

L'auteur

CHARLES KITTEL a enseigné la physique du solide à Berkeley de 1951 à 1978. Il fut auparavant membre du groupe de physique des solides des laboratoires Bell. Après des études au M.I.T. et à l'Université de Cambridge, il a préparé sa thèse de doctorat à l'Université du Wisconsin. Il est aujourd'hui membre de l'Académie des Sciences des États-Unis et de l'Académie américaine des Arts et des Sciences.

Sa recherche en physique des solides a débuté par l'étude des résonances ferromagnétique, antiferromagnétique et paramagnétique et a porté sur les domaines magnétiques, les ondes de spins et les parois de domaines dans les aimants ferromagnétiques et les ferroélectriques. Ses travaux sur la structure monodomaine de petites particules ont conduit à de larges applications dans l'enregistrement magnétique, le géomagnétisme et le biomagnétisme. En collaboration avec des chercheurs de Berkeley, il a mené les premiers travaux sur la résonance cyclotron dans les semi-conducteurs. Ces travaux ont permis de comprendre la structure de bande du silicium, du germanium et de l'antimoine d'indium avec leurs niveaux d'impuretés respectifs. Il a également travaillé à l'interprétation de la résonance magnéto-plasma dans les semi-conducteurs et de la résonance Alfvén dans les gouttes électron-tron du germanium.

Dès la 1^{re} édition, l'ouvrage destiné aux étudiants de 2^e et 3^e années universitaires a intégré les aspects élémentaires de la physique du solide. La 7^e édition a la même vocation pour la génération actuelle d'étudiants.

Traduction autorisée de la septième édition de l'ouvrage
publié en langue anglaise sous le titre :

INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS

par John Wiley & Sons, Inc.

©1996, by John Wiley & Sons, Inc.

PRÉFACE

Cet ouvrage est la 7^e édition d'un traité de base en physique du solide et en science des matériaux. Il est destiné aux étudiants de 2^e et 3^e cycles universitaires ainsi qu'aux ingénieurs. Cette édition est une mise à jour de la 6^e édition. Au cours de ses seize réimpressions successives, des ajouts, des améliorations et des corrections qu'il était temps de rassembler, ont été effectuées et de nouveaux thèmes ont été inclus. Certaines avancées significatives ont été ajoutées ou discutées et l'on a pu approfondir notamment dans le domaine des supraconducteurs à haute température ; des résultats de microscopie électronique à balayage sont exposés et la partie consacrée aux fibres optiques a été développée. Parmi les nouveautés de la présente édition, citons les nanostructures, les super-réseaux, les niveaux de Bloch/Wannier, l'effet tunnel Zener, les diodes électroluminescentes et les nouveaux matériaux magnétiques. L'ensemble de ce texte a été revu dans le but de conserver un nombre de pages et un prix raisonnables.

Le niveau théorique du contenu n'a pas changé ; on discute davantage des matériaux usuels. La partie consacrée aux ondes et constantes élastiques qui avait été supprimée lors de la 4^e édition est réintégrée ici car, comme beaucoup de lecteurs l'ont signalé, ce sujet n'est pas facile d'accès dans d'autres ouvrages. La partie qui traite des supraconducteurs est, quant à elle, plus développée que de coutume dans les ouvrages de ce niveau.

La physique de l'état solide décrit des propriétés, souvent étonnantes et fort utiles, qui résultent de la distribution des électrons dans les métaux, les semi-conducteurs et les isolants. J'explique tout au long de ce livre, comment les excitations et les imperfections des solides réels peuvent être comprises à partir de modèles simples dont la puissance et la portée sont désormais solidement établies. Le sujet est propice à l'interaction entre expérience, application et théorie. La version anglaise et ses nombreuses traductions ont apporté à plusieurs générations d'étudiants une image claire des processus physiques. De plus, ce livre plaît aux étudiants car il leur offre la possibilité de travailler en petits groupes.

Les enseignants pourront s'appuyer sur cet ouvrage pour préparer leur propre cours. Cependant, il y a deux manières classiques de présenter, sélectionner et ordonner les différents thèmes. Si les étudiants disposent de bases suffisantes en mécanique quantique, l'enseignant pourra aborder la théorie quantique de l'électron dans les solides à une dimension en commençant par le gaz d'électrons libres du chapitre 6 et les bandes d'énergie du chapitre 7. Il est préférable de traiter le réseau réciproque à trois dimensions (chapitre 2) avant d'aborder les semi-conducteurs (chapitre 8) et les surfaces de Fermi (chapitre 9). Les structures cristallines, les liaisons cristallines et les phonons pourront être considérés comme des lectures complémentaires. Dans une approche plus progressive, les huit premiers chapitres seront étudiés successivement et correspondent au programme de base pour un semestre.

Que dire de la mécanique statistique ? Aborder les potentiels chimiques dans un cours de physique constitue toujours une difficulté pédagogique. Cette barrière intellectuelle vient de l'absence de clarté des écrits de J.W. Gibbs qui a découvert et expliqué le phénomène un siècle auparavant. Herbert Kroemer et moi-même avons clarifié la physique des potentiels chimiques dans les premiers chapitres du livre que nous avons rédigés sur la physique thermique.

Les revues approfondissent largement tous les sujets traités dans ce livre ainsi que de nombreux autres ; c'est pourquoi, en toute connaissance de cause, je ne cite que les articles les plus représentatifs. Il ne faut pas voir dans cette sélection un manque de respect à ceux qui se sont lancés les premiers sur ces sujets.

Les notations cristallographiques sont celles couramment utilisées en physique. Les équations importantes ont été écrites dans les deux systèmes d'unités SI et CGS lorsqu'ils différaient. Font exception à cette règle, les légendes des figures, les résumés de chapitres ainsi que les longs passages du texte pour lesquels une indication unique (substituer 1 à c ou 1 à $1/4 \times 10^{-10}$ dans les formules) permet de passer d'un système à l'autre. Les tables des matières de plusieurs chapitres sont assorties de renvois sur les conventions adoptées pour faciliter l'utilisation parallèle des deux systèmes. Il est apparemment et peu contraignant d'introduire dans ce livre les deux systèmes d'unités.

Les tableaux sont donnés en unités conventionnelles. Le symbole e désigne la charge du proton ; c'est donc une quantité positive. La notation [18] indique que l'on se réfère à l'équation numérotée du chapitre en cours, tandis que [3.18] renvoie à l'équation 18 du chapitre 3 ; les figures sont repérées de la même manière. Un accent circonflexe ou un chapeau sur un vecteur, $\hat{k}$ par exemple, indique que ce vecteur est unitaire. Peu de problèmes sont à proprement parler faciles ; la plupart ont été conçus afin de prolonger le thème du chapitre.

Cette nouvelle édition doit beaucoup aux conseils du Professeur Steven G. Louie. Je suis reconnaissant à P. Allen, M. Beasley, D. Chemla, T.-C. Chiang, M.L. Cohen, M.G. Craford, A.E. Curzon, D. Eigler, L.M. Falicov, R.B. Frankel, J. Friedel, T.H. Geballe, D.M. Ginsberg, C. Herring, H.F. Hess, N. Holonyak Jr., M. Jacob, J. Mamin, P. McEuen, J.G. Mullen, J.C. Phillips, D.E. Prober, Marta Puebla, D.S. Rokhsar, L. Takacs, Tingye Li, M.A. Van Hove, E.R. Weber, R.M. White, J.P. Wolfe et A. Zettl pour les corrections, les données et les illustrations. J'ai une dette particulièrement grande envers Clifford Mills de l'équipe de Wiley qui a supervisé la publication, envers Cathy Donovan pour son habilité à intégrer les ajouts dans les treize impressions successives et envers Suzanne Ingrao, de Ingrao Associates, pour ses compétences et sa compréhension pendant les étapes éditoriales.

C. KITTEL

NOTES DES TRADUCTRICES

La présente édition a bénéficié, pour un certain nombre de chapitres, des travaux des éditions antérieures. Pour cette raison, nous tenons particulièrement à remercier les traducteurs des éditions précédentes, notamment ROBERT MÉGY et MICHÈLE POUMELLE, qui ont assuré la traduction de la 5^e édition sous la direction de CLAIRE DUPAS.

*Dans la 7^e édition, nous avons respecté autant que possible la démarche pédagogique de CHARLES KITTEL. Il nous est parfois arrivé de modifier ou de compléter légèrement le texte anglais. En particulier, nous avons rajouté certaines notes de bas de page (repérées par *), essentiellement lorsque le terme anglais n'avait pas d'équivalent français. C'est notamment le cas des sigles techniques, pour lesquels la dénomination anglaise est la plus couramment utilisée. Nous avons également essayé de conserver les références des figures déjà présentes dans la 5^e édition, afin que le lecteur puisse se reporter facilement aux articles ou aux ouvrages correspondants. Dans le texte, il est parfois fait référence à d'autres ouvrages de CHARLES KITTEL, notamment TP pour Thermal Physics et TQ ou QTS pour Quantum Thermal Physics.*

Cet ouvrage constitue une synthèse et un compte rendu des nombreux domaines abordés en physique des solides et des surfaces et en science des matériaux. Nous espérons que la présente édition apportera au lecteur une vue globale des différentes évolutions de la physique actuelle.

NATHALIE BARDOU
ÉVELYNE KOLB

GUIDE DES PRINCIPAUX TABLEAUX

1.1 Les 14 types de réseaux tridimensionnels	11
1.2 Caractéristiques des réseaux cubiques	11
1.3 Structure cristalline des éléments	23
1.4 Densité et concentration atomique des éléments	24
3.1 Énergie de cohésion des éléments	54
3.2 Points de fusion, en K	55
3.3 Modules isothermes de compression et compressibilités à température ambiante	56
3.4 Propriétés des cristaux de gaz rares	57
3.5 Énergie d'ionisation des éléments	58
3.6 Affinités électroniques des ions négatifs	66
3.7 Propriétés des halogénures d'alcalins	69
3.8 Caractère ionique partiel des liaisons dans les cristaux binaires	71
3.9 Rayons atomiques et ioniques	74
3.10 Utilisation des rayons X pour la détermination des ions	75
3.11 Modules d'élasticité adiabatiques de cristaux cubiques à basse température et à température ambiante	85
3.12 Modules d'élasticité adiabatiques de plusieurs cristaux cubiques à température ambiante ou 300 K	86
5.1 Températures de Debye et conductivité thermique	118
5.2 Valeurs du libre parcours moyen des phonons	123
6.1 Paramètres calculés de la surface de Fermi des électrons libres d'un métal	132
6.2 Valeurs expérimentales et calculées de la capacité calorifique électronique des métaux	143
6.3 Conductivités et résistivités électriques des métaux à 295 K	146
6.4 Comparaison des constantes de Hall expérimentales	152
6.5 Nombres de Lorentz expérimentaux	154
8.1 Largeur de la bande interdite entre les bandes de valence et de conduction	183
8.2 Masses effectives des électrons et des trous	194
8.3 Mobilité des porteurs à la température ambiante, en $\text{cm}^2/\text{V.s}$	200
8.4 Constante diélectrique statique de certains semi-conducteurs	202
8.5 Énergies E_d d'ionisation des donneurs	202
8.6 Énergies E_d d'ionisation des accepteurs	204
8.7 Concentrations en électrons et en trous dans les semi-métaux	207
10.1 Longueur d'onde limite de transmission de l'ultraviolet dans les alcalins	250
10.2 Énergie des plasmons de volume	253
10.3 Fréquences de réseau	266
10.4 Constantes de couplage, masses	270
11.1 Énergie de liaison des excitons	285
11.2 Paramètres du liquide d'électrons-trous	292
11.3 Acronymes des techniques expérimentales couramment utilisées pour l'étude de la structure de bande	298
12.1 Paramètres de supraconductivité des éléments	306
12.2 Supraconductivité de quelques composés	307

d'ordre un, deux, trois, quatre ou six qui laissent ces réseaux invariants, ce qui correspond à des rotations de 2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$, $2\pi/6$ radians ou de multiples de ces angles de rotation. Ces axes de rotation sont désignés par les symboles 1, 2, 3, 4 et 6.

