

Physique des matériaux



*Résumé de cours sur la physique des matériaux
Janvier 2006.*

Physique des matériaux

Bienvenu dans le monde passionnant de l'infiniment petit ! Bien que ce cours de « physique des matériaux » soit très abstrait, il n'en est pas moins très intéressant. Au premier abord, c'est rebutant (notamment avec l'arrivée de la mécanique quantique, qui change notre façon de raisonner), mais en étudiant cette matière d'un peu plus près, on s'aperçoit que c'est intéressant (pour qui veut bien se donner la peine de s'y intéresser...).

Les trois chapitres constituant ce cours, tendent de répondre à la question « Pourquoi certains matériaux conduisent-ils le courant ? ».

Dans un premier temps, on découvre le modèle de Drude, qui donne une réponse à cette question, mais présente un inconvénient : il ne 'colle' pas toujours à l'expérience...

Dans un second temps, on découvre le modèle de Sommerfeld, qui fait appel à la mécanique quantique, et qui s'avère être en accord avec l'expérience (il explique la linéarité entre la conductivité et la température), mais ne prend pas en compte la périodicité du réseau.

Dans un troisième temps, on plonge dans les cantiques de la mécanique quantique, pour explorer le modèle de Brillouin. Ce modèle tient compte de la périodicité du réseau, et qui plus est, il fait apparaître la notion de bande interdite.



Tout au long du cours, vous trouverez des 'bulles' comme celles-ci. En général, ces bulles vous indiquent un point important à retenir !

Physique des matériaux

Chapitre 1 : La matière

1. Introduction à la matière

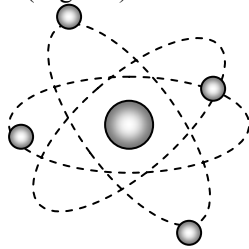
1.1. Introduction à la notion d'atome

La matière dont est formé l'Univers qui nous entoure revêt de formes très diverses :

- condensée : solide, liquides
- diluée : vapeur, gaz, plasmas

Dans cette liste, on accordera une place privilégiée aux solides, car ce sont eux que nous avons le plus souvent à considérer.

On considère que les atomes et les ions sont les briques de bases. L'atome est constitué d'un noyau (positif) autour duquel gravitent des électrons (négatifs) :

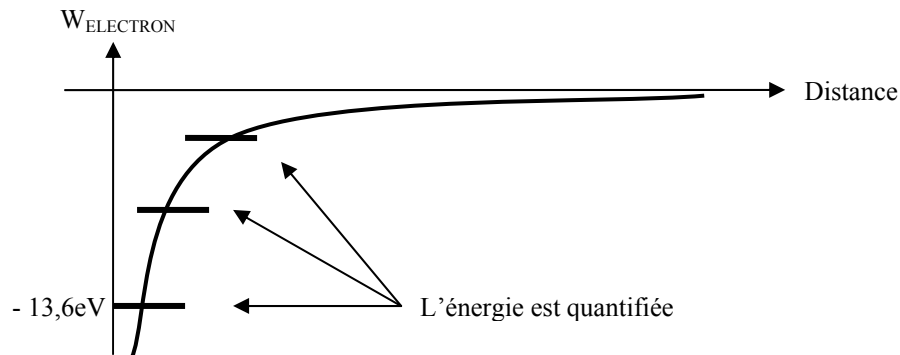


Les points importants :

Z	Nombre d'électron Numéro atomique
Charge du nuage d'électrons	-Z.q
Charge du noyau	Z.q

1.2. Approche du model énergétique

L'énergie d'un électron est liée à la distance par rapport au centre du noyau :



On considère que l'énergie est nulle à l'infinie. On obtient une courbe continue, mais la mécanique quantique à quantifier cette énergie.

1.3. Approche de la mécanique quantique

La matière est composée d'atomes ou molécules qui obéissent à des lois physiques souvent différentes de celles auxquelles nous sommes accoutumés dans le monde macroscopique (c'est-à-dire à notre échelle). Cela ne veut pas dire que les lois fondamentales de la physique ne sont pas les mêmes pour les atomes. Cela veut dire que certains effets de ces lois physiques peuvent apparaître prépondérants à une échelle alors qu'ils ont peu d'importance dans une autre. On s'est ainsi aperçu que la mécanique classique (qui avait été développée pour décrire le mouvement des objets macroscopiques), était incapable de décrire de manière satisfaisante, certains phénomènes comme le rayonnement du corps noir, l'effet photoélectrique, ou l'effet Compton. Il a fallu pour cela introduire une nouvelle théorie : la mécanique quantique, pour expliquer et comprendre, le comportement d'objets microscopiques, comme les atomes, les molécules, les noyaux, ainsi que leurs assemblages.

La structure de l'atome a été un moteur important pour introduire la physique quantique, car on ne pouvait pas la comprendre dans le cadre de la physique classique. Ainsi pour l'atome d'hydrogène (constitué d'un seul électron et d'un proton), l'image la plus simple est d'imaginer que l'électron tourne autour du proton, comme la Terre tourne autour du soleil. Un tel édifice serait instable en physique classique, car l'électron devrait rayonner et

« tomber » sur le proton : or cette instabilité n'est pas observée ! La mécanique quantique permet, par contre, d'apporter une description satisfaisante de l'atome d'hydrogène et de tous les atomes de la classification périodique.



On retiendra que la mécanique quantique est la théorie la plus adaptée pour comprendre, et interpréter, le monde microscopique (les atomes, les noyaux).

1.4. Dualité onde corpuscule

La physique classique fait une distinction entre :

- les particules
- les ondes

Une particule correspond à une densité d'énergie localisée dans l'espace. Une onde correspond à une délocalisation de l'énergie. Ainsi un matériau est constitué de particules, alors qu'un faisceau lumineux est constitué de d'ondes électromagnétiques. On appellera corpuscule les objets qui se comportent comme des particules classiques, et nous réserverons le terme de particule à un objet caractérisé par une densité d'énergie qui peut être soit un corpuscule soit une onde. Dans le monde macroscopique, les corpuscules obéissent aux équations de la mécanique classique. Dans sa forme la plus simple c'est la loi de Newton. D'un autre côté, les ondes obéissent à des équations aux dérivées partielles avec des conditions aux limites qui dépendent du problème considéré ; ceci conduit en général, à des solutions où toutes les énergies ne sont pas permises. Ainsi le pincement d'une corde de guitare, ne donne qu'une fréquence fondamentale, et ses harmoniques, mais pas un spectre continu de fréquences. L'évolution d'une particule dans une théorie classique est déterministe, ce qui signifie que l'évolution d'un corpuscule est caractérisé par une trajectoire, et par la notion de causalité (tout effet à une cause). Or on s'est aperçu que les ondes, pouvaient parfois, se comporter, lors de l'interaction avec la matière, comme des corpuscules. De même, des corpuscules se comportaient, dans certaines conditions, comme des ondes. Ces deux aspects complémentaires, mais qui ne peuvent pas avoir lieu en même temps, de corpuscule et d'onde, sont habituellement désignés sous le nom de « dualité onde corpuscule ».

1.5. Relation de DE BROGLIE

Puisqu'une particule peut se comporter dans certaines conditions, comme une onde, on peut lui associer une longueur d'onde λ . La valeur de celle-ci est donnée par la formule de DE BROGLIE :

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

p : module de l'impulsion p

k : vecteur d'onde

h : constante de Planck

$$\hbar = h / 2.\pi$$

La fréquence de l'onde de matière associée à la particule, ainsi que sa pulsation, sont reliées à l'énergie de la particule, par la relation :

$$E = h.f = \hbar.w$$

E : Energie totale de la particule

h : constante de Planck

w : pulsation

f : fréquence

$$h = 6,6262.10^{-34} J.s^{-1}$$

$$\hbar = 1,055.10^{-34} J.s^{-1}$$



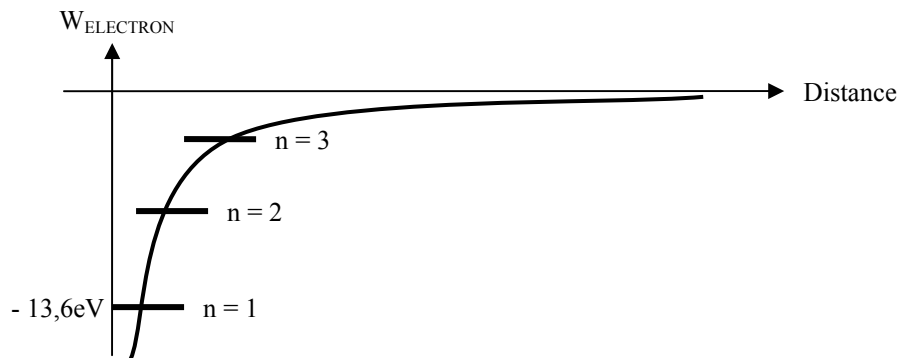
On retiendra : $E = h.f = \hbar.w$ et $\lambda = \frac{c}{f}$

1.6. Les nombres quantiques

Toute théorie est construite à partir de postulat. La description classique d'une particule se fait en termes de coordonnées de sa position, et de sa vitesse. Ceci n'est plus possible en mécanique quantique et il faut substituer à ces notions, celle de fonction d'onde, et d'opérateur. La fonction d'onde contient toute l'information sur la particule. La résolution de l'équation de Schrödinger, à partir de laquelle on obtient cette fonction d'onde, permet très souvent, de faire apparaître une factorisation de la fonction d'onde en plusieurs fonctions de variables distinctes, qui forment une famille caractérisée par un ou plusieurs indices. Si ces indices prennent des valeurs discrètes, ils sont qualifiés de nombres quantiques.

a) Le nombre quantique principal

Il caractérise le niveau d'énergie :



Nom	Nombre quantique principale
Lettre	n
Etendue	De 1 à de grandes valeurs positives entières

b) Le nombre quantique orbital

Il est associé au moment cinétique.

Il peut prendre les valeurs allant de 0 à n - 1.

Nom	Nombre quantique orbital
Lettre	L
Etendue	De 0 à n - 1

c) Le nombre quantique magnétique

Il est lié à la projection du moment magnétique sur B.

