)	température de Curie (K)	moment de l'atome magnétique (magnétons)	intensité d'aimantation s
fer	1043	2.2	
cobalt	1400	1.7	
nickel	631	0.6	
gadolinium	292	7.1	
dysprosium	85	10.1	
$\text{Cu}_2\text{MnAl}$	710	3.5	
MnBi	630	3.5	
CrTe	339	2.5	
CrO <sub>2</sub>	392	2.0	
EuO	69	6.8	

Terre rare neodyme fer Bore lanthanides qui sont connus pour leur capacité à porter un grand moment magnétique sur leur orbitale f très localisée.

### 3.4 Comportement des ferromagnétiques dans un champ magnétique

Jusqu'ici, nous avons montré comment, grâce aux couplages magnétiques, il peut exister une aimantation spontanée au-dessous de la température de Curie. Mais beaucoup de faits restent à expliquer. L'état magnétique d'un morceau de fer à la température ambiante est très variable; en particulier, le fer peut être complètement désaimanté : comment est-ce compatible avec l'aimantation spontanée? Quand il est aimanté, son aimantation dépend du champ auquel il est soumis, mais aussi des champs auxquels il a été soumis antérieurement. Le comportement de différents matériaux dans les mêmes champs est très variable.

Les faits observés sur le magnétisme de la matière, dans les cas où l'aimantation peut être très forte, forment un ensemble très compliqué. L'idée théorique qui l'éclaire est le concept du domaine de Weiss. Sans entrer dans les détails, nous montrerons comment ce concept explique, schématiquement au moins, quelques propriétés typiques des corps magnétiques, en particulier celles qui ont d'importantes applications techniques.

### 3.4.1 Les domaines de Weiss

Soit un cristal de fer, à la température ambiante, c'est-à-dire bien au-dessous de sa température de Curie. Dans un champ magnétique nul, on constate que ce cristal peut avoir un moment magnétique global nul. Or, nous savons que, à l'échelle atomique, les moments magnétiques des atomes voisins sont alignés parallèlement et dans le même sens. Pour résoudre cette contradiction, Weiss a émis l'idée que le cristal est divisé en domaines, de dimensions assez faibles par rapport au volume du cristal, mais assez grandes par rapport aux distances interatomiques (au moins quelques micromètres). Les moments sont alignés dans chacun des domaines, qui sont aimantés spontanément; mais les directions d'aimantation des différents domaines sont différentes, si bien que le moment magnétique de l'ensemble du cristal peut être nul (cf fig.3.3).

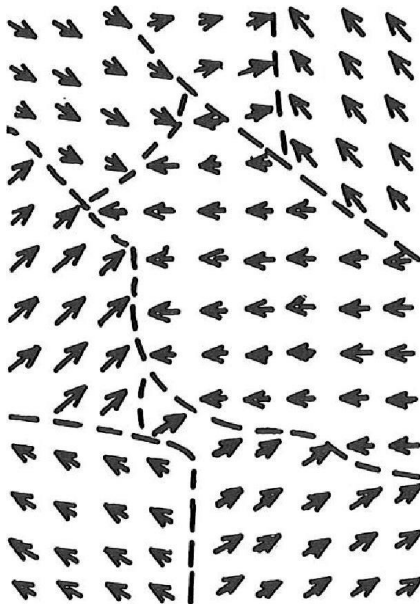


FIGURE 3.3: Schéma des domaines de Weiss

### 3.4.2 Le cycle d'hystérésis

## 3.5 TD 3

## 3.5.1 Questions de cours

- 1.
- 2.

## 3.5.2 Calcul classique du moment magnétique orbitale d'un électron

Nous supposons que l'électron est une masse ponctuelle  $m_e$  de charge  $e$  localisée en un point  $M$  de l'espace, tournant autour d'un centre fixe  $O$ , où est placé le noyau.