On ne peut pas trouver un réseau invariant par d'autres rotations que celles qui viennent d'être citées (ainsi, par exemple, $2\pi/7$ radians et $2\pi/5$ radians sont exclues). Une molécule unique peut avoir une symétrie de rotation de n'importe quel ordre, mais cela n'est pas possible pour un réseau périodique infini. On peut bâtir un cristal avec des molécules possédant individuellement un axe de rotation d'ordre 5 mais le réseau ne pourra pas posséder cet axe d'ordre 5. La figure 7 montre ce qui se passe lorsqu'on essaie de construire un réseau périodique d'ordre 5 : il est impossible de rendre jointifs

Figure 7 Un axe de rotation d'ordre cinq ne peut exister dans un réseau, car il n'est pas possible de remplir l'espace avec un pavage continu de pentagones. On peut cependant remplir l'espace avec deux types distincts de « carreaux de pavage » ou polygones élémentaires. Un quasi-cristal est une assemblée quasi périodique non aléatoire de 2 types de figures. Les quasi-cristaux sont exposés à la fin du chapitre 2.

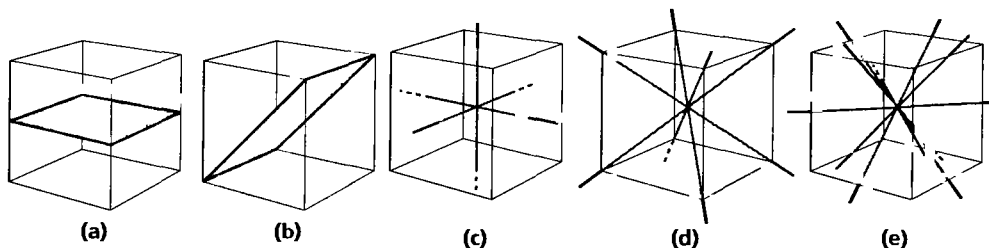


Figure 8 (a) Un plan de symétrie parallèle aux faces du cube. (b) Un plan diagonal de symétrie d'un cube. (c) Les trois axes quaternaires d'un cube. (d) Les quatres axes ternaires d'un cube. (e) Les six axes binaires d'un cube.

tous les pentagones ; ceci prouve que les symétries d'ordre 5 ne sont pas compatibles avec les translations du réseau.

On appelle groupe ponctuel l'ensemble des opérations de symétrie qui laissent le réseau invariant lorsqu'on les applique autour d'un nœud du réseau. Les rotations possibles ont été énumérées précédemment. Nous pouvons aussi avoir des symétries par rapport à un plan passant par le nœud, notées m . La symétrie inverse est formée d'une rotation de π et d'une symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe de rotation ; l'effet résultant est de transformer : $\mathbf{r}$ en $-\mathbf{r}$. Les axes et plans de symétrie d'un cube sont donnés à la figure 8.

Systèmes cristallins à deux dimensions

On peut imaginer un nombre illimité de réseaux possibles car les longueurs des vecteurs de translation $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ ou l'angle φ entre eux peuvent être quelconques. Le réseau de la figure 5(a) a été tracé pour $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{a}_2$ quelconques. Un réseau quelconque de ce type est appelé **réseau oblique** et n'est invariant que par des rotations de π ou 2π autour d'un nœud quelconque.

Mais certains réseaux obliques peuvent être invariants par des rotations de $2\pi/3$, $2\pi/4$ ou $2\pi/6$ ou des symétries par rapport à un plan. Nous devons imposer des conditions sur $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{a}_2$ si l'on veut que le réseau possède une de ces symétries. Elles sont au nombre de quatre et chacune conduit à ce que l'on peut appeler un **système cristallin particulier**. Dans un espace à deux dimensions, il y a donc cinq systèmes réticulaires différents, le système oblique et les quatre systèmes particuliers présentés figure 9. Ces différents systèmes sont appelés **réseaux de Bravais** ; nous dirons qu'il y a cinq réseaux de Bravais à deux dimensions.

Systèmes cristallins à trois dimensions

Dans l'espace à trois dimensions il y a quatorze réseaux de Bravais classés dans le tableau I. Le système le plus général est le réseau triclinique. Les treize autres réseaux sont particuliers. Les quatorze types de réseaux peuvent être groupés en sept systèmes

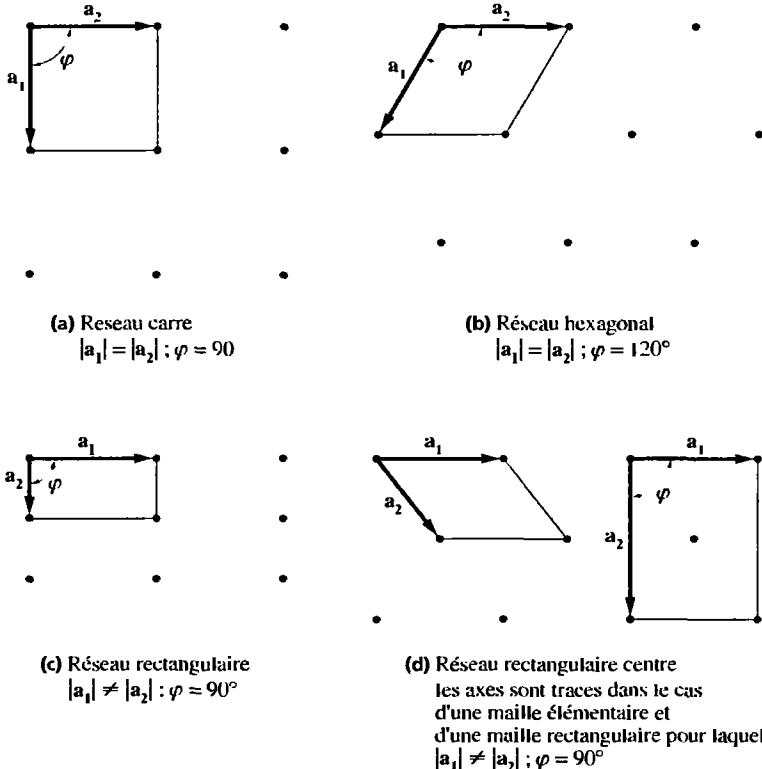


Figure 9

La figure 19 est une photographie d'un cristal de galène (PbS) provenant de Joplin, Missouri. Ces spécimens forment de magnifiques cubes.

Figure 19 Cristaux naturels de sulfure de plomb, PbS, qui possède la structure cristalline de NaCl (photographie de B. BURLESON).

Structure du chlorure de césium

La structure du chlorure de césium est représentée sur la figure 20. La maille primitive contient une seule molécule, les atomes étant placés aux positions 000 et $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ du réseau cubique simple. Chaque atome est le centre d'un cube d'atomes de l'espèce opposée et le nombre de coordination est donc huit. Le tableau suivant donne des exemples de cristaux ayant la structure de CsCl.

Cristal	a	Cristal	a
BeCu	2,70 Å	LiHg	3,29 Å
AlNi	2,88	NH ₄ Cl	3,87
CuZn(laiton β)	2,94	TlBr	3,97
CuPd	2,99	CsCl	4,11
AgMg	3,28	TlI	4,20

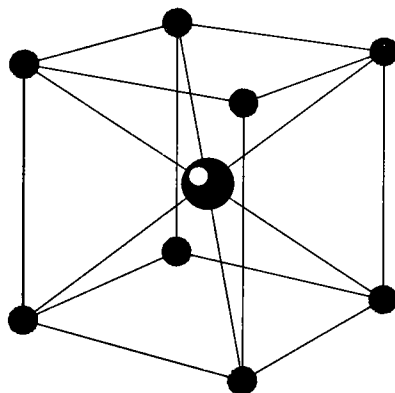


Figure 20 Structure cristalline du chlorure de césium. Le réseau est cubique simple, et la base comporte un ion Cs⁺ en 000 et un ion Cl⁻ en $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

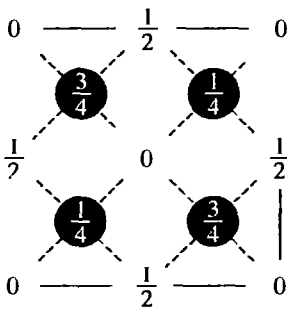


Figure 24 Positions atomiques dans la maille cubique du diamant en projection sur une face ; les fractions indiquent les côtes des atomes par rapport au plan de base, en unités d'arête. Les points en 0 et $\frac{1}{2}$ sont sur le réseau cfc ; ceux en $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ sont sur un réseau identique déplacé par rapport au premier d'un quart de diagonale. Quand le réseau est cfc, la base est formée de deux atomes identiques en 000 et $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$.

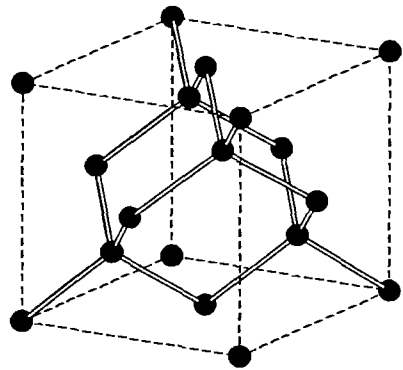


Figure 25 Structure cristalline du diamant montrant les liaisons tétraédriques.

Structure cubique du sulfure de zinc

La structure du diamant peut être vue comme deux structures cfc décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube. La structure du sulfure de zinc cubique (blende) est obtenue en plaçant les atomes de Zn sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre, comme le montre la figure 26. La maille conventionnelle est cubique. Les coordonnées des atomes de Zn sont 000 ; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; les coordonnées des atomes de S sont $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$. Le réseau est cfc avec quatre molécules de ZnS par maille conventionnelle. Autour de chaque atome, on trouve quatre atomes équidistants de l'espèce opposée disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

La structure du diamant a un centre de symétrie inverse au milieu du segment joignant deux plus proches voisins³. La structure de ZnS ne possède pas cette symétrie inverse.

Exemples de corps possédant cette structure :

Cristal	<i>a</i>	Cristal	<i>a</i>
CuF	4,26 Å	ZnSe	5,65 Å
SiC	4,35	GaAs	5,65
CuCl	5,41	AlAs	5,66
ZnS	5,41	CdS	5,82
AlP	5,45	InSb	6,46
Ga [*]	5,45	AgI	6,47

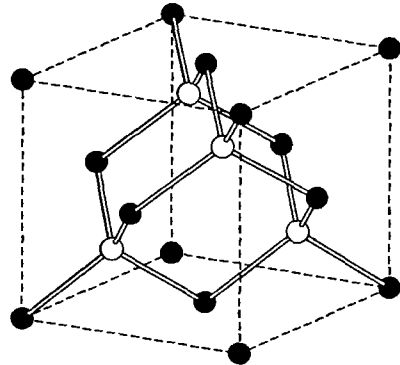


Figure 26 Structure cristalline du sulfure de zinc cubique.

³ Dans l'opération d'inversion chaque point **r** est transformé en **-r**. Le centre d'un tétraèdre n'est pas un centre de symétrie.

Empilement aléatoire et polytypisme

Les structures cfc et hc sont formées toutes les deux de plans denses d'atomes et ne diffèrent que dans la séquence d'empilement des plans, la séquence du cfc étant $ABCABC\dots$ et celle du hc $ABABAB\dots$ on connaît également des structures pour lesquelles la séquence d'empilement des plans denses est aléatoire, ainsi $ACBCABAC\dots$. C'est ce que l'on appelle l'**empilement aléatoire**. Sous certains aspects on peut considérer une structure à empilement aléatoire comme étant cristalline dans deux dimensions et amorphe dans la troisième. La structure d'un verre est aléatoire dans les trois dimensions.

Le **polytypisme** est caractérisé par une séquence d'empilement à période élevée. L'exemple le plus classique est le sulfure de zinc, ZnS , pour lequel 150 polytypes ont pu être identifiés avec des périodicités pouvant aller jusqu'à 360 couches. Un autre exemple est le carbure de silicium qui se rencontre sous plus de 45 séquences connues d'empilement des couches hexagonales. Le polytype de SiC connu sous le nom de 393 B a une maille primitive de dimensions $a = 3,079 \text{ \AA}$ et $c = 989,6 \text{ \AA}$. La maille primitive la plus longue observée pour SiC a une période de 594 couches. Le mécanisme qui produit un ordre cristallographique à si longue distance n'est pas l'existence de forces à longue distance, mais la présence de marches en spirales dues aux dislocations dans le genre de croissance (chap. 20).