Il peut prendre les valeurs allant de - L à L

Nom	Nombre quantique magnétique
Lettre	m
Etendue	De -L à +L

d) Le nombre quantique de Spin

Il correspond au moment cinétique propre. Le spin n'a pas d'équivalent en mécanique classique, et c'est une propriété de nature purement quantique. Pour l'électron, on a $s = \pm \frac{1}{2} \hbar$

Nom	Nombre quantique de Spin
Lettre	S
Etendue	De +/- 1/2

1.7. Construction de l'atome à partir des nombres quantiques

Prenons le cas N = 1	$1S^2$	Contient 2 électrons
Prenons le cas N = 2	$1S^2 2S^2 2P^6$	Contient 8 électrons
Prenons le cas N = 3	$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3D^{10}$	Contient 18 électrons

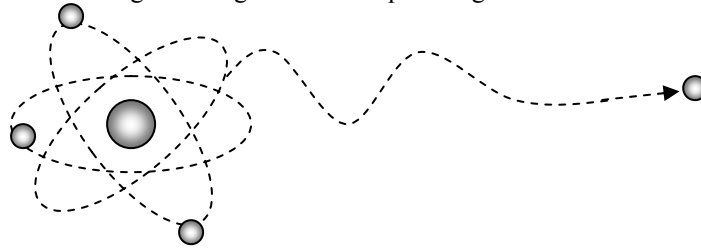
1.8. Principe d'exclusion de Pauli

Il ne peut y avoir qu'un seul électron par jeu de quatre nombres quantiques. Deux électrons ne peuvent pas avoir les quatre nombres quantiques égaux.

$1S^1$	Hydrogène
$1S^2$	Hélium
$1S^2 2S^2$	Lithium

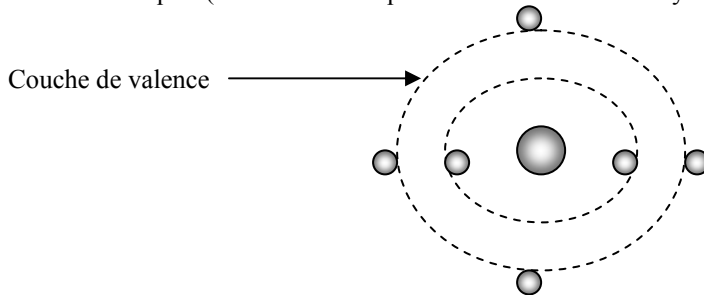
1.9. Les ions

Un ion est un atome qui a perdu ou gagné un ou plusieurs électrons. La charge de l'atome ne change pas (car un ion ne modifie pas le noyau), mais c'est la charge du nuage d'électron qui change.



1.10. La couche de valence

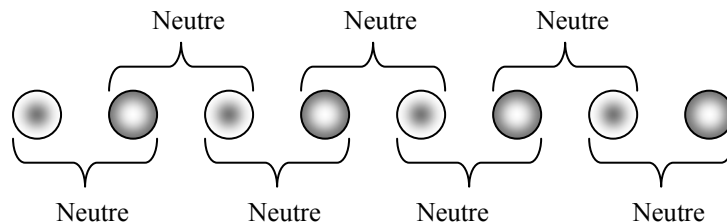
La couche de valence correspond à la couche externe de l'atome : ce sont les électrons de valence qui participent aux réactions chimiques (car ce sont eux qui sont le moins liés au noyau).



2. L'assemblage ionique

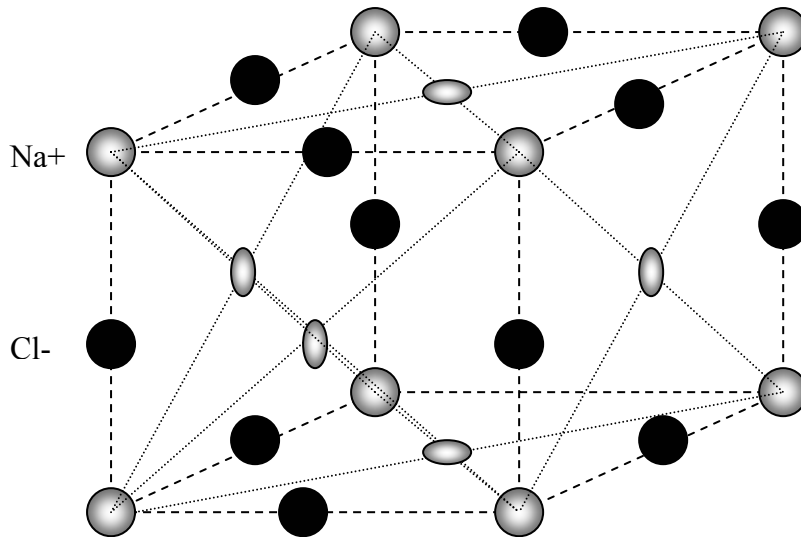
2.1. Introduction au concept

Les ions s'assemblent pour former des cristaux ioniques, dont la cohésion est assurée par la force de Coulomb à condition que des ions de signes contraires soient impliqués (les contraires s'attirent...). La distance inter ionique résulte de l'attraction et de la répulsion coulombienne entre ces ions, ainsi que de l'impénétrabilité des particules. L'arrangement des ions dans l'espace s'effectue selon l'idée de base suivante : la neutralité électrique doit être assurée à la plus petite échelle possible :



2.2. Le chlorure de Sodium

Le chlorure de sodium loge dans un réseau cubique à face centrée. Les atomes sont certes ionisés, mais la structure est électriquement neutre :



Intéressons-nous quelque peu à la structure électronique des atomes qui composent ce magnifique cube :

Chlore	Z = 17	K ₂ L ₈ M ₇	7 électrons de valence
Sodium	Z = 11	K ₂ L ₈ M ₁	1 électron de valence

2.3. Evaluation de l'énergie de cohésion

On se rend compte que la structure précédente « tient » d'elle-même : il y a donc des forces qui maintiennent cette structure en l'état. On peut se rendre compte du phénomène d'attraction coulombienne entre les ions en utilisant un modèle linéaire, dans lequel deux quelconques voisins ont pour distance s . Se rappelant que l'énergie électrostatique d'une paire de charge Q et Q' séparées par une distance r est donnée par :

$$E_{ELECTROSTATIQUE} = \frac{Q \cdot Q'}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

Il vient pour l'énergie électrostatique d'une chaîne indéfinie d'ions :

$$E = \left(\frac{-Q^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot S} \right) \cdot 2 + \left(\frac{+Q^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot 2S} \right) \cdot 2 + \left(\frac{-Q^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot 3S} \right) \cdot 2 + \dots$$

$$E = \frac{-2 \cdot Q^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot S} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \dots \right)$$

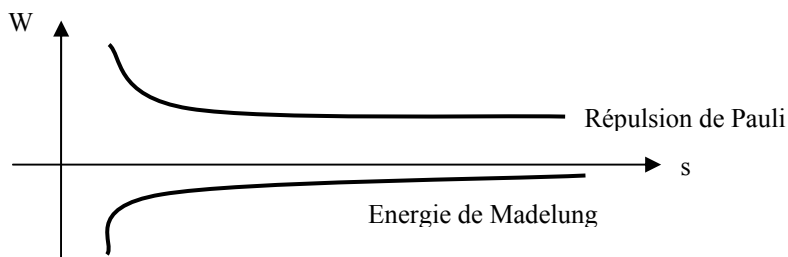
$$E = \frac{-2 \cdot Q^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot S} \{ 2 \cdot \ln(2) \}$$

Le premier terme, représente, pour un ion quelconque pris pour origine, l'interaction (attractive) avec les deux premiers voisins (d'où le terme 2), le deuxième terme l'interaction (répulsive) avec les deux seconds voisins, le troisième terme l'interaction (attractive) avec les deux troisièmes voisins, etc...

Comme on peut le voir, cette énergie est proportionnelle à $\frac{-1}{S}$. La constante $M = 2 \cdot \ln(2)$ est la constante de

Madelung.

On peut représenter cela sur un graphique :



3. Les liaisons entre atomes

De nombreux solides sont des assemblages d'atomes. On va distinguer trois cas :

- La liaison de *Van Der Walls*
- La liaison covalente
- La liaison métallique

Examinons successivement ces trois situations.

3.1. La liaison de Van Der Walls

Ce type de liaison correspond à celui des gaz rares de l'atmosphère à l'état solide. Ils possèdent (hormis pour le premier de la liste), une couche externe à huit électrons à symétrie sphérique, énergétiquement très stable.



On retiendra que la liaison de Van Der Walls est une liaison faible (0,01 eV/électron).

3.2. La liaison de covalente

Il s'agit cette fois-ci d'atomes qui ne sont pas dans un état voisin de celui de l'atome isolé. Avec la liaison covalente, il y a une mise en commun des électrons de valence. Commençons par étudier le cas du carbone.

a) Le carbone

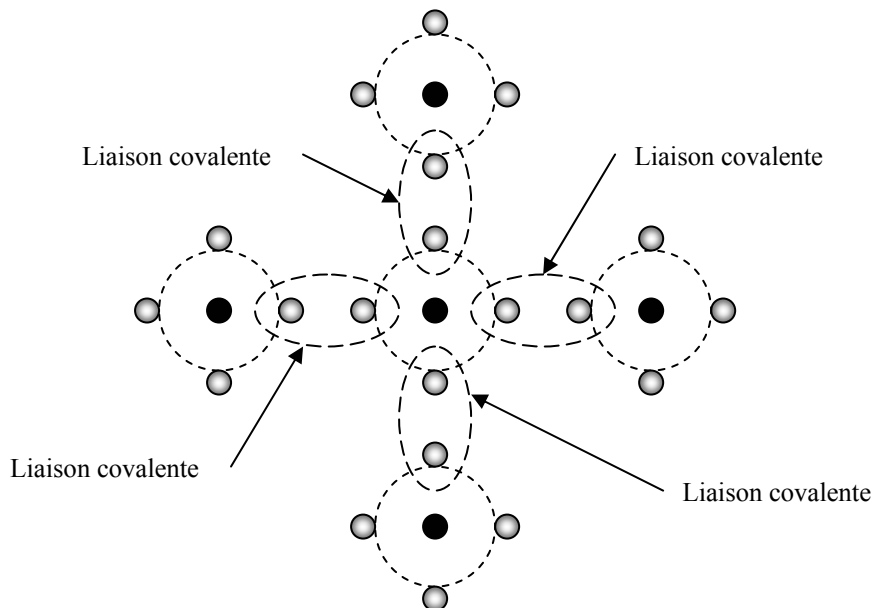
La structure électronique de l'atome est la suivante :

Carbone $Z = 6$ $1S^2 2S^2 2P^2$ Valence = 4

L'atome isolé a la symétrie sphérique, mais dans le diamant cette symétrie se trouve distordue. En effet chaque atome possède quatre plus proches voisins dont chacun met avec lui un de ses électrons externe en commun. Ceci équivaut à une couche externe de huit électrons par atome, c'est-à-dire la structure « gaz rare » particulièrement stable.

b) La covalence en générale

Tout se passe comme si chaque atome était entouré de huit atomes (le nombre huit correspond à une orbite très stable) :



L'énergie est de l'ordre de 5eV/atome, ce qui est très important. On notera que le silicium est régi par des liaisons de covalence.