De plus, nous supposons que l'orbite est circulaire, plane, et que la vitesse de l'électron sur l'orbite a un module constant,  $v$ . Toujours dans le cadre de la physique classique, on imagine un mouvement planétaire de l'électron autour du noyau. L'électron suit donc une orbite circulaire de rayon  $R$

1. Donner le moment cinétique  $J$  classique de l'électron.
2. L'électron étant en mouvement, on peut lui associer un courant électrique  $I$ . Donner la valeur de  $I$ .
3. Donner alors le moment magnétique  $\mu$  de cette boucle de courant.
4. Montrer que :

$$\mu = \gamma J$$

où  $\gamma$  est le facteur gyromagnétique. Donner la valeur de  $\gamma$ .

5. On suppose que la projection moment cinétique  $J$  est quantifié :  $J = m\hbar$ . Montrer alors que le moment magnétique orbitale de l'électron s'exprime en fonction du magnéton de Bohr.

## 3.5.3 Paramagnétisme : modèle de Langevin et modèle quantique

Considérons un corps constitué d'atomes identiques, dont le moment cinétique totale est caractérisé par le nombre quantique  $J$ , plongé dans un champ d'excitation magnétique uniforme  $H$ . Ce champ est dirigé suivant  $Oz$ ,

1. Donner l'énergie d'un moment individuel  $\mu$  dans le champ  $H$

La projection  $\mu_z$  du moment magnétique atomique sur la direction du champ ne peut prendre que les  $(2J + 1)$  valeurs discrètes suivantes :

$$\mu_z = m_J g \mu_B$$

avec  $m_J = -J - J + 1, \dots, J$

2. Donner l'énergie quantifiée d'un moment individuel  $\mu$  dans le champ  $H$

Le moment magnétique est supposé en contact avec thermostat (par exemple l'air ambiant) à la température  $T$  qui apporte une énergie sous forme thermique de  $k_B T$ . L'état quantique caractérisé par  $m_J$  existe, à la température  $T$ , avec une probabilité proportionnelle au facteur de Boltzmann.

3. Donner la probabilité de trouver la projection du moment magnétique le long de Oz égale à  $m_J g \mu_B$ . On introduira pour normer la probabilité la fonction de partition  $Z$  telle que :

$$Z = \sum_{m_J=-J}^J \exp(m_J g \mu_B \frac{\mu_0 H}{k_B T})$$

Lorsque le champ magnétique n'est pas nul, le calcul précédent montre qu'il y a une probabilité plus forte pour que  $m_J$  soit positif plutôt que négatif. Cela veut dire que, en moyenne, à la température  $T$ , le moment magnétique possède une composante positive suivant le champ  $H$ . L'intensité de cette valeur moyenne est d'autant plus importante que  $H$  est fort, ou que  $T$  est faible.

4. Écrire l'expression de la valeur moyenne  $\langle \mu \rangle$  du moment magnétique d'un moment individuel  $\mu$  dans le champ  $H$ .

Pour simplifier les calculs sans perdre en interprétation physique, nous considérons le cas le plus simple où les moments magnétiques ne sont que des moments de spin, c'est-à-dire  $J = 1/2$ ,  $g = 2$  et  $m_J$  ne pouvant prendre que les deux valeurs  $1/2$  et  $-1/2$ .

5. Modifier et simplifier les expressions de la fonction de partition  $Z$  et de la valeur moyenne  $\langle \mu \rangle$  du moment magnétique. On rappelle que :

$$\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

6. Tracer la courbe de l'aimantation  $M$  qui est obtenue en multipliant la valeur du moment magnétique d'un atome par le nombre d'atome  $N$  par unité de volume.
7. Montrer qu'à faible champ d'excitation magnétique  $H$  (ou grande température  $T$ ) on retrouve la loi de Curie. Donner le coefficient de Curie. On rappelle que pour  $x \ll 1$ ,  $\tanh x \approx x$ .