DONNÉES SUR LES STRUCTURES CRYSTALLINES

Dans le tableau 3 nous indiquons les structures et les paramètres des cristaux les plus courants. Les valeurs de la densité et de la concentration atomique sont données par le tableau 4.

De nombreux éléments se présentent sous plusieurs formes cristallines et se transforment de l'une en l'autre quand la température varie. Parfois deux structures coexistent à la même température, bien que l'une soit légèrement plus stable.

Le lecteur qui chercherait la structure cristalline d'une substance doit consulter l'excellente table de WYCKOFF (voir bibliographie). *Strukturbericht*, *Structure Reports*, et les journaux *Acta Crystallographica* et *Zeitschrift für Kristallographie* sont également des références utiles.

RÉSUMÉ

1. Un réseau est un ensemble de points reliés entre eux par l'opérateur de translation du réseau $\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$ où u_1, u_2, u_3 sont des entiers et $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ sont appelés les axes du cristal.

2. Pour former un cristal, attachons à chaque nœud du réseau une base identique de s atomes aux positions

$$\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a}_1 + y_j\mathbf{a}_2 + z_j\mathbf{a}_3, \text{ avec } j = 1, 2, \dots, s.$$

Ici, x, y, z , peuvent être choisies pour prendre des valeurs comprises entre 0 et 1.

3. Les axes $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ sont appelés primitifs pour le volume minimal $|\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|$ de maille à partir de laquelle la structure cristalline peut être bâtie avec un opérateur de translation $\mathbf{T}$ et une base à chaque nœud du réseau.

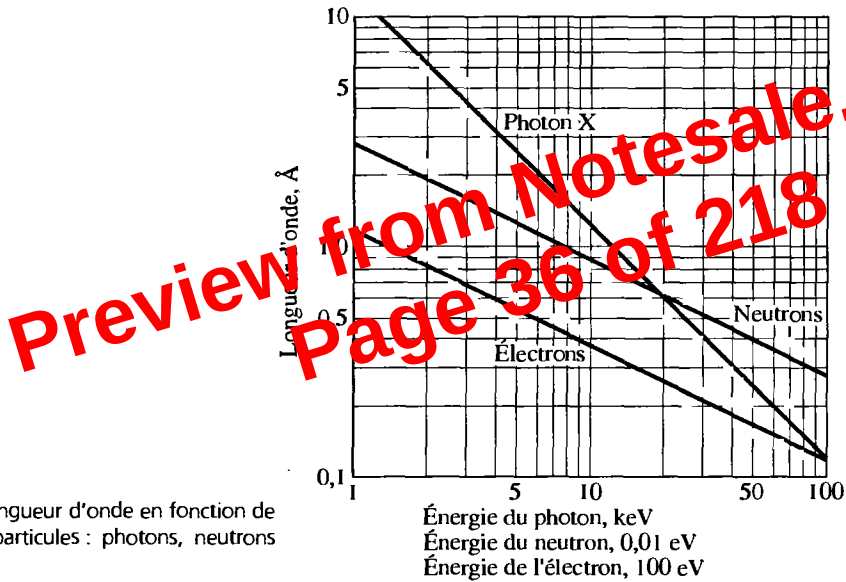
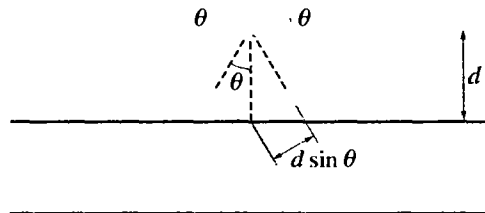


Figure 2 Démonstration de l'équation de Bragg $2d \sin \theta = n\lambda$; d est l'intervalle entre deux plans d'atomes parallèles et $2n\pi$ est la différence de phases entre les réflexions de deux plans successifs. Les plans réfléchissants n'ont rien à voir avec les plans des faces de l'échantillon.



Si tous les indices sont des entiers pairs, $S = 4f$; il en est de même si tous les indices sont des entiers impairs. Mais si l'un seulement des entiers est pair, deux des exposants seront des multiples impairs de $-i\pi$ et S va s'annuler. De même si un seul des indices est impair, le même raisonnement permet de dire que S s'annulera également. Donc dans un réseau cfc aucune réflexion ne peut provenir de plans dont les indices sont en partie pairs et en partie impairs. Ceci est clairement illustré par la figure 17 : KCl et KBr ont tous deux un réseau cfc, mais KCl se comporte comme un réseau cs car les ions K^+ et Cl^- ont le même nombre d'électrons.

Facteur de forme atomique

Dans l'expression [46] du facteur de structure apparaît la quantité f_j que nous avons associée au pouvoir diffusant du j -ième atome de la maille. La valeur de f fait intervenir le nombre et la distribution des électrons de l'atome et également la longueur d'onde et l'angle de diffusion du rayonnement. Ces facteurs interviennent à cause des effets d'interférence dus à la taille finie des atomes. Nous donnons maintenant un calcul classique du facteur de diffusion.

Le rayonnement diffusé par un atome isolé doit tenir compte des effets d'interférence dans l'atome. Nous avons défini en [42] le facteur de forme

$$f_j = \int dV n_j(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad [49]$$

l'intégrale portant sur la densité électronique associée à l'atome isolé. Soit α l'angle entre $\mathbf{r}$ et $\mathbf{G}$; $\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} = Gr \cos \alpha$.

Si la distribution électronique a une symétrie sphérique autour de l'origine, alors

$$\begin{aligned} f_j &\equiv 2\pi \int dr r^2 d(\cos \alpha) n_j(r) e^{-iGr \cos \alpha} \\ &\equiv 2\pi \int dr r^2 n_j(r) \cdot \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr}, \end{aligned}$$

après intégration par rapport à $\cos \alpha$ entre -1 et 1 . Par conséquent, le facteur de forme est donné par

$$f_j = 4\pi \int dr n_j(r) r^2 \frac{\sin Gr}{Gr} \quad [50]$$

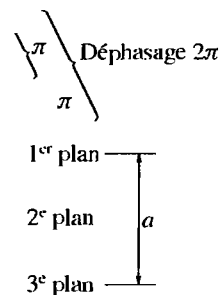


Figure 16 Explication de l'absence de réflexion (100) pour un réseau cubique centré. Le déphasage entre plans successifs est π , l'amplitude réfléchie est donc $1 + e^{-i\pi} = 1 - 1 = 0$.

Si la même densité électronique totale était concentrée en $r = 0$, seul $Gr = 0$ interviendrait dans l'intégrant : alors $(\sin Gr)/Gr = 1$, et

$$f_j = 4\pi \int dr n_j(r)r^2 = Z, \quad [51]$$

nombre d'électrons de l'atome. Par conséquent, f est le rapport entre l'amplitude du rayonnement diffusé par la distribution réelle des électrons dans un atome et celle du rayonnement diffusé pour un seul électron localisé en un point.

Pour l'onde diffusée vers l'avant $G = 0$ et f se réduit à nouveau à la valeur Z . Les valeurs des facteurs de forme atomiques sont données dans les *tables internationales de cristallographie par rayons X*, volume 3.

La distribution électronique totale dans un solide est très proche de celle des atomes libres correspondants. Ceci ne veut pas dire que les électrons externes (ou électrons de

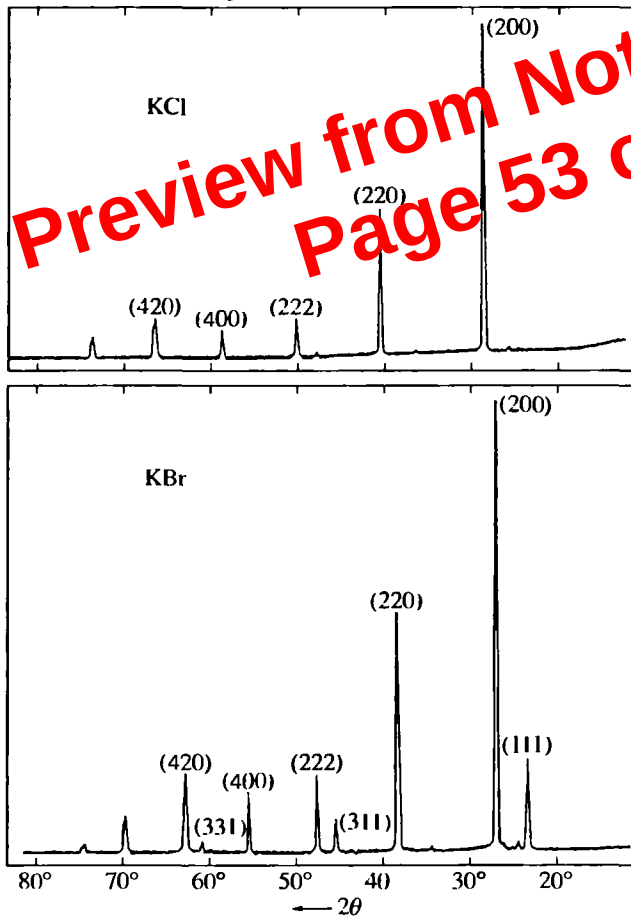


Figure 17 Comparaison des réflexions des rayons X par des poudres de KCl et KBr. Dans KCl les facteurs de forme des ions K^+ et Cl^- sont presque exactement égaux de sorte que le cristal se comporte aux rayons X comme s'il était un réseau cubique simple de paramètre $a/2$. Seuls des entiers pairs apparaissent dans les indices quand on les rapporte à un réseau de paramètre a . Dans KBr le facteur de forme de Br^- est très différent de celui de K^+ , et toutes les réflexions du réseau cfc sont présentes (Robert VAN NORDSTRAND).

Le diagramme de diffraction d'un quasi-cristal tridimensionnel est sensiblement différent, même s'il est bien défini et peut présenter la symétrie d'ordre 5 par laquelle les quasi-cristaux furent détectés. La figure 20 montre un diagramme de diffraction présentant la symétrie d'ordre 5 obtenu par des calculs numériques sur ordinateur.

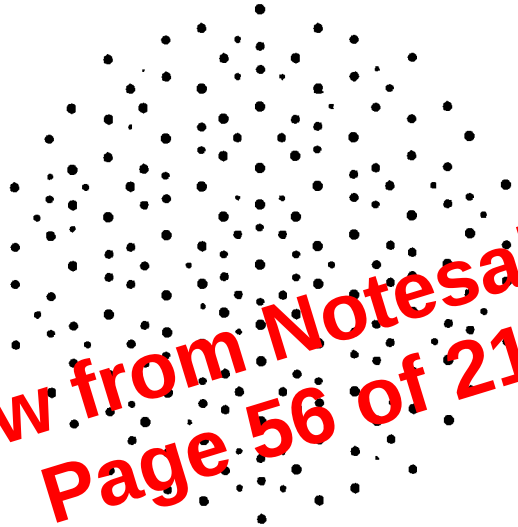


Figure 20 Résultat du calcul de la transformée de Fourier (diagramme de diffraction) d'un quasi-cristal icosaédrique le long de l'un des axes d'ordre 5, illustrant la symétrie d'ordre 5. La transformée de Fourier est calculée à partir d'un modèle théorique sur ordinateur (d'après Michael JACOB)

RÉSUMÉ

1. Différentes formulations de la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda ; \quad \Delta \mathbf{k} = \mathbf{G} ; \quad 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2.$$

2. Conditions de Laue :

$$\mathbf{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_1 ; \quad \mathbf{a}_2 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_2 ; \quad \mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_3 .$$

3. Vecteurs fondamentaux du réseau réciproque :

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} ; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} ; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} .$$

où $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ sont les vecteurs fondamentaux du réseau cristallin.

4. Un vecteur du réseau réciproque a la forme

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3$$

où v_1, v_2, v_3 sont des entiers.