On retiendra que la liaison covalente est un regroupement de deux électrons. L'énergie de liaison est de l'ordre de 5eV (c'est élevée).

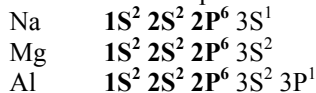
3.3. La liaison métallique

Les atomes qui constituent les métaux ont un petit nombre d'électrons de valence (1 à 3 électrons). Il y a une mise en commun entre tous les atomes. Les électrons donnent un phénomène de conduction électrique. On va distinguer deux types de métaux :

- Les métaux *normaux*
- Les métaux de transition

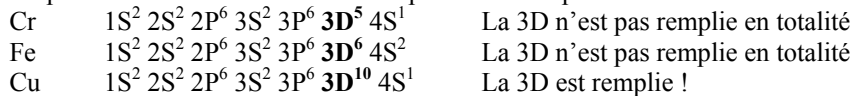
a) Les métaux normaux

Pour les « bons métaux », ou « métaux normaux », la sous-couche électronique située juste en dessous de la couche de valence est complètement remplie :



b) Les métaux de transition

Ces métaux possèdent une sous-couche incomplètement remplie :



La liaison métallique diffère des précédentes liaisons, notamment sur les points suivants :

- Les atomes sont identiques ; ils ne peuvent donc donner que des ions de même signe (contrairement au cas de la liaison ionique).
- Le nombre d'électrons de valence est restreint (contrairement au cas de la liaison covalente).

De ce fait, la liaison est réalisée par la mise en commun des électrons de valence, mais ces électrons ne sont pas localisés sur des bras de liaison, ils sont au contraire délocalisés au sein du cristal. Ces électrons dits « libres » sont aussi appelés électrons de conduction, car ce sont eux qui sont responsables de la conductibilité électrique. On est en présence d'un réseau d'ions positifs noyés dans une mer d'électrons de conduction, qui assure la cohésion entre ces ions (comme une gelée...). Le calcul rigoureux de l'énergie de cohésion est complexe.



On retiendra que l'énergie de liaison est de 1eV par atome pour des métaux normaux, et 4 à 8eV pour des métaux de transition.

4. Petit bilan sur les diverses liaisons

Nous avons vu en détails les diverses liaisons ; maintenant essayons de synthétiser cela :

Liaison de <i>Van Der Waals</i>	Toujours potentiellement présente C'est la seule liaison possible pour les gaz rares (N=8) C'est une liaison non dirigée Donne lieu à des structures compactes
Liaison ionique	Les ions mis en jeu ont des charges contraires Les électrons sont <i>serrés</i> autour de ces ions C'est une liaison non dirigée Donne lieu à des structures compactes, mais qui doivent respecter l'alternance spatiale des signes des ions.
La liaison covalente	Les électrons sont localisés sur les bras de liaisons entre atomes Cette liaison impose une géométrie, avec des angles précis. La structure est « ouverte »
La liaison métallique	Les ions ont le même signe Il y a mise en commun des électrons de valences, qui sont des électrons libres. C'est une liaison non dirigée La structure est compacte

5. Les autres types de liaison

La réalité s'écarte souvent des cas typiques ci-dessus. On peut par exemple rencontrer :

- Plusieurs types de liaison dans un même corps, c'est le cas du carbone graphite.
- Liaisons partiellement ioniques et partiellement covalentes, qui correspondent à un transfert partiel d'électron, d'atomes à atomes.

A retenir de ce premier chapitre

- La constitution de la matière (atome, dimensions)
- L'introduction à la mécanique quantique
- Les différents types de liaisons
 - Van Der Waals
 - Ionique
 - Covalente
 - Métallique
- Les divers ordres de grandeurs (pour les liaisons).



Physique des matériaux

Chapitre 2 : Propriétés électroniques des conducteurs

La conductibilité est l'aptitude que possède un matériau à conduire l'électricité. Il est de constatation courante que d'un corps solide à l'autre, on observe de très large variation de la conductibilité électrique. C'est ainsi qu'à température ambiante, le rapport entre la résistivité du meilleur isolant et de celle du meilleur conducteur, atteint 10^{25} . Les processus responsables de la conductibilité sont d'ailleurs très variés, ainsi que les particules mises en cause : électrons libres pour les métaux, porteurs de charge (électrons et trous) issus du dopage d'un semi-conducteur, ions mobiles. Notre approche vis-à-vis des mécanismes physique de la conduction de l'électricité sera progressive. Nous étudierons :

- Le modèle de Drude et Lorentz
- Le modèle quantique simplifié de Sommerfeld
- Le modèle quantique élaborée de Brillouin

1. Le modèle de Drude et Lorentz (1905)

En présence d'un champ électrique E extérieur :

Considérons le cas des électrons de conduction dans les métaux. Ces électrons interagissent par collision avec des ions fixes ou d'autres électrons. Etudions le mouvement d'un électron entre deux chocs, en supposant par ailleurs qu'il est soumis à un champ électrique E d'origine extérieur.

Avec la mécanique Newtonienne, on a $\sum \vec{F} = m \cdot \vec{\gamma}$. Appliqué à la situation, cela donne :

$$m \cdot \vec{\gamma} = -q \cdot \vec{E}$$

$$m \cdot \frac{\Delta v}{\Delta t} = -q \cdot \vec{E}$$

$$\Delta v = \frac{-q \cdot \vec{E}}{m} \cdot (t - t_0) = \frac{-q \cdot \vec{E}}{m} \cdot \Delta t$$

En l'absence de champ électrique :

En l'absence d'un champ électrique (à l'équilibre), les électrons se comportent comme un gaz : il y a des collisions avec les ions. Ce régime collisionnel est définie par :

- Le libre parcours moyen entre collisions Λ
- Le libre temps moyen entre collisions τ

$$\Lambda = V_{THERMIQUE} \cdot \tau$$

$V_{THERMIQUE}$ est la vitesse moyenne associée à l'agitation thermique.

Ordre de grandeur :

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot v_T^2 = \frac{3}{2} \cdot k_{BOLTZMAN} \cdot T$$

$$v_T = \sqrt{\frac{3 \cdot k_{BOLTZMAN} \cdot T}{m}}$$

Pour un électron, on a $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$, et si on se place à $T = 300\text{K}$, on a une vitesse $v_T = 10^5 \text{m/s}$ ce qui est relativement important.

Replaçons-nous maintenant dans le cas où le matériau est soumis à un champ électrique. Intéressons-nous à la vitesse, et plaçons-nous sur un intervalle de temps $\Delta t = \tau$ (on s'intéresse à la vitesse de va acquérir la particule entre deux chocs) :

$$\Delta v = \frac{-q \cdot \vec{E}}{m} \cdot \Delta t = \frac{-q \cdot \Delta t}{m} \cdot \vec{E} = \frac{-q \cdot \tau}{m} \cdot \vec{E}$$

On retiendra donc que la vitesse de dérive d'un électron soumis à un champ électrique E, sera :

$$\Delta v = \frac{-q \cdot \tau}{m} \cdot \vec{E}$$

Posons $\mu = \frac{q \cdot \tau}{m}$ que l'on définit comme la mobilité.

Intéressons-nous à la densité de courant, qui est défini comme :

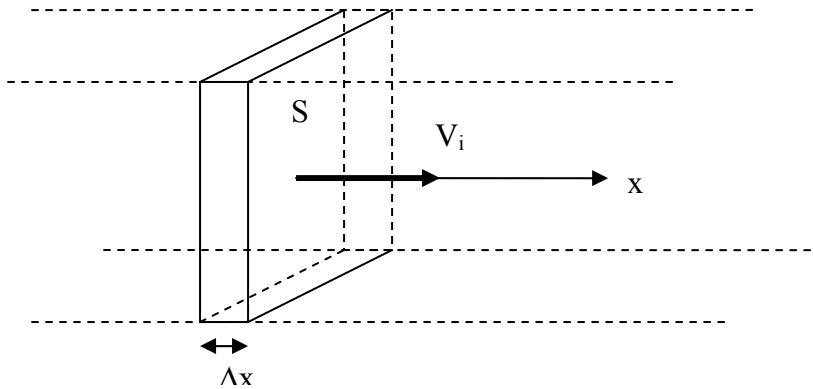
$$J_i = q_i \cdot \langle v_i \rangle \cdot n_i$$

J_i : Densité de courant

q_i : Charge

v_i : Vitesse moyenne

n_i : Concentration



Par définition, le courant est $I = \frac{dQ}{dt} = q_i \cdot n_i \cdot S \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} = q_i \cdot n_i \cdot \langle v_i \rangle$

Etant donné que les électrons sont chargés négativement, on aura :

$$J_i = (-q_i) \cdot \langle v_i \rangle \cdot n_i$$

En combinant deux formules, on arrive à la loi d'Ohm :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta v = \frac{-q \cdot \tau}{m} \cdot \vec{E} \\ J_i = (-q_i) \cdot \langle v_i \rangle \cdot n_i \end{array} \right\} \vec{J}_i = \frac{n \cdot q^2 \cdot \tau}{m} \cdot \vec{E} \Leftrightarrow \vec{J} = \sigma \cdot \vec{E}$$

Avec σ qui est la conductivité.