Dans le cas général où  $J$  est différent de  $1/2$ , le calcul donne le résultat suivant :

$$M = N g J \mu_B \mathfrak{B}_J(x) \quad (3.8)$$

avec :

$$x = \frac{g J \mu_B \mu_0 H}{k_B T}$$

et où  $\mathfrak{B}_J(x)$  est la fonction de Brillouin définie par :

$$\mathfrak{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{x}{2J}$$

8. Vérifier que dans le cas  $J = 1/2$  on retrouve bien le résultat précédent.



9. Quelle est la limite pour  $x$  tend vers l'infini de la fonction de Brillouin. Quel en est la signification physique.
10. Vérifier que pour <sup>23</sup>  $x \ll 1$ , on retrouve à nouveau la loi de Curie. Donner la nouvelle expression de la constante  $C$  de Curie.
23. On a alors  $\coth x \approx 1/x$

Une limite particulièrement importante est la limite « classique » obtenue pour les grands nombres quantiques.

11. Montrer que quand  $J$  tend vers l'infinie la fonction de Brillouin converge simplement vers une fonction limite, *la fonction de Langevin*, donnée par :

$$\mathfrak{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

### 3.6 CQFR

1. Macroscopiquement, il existe trois types de réponse d'un matériau à un champ magnétique. Le diamagnétisme ( $\chi_m < 0$  et extrêmement faible  $\approx 1 \times 10^{-6}$ ), le paramagnétisme ( $\chi_m < 0$  et très faible  $\approx 1 \times 10^{-3}$ ) et le ferromagnétisme ( $\chi_m > 0$  et extrêmement forte  $\approx 1 \times 10^3 - 1 \times 10^5$ ).
2. La principale origine microscopique des effets magnétiques macroscopique est le moment magnétique des électrons.
3. Le moment magnétique des électrons a deux origines :
  - Un moment magnétique intrinsèque relié au spin de l'électron
  - Un moment magnétique orbital dont l'image classique est lié à la rotation de l'électron autour du noyau. Ces deux contributions sont couplées. Le moment magnétique d'un électron se compte en magnéton de Bohr  $\mu_B$ .
4. Au sein d'un atome, les couches atomiques pleines ne contribuent plus au moment magnétique total de l'atome. Si bien que le moment magnétique atomique total est toujours bien plus faible que la somme des moments magnétiques de ses électrons. Les atomes dont le moment magnétique total n'est pas nul sont dit paramagnétiques.
5. Le couplage des moments magnétiques au sein d'un solide est un processus complexe qui n'a pas été traité dans de ce chapitre. Néanmoins, le moment magnétique d'un solide reste du même ordre de grandeur que le moment magnétique des atomes qui le compose.
6. L'énergie d'interaction entre le moment magnétique  $\mu$  d'un matériau et un champ magnétique externe  $\mu_0 H$  ( $\mu_0 \mu H$ ) et quasi systématiquement très faible devant l'énergie thermique  $k_B T$  si bien que tout les niveaux magnétiques accessibles au système sont quasi equi-peuplés conduisant à une susceptibilité magnétique macroscopique  $\chi_M$  extrêmement faible.
7. Le ferromagnétisme est expliqué microscopiquement par l'alignement des moments magnétiques d'un matériau paramagnétiques via un champ moléculaire extrêmement intense (de l'ordre de 150 T) qui vient contrecarrer le désordre lié à l'énergie d'agitation thermique  $k_B T$ .
8. L'origine du champ moléculaire est purement quantique. Pour certain élément comme le fer, le nickel ou encore le chrome la configuration la plus stable, c'est à dire celle qui minimise la répulsion électrostatique des nuages électroniques et celle qui, à cause du principe d'exclusion de Pauli, oblige les spins à être tous alignés. Cet alignement est analogue à l'apparition du champ magnétique moléculaire.
9. Etre ferromagnétique, ne suffit pas à un matériau pour garantir l'apparition d'un champ magnétique rémanent (i.e un aimant permanent). En effet, au sein du matériau apparait des domaines de

Weiss. Le cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique est la manifestation macroscopique des domaines de Weiss à l'échelle microscopique.