5. L'amplitude diffusée dans la direction $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \Delta \mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ est proportionnelle au facteur de structure :

$$S_G \equiv \sum f_j \exp(-i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{G}) = \sum f_j \exp[-i2\pi(x_j v_1 + y_j v_2 + z_j v_3)]$$

CHAPITRE 3

LIAISON CRISTALLINE

ET CONSTANTES ÉLASTIQUES

CRISTAUX DE GAZ RARES	55
CRISTAUX IONIQUES	64
CRISTAUX COVALENTS	68
CRISTAUX MÉTALLIQUES	72
CRISTAUX À LIAISON HYDROGÈNE	72
RAYONS ATOMIQUES	73
ANALYSE DES DÉFORMATIONS ELASTIQUES	75
CONSTANTES D'ÉLASTICITÉ ET DE RIGIDITÉ	78
ONDES ÉLASTIQUES DANS LES CRISTAUX CUBIQUES	82
RÉSUMÉ	86
PROBLÈMES	86
1. Solide quantique	86
2. Energie de cohésion du néon cubique centré et cubique à faces centrées	87
3. Hydrogène moléculaire solide	87
4. Possibilité de cristaux ioniques $R^+ R^-$	87
5. Cristal ionique linéaire	87
6. Structure de ZnS cubique (blende de zinc)	87
7. Cristaux ioniques divalents	87
8. Module de Young et coefficient de Poisson	88
9. Vitesse de propagation d'une onde longitudinale	88
10. Vitesse de propagation d'une onde transverse	88
11. Module de cisaillement	88
12. Approche par les déterminants	89
13. Direction de propagation quelconque	89
14. Critère de stabilité	89
BIBLIOGRAPHIE	90

Tableau 3 Modules isothermes de compression et compressibilités à température ambiante

D'après K. Gschneidner, Jr., *Solide State Physics* 16, 275-426 (1964) ; plusieurs données sont de F. Birch, dans *Handbook of physical constants*, Geological Society of America Memoir 97, 107-173 (1966). La bibliographie d'origine devra être consultée pour utiliser ces valeurs en recherche. Les valeurs entre parenthèses sont des estimations. Les lettres entre parenthèses se réfèrent à la forme cristalline. Les lettres entre crochets se rapportent à la température.

[a] = 77 K ; [b] = 273 K ; [c] = 1 ; [d] = 4 K ; [e] = 81 K

Mg - Symbole																	
Module de compression ; unités : 10 ¹² dyne/cm ² ou 10 ¹¹ N/m ²																	
Compressibilité ; unités : 10 ⁻¹² cm ² /dyne ou 10 ⁻¹¹ m ² /N																	
H [a]	He [a]																
0,002	0,002																
500	1168																
[a] = 77 K ; [b] = 273 K ; [c] = 1 ; [d] = 4 K ; [e] = 81 K																	
Li	Be	B	C (d)	N (e)	O	F							Ne [d]				
0,116	1,003	1,78	5,45	0,012									0,010				
8,62	0,997	0,562	0,183	80									100				
Na	Mg	Al	Si	P (b)	S (r)	Cl							Ar [a]				
0,068	0,354	0,722	0,988	0,304	0,178								0,016				
14,7	2,82	1,385	1,012	3,29	5,62								93,8				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr [a]
0,032	0,152	0,435	1,051	1,619	1,901	0,596	1,683	1,914	1,86	1,37	0,598	0,569	0,772	0,394	0,091		0,018
31,	6,58	2,30	0,951	0,618	0,526	1,68	0,594	0,522	0,538	0,73	0,567	1,76	1,29	2,54	11,0		56
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn (g)	Sb	Te	I	Xe
0,031	0,116	0,366	0,833	1,702	2,725	(2,97)	3,208	2,704	1,808	0,007	0,007	0,411	1,11	0,383	0,230		
32,	8,62	2,73	1,20	0,587	0,366	(0,34)	0,311	0,369	0,553	0,913	2,43	2,43	0,901	2,61	4,35		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg (c)	Pb	Bi	Po	At	Rn	
0,020	0,103	0,243	1,09	2,00	3,232	3,72	(4,18)	3,55	2,783	1,72	0,382	0,359	0,430	0,315	(0,26)		
50,	9,97	4,12	0,92	0,50	0,309	0,269	(0,24)	0,282	0,359	0,565	2,60	2,59	2,33	3,17	(3,8)		
Fr	Ra	Ac															
(0,020)	(0,132)	(0,25)															
(50,)	(7,6)	(4,)															
Ce (ψ)	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
0,239	0,306	0,327	(0,35)	0,294	0,147	0,383	0,399	0,384	0,397	0,411	0,397	0,133	0,411				
4,18	3,27	3,06	(2,85)	3,40	6,80	2,61	2,51	2,60	2,52	2,43	2,52	7,52	2,43				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
0,543	(0,76)	0,987	(0,68)	0,54													
1,84	(1,3)	1,01	(1,5)	1,9													

À la distance d'équilibre R_0 , $dU_{\text{tot}}/dR = 0$, d'où

$$\text{(CGS)} \quad N \frac{dU_i}{dR} = -\frac{Nz\lambda}{\rho} \exp(-R/\rho) + \frac{N\alpha q^2}{R^2} = 0, \quad [22]$$

soit

$$\text{(CGS)} \quad R_0^2 \exp(-R_0/\rho) = \rho\alpha q^2/z\lambda. \quad [23]$$

ceci détermine la distance d'équilibre R_0 si les paramètres ρ , λ de l'interaction répulsive sont connus. Pour convertir en SI remplacer q^2 par $q^2/4\pi\epsilon_0$.

L'énergie réticulaire totale du cristal contenant $2N$ ions séparés de la distance d'équilibre R_0 peut s'écrire en utilisant [20] et [23] :

$$\text{(CGS)} \quad U_{\text{tot}} = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right). \quad [24]$$

Le terme $-N\alpha q^2/R_0$ est l'énergie de Madelung. Nous trouverons que ρ est de l'ordre de $0,1 R_0$; l'énergie de répulsion agit donc à très courte distance.

Évaluation de la constante de Madelung

Le premier calcul de la constante α de l'énergie coulombienne a été effectué par Madelung. Une puissante méthode valable pour toutes les solutions dans un cristal a été développée par Ewald et est présentée dans l'appendice B. Les ordinateurs sont maintenant utilisés pour ce type de calculs.

La définition de la constante de Madelung α est, d'après [21]

$$\alpha = \sum_j \left(\frac{(\pm)}{r_j} \right).$$

D'après [20], il est nécessaire que α soit positif pour que le cristal soit stable. Si nous prenons pour ion de référence un ion négatif, le signe + sera utilisé pour des ions positifs et le signe moins pour les ions négatifs. Une définition équivalente est :

$$\frac{\alpha}{R} = \sum_j \frac{(\pm)}{r_j}, \quad [25]$$

où r_j est la distance entre le j -ième ion et l'ion de référence et R la distance entre plus proches voisins. Il faut souligner que la valeur de α variera suivant qu'on la définit par rapport à la distance entre plus proches voisins R , par rapport au paramètre cristallin a ou par rapport à toute autre longueur.

Calculons, par exemple, la constante de Madelung pour la ligne infinie d'ions de signes alternés de la figure 9. Nous prenons un ion négatif pour ion de référence, et R représente la distance entre deux ions adjacents. Alors

$$\frac{\alpha}{R} = 2 \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right],$$

ou

$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right];$$

le facteur 2 apparaît car il y a deux ions, l'un à droite, l'autre à gauche, à égale distance r_j de l'ion de référence. Par comparaison au développement en série de

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

portée aux atomes neutres, comparable en intensité à la liaison ionique. La liaison covalente est très directionnelle (fig. 11). Ainsi, le carbone, le silicium, le germanium ont la structure du diamant, les atomes étant entourés de quatre voisins placés au sommet d'un tétraèdre ; cependant cet arrangement donne une faible occupation de l'espace : le taux de remplissage de la structure du diamant est 0,34, alors qu'il est de 0,74 pour une structure compacte. La liaison tétraédrique n'autorise que quatre plus proches voisins alors qu'une structure compacte en permet douze. Il ne faut pas exagérer la ressemblance entre la liaison du carbone et celle du silicium. Le carbone donne naissance à la biologie, le silicium à la géologie et à la technologie des semi-conducteurs.

La liaison covalente est habituellement formée de deux électrons provenant de chacun des atomes liés. Les électrons participant à la liaison tendent à être partiellement localisés entre les deux atomes liés. Les spins des deux électrons de la liaison sont antiparallèles.

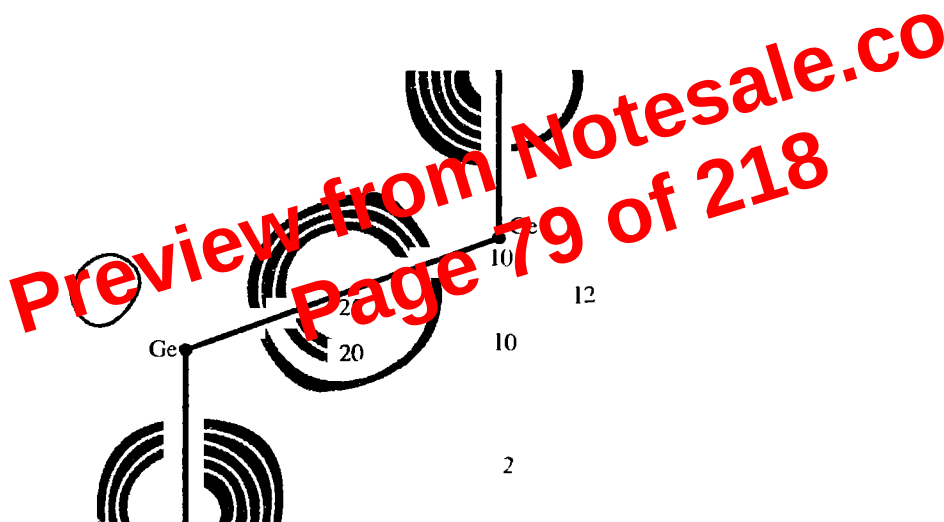


Figure 11 Concentration des électrons de valence calculée dans le germanium. Les nombres situés sur les contours indiquent la concentration électronique par maille élémentaire en prenant quatre électrons de valence par atome (huit électrons par maille élémentaire). Noter la forte concentration des électrons à mi-distance de la liaison Ge-Ge. Ceci n'est pas un résultat surprenant pour une liaison covalente. (D'après J.R. CHELIKOWSKY et M.L. COHEN).

La liaison de la molécule d'hydrogène est un exemple simple de liaison covalente. La liaison covalente la plus forte (fig. 12) apparaît quand les spins des deux électrons sont antiparallèles. La liaison dépend de l'orientation relative des spins, non pas à cause de l'importance de l'interaction dipolaire magnétique entre les spins, mais parce que le principe de Pauli modifie la distribution des charges en fonction de l'orientation du spin. Cette énergie de Coulomb dépendante du spin est appelée **interaction d'échange**.

Le principe de Pauli prévoit une forte répulsion entre des atomes à couches complètes. Si les couches ne sont pas remplies, l'interpénétration des nuages électroniques ne nécessite pas l'excitation des électrons vers des couches d'énergie élevée et la liaison sera plus courte. Comparer la distance entre les atomes de Cl_2 (2 Å) et la distance interatomique dans Ar cristallin (3,76 Å) ; comparer aussi les énergies de cohésion données dans le tableau 1. La différence entre Cl_2 et Ar_2 réside dans le fait que l'atome de Cl a cinq électrons dans le niveau $3p$ et que l'atome de Ar en a six, ce qui sature la couche. La répulsion est plus forte pour Ar que pour Cl.

en utilisant [30]. Les autres composantes de déformation e_{xy} , e_{yz} , e_{zx} sont définies comme étant les variations des angles entre les axes : en utilisant [26], nous obtenons

$$\begin{aligned}e_{xy} &\equiv \mathbf{x}' \cdot \mathbf{y}' \cong \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}; \\e_{yz} &\equiv \mathbf{y}' \cdot \mathbf{z}' \cong \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}; \\e_{zx} &\equiv \mathbf{z}' \cdot \mathbf{x}' \cong \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x};\end{aligned}\quad [32]$$

Nous pouvons remplacer les signes $\cong$ par des signes $=$ si nous négligeons les termes du second ordre, du type ε^2 . Les six coefficients sans dimension $e_{\alpha\beta}$ ($= e_{\beta\alpha}$) définissent complètement la déformation.