Prenons un exemple :

Considérons un matériau de cuivre, à $T = 300^\circ\text{K}$. On sait qu'un atome de cuivre possède un électron de valence (en d'autre terme, chaque atome de cuivre va être en mesure de fournir un électron de valence).

Déterminons le nombre d'atomes de cuivre se trouvant dans un volume de 1m^3 :

$$n = N_{\text{AVOGADRO}} \cdot \frac{M_{\text{VOLUMIQUE}}}{M_{\text{ATOMIQUE}}}$$

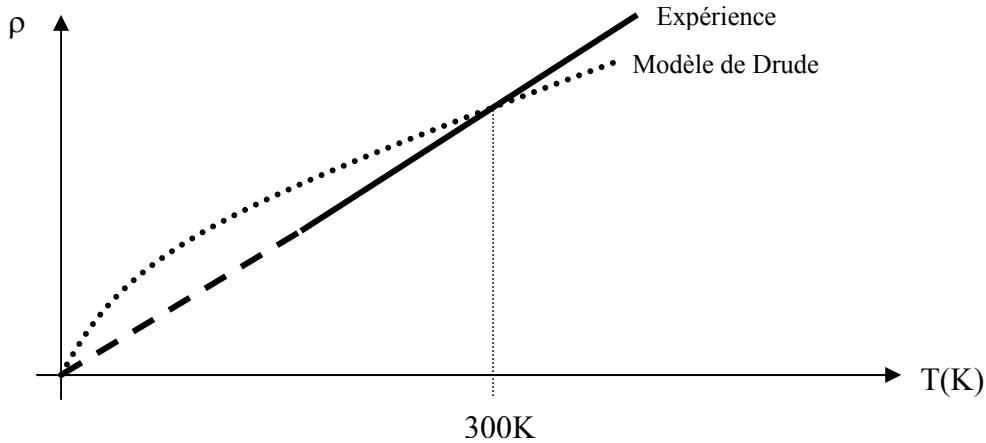
On obtient $n = 8,44 \cdot 10^{28}$ atomes par m^3 .

On obtiendra $\rho = 1,6 \cdot 10^{-8} \Omega/\text{m}$.

La vitesse de dérive des électrons, sera de l'ordre de 10^{-5}m/s , ce qui est très faible, mais suffisant !

Insuffisance de ce modèle :

La formule théorique $\sigma = \frac{n \cdot q^2 \cdot \tau}{m} \cdot \vec{E}$ (ou $\rho = \frac{1}{\sigma}$) est en accord avec l'expérience pour $T = 300^\circ\text{K}$ (ce qui correspond à la température ambiante), mais il se trouve que pour d'autres températures, la résistivité théorique du cuivre ne concorde pas avec les résultats de l'expériences...



Remarque : Il est possible de considérer un modèle de Drude, amélioré, qui fait appel à la physique statistique, et à la physique quantique, et qui permet d'aboutir à un résultat correct de la conductivité.



On retiendra que le modèle de Drude fait appel à la **mécanique classique**, qu'il est relativement **simple** à comprendre. On s'attardera particulièrement sur le fait que ce modèle ne 'colle' pas parfaitement aux réalités physiques, notamment au niveau de la **dépendance avec la température**.

2. Modèle quantique de Sommerfeld (1928)

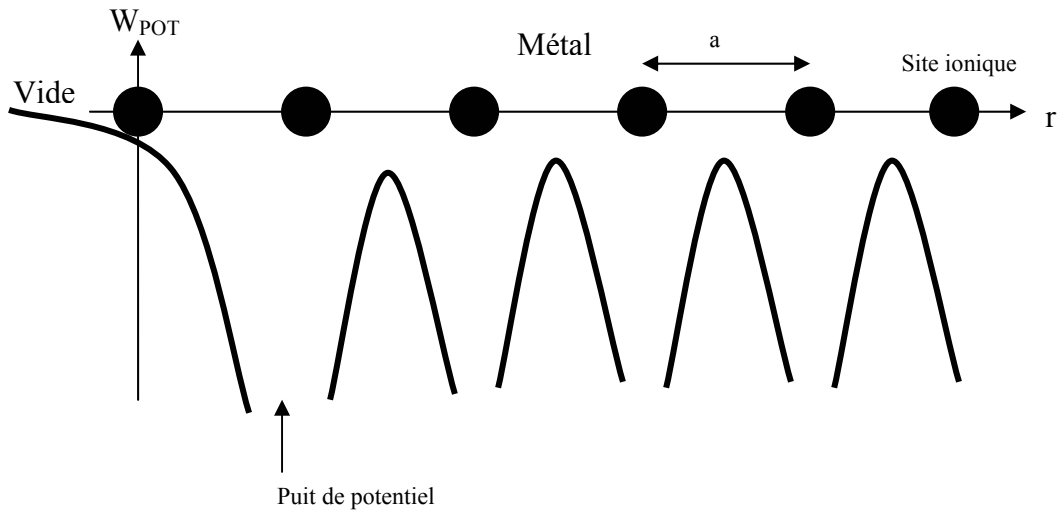
2.1. Calcul des niveaux d'énergie électroniques

Si l'on prend comme convention d'affecter la valeur zéro à l'énergie d'un électron de vitesse nulle à l'infini, l'énergie potentielle d'un électron sera négative. Du fait de la périodicité du réseau ionique, cette énergie est une fonction triplement périodique des coordonnées de l'espace : dans un but de simplification, Sommerfeld suppose qu'elle est constante, et de valeur $-W_0$.

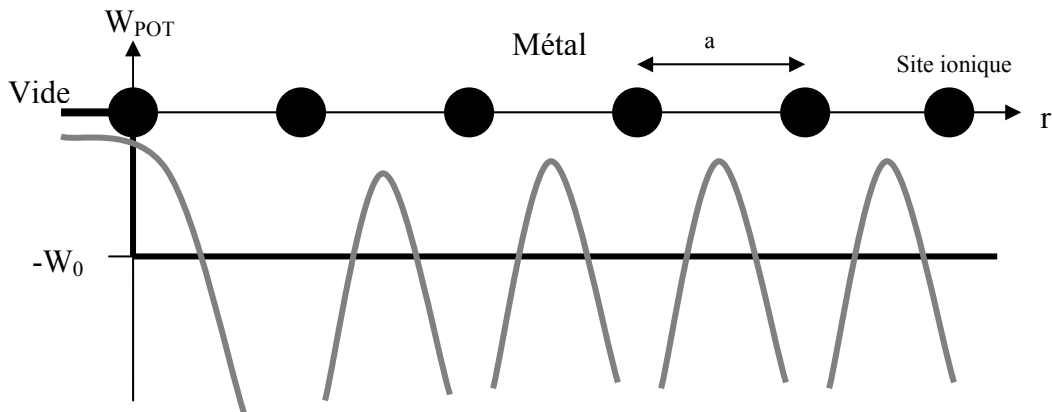
Ainsi l'électron « libre » dans le solide se trouve enfermé dans un puits de profondeur W_0 :

$$W_{\text{POTENTIELLE}}(r) = \text{cste} = -W_0$$

On va représenter cela graphiquement :



Sommerfeld a fait une approximation : il a considéré l'énergie comme étant constante à l'intérieur du réseau ; ce qui donne :



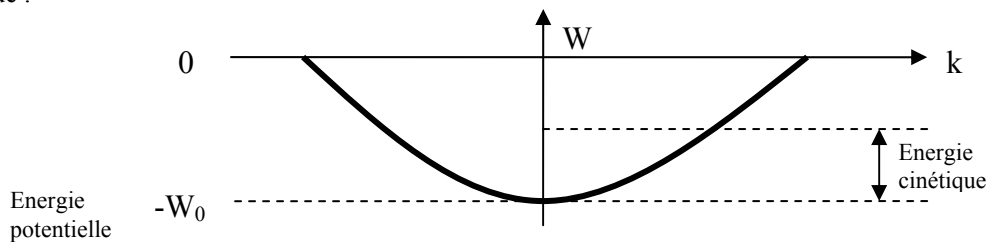
Sommerfeld va aussi admettre que l'équation de Schrödinger valable pour un électron en régime stationnaire, est également valable pour chaque électron du solide, soit :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \Delta \Psi + W_{POTENTIELLE} \cdot \Psi = W \cdot \Psi$$

Ce type d'équation différentielle à coefficients constants se résout, mais l'on va se contenter du résultat, et s'affranchir de la démonstration :

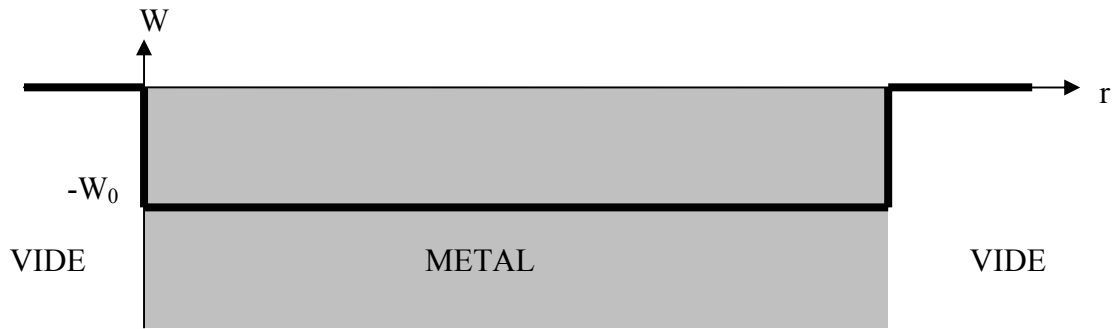
$$W_{TOTALE} = -W_0 + \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m}$$

On notera que 'k' est le vecteur d'onde, et il appartient à l'espace réciproque (cette notion sera explicité ultérieurement). On peut représenter graphiquement l'énergie électronique en fonction du module du vecteur d'onde :



2.2. Dénombrement des niveaux d'énergie électroniques

On a vu précédemment, que dans le métal on a un puit de potentiel :