Dilatation

L'augmentation relative de volume associée à la déformation est appelée dilatation. La dilatation est négative dans le cas d'une pression hydrostatique. Après déformation, le cube unité d'arête $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ a un volume

$$V' = \mathbf{x}' \cdot \mathbf{y} \times \mathbf{z}', \quad [33]$$

en vertu du résultat bien connu du volume d'un parallélépipède d'arêtes $\mathbf{x}', \mathbf{y}', \mathbf{z}'$. À partir de [26], nous obtenons

$$\mathbf{x}' \cdot \mathbf{y} \times \mathbf{z} = \begin{vmatrix} 1 + \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & 1 + \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & 1 + \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} \cong 1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}, \quad [34]$$

Nous avons négligé les produits de deux composantes de déformation (termes du deuxième ordre). La dilatation δ est donc donnée par

$$\delta \equiv \frac{V' - V}{V} \cong e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} \quad [35]$$

Composantes de la contrainte

La contrainte est, par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Il y a neuf composantes de la contrainte : $X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z, Z_x, Z_y, Z_z$. Les lettres capitales indiquent la direction de la force et les indices donnent la direction de la normale au plan sur lequel s'applique la force. Dans la figure 15, la composante X_x de la contrainte représente une force appliquée dans la direction x sur une surface unitaire d'un plan dont la normale est dirigée suivant x . La composante X_y de la contrainte représente une force appliquée dans la direction x sur une section plane d'aire unitaire, normale à la direction y . Le nombre de composantes indépendantes de la contrainte est réduit de 9 à 6 en appliquant à un cube élémentaire (comme celui de la figure 16) la

CHAPITRE 4

PHONONS I

VIBRATIONS DU RÉSEAU

VIBRATIONS DES RÉSEAUX MONOATOMIQUES	93
Première zone de Brillouin	94
Vitesse de groupe	96
Grandes ondes et onde ou cas d'un continuum	96
Détermination des constantes de rappel à partir de l'expérience	96
RÉSEAUX AYANT DEUX ATOMES PAR MAILLE ÉLÉMENTAIRE	97
QUANTIFICATION DES VIBRATIONS DU RESEAU	100
QUANTITÉ DE MOUVEMENT D'UN PHONON	101
DIFFUSION INÉLASTIQUE DES NEUTRONS PAR DES PHONONS	103
RÉSUMÉ	104
PROBLÈMES	104
1. Réseau monoatomique linéaire	104
2. Équation d'onde d'un milieu continu	105
3. Base formée de deux atomes différents	105
4. Anomalie de Kohn	105
5. Chaîne diatomique	105
6. Vibrations atomiques dans un métal	105
7. Phonons mous	106
BIBLIOGRAPHIE	106

Phonons II (chap. 5) traite des propriétés thermiques des cristaux. Le chapitre 10 traite de l'interaction entre phonons et photons et de l'interaction entre phonons et électrons.

Pour que la conductivité thermique soit possible, il faut qu'il y ait dans le cristal des mécanismes par lesquels la distribution des phonons peut être mise localement en équilibre thermique. Sans ces mécanismes, nous ne pourrions pas dire qu'à une extrémité du cristal les phonons sont en équilibre thermique à une température T_2 , et à la température T_1 à l'autre extrémité. Pour expliquer la conductivité thermique, il ne suffit pas d'avoir un mécanisme qui limite le libre parcours moyen, il faut encore trouver un processus qui établisse une distribution d'équilibre des phonons. Les collisions des phonons avec les défauts ou la surface du cristal n'établissent pas l'équilibre thermique, car de telles collisions ne changent pas l'énergie des phonons : la fréquence ω_2 du phonon diffusé est égale à la fréquence ω_1 du phonon incident.

Il faut également remarquer que les mécanismes de collision à trois phonons

$$\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3 \quad [45]$$

ne contribuent pas à l'équilibre, mais pour une raison subtile : la quantité de mouvement totale du gaz de phonons ne varie pas lors d'une telle collision. Une distribution d'équilibre de phonons à une température T peut déplacer le cristal avec une vitesse qui n'est pas affectée par les collisions à trois phonons du type [45]. Pour de telles collisions, la quantité de mouvement des phonons

$$\mathbf{J} = \sum_{\mathbf{K}} n_{\mathbf{K}} \hbar \mathbf{K} \quad [46]$$

est conservée, car lors de la collision la variation de $\mathbf{J}$ est $\hbar \mathbf{K}_3 - \hbar \mathbf{K}_2 - \hbar \mathbf{K}_1 = 0$. Ici $n_{\mathbf{K}}$ est le nombre de phonons d'onde $\mathbf{K}$. Pour une distribution où $\mathbf{J} \neq 0$, les collisions du type [45] sont incapables d'établir localement l'équilibre thermique car elles laissent $\mathbf{J}$ inchangé. Si nous partons d'une distribution de phonons chauds avec $\mathbf{J} \neq 0$, la distribution va se propager le long du barreau en laissant $\mathbf{J}$ constante. Il n'y a donc pas de résistance thermique. Le problème qu'illustre la figure 16 est comparable à celui de collisions entre les molécules d'un gaz dans un tube rectiligne à parois sans friction.

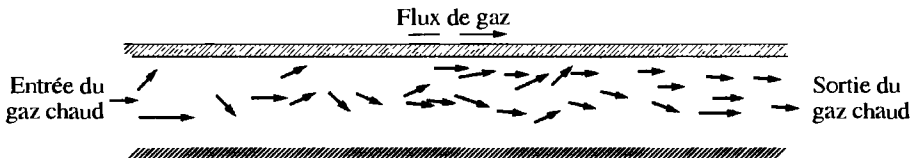


Figure 16a Flux de molécules de gaz le long d'un tube ouvert avec des parois sans friction. Les collisions élastiques entre les molécules de gaz ne changent pas la quantité de mouvement ou le flux d'énergie du gaz car, dans chaque collision, la vitesse du centre de gravité des deux particules et leur énergie restent inchangées. Donc l'énergie est transportée de gauche à droite sans être entraînée par un gradient de température. Par conséquent la résistivité thermique est nulle et la conductivité thermique est infinie.

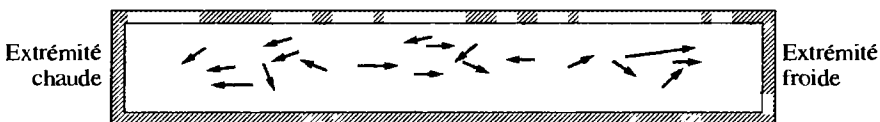


Figure 16b La définition habituelle de la conductivité thermique dans un gaz se rapporte à une situation où aucun transport de masse n'est possible. Le tube est fermé aux deux bouts, ce qui empêche l'entrée ou la sortie des molécules. Dans un gradient de température les paires de particules entrant en collision dont le centre de gravité a une vitesse supérieure à la normale, tendent à se diriger vers la droite ; celles dont le centre de gravité a une vitesse inférieure à la moyenne tendent à se diriger vers la gauche. Il s'établit donc un léger gradient de concentration, croissant de gauche à droite, tel que le transport de masse résultant soit nul bien qu'il y ait transfert d'énergie de l'extrémité chaude à l'extrémité froide.

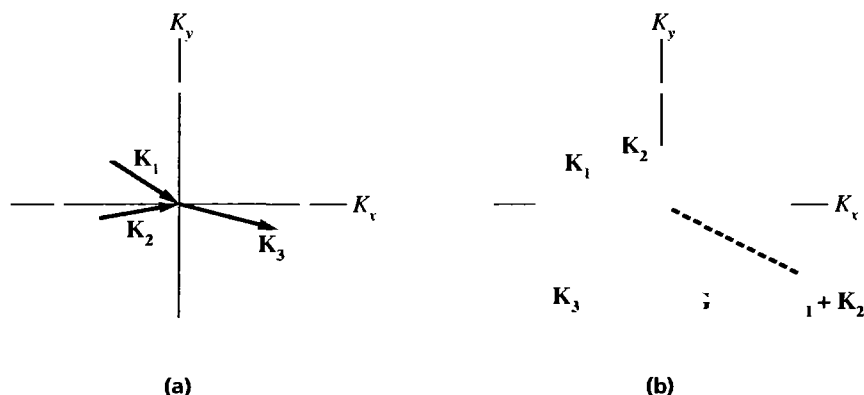


Figure 17 Mécanismes de collision des phonons (a) de type normal $K_1 + K_2 = K_3$ et (b) avec umklapp $K_1 + K_2 = K_3 + G$, dans un réseau carré à deux dimensions. Le carré grisé de chaque figure représente la première zone de Brillouin dans l'espace K des phonons ; cette zone contient toutes les valeurs indépendantes possibles du vecteur d'onde des phonons. Les vecteurs K dont l'extrémité est au centre de la zone représentent les phonons absorbés lors de la collision ; ceux dont l'origine est au centre de la zone représentent les phonons émis lors de la collision. Nous voyons en (b) que, lors du processus umklapp, la direction de la composante selon l'axe x du flux de phonons a été inversée. Le vecteur du réseau réciproque G représenté, a une longueur $2\pi/a$, où a est le paramètre de la maille cristalline ; il est parallèle à l'axe K_x . Dans chacun de ces deux mécanismes, et U , l'énergie se conserve donc $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$.

pour que la collision [47] soit possible. (Si les deux phonons ont un K petit, et donc une faible énergie, il n'y a pas moyen d'obtenir par leur collision un phonon dont le vecteur d'onde serait à l'extérieur de la première zone. Le processus umklapp doit conserver l'énergie, comme le mécanisme normal). À basse température, le nombre de phonons de haute énergie $\frac{1}{2} k_B \theta$ varie à peu près comme $e^{-\theta/2T}$, d'après la loi de Boltzmann. Cette variation exponentielle est en bon accord avec l'expérience. En résumé, le libre parcours moyen des phonons qui intervient dans l'équation [42] est le libre parcours moyen pour des collisions umklapp et non pour toutes les collisions entre phonons.

Défauts

Les effets géométriques peuvent également intervenir notablement pour limiter le libre parcours moyen. Nous devons considérer la diffusion des phonons par les faces et interfaces des cristaux, par la distribution des masses isotopiques dans les éléments chimiques naturels, par les impuretés chimiques, par les défauts cristallins et par les structures amorphes.

Quand, à basse température, le libre parcours moyen l devient comparable à la largeur de l'échantillon, la valeur de l est limitée par cette largeur et la conductivité thermique devient fonction des dimensions de l'échantillon. Cet effet a été découvert par de Haas et Biermasz.