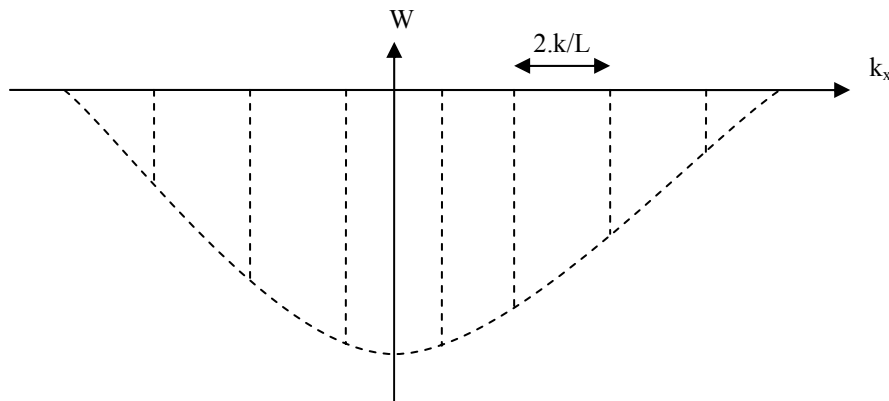
Si on se translate dans la structure métallique, on doit retrouver les mêmes propriétés : ce sont les conditions cycliques de Born Von Karman. La périodicité des propriétés physiques du cristal se traduit par de « bonnes » valeur du vecteur d'onde, soit :

$$k_z = m_z \cdot \frac{2\pi}{L}$$

$$k_y = m_y \cdot \frac{2\pi}{L}$$

$$k_x = m_x \cdot \frac{2\pi}{L}$$

Il y a donc trois nombres (trois entiers) : m_x , m_y , m_z qui sont trois nombres quantiques. On a donc une quantification de l'énergie :



En remarquant que dans l'espace des k , une surface isoénergétique ($W = \text{constante}$) est une sphère, on constate qu'un « bon vecteur k » a à sa disposition un volume $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$, ce qui donne une coquille sphérique d'épaisseur dk .

Il y a $\frac{4\pi \cdot k^2 \cdot dk}{(2\pi/L)^3}$ « bonnes valeurs » de k .

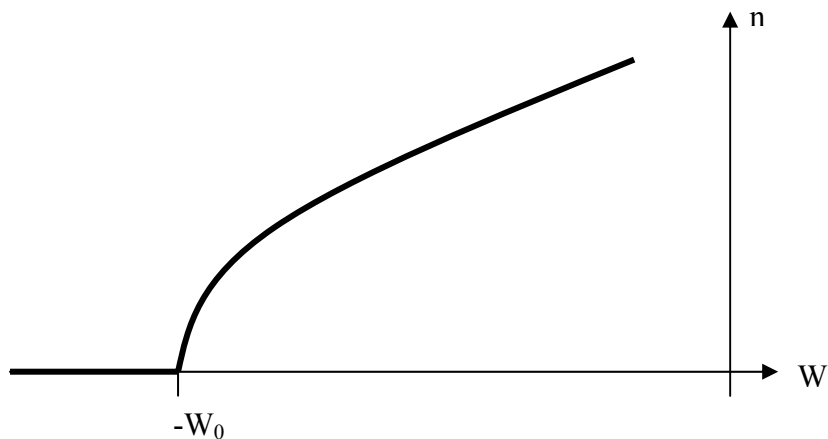
La densité d'état sera $N(k) \cdot dk = 2 \cdot \frac{4\pi \cdot k^2 \cdot dk}{(2\pi/L)^3} = \frac{L^3}{\pi^2} \cdot k^2 \cdot dk$.

$$N(k) \cdot dk = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot (W + W_0)^{1/2} \cdot dw = N(w) \cdot dw$$

D'où l'expression de la densité d'états, ou nombre d'états d'énergie disponible par unité de volume :

$$N(k) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot (W + W_0)^{1/2}$$

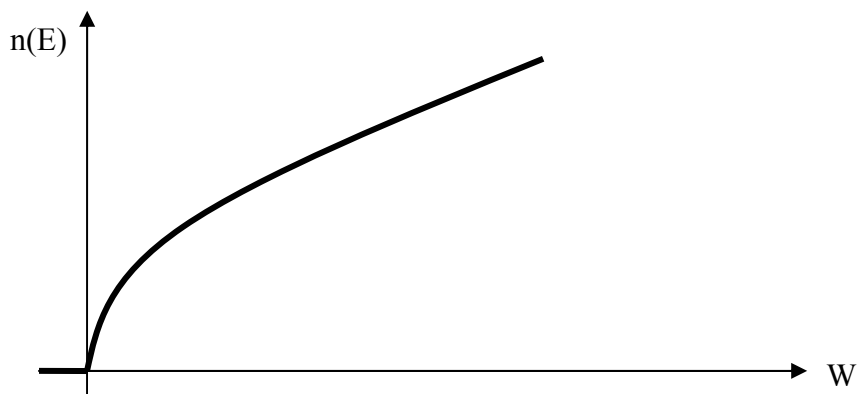
On peut représenter la densité d'états en fonction de l'énergie :



Il est aussi possible d'écrire la densité d'états en fonction de l'énergie cinétique électronique :

$$n(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot (E)^{1/2}$$

La courbe associée sera alors :



2.3. Remplissage des niveaux d'énergie électroniques

En vertu du principe d'exclusion de Pauli, et comme l'énergie du système dans son état fondamental est minimale, chaque niveau d'énergie autorisé sera occupé par un seul électron, en commençant par le plus bas niveau. En effectuant la sommation sur une unité de volume, tous les niveaux seront remplis jusqu'à une valeur limite de l'énergie, soit W_{LIMITE} , telle que :

$$\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \int_{-W_0}^{W_{LIMITE}} (W + W_0)^{1/2} \cdot dW = N$$

L'énergie cinétique limite se calcule alors aisément :

$$E_{LIMITE} = W_{LIMITE} + W_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \cdot N)^{2/3}$$

En réalité, le résultat précédent n'est valable qu'à très basse température. En effet il faut tenir compte de la statistique d'occupation des niveaux d'énergie par les électrons : c'est la statistique de Fermi-Dirac.

La probabilité d'occupation du niveau d'énergie W à la température T est donnée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

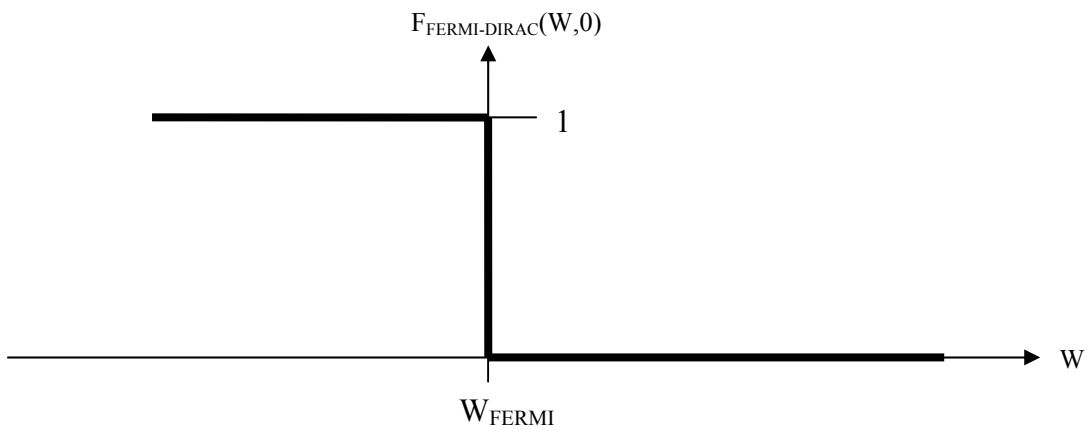
$$f_{\text{FERMI-DIRAC}}(W, T) = \frac{1}{e^{\frac{W-W_F}{k_B \cdot T}} + 1}$$

W_F : Energie de Fermi

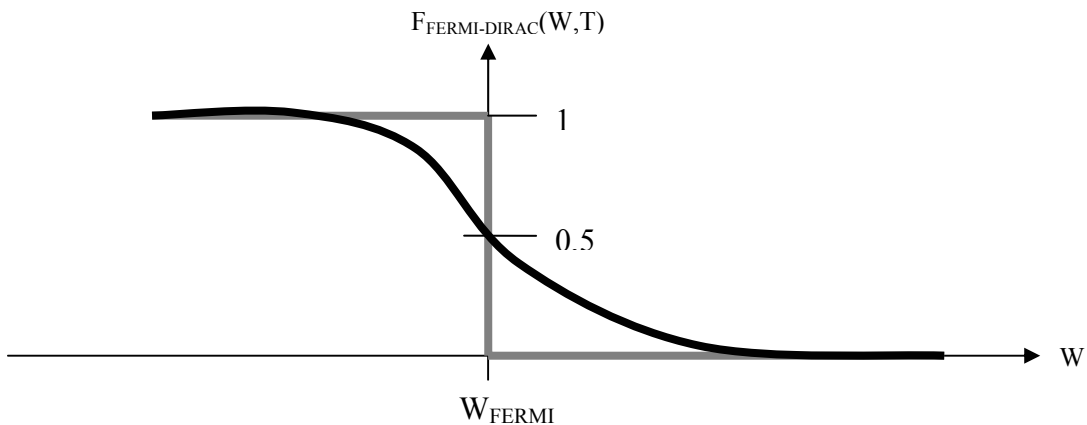


On retiendra la formule de la distribution de Fermi-Dirac, ainsi que sa signification, car toute la suite du cours fait appel à ce concept statistique !

Au zéro absolue, la distribution de Fermi-Dirac donne :



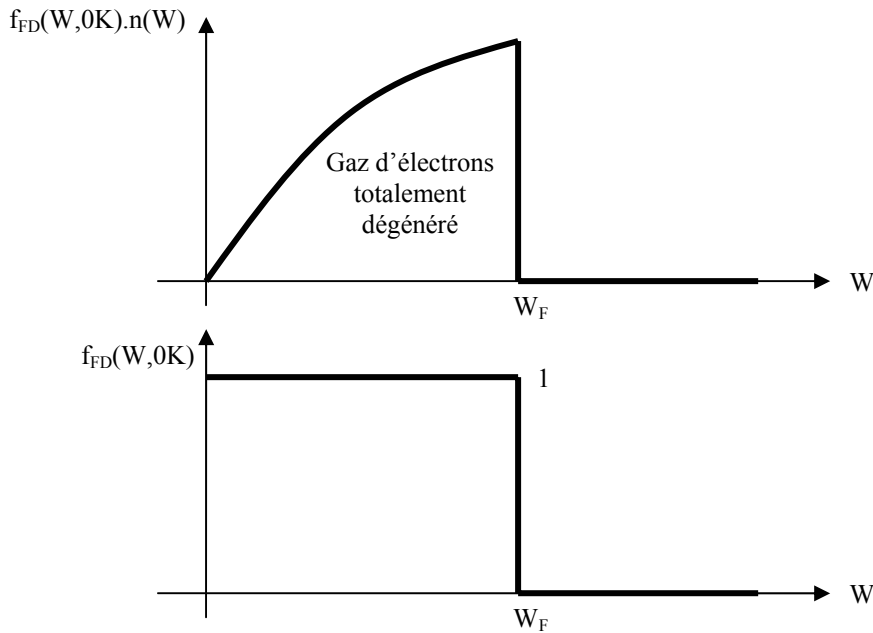
Dans le cas général, il y a un étalement de la fonction au voisinage de l'énergie de Fermi :



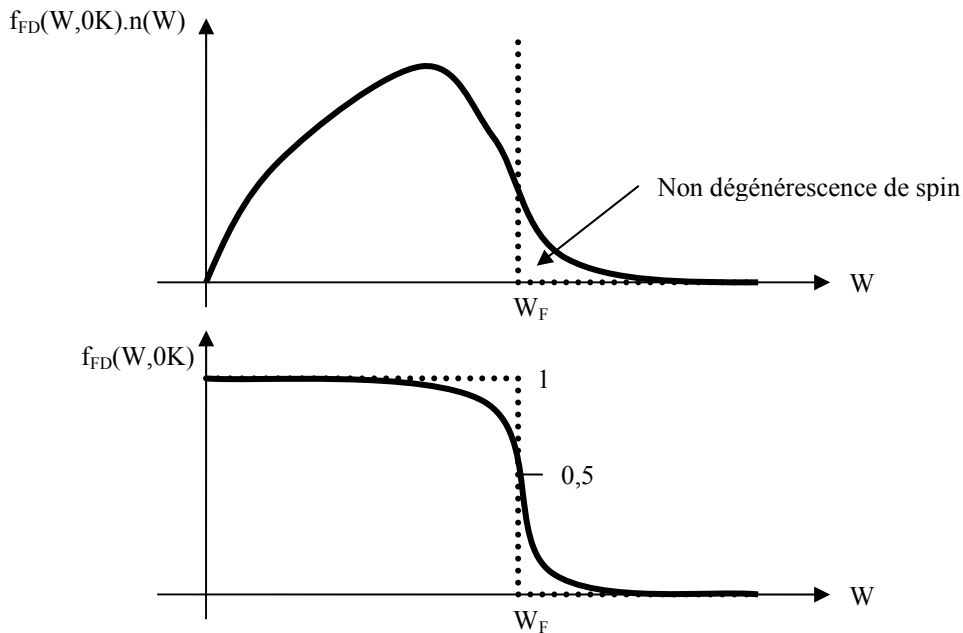
Le calcul du remplissage des niveaux d'énergie doit donc s'effectuer en écrivant :

$$N = \int_{-W_0}^{+\infty} f_{\text{FERMI-DIRAC}}(W, T) \cdot n(W) \cdot dW$$

Ainsi la notion de remplissage jusqu'à une énergie limite n'est-elle valide en toute rigueur que pour le zéro absolu : on dit alors que le gaz d'électron est totalement dégénéré (il y a dégénérescence de spin pour tous les états) :



Lorsque l'on se place à une température différente du zéro absolue, les états électroniques ne sont pas tous dégénérés : il y a « étalement » des états occupés au voisinage de l'énergie de Fermi, effet d'autant plus accentué que la température est élevée :



Ainsi l'énergie de Fermi W_F joue le rôle d'une 'constante de remplissage', dont la valeur dépend (légèrement) de la température. Pour mettre en évidence cette variation, il suffit d'écrire que :

$$\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{-W_0}^{+\infty} \frac{(W + W_0)^{1/2}}{e^{\left(\frac{W - W_F(T)}{k_B \cdot T} \right)} + 1} dW = N(T)$$

Où l'on a explicité la dépendance de la concentration avec la température.

Si l'on suppose que N est constante, on obtient au premier ordre :

$$W_{FERMI}(T) = W_F(T=0) + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B \cdot T}{W_F(0) + W_0} \right)^2 + \dots$$

Dans cette expression, $W_F(T=0)$ est l'énergie de Fermi du système, alors que $W_F(T)$ est le niveau de Fermi.

Ces deux appellations font souvent l'objet de confusions ; c'est ainsi que l'on a coutume de dénommer :

$$E_{FERMI}(T) = W_{FERMI}(T) + W_0$$

E_{FERMI} : Energie cinétique de Fermi

2.4. Sphère de Fermi et chaleur spécifique électronique

Faisant abstraction de la dépendance en température, on peut définir le nombre d'onde de Fermi k_{FERMI} , par :

$$E_{FERMI} = \frac{\hbar^2 \cdot k_{FERMI}^2}{2 \cdot m}$$

La surface isoénergétique (iso = même...) qui correspond à E_{FERMI} dans l'espace de k est appelée surface de Fermi. Dans le cas du modèle de Sommerfeld, la surface de Fermi est une sphère de rayon k_{FERMI} , ou sphère de Fermi. Cette sphère est complètement remplie à 0°K.

A la surface de la sphère de Fermi, on peut définir la vitesse des électrons (ou vitesse de Fermi), soit au sens de Sommerfeld :

$$V^2_{SURFACE_FERMI} = \frac{2 \cdot E_{FERMI}}{m}$$

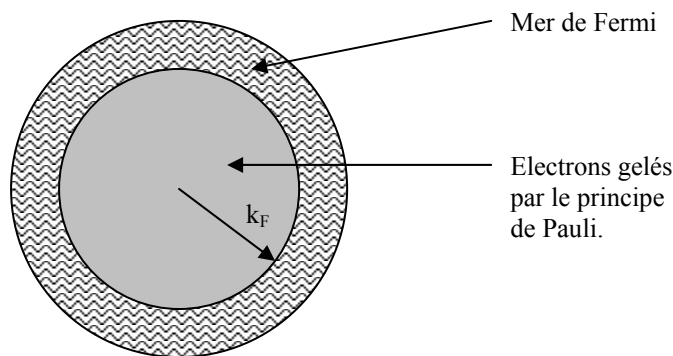
On peut aussi définir la température de Fermi électronique par :

$$T_{FERMI} = \frac{E_{FERMI}}{k_{BOLTZMAN}}$$

Les ordres de grandeurs sont les suivants :

Pour $E_F = 4\text{eV}$, $T_F = 45000\text{K}$, $v_F = 10^8\text{cm/s}$

Le modèle de Sommerfeld appliqué au calcul de la chaleur spécifique électronique, permet une évaluation plus réaliste de cette grandeur que le modèle de Drude. En effet, les seuls électrons susceptibles de gagner de l'énergie lorsqu'on augmente la température sont ceux dont l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi. Ces électrons, situés à la surface de la sphère de Fermi, constituent ce que l'on appelle parfois la mer de Fermi :



On retiendra que la mer de Fermi est une zone où les électrons sont excités, et ils peuvent devenir libres. On peut faire le parallélisme avec le vent soufflant sur la mer : les effets de la tempête ne sont ressentis qu'en surface, et non en profondeur.

Application pratique : Entre une anode et une cathode, à température très élevée, on peut extraire des électrons et faire de l'émission thermoélectrique

2.5. Conductivité électrique et loi d'Ohm

Classiquement, la quantité de mouvement est $\vec{p} = m \cdot \vec{v}$, en mécanique quantique, la quantité de mouvement est donnée par $\vec{p} = \hbar \vec{k}$.

On mémorisera les expressions de la quantité de mouvement :

$$\vec{p} = m \cdot \vec{v} = \hbar \cdot \vec{k}$$

En présence d'un champ électromagnétique, l'électron subit une force :

$$\vec{F} = -q \left[\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B} \right]$$

Dans le cas particulier où $B = 0$, on peut écrire la loi du mouvement avec la mécanique Newtonienne :

$$\begin{aligned} \vec{F} &= m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} \\ \vec{F} &= \hbar \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} = -q \cdot \vec{E} \end{aligned}$$

Par conséquent, en l'absence de collisions électroniques, la sphère de Fermi se déplace uniformément dans l'espace des k sous l'effet d'un champ électrique constant, car l'intégration de l'équation ci-dessus conduit à :

$$\hbar \left[\vec{k}(t) - \vec{k}(0) \right] = -q \cdot \vec{E} \tau$$

Si le champ électrique est appliquée à l'instant $t = 0$ au gaz d'électrons qui remplit la sphère de Fermi, supposée centrée à l'origine des vecteurs k , alors au bout du temps τ (libre temps moyen de collision), la sphère sera centrée en :

$$\delta \vec{k} = -\frac{q \cdot \vec{E} \cdot \tau}{\hbar}$$

Cette équation traduit en fait un état d'équilibre, en raison des collisions subies par les électrons qui interagissent avec les vibrations du réseau (phonon), les imperfections du réseau, et les impuretés présentes dans le cristal.