La décroissance brutale de la conductivité thermique des cristaux purs à faible température est due à l'effet de taille. À basse température les processus umklapp ne limitent plus la conductivité thermique et l'effet de taille devient dominant, comme le montre la figure 18. On peut s'attendre à ce que le libre parcours moyen des phonons soit constant, et de l'ordre du diamètre D de l'échantillon, d'où

$$K \approx CvD. \quad [48]$$

Le seul terme du membre de droite dépendant de la température est C , la capacité calorifique, qui varie en T^3 à basse température. Nous pouvons donc nous attendre à ce que

Tableau 1 Paramètres calculés de la surface de Fermi des électrons libres d'un métal à température ambiante
(sauf pour Na, K, Rb, Cs à 5 K et Li : valeurs à 78 K)

Valence	Métal	Concentration en électrons (cm ⁻³)	Paramètre* de rayon <i>r_s</i>	Vecteur d'onde de Fermi (cm ⁻¹)	Vitesse de Fermi (cm.s ⁻¹)	Énergie de Fermi (eV)	Température de Fermi <i>T_F ≡ ε_F/k_B</i> (K)
1	Li	4,70 × 10 ²²	3,25	1,11 × 10 ⁸	1,29 × 10 ⁸	4,72	5,48 × 10 ⁴
	Na	2,65	3,93	0,92	1,07	3,23	3,75
	K	1,40	4,86	0,75	0,86	2,12	2,46
	Rb	1,15	5,20	0,70	0,81	1,85	2,15
	Cs	0,91	5,63	0,64	0,75	1,58	1,83
	Cu	8,45	2,67	1,36	1,57	7,00	8,12
	Ag	5,85	3,02	1,20	1,39	5,48	6,36
	Au	5,90	3,01	1,20	1,39	5,51	6,39
	Be	24,2	1,88	1,93	8,23	14,14	16,41
2	Mg	8,60	2,65	1,37	1,68	7,13	8,27
	Ca	4,60	3,27	1,11	1,23	4,68	5,43
	Sr	3,56	3,56	1,02	1,18	3,95	4,58
	Ba	3,20	3,69	0,98	1,13	3,65	4,24
	Zn	13,10	2,31	1,57	1,82	9,39	10,90
	Cd	9,28	2,59	1,40	1,66	7,46	8,66
	Al	18,06	2,07	1,75	2,02	11,63	13,49
	Ga	15,30	2,19	1,65	1,91	10,35	12,01
4	In	11,49	2,41	1,50	1,74	8,60	9,98
	Pb	13,20	2,30	1,57	1,82	9,37	10,87
	Sn (w)	14,48	2,23	1,62	1,88	10,03	11,64

Le paramètre sans dimension *r_s* est défini par *r_s = r₀/a_H*, où *a_H* est le rayon de la première orbite de Bohr et *r₀* le rayon d'une sphère contenant un électron.

où A est une constante. Nous voyons que [2] est solution de [1], car

$$\frac{d\psi_n}{dx} = A \left(\frac{n\pi}{L} \right) \cos \left(\frac{n\pi}{L} x \right) ; \quad \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = -A \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right),$$

d'où la valeur de l'énergie ε_n est donnée par :

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2. \quad [3]$$

Nous voulons placer N électrons sur le segment. D'après le **principe d'exclusion de Pauli**, deux électrons ne peuvent avoir tous leurs nombres quantiques identiques. C'est-à-dire que chaque orbitale peut être occupée par un électron au maximum. Ceci s'applique aux électrons des atomes, des molécules ou des solides. Dans un solide linéaire, les nombres quantiques d'un électron de conduction sont n et m_s , où n est un entier quelconque positif et $m_s = \pm \frac{1}{2}$, suivant l'orientation du spin. Une paire d'orbitales associée au nombre quantique n peut recevoir deux électrons, un de spin positif, un de spin négatif. S'il y a six électrons, dans un état non excité, les orbitales remplies sont données par le tableau :

n	m_s	Remplissage en électrons	n	m_s	Remplissage en électrons
1	$\uparrow$	1	3	$\uparrow$	1
1	$\downarrow$	1	3	$\downarrow$	1
2	$\uparrow$	1	4	$\uparrow$	0
2	$\downarrow$	1	4	$\downarrow$	0

Plusieurs orbitales peuvent avoir la même énergie. Le nombre d'orbitales de même énergie est appelé **dégénérescence**.

Soit n_F le niveau rempli d'énergie la plus élevée ; nous commençons le remplissage par le niveau le plus bas ($n = 1$) et nous continuons à remplir les niveaux supérieurs jusqu'à ce que les N électrons aient été placés. Par commodité, nous prendrons N pair. La condition $2n_F = N$ détermine n_F , valeur de n pour le niveau rempli le plus élevé. L'**énergie de Fermi** ε_F est définie comme l'énergie du niveau rempli le plus élevé pour un état non excité. D'après [3], avec $n = n_F$ nous avons dans le modèle unidimensionnel :

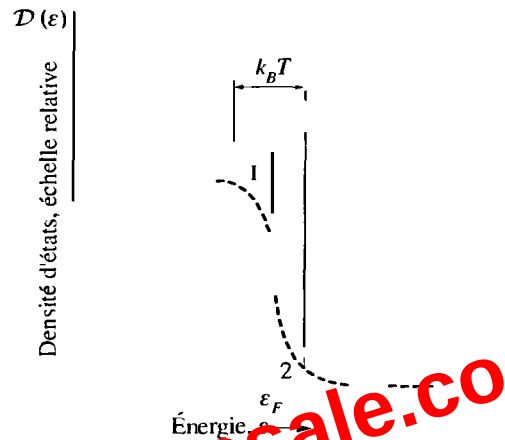
$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_F \pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N \pi}{2L} \right)^2. \quad [4]$$

EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA FONCTION DE DISTRIBUTION DE FERMİ-DİRAC

L'état fondamental est l'état du système à N électrons au zéro absolu. Qu'advient-il si la température augmente ? C'est un problème classique en mécanique statistique élémentaire et sa solution est donnée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac. (Appendice D et TP chapitre 7).

L'énergie cinétique du gaz d'électrons augmente quand la température augmente : certains niveaux d'énergie, vides au zéro absolu, sont occupés tandis que d'autres, remplis au zéro absolu, sont maintenant libres (fig. 3). La fonction de distribution de Fermi-

Figure 5 Densité des états d'une particule unique en fonction de l'énergie, pour un gaz d'électrons libres à trois dimensions. La courbe en tirets représente la densité $f(\epsilon, T)\mathcal{D}(\epsilon)$ des états remplis à une température donnée telle que $k_B T$ soit petit par rapport à ϵ_F . L'aire ombrée représente les états remplis au zéro absolu. L'énergie moyenne augmente lorsque la température passe de 0 à T , car les électrons passent par agitation thermique de la région 1 à la région 2.



À un facteur près de l'ordre de l'unité, le nombre total d'états par unité d'énergie, pour l'énergie de Fermi, est juste égal au nombre total des électrons de conduction divisé par l'énergie de Fermi.

CAPACITÉ CALORIFIQUE DU GAZ D'ÉLECTRONS

La question qui souleva les plus grandes difficultés lors des premiers développements de la théorie électronique des métaux est celle de la capacité calorifique des électrons de conduction. La mécanique statistique classique prédit qu'une particule libre aura une capacité calorifique de $\frac{3}{2}k_B$, où k_B est la constante de Boltzmann. Si N atomes fournissent chacun un électron de valence au gaz, et si les électrons sont libres de se déplacer, alors la contribution électronique à la capacité calorifique devrait être $\frac{3}{2}Nk_B$. Mais l'expérience montre que cette contribution, à la température ambiante, ne dépasse généralement pas un pour cent de cette valeur.

Cette différence étonna les chercheurs de l'époque, comme Lorentz : comment les électrons pouvaient-ils participer au processus de conductivité électrique, alors qu'ils ne contribuaient pas à la capacité calorifique ? Cette question ne trouva de réponse qu'après la découverte du principe d'exclusion de Pauli et de la fonction de distribution de Fermi. Fermi trouva l'équation correcte et put alors écrire, «On constate que la chaleur spécifique tend vers zéro au zéro absolu et qu'à basse température elle est proportionnelle à la température absolue».

Quand on chauffe un échantillon depuis le zéro absolu, tous les électrons ne gagnent pas une énergie $\sim k_B T$ comme le prévoit la théorie classique ; seuls les électrons dont les orbitales sont situées dans un domaine d'énergie $k_B T$ à partir du niveau de Fermi sont excités thermiquement ; ces électrons augmentent leur énergie d'environ $k_B T$, comme le montre la figure 5. Ceci donne immédiatement une solution qualitative au problème de la capacité calorifique du gaz des électrons de conduction. Si N est le nombre total d'électrons, seule une fraction de l'ordre de T/T_F peut être thermiquement excitée à la température T , car seuls ces électrons sont à moins de $k_B T$ du haut de la distribution d'énergie.

Chacun de ces NT/T_F électrons a une énergie thermique de l'ordre de $k_B T$, et, par conséquent, l'énergie thermique totale des électrons U est de l'ordre de :

$$U \approx (NT/T_F) k_B T.$$

Tableau 2 Valeurs expérimentales et calculées de la capacité calorifique électronique γ des métaux

(D'après les calculs fournis aimablement par N. PHILIPS et N. PEARLMAN.
La masse thermique effective est définie par l'équation [38]).

		Mg		Na		K		Rb		Cs		Li		Be		Al		Si		P		B		C		N	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		1,3		1,38		2,08		2,41		3,20		1,63		0,17		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48		1,97	
		0,992		0,994		1,668		1,911		2,238		0,749		0,500		0,912		1,29		1,509		0,912		1,48		1,509	
		1,26		1,25		1,25		1,26		1,43		1,18		0,34		1,35		1,47		2,98		1,35		1,48			

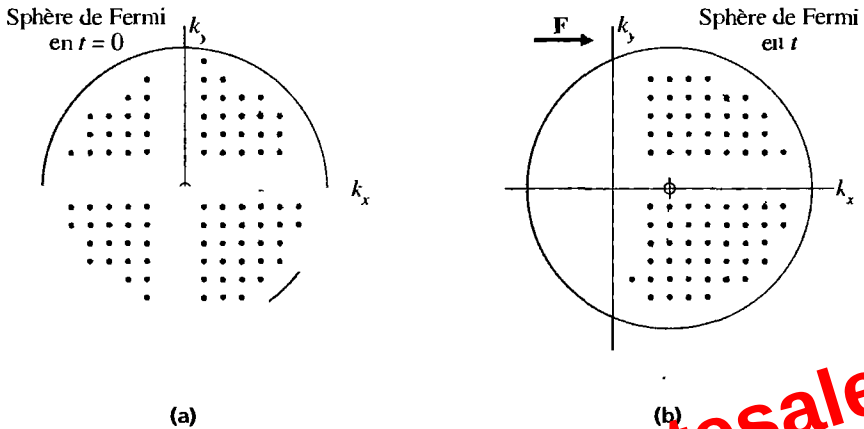


Figure 10 (a) La sphère de Fermi englobe les états occupés dans l'espace k dans l'état fondamental du gaz électronique. La quantité de mouvement résultante est nulle, car pour chaque état occupé il y a un état occupé en $-\mathbf{k}$. (b) Sous l'influence d'une force $\mathbf{F}$ orientée $\mathbf{F}$ agissant pendant l'intervalle de temps t chaque état voit son vecteur $\mathbf{k}$ augmenté de $\delta\mathbf{k} = \mathbf{F}t/m$. Ceci est équivalent à une translation de $\delta\mathbf{k}$ de toute la sphère de Fermi. La quantité de mouvement totale est $\hbar\mathbf{k}$ s'il y a N électrons en présence. L'application de la force augmente l'énergie du système d'une quantité $N(\hbar\delta\mathbf{k})^2/2m$.

Notons que la sphère de Fermi est déplacée en bloc.

À cause des collisions des électrons avec les impuretés, les défauts du réseau et les phonons, la sphère déplacée peut être maintenue stationnaire dans un champ électrique. Si le temps entre deux collisions est τ , le déplacement de la sphère de Fermi en régime continu est donné par [41]. L'incrément de vitesse est $\mathbf{v} = -e\mathbf{E}\tau/m$. S'il y a, dans un champ électrique $\mathbf{E}$ constant, n électrons de charge $q = -e$ par unité de volume, la densité de courant électrique est :

$$\mathbf{j} = nq\mathbf{v} = ne^2\tau\mathbf{E}/m. \quad [42]$$

Ceci est la **loi d'Ohm**. La conductivité électrique σ est définie par $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$, d'où

$$\sigma = ne^2\tau/m. \quad [43]$$

La résistivité électrique ρ est, par définition, l'inverse de la conductivité, d'où :

$$\rho = m/ne^2\tau. \quad [44]$$

Le tableau 3 donne des valeurs de la conductivité et de la résistivité électrique des éléments. Il est utile de se rappeler que dans le système d'unités de GAUSS, σ a la dimension d'une fréquence.