L'accroissement de vitesse des électrons résultant du nouvel état d'équilibre en présence du champ s'écrit :

$$\delta \vec{v} = -\frac{q \cdot \vec{E} \cdot \tau}{m}$$

Il est possible de déduire l'expression de la densité de courant, et la relation d'Ohm :

$$\vec{J} = -q \cdot N \cdot \delta \vec{v}$$

En combinant les deux relations, on obtient la loi d'Ohm :

$$\left. \begin{aligned} \delta \vec{v} &= -\frac{q \cdot \vec{E} \cdot \tau}{m} \\ \vec{J} &= -q \cdot N \cdot \delta \vec{v} \end{aligned} \right\} \vec{J} = \frac{N \cdot q^2 \cdot \tau}{m} \cdot \vec{E} = \sigma \cdot \vec{E}$$

Remarque importante : Il convient de noter que c'est la concentration électronique totale N qui intervient dans la conductivité électrique, car c'est la sphère de Fermi dans son ensemble qui est translatée sous l'effet du champ. Par contre seuls les électrons se trouvant à la surface de Fermi subissent les collisions assurant l'état d'équilibre (les autres étant gelés par le principe de Pauli) : le libre parcours moyen électronique est donc celui des électrons dont la vitesse est la vitesse de Fermi.

Ainsi le libre parcours moyen est donné par l'expression :

$$\Lambda = v_{FERMI} \cdot \tau$$

Pour l'ensemble des métaux, la vitesse de Fermi est pratiquement indépendante de la température, est comprise entre 0,8.106m/s et 2,2.106m/s.

Par contre le libre parcours moyen, et le temps moyen de parcours varient avec la température, comme en témoigne le tableau ci-dessous :

T(K)	300	4
v_{FERMI} (m/s)	$1,6 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$
Λ (m)	300 Angström	3mm
τ (s)	$2 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-9}$

C'est ainsi qu'il est possible d'expliquer simplement la variation linéaire de la résistivité électrique avec la température. En effet la probabilité de collision des électrons avec les phonons du réseau est proportionnelle au nombre de phonons, tout au moins à haute température, c'est-à-dire au-dessus de la température de Debye du matériau.

2.6. Conclusion sur le modèle de Sommerfeld

Ce modèle donne des résultats intéressants, puisqu'il explique correctement la conductibilité et la chaleur spécifique électroniques. Cependant certains aspects n'apparaissent pas :

- Ne prenant pas en compte la périodicité du potentiel dû aux ions du réseau, la masse de l'électron est toujours celle de la particule libre : la masse effective m^* n'est donc pas mise en évidence.
- D'autres types d'interaction, de moindre importance, ne sont pas non plus pris en compte, qu'il s'agisse de l'interaction électron proton (qui permettrait d'expliquer la supraconductivité « classique ») ou de l'interaction électron électron (qui est à la base de la théorie de Landau sur les liquides de Fermi).
- Surtout, ce modèle ne permet pas de prévoir si un corps est susceptible ou pas, d'être conducteur de l'électricité : dès qu'il y a des électrons disponibles, tous les niveaux autorisés par le dénombrement des valeurs k peuvent être remplis, il y a toujours possibilité de conduction, ce qui est loin d'être conforme à l'expérience courante...

On retiendra que le modèle de Sommerfeld fait appel à la mécanique classique, et qu'il permet d'expliquer simplement la variation linéaire de la résistivité électrique avec la température, chose que le modèle de Drude ne mettait pas en évidence.



Physique des matériaux

Chapitre 3 : Propriétés électroniques des solides dans le cas générale

Le modèle de Brillouin que nous allons maintenant aborder va prendre en compte la périodicité du réseau.

3. Le modèle de Brillouin

3.1. Mise en évidence des bandes interdites

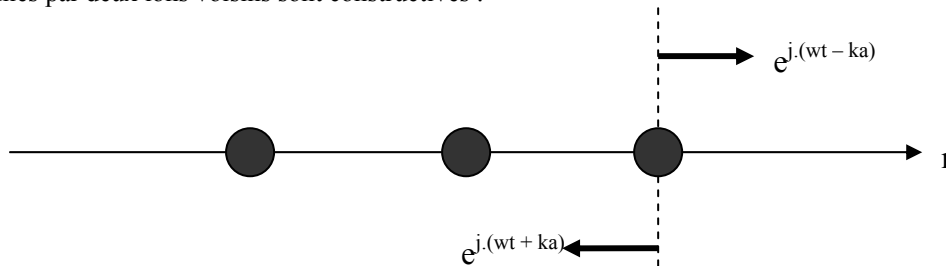
L'introduction de la périodicité du potentiel cristallin a une conséquence essentielle : elle entraîne l'apparition de bandes d'énergie permises pour les électrons, et d'autres bandes d'énergies qui leur sont interdites. Ce phénomène n'est pas sans analogie avec l'apparition de bandes acoustiques et optiques permises pour les fréquences des phonons dans un réseau périodique.

On peut se rendre compte de manière simple de l'origine des bandes, en considérant le modèle des électrons presque libre, c'est-à-dire faiblement perturbés par le potentiel périodique des ions. Pour certaines valeurs particulières de son vecteur d'onde, il y a diffraction de Bragg de l'onde Ψ électronique par le réseau cristallin donc des interférences constructives entre les ondes « réfléchies » par deux plans ioniques voisins, par exemple. Précisons les choses en faisant appel à un modèle à une dimension, c'est-à-dire en considérant le cristal comme une chaîne linéaire d'ions.

Pour les électrons libres, la probabilité de présence est indépendante de r et les fonctions d'onde sont des ondes progressives de la forme :

$$e^{j(\omega t \pm k \cdot r)}$$

Pour des électrons presque libres, c'est-à-dire sans interaction trop forte avec les ions, on peut construire les nouvelles fonctions d'ondes à partir des précédentes, en exprimant en particulier que les interférences entre les ondes réfléchies par deux ions voisins sont constructives :



Il y a une interférence entre ces deux ondes : cette interférence est du type constructive (la différence de phase entre les deux ondes est un multiple de 2π), soit :

$$2 \cdot k \cdot a = 2 \cdot \pi$$

$$k = \pm \frac{\pi}{a}$$

On voit donc qu'il apparaît des valeurs privilégiées de k .

On va pouvoir en déduire des densités de probabilités :

$$\rho_+ = |\Psi_+|^2 \propto \cos^2\left(\frac{2\pi \cdot r}{a}\right)$$

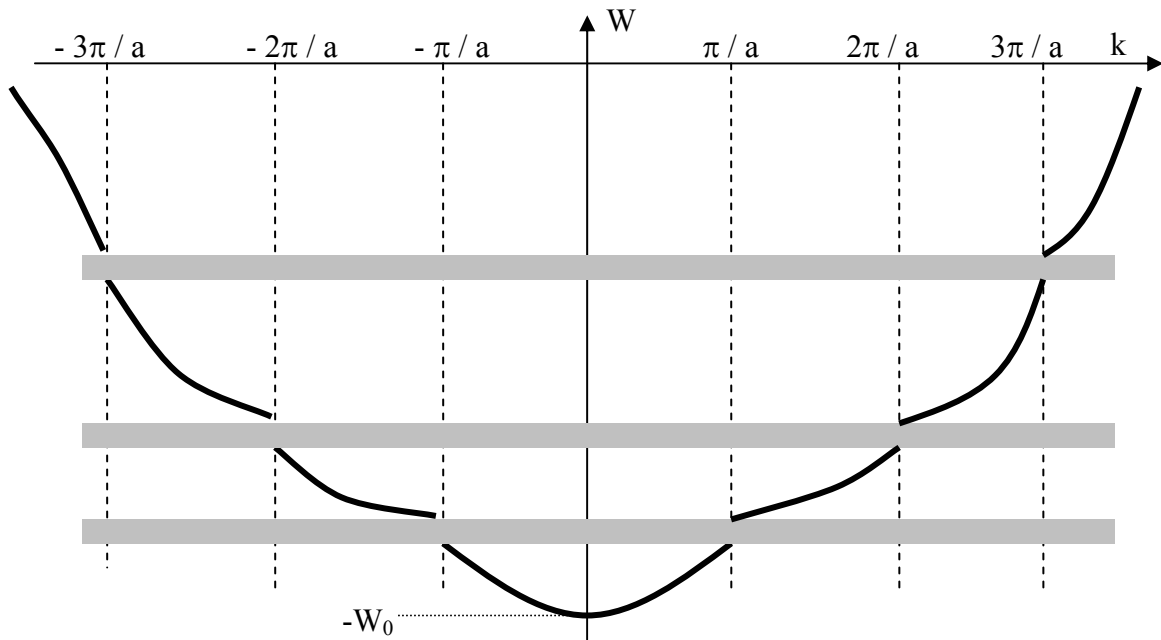
$$\rho_- = |\Psi_-|^2 \propto \sin^2\left(\frac{2\pi \cdot r}{a}\right)$$

ρ_+ est maximale pour $r = na$, ce qui signifie que les électrons s'accablent près des ions, leur énergie potentielle est donc très faible.

ρ_- est maximale pour $r = n \cdot a + a/2$, ce qui signifie que les électrons s'accablent entre les ions, leur énergie potentielle est donc élevée.

Ce résultat permet de mettre en évidence les discontinuités de l'énergie électronique $W(k)$ pour des valeurs de k en limite des zones de Brillouin, d'où l'apparition de bandes d'énergie interdites correspondant à ces discontinuités, la largeur de bande est communément appelée gap d'énergie.

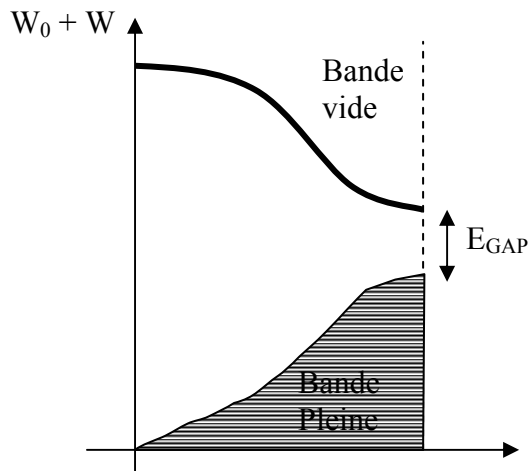
On peut représenter graphiquement les variations de $W(k)$ pour une chaîne linéaire, ce qui mettra en évidence les bandes d'énergies interdites, en bordure des zones de Brillouin :



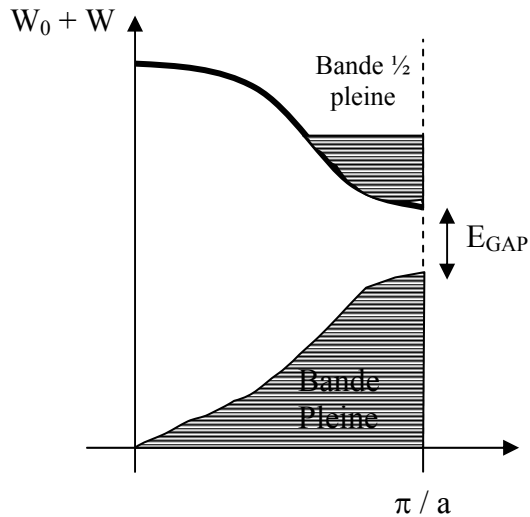
3.2. Conséquences sur la conductivité électrique

Il s'agit une fois de plus de « remplir » les états énergétiques possibles, en accord avec le principe de Pauli, et compte tenu de l'existence de bandes permises et de bandes interdites. Plusieurs situations peuvent être rencontrées, qui sont illustrées

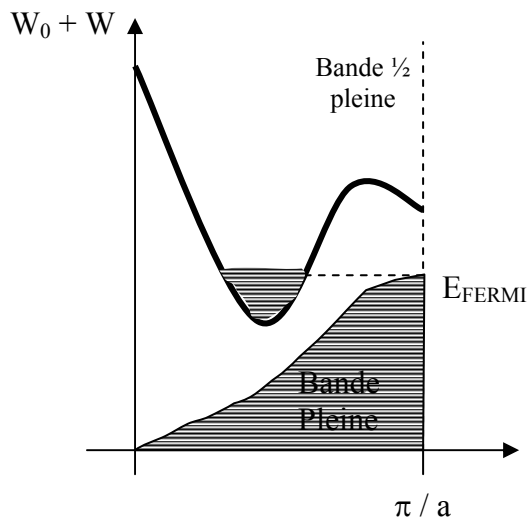
Cas d'un isolant ou d'un semi-conducteur :



Cas d'un « bon métal » :



Cas d'un métal ou d'un semi-métal :



Le fait qu'une bande d'énergie permise soit remplie ou non, est lié d'une part au nombre d'atomes par mailles élémentaires, et d'autre part à la valence de ces atomes.

Revenons à l'exemple simple d'un cristal linéaire cyclique de longueur L comportant N atomes (soit $L = n.a$, où a est la longueur de la maille élémentaire). Les valeurs autorisées pour k seront :

$$0; \pm \frac{2.\pi}{L}; \pm \frac{4.\pi}{L}; \dots; \pm \frac{N.\pi}{L} = \pm \frac{\pi}{a}$$

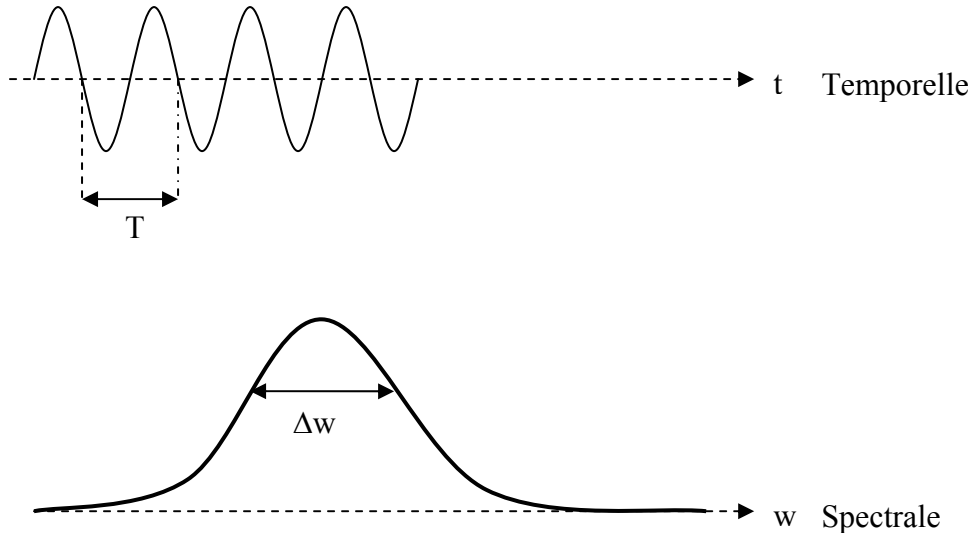
Il y a donc autant de valeurs de k possibles (soit N) que de mailles élémentaires dans le cristal. Ce résultat se généralise à trois dimensions, et compte tenu des deux valeurs de spin, il existe $2N$ orbitales indépendantes dans chaque bande d'énergie. En conséquence, si on examine le remplissage des bandes électronique de plus haute énergie, qui correspondent aux électrons de valence, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Si on a un atome de valence 1 par maille élémentaire, il y aura N atomes pour $2N$ places : la dernière bande occupée sera à demi pleine ; cette situation correspond à un métal, très bon conducteur. Par exemple les métaux alcalins (Na, K, ...), ou les métaux nobles (Cu, Ag, Au).
- Si on a un atome de valence 2 (ou deux atomes de valence 1) par maille élémentaire, il y aura un remplissage complet de la bande de valence ; cette situation correspond à un matériau non conducteur (isolant) ou semi-conducteur, suivant la largeur de la bande interdite (le Gap), on observe des éléments à caractère métallique (métaux dits « alcalino-terreux » : Ca, Ba, Sr) ou des « semi métaux » (graphite, bismuth, ...). Par exemple le Si, Ge, C. Il y a deux atomes de valence 4 par maille, soit 8 électrons de valence : il n'y a donc pas de recouvrement de bandes. On obtient donc plusieurs bandes pleines. Le diamant est un isolant ($E_{GAP} = 5,4\text{eV}$ à 0K) alors que Si est semi-conducteur ($E_{GAP} = 1,17\text{eV}$ à 0°K).

3.3. Vitesse de groupe et masse effective

Ces notions permettent de préciser la dynamique des électrons dans un solide. La vitesse de groupe est la vitesse de propagation de l'énergie dans le milieu.

Il convient, pour comprendre cette notion de « vitesse de groupe » de faire une analogie avec l'électromagnétisme, en considérant une onde, dont il est possible d'avoir une décomposition temporelle (en fonction du temps), ou spectrale (en fonction de la fréquence) :



La vitesse de propagation (appelée aussi vitesse de phase) est :

$$V_{PROPAGATION} = \frac{w}{k}$$

Si cette vitesse n'est pas dépendante de w, on définit une vitesse de groupe :

$$v_{GROUPE} = \frac{\partial w}{\partial k}$$

L'équivalence quantique de cette expression est :

$$v_{GROUPE} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial w}{\partial k}$$

Afin d'étudier la progression d'un paquet d'ondes, on écrit que, suivant la Loi classique, la variation d'énergie d'une particule au point M est égale au travail de la force qui lui est appliquée, soit :

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{OM} = \vec{F} \cdot \vec{v}_{GROUPE} \cdot dt$$

Dans ce contexte, la particule occupe une partie de l'espace correspondant à de nombreuses mailles du solide. Il convient alors de distinguer les forces locales qui varient à l'échelle de la maille, des autres forces (champ électrique, champ magnétique, gradient de température, etc), et d'écrire :

$$\vec{F} = \vec{F}_{LOCALE} + \vec{F}_{nLOCALE}$$

On obtient alors la loi de propagation du paquet d'ondes dans l'espace des k sous influence des forces non locales :

$$\vec{F}_{nLOCALE} = \hbar \cdot \frac{dk}{dt}$$

Dans l'espace réel (donc en utilisant la mécanique de feu Newton...), on introduit une accélération de groupe, soit :

$$\gamma_{GROUPE} = \frac{dV_{GROUPE}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d}{dt} \overrightarrow{\text{grad}W(k)}$$

Ainsi par exemple :

$$\gamma_{GROUE(x)} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial W}{\partial k} \right)$$

Et comme $F = m^* \cdot \gamma$, on obtient :

$$F_{EXT} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 W}{\partial k^2} \right)} \cdot \gamma_{GROUPE}$$

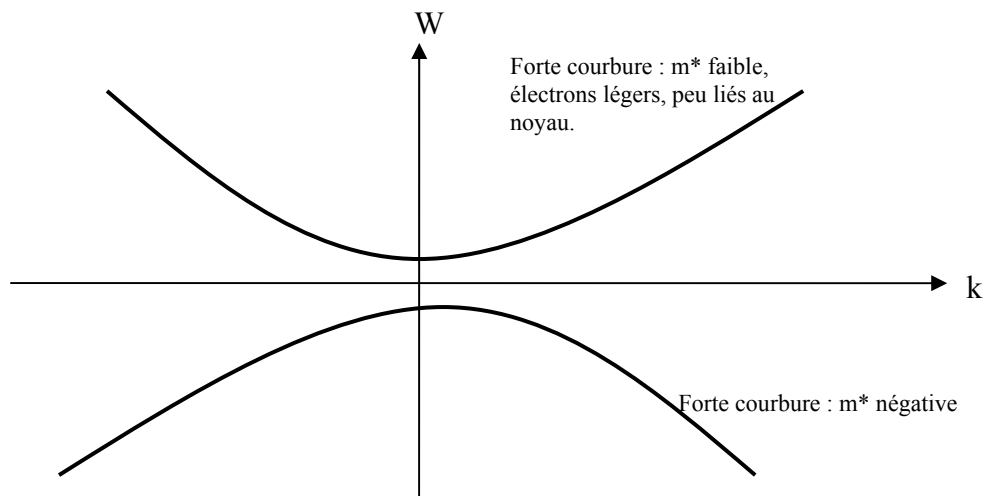
Avec m^* qui est la masse effective.



La notion de masse effective traduit l'idée que la masse de l'électron en mouvement n'est pas la même que lorsqu'il est au repos...

Qui plus est, elle peut-être négative : cela est dû au fait que lorsque l'électron approche une diffraction de Bragg, il est fortement diffracté, et se déplace alors dans le sens contraire de la force F auquel il est soumis...

Graphiquement, on aurait :



La masse effective est inversement proportionnelle à la courbure :

Expression de la courbure : $\frac{\partial^2 W}{\partial k^2}$

Expression de la masse effective : $m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 W}{\partial k^2} \right)}$