Il est facile d'interpréter le résultat [43] pour la conductivité. Nous nous attendons à ce que la charge transportée soit proportionnelle à la densité de charge ne ; le facteur $-e/m$ intervient car l'accélération dans un champ électrique donné est proportionnelle à e et inversement proportionnelle à la masse m ; et τ décrit le temps pendant lequel le champ agit librement sur le porteur. Comme on s'en est aperçu pour plusieurs semi-conducteurs à faible concentration de porteurs, on obtient à peu près le même résultat pour la conductivité électrique en prenant un gaz classique d'électrons (distribution de Maxwell). Le paragraphe sur la théorie du transport au chapitre 14 de TP y expose l'équivalence mathématique.

Lorsque j'avais commencé à y réfléchir, je sentais que le problème essentiel était d'expliquer comment les électrons arrivent à se faufiler à travers tous les ions du métal... À l'aide de l'analyse de Fourier, je trouvais directement et à ma grande surprise, que l'onde ne diffèrait de l'onde plane des électrons libres, que par une modulation.

F. BLOCH

Le modèle des électrons libres nous donne un bon aperçu sur la capacité calorifique, la conductivité thermique, la conductivité électrique, la susceptibilité magnétique et sur l'électrodynamique des métaux. Cependant ce modèle ne permet pas d'approfondir d'autres questions aussi importantes que la distinction entre métaux, semi-métaux, semi-conducteurs et isolants ; l'existence de valeurs positives pour les coefficients de Hall ; le rapport entre les coefficients de conduction d'un métal et les électrons de valence des atomes libres ; ainsi que d'autres propriétés des phénomènes de transport particulièrement dans le domaine magnétique. Il nous faut une théorie moins naïve ; heureusement, la moindre tentative d'amélioration du modèle des électrons libres se révèle extrêmement profitable.

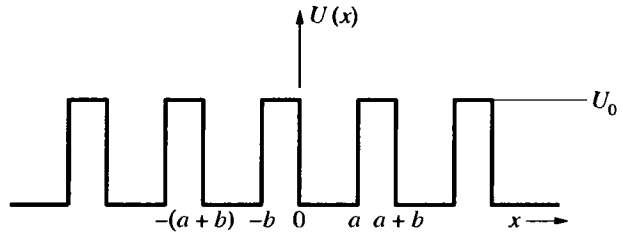
La différence entre un bon conducteur et un bon isolant est frappante. Hormis la possibilité de supraconductivité, la résistivité électrique d'un métal pur peut atteindre 10^{-10} ohm-cm à la température de 1 K. La résistivité d'un bon isolant peut atteindre 10^{22} ohm-cm. Cette gamme de 10^{32} est certainement la plus étendue parmi les propriétés communes à tous les solides.

Tous les solides contiennent des électrons. La question importante au sujet de la conductivité électrique est de savoir comment les électrons réagissent face à un champ électrique appliqué. Nous verrons que les électrons dans les cristaux sont localisés dans des **bandes d'énergie** (fig. 1) séparées par des domaines d'énergie où l'on ne peut trouver aucune orbitale ondulatoire d'électrons ; de telles régions sont appelées **bandes interdites** ou **trous d'énergie** et nous verrons qu'elles résultent de l'interaction des ondes associées aux électrons de conduction avec les ions du cristal.

Si, dans un cristal, le nombre des électrons est tel que les bandes d'énergie permises sont entièrement pleines ou entièrement vides, alors aucun électron ne peut se déplacer dans un champ électrique et le cristal se comporte en isolant. Si une ou plusieurs bandes sont partiellement remplies, par exemple entre 10 et 90 %, le cristal possède les propriétés d'un métal. Si toutes les bandes sont entièrement remplies à l'exception d'une ou deux qui sont presque pleines ou peu remplies, le cristal est alors un semi-conducteur ou un semi-métal.

Pour comprendre la différence entre les isolants et les conducteurs, nous devons généraliser le modèle des électrons libres de manière à tenir compte de la périodicité du réseau dans le solide. L'existence d'une bande interdite sera la propriété la plus remarquable qui en découlera.

Figure 4 Puits de potentiel carré périodique introduit par R. de L. KRONIG et W.G. PENNEY. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A130**, 499 (1931).



$$\psi = A e^{iKx} + B e^{-iKx}, \quad [12]$$

d'ondes planes qui se déplacent simultanément vers la droite et vers la gauche, avec une énergie

$$\varepsilon = \hbar^2 K^2 / 2m. \quad [13]$$

Dans l'intervalle $-b < x < 0$, correspondant à l'intérieur de la barrière, la solution aura la forme :

$$\psi = C e^{Qx} + D e^{-Qx} \quad [14]$$

avec :

$$\varepsilon = \hbar^2 Q^2 / 2m. \quad [15]$$

Nous recherchons la solution complète sous la forme d'une fonction de Bloch [7]. La solution dans la région $a < x < a + b$ est reliée à la solution [14] de la région $-b < x < 0$ d'après le théorème de Bloch :

$$\psi(a < x < a + b) = \psi(-b < x < 0) e^{ik(a+b)} \quad [16]$$

qui permet de définir le vecteur d'onde k servant à indexer les solutions.

Les constantes A, B, C, D sont choisies de telle façon que ψ et $d\psi/dx$ soient continues aux points $x = 0$ et $x = a$. Ce sont les conditions aux limites usuelles pour un problème de mécanique quantique avec un puits de potentiel carré. En $x = 0$:

$$A + B = C + D; \quad [17]$$

$$iK(A - B) = Q(C - D). \quad [18]$$

En $x = a$ et en utilisant l'équation [16] où $\psi(a)$ et $\psi(-b)$ exprimées du côté des barrières ne diffèrent que d'un facteur de phase $\exp[ik(a+b)]$, on a :

$$A e^{iKa} + B e^{-iKa} = (C e^{-Qb} + D e^{Qb}) e^{ik(a+b)} \quad [19]$$

$$iK(A e^{iKa} - B e^{-iKa}) = Q(C e^{-Qb} - D e^{Qb}) e^{ik(a+b)} \quad [20]$$

Les quatre équations [17] à [20] ont une solution si et seulement si le déterminant des coefficients A, B, C, D est nul, c'est-à-dire si

$$[(Q^2 - K^2)/2QK] \operatorname{sh} Qb \sin Ka + \operatorname{ch} Qb \cos Ka = \cos k(a+b) \quad [21a]$$

Les calculs qui conduisent à ce dernier résultat sont fastidieux.

Le résultat est simplifié si l'on représente le potentiel pour une «fonction» périodique delta que l'on obtient en faisant tendre b vers zéro et U_0 vers l'infini de façon que la grandeur $P = Q^2 ba/2$ soit finie. Dans cette limite, $Q \gg K$ et $Qb \ll 1$. L'expression [21a] se simplifie,

$$(P/Ka) \sin Ka + \cos Ka = \cos ka. \quad [21b]$$

de sorte que [35] devient :

$$C(k) = -\frac{(2mA/\hbar^2)f(k)}{k^2 - (2m\varepsilon/\hbar^2)} \quad [37]$$

Puisque la sommation [36] porte sur tous les coefficients C , nous avons pour tout n

$$f(k) = f(k - 2\pi n/a) \quad [38]$$

Cette relation nous permet d'écrire :

$$C(k - 2\pi n/a) = -(2mA/\hbar^2)f(k)[(k - 2\pi n/a)^2 - (2m\varepsilon/\hbar^2)]^{-1} \quad [39]$$

En sommant sur n les deux membres de l'égalité, en utilisant [36] et en simplifiant par $f(k)$ on obtient :

$$(\hbar^2/2mA) = -\sum_n [(k - 2\pi n/a)^2 - (2m\varepsilon/\hbar^2)]^{-1} \quad [40]$$

Et avec l'aide de la relation usuelle :

$$\cotg x = \sum_n \frac{1}{x - n\pi} \quad [41]$$

et de quelques manipulations trigonométriques dans lesquelles on utilise notamment la différence de deux cotangentes et le produit de deux sinus, la somme [40] devient :

$$\frac{a^2 \sin^2 Ka}{4Ka(\cos ka - \cos Ka)}, \quad [42]$$

où $K^2 = 2m\varepsilon/\hbar^2$ de même que dans l'équation [13].

Le résultat final [40] s'écrit :

$$(mAa^2/2\hbar^2)(Ka)^{-1} \sin Ka + \cos Ka = \cos ka \quad [43]$$

et est en accord avec l'équation [21b] de Kronig-Penney en écrivant P sous la forme : $mAa^2/2\hbar^2$.

Approximation du réseau vide

Les structures de bandes sont souvent représentées comme des graphes de l'énergie en fonction du vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin. Lorsqu'un vecteur d'onde vient à se trouver à l'extérieur de la première zone, on peut l'y ramener en lui soustrayant un vecteur approprié du réseau réciproque. On peut toujours trouver une telle translation. Cette opération facilite la visualisation des structures de bande tout en réduisant la taille du schéma. Étant donné que les bandes d'énergie sont souvent assez bien représentées par les énergies de l'électron libre, il est utile de représenter également les énergies de l'électron libre dans la première zone. L'énergie de l'électron libre est $\varepsilon_K = \hbar^2 K^2/2m$. Il n'y a pas de restriction, à ce niveau, sur le vecteur d'onde $\mathbf{K}$ mais nous pouvons toujours écrire ceci en fonction d'un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ contenu dans la première zone. Étant donné un vecteur $\mathbf{K}$, on peut toujours trouver un vecteur du réseau réciproque $\mathbf{G}$ tel que $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, $\mathbf{k}$ appartenant à la première zone. L'énergie peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} \varepsilon(k_x, k_y, k_z) &= (\hbar^2/2m)(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \\ &= (\hbar^2/2m)[(k_x + G_x)^2 + (k_y + G_y)^2 + (k_z + G_z)^2] \dots \end{aligned}$$

Nous ne retenons que les équations contenant les coefficients $C(\frac{1}{2}G)$ et $C(-\frac{1}{2}G)$, en négligeant tous les autres coefficients. Alors une équation de [31] devient, avec $\vec{K} = \frac{1}{2}G$ et $\lambda \equiv \hbar^2(\frac{1}{2}G)^2/2m$,

$$(\lambda - \varepsilon)C(\frac{1}{2}G) + UC(-\frac{1}{2}G) = 0. \quad [44]$$

Une autre équation de [31] est :

$$(\lambda - \varepsilon)C(-\frac{1}{2}G) + UC(\frac{1}{2}G) = 0. \quad [45]$$

Ces deux équations ont des solutions non triviales pour les deux coefficients si l'énergie ε satisfait à :

$$\begin{vmatrix} U - \varepsilon & U \\ U & \lambda - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad [46]$$

d'où :

$$(\lambda - \varepsilon)^2 = U^2; \quad \varepsilon = \lambda \pm U = \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{1}{2}G)^2 \pm U. \quad [47]$$

L'énergie a deux racines, l'une est inférieure de U à l'énergie cinétique de l'électron libre, l'autre lui est supérieure de U . Par conséquent l'énergie potentielle $2U$ a créé une bande interdite d'amplitude $2U$ à la limite de zone.

Le rapport entre les coefficients « C » peut se réécrire aussi bien de [44] ou de [45] :

$$\frac{C(-\frac{1}{2}G)}{C(\frac{1}{2}G)} = \frac{\varepsilon - \lambda}{U} = \pm 1 \quad [48]$$

la dernière égalité découle de [47]. Le développement de Fourier de $\psi(x)$ a donc les deux solutions

$$\psi(x) = \exp(iGx/2) \pm \exp(-iGx/2).$$

Ces deux orbitales sont identiques à [5].

Une solution donne la fonction d'onde du bas de la bande interdite, l'autre donne celle du haut de cette bande. Ce sera l'une ou l'autre suivant le signe de U dans l'énergie potentielle. Cherchons maintenant les orbitales pour un vecteur d'onde k proche de la limite de zone $\frac{1}{2}G$. Nous utilisons la même approximation à deux composantes avec maintenant une fonction d'onde de la forme

$$\psi(x) = C(k)e^{ikx} + C(k-G)e^{i(k-G)x}. \quad [49]$$

D'après l'équation centrale, nous résolvons le système de deux équations

$$(\lambda_k - \varepsilon)C(k) + UC(k-G) = 0$$

$$(\lambda_{k-G} - \varepsilon)C(k-G) + UC(k) = 0,$$

avec λ_k défini par $\hbar^2 k^2/2m$. Ces équations ont une solution si l'énergie ε satisfait à

$$\begin{vmatrix} \lambda_k - \varepsilon & U \\ U & \lambda_{k-G} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0,$$

c'est-à-dire : $\varepsilon^2 - \varepsilon(\lambda_{k-G} + \lambda_k) + \lambda_{k-G}\lambda_k - U^2 = 0$.

L'énergie a deux racines :

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\lambda_{k-G} + \lambda_k) \pm \left[\frac{1}{4}(\lambda_{k-G} - \lambda_k)^2 + U^2 \right]^{1/2}, \quad [50]$$

et chacune d'elles décrit une bande d'énergie. Ces deux racines sont représentées dans la figure 9.

Tableau 1 Largeur de la bande interdite entre les bandes de valence et de conduction
(*i* = transition indirecte ; *d* = transition directe)

Cristal	Transition	E_g (eV)		Cristal	Transition	E_g (eV)	
		0 K	300 K			0 K	300 K
Diamant	<i>i</i>	5,4		HgTe (*)	<i>d</i>	~ 0,30	
Si	<i>i</i>	1,17	1,11	PbS	<i>d</i>	0,286	0,34-0,37
Ge	<i>i</i>	0,744	0,67	PbSe	<i>d</i>	0,165	0,27
Sn α	<i>d</i>	0,00	0,00	PbTe	<i>d</i>	0,190	0,29
InSb	<i>d</i>	0,23	0,17	CdS	<i>d</i>	2,582	2,42
InAs	<i>d</i>	0,43	0,36	CdSe	<i>d</i>	1,840	1,74
InP	<i>d</i>	1,42	1,27	CdTe	<i>d</i>	1,607	1,44
GaP	<i>i</i>	2,32	2,25	ZnO		3,436	3,2
GaAs	<i>d</i>	1,52	1,43	ZnS		3,91	3,6
GaSb	<i>d</i>	0,81	0,68	SnTe	<i>d</i>	0,3	0,4
AlSb	<i>i</i>	1,65	1,6	AgCl			3,2
SiC (hex)	<i>i</i>	3,0	—	AgI			2,8
Te	<i>d</i>	0,33	—	Cu ₂ O		2,172	—
ZnSb		0,56	0,56	FeO		3,02	—

* HgTe est un semi-métal : les bandes se chevauchent.

sèque. La concentration en porteurs peut être obtenue à partir de la mesure de la tension de Hall (chap. 6), avec quelque fois en plus quelques mesures de conductivité. Seules des mesures optiques déterminent si la transition est directe ou non. Les bords des bandes de Ge et Si sont reliés par des transitions indirectes ; les bords des bandes de InSb sont reliés par une transition directe (fig. 6). La bande interdite de Sn α est directe et elle est nulle ; HgTe et HgSe sont des semi-métaux et ont des bandes interdites négatives — c'est-à-dire que les bandes se chevauchent.

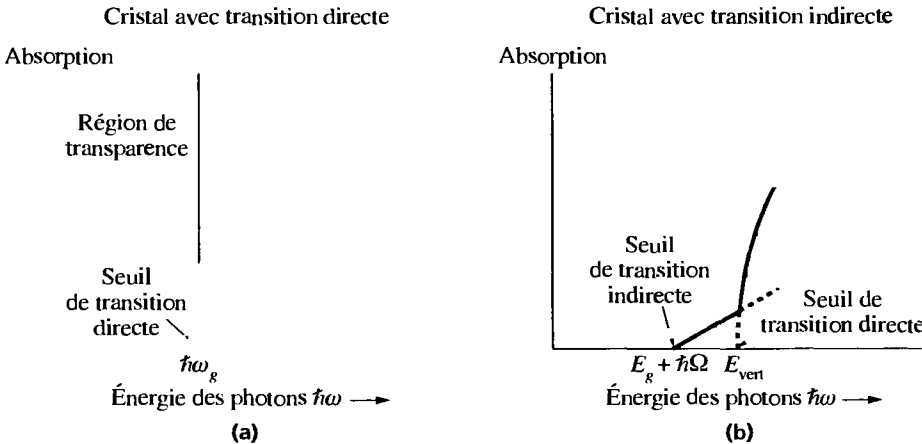


Figure 4 Absorption optique en fonction de l'énergie des photons dans des isolants purs au zéro absolu. En (a) le seuil correspond à la bande interdite de largeur $E_g = \hbar\omega_g$. En (b) l'absorption optique est plus faible au voisinage du seuil : pour l'énergie $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$ un photon est absorbé avec création de trois particules : un électron libre, un trou libre et un phonon d'énergie $\hbar\Omega$. En (b) l'énergie E_{vert} marque le seuil de création d'un électron libre et d'un trou libre, sans création de phonon. Une telle transition est dite verticale ; elle est semblable à la transition directe de (a). Ces graphiques ne montrent pas de raies d'absorption parfois observées juste en dessous du seuil. Ces raies sont dues à la création d'une paire électron-trou liés, appelée un exciton.

EFFETS THERMOÉLECTRIQUES

Considérons un semi-conducteur maintenu à température constante et soumis à un champ électrique qui entraîne l'apparition d'un courant de densité j_q . Si le courant est essentiellement constitué d'électrons, alors le flux de charges est égal à :

$$j_q = n(-e)(-\mu_e)E = ne\mu_e E. \quad [54]$$

où μ_e est la mobilité des électrons.

Si l'on prend le niveau de Fermi μ comme référence, l'énergie moyenne transportée par un électron a pour expression :

$$(E_c - \mu) + \frac{3}{2} k_B T,$$

où E_c représente l'énergie au bord de la bande de conduction. Nous utilisons l'énergie de Fermi comme référence car deux conducteurs différents mis en contact ont le même niveau de Fermi et à l'aide de ces résultats on peut résoudre les problèmes de contact. Le flux d'énergie qui accompagne le flux de charges est égal à :

$$j_u = n(E_c - \mu + \frac{3}{2} k_B T)(-e\mu_e E) \quad [55]$$

Le **coefficient de Peltier** Π est défini par la relation $j_u = \Pi j_q$; il représente l'énergie transportée par unité de charge. Pour les électrons, on a :

$$\Pi_e = -(E_c - \mu + \frac{3}{2} k_B T)/e. \quad [56]$$

Dans ce cas il est négatif étant donné que le flux d'énergie est de signe opposé au flux des charges. Pour les trous on a :

$$j_q = pe\mu_i E; \quad j_u = p(\mu - E_v + \frac{3}{2} k_B T)\mu_i E \quad [57]$$

où E_v représente l'énergie au bord de la bande de valence. On a dans ce cas :

$$\Pi_i = (\mu - E_v + \frac{3}{2} k_B T)/e \quad [58]$$

qui est positif. Les équations [56] et [58] sont le résultat d'une théorie simple qui considère essentiellement la vitesse de déplacement ; les calculs faits à partir de l'équation de transport de Boltzmann aboutissent à des résultats peu différents ⁴.

Le **pouvoir thermoélectrique absolu** Q est défini comme étant le champ électrique produit par un gradient de température à circuit ouvert :

$$E = Q \text{ grad } T. \quad [59]$$

Le coefficient de Peltier est fonction du pouvoir thermoélectrique, on a :

$$\Pi = QT. \quad [60]$$

Ce résultat est important, il constitue la relation de Kelvin de la thermodynamique irréversible ⁵. Si l'on chauffe l'extrémité d'un échantillon semi-conducteur, il apparaît aux bornes de celui-ci une différence de potentiel dont le signe permet de déterminer si le matériau est de type n ou p (fig. 23).

⁴ R.A. SMITH, *Semi-conductor*, Cambridge, 1978 ; H. FRITZSCHE, *Solid State Comm.* 9, 1813 (1971). On présente une discussion simplifiée sur la théorie du transport de Boltzmann dans l'appendice F.

⁵ H.B. CALLEN, *Thermodynamics*, 2^e éd. Wiley, 1985.

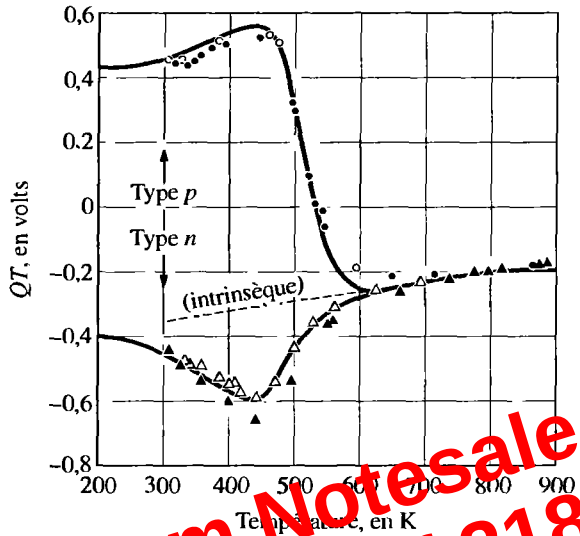


Figure 23 Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température dans le silicium *n* et *p*. Au-dessus de 600 K, les échantillons deviennent intrinsèques. Les courbes ont été calculées et les points représentent les mesures expérimentales, d'après T.H. GEBALLE et G.W. HULL, *Phys. Rev.* **98**, 940 (1955).

SEMI-MÉTAUX

Dans les semi-métaux, le bord de la bande de conduction a une énergie très légèrement inférieure à celle du bord de la bande de valence. Un léger chevauchement des bandes de conduction et de valence conduit à de faibles concentrations en trous dans la bande de valence et en électrons dans la bande de conduction (tableau 7). Trois des semi-métaux, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, appartiennent au groupe V de la classification périodique. Leurs atomes sont associés par paires dans le réseau, la maille élémentaire contient ainsi deux ions et dix électrons de valence. Le nombre pair d'électrons de valence doit permettre à ces éléments d'être des isolants. Comme les semi-conducteurs, les semi-métaux peuvent être dopés avec des impuretés convenables pour modifier la concentration relative des trous et des électrons. Les concentrations absolues peuvent également être modifiées par application d'une pression, car le chevauchement des bandes varie avec la pression.

Tableau 7 Concentrations en électrons et en trous dans les semi-métaux

Semi-métal	n_e (cm ⁻³)	n (cm ⁻³)
Arsenic	$(2,12 \pm 0,01) \times 10^{20}$	$(2,12 \pm 0,01) \times 10^{20}$
Antimoine	$(5,54 \pm 0,05) \times 10^{19}$	$(5,49 \pm 0,03) \times 10^{19}$
Bismuth	$2,88 \times 10^{17}$	$3,00 \times 10^{17}$
Graphite	$2,72 \times 10^{18}$	$2,04 \times 10^{18}$

SUPER-RÉSEAUX

Considérons un cristal multicouches constitué de l'empilement alterné de fines couches de compositions différentes. Des couches cohérentes sur une échelle de l'ordre du nanomètre en épaisseur peuvent être déposées par épitaxie par jet moléculaire ou par dépôt d'organo-métalliques en phase vapeur. Ces techniques permettent de construire une structure super-périodique à grande échelle. Des systèmes constitués d'une alternance

BIBLIOGRAPHIE

- K. SEEGER, *Semiconductor Physics : an introduction*, 4^e éd. Springer, 1989.
- R. DAIVEN, *Introduction to applied solid state physics*, 2^e éd. Plenum, 1990.
- R.A. SMITH, *Semiconductors*, Cambridge, 2^e éd. 1978.
- S.M. SZE, *Semiconductor devices, physics and technology*, Wiley, 1985.
- M.L. COHEN and J.R. CHELIKOWSKY, *Electronic structure and optical properties of semiconductor*, 2^e éd., Springer, 1989.
- G.W. BEENAKER and H VAN HOUTEN, «Quantum transport in semiconductor nanostructures», *Solid state physics* **44**, 1 (1991).
- G. BASTARD *et al*, «Electronics states in semiconductor heterostructures», *Solid state physics* **44**, 230 (1991).

Preview from Notesale.co
Page 218 of 218