



Faculté des Sciences
Département de Physique

Physique des Matériaux

Notes provisoires

Philippe GHOSEZ et Jean-Yves RATY

Année Académique 2007-2008

Chapitre 1

Introduction

1.1 Problématique générale

L'objectif de ce cours est de donner une introduction à la *Physique des Matériaux*, une partie de la physique visant à fournir une compréhension à l'échelle atomique des propriétés des matériaux. La *Physique des Matériaux* a joué et continue à jouer un rôle fondamental dans le développement de notre société moderne en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. L'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs, les transducteurs requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et y assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés uniques ou exacerbées.

Même s'ils peuvent prendre des formes diverses et présenter des propriétés extrêmement variées, les matériaux sont tous constitués d'atomes. L'étude de leurs propriétés revient dès lors en principe à décrire le comportement d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment l'agencement des atomes et la manière dont ils peuvent interagir confèrent à l'ensemble ses propriétés particulières. L'étude du comportement de noyaux et électrons en interactions est envisageable sur base des lois fondamentales de la mécanique quantique, de l'électro-magnétisme et de la physique statistique et permet d'établir un lien formel entre la structure à l'échelle atomique d'une part et les propriétés macroscopiques d'autre part. La résolution explicite des équations associées aux matériaux réels est cependant extrêmement complexe, pour ne pas dire *a priori* totalement impossible.

Pendant très longtemps la recherche en *Physique des Matériaux* est restée essentiellement empirique, l'optimisation de ceux-ci se basant sur des modèles théoriques simplifiés au sein desquels les paramètres microscopiques étaient ajustés sur les observations expérimentales. Même si la nécessité de choisir des paramètres faisait perdre à la méthode une partie de son caractère prédictif, ce type d'approche s'est avéré particulièrement enrichissant par le lien explicite qu'il permettait d'établir entre le comportement macro-

scopique et son origine microscopique,

Au cours des deux dernières décennies, des progrès substantiels ont cependant été réalisés qui, combinés à l'avènement de l'informatique, permettent maintenant, moyennant certaines approximations, de prédire uniquement par calcul des propriétés de plus en plus complexes et de proposer "*a priori*" de nouveaux matériaux possédant des propriétés optimisées.

Dans le cadre de ce cours nous allons tout d'abord introduire les approximations et concepts de base permettant la description du comportement collectif des noyaux et électrons composant un matériau. Nous utiliserons ensuite ces concepts pour décrire le comportement de différentes classes de matériaux jouant un rôle fondamental dans diverses applications technologiques.

1.2 Réduction de l'Hamiltonien

L'état fondamental d'un matériau composé de N_i noyaux et N_e électrons en interaction est déterminé par l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante :

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1.1)$$

où

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_i(\mathbf{R}) + U_{ii}(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.2)$$

$T_i(\mathbf{R})$ et $U_{ii}(\mathbf{R})$ sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des noyaux. $T_e(\mathbf{r})$ et $U_{ee}(\mathbf{r})$ sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des électrons. $U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est l'opérateur d'interaction entre noyaux et électrons. La notation \mathbf{R} est un raccourci pour la position de tous les noyaux ($R_{\kappa\alpha}$, avec $\alpha = 1, 2, 3$ et $\kappa = 1, \dots, N_i$), tandis que \mathbf{r} réfère à la position de tous les électrons ($r_{j\alpha}$, avec $\alpha = 1, 2, 3$ et $j = 1, \dots, N_e$).

Les différents termes apparaissant dans l'Hamiltonien prennent la forme explicite suivante :

$$T_i(\mathbf{R}) = - \sum_{\kappa} \frac{1}{2M_{\kappa}} \nabla_{\mathbf{R}_{\kappa}}^2 \quad (1.3)$$

$$U_{ii}(\mathbf{R}) = + \sum_{\kappa < \kappa'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{\kappa} Z_{\kappa'}}{|\mathbf{R}_{\kappa} - \mathbf{R}_{\kappa'}|} \quad (1.4)$$

$$T_e(\mathbf{r}) = - \sum_i \frac{1}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (1.5)$$

$$U_{ee}(\mathbf{r}) = + \sum_{i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.6)$$

$$U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{i, \kappa} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{\kappa} e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\kappa}|} \quad (1.7)$$

La fonction d'onde Φ , solution de l'Eq. 1.1, est un objet particulièrement complexe, dépendant simultanément de la position de tous les électrons et de tous les noyaux. Si on se souvient qu'un matériau se compose de $\approx 10^{28}$ atomes par m^3 , on réalise aisément que la résolution exacte de l'Eq. 1.1 est totalement impossible. Néanmoins, et de manière surprenante, des solutions approchées, qui s'avèrent en pratique extrêmement précises, peuvent être obtenues moyennant certaines approximations.

On note tout d'abord que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons ($m_p = 1836 m_e$). La masse apparaissant au dénominateur dans l'opérateur d'énergie cinétique, $T_i(\mathbf{R})$ peut être dissocié des autres termes dans l'Hamiltonien et être considéré comme une petite perturbation :

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_{e+i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + T_i(\mathbf{R}) \quad (1.8)$$

avec

$$H_{e+i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{ii}(\mathbf{R}) \quad (1.9)$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* consiste à négliger l'énergie cinétique des noyaux et à considérer H_{e+i} comme l'Hamiltonien du système. Comme H_{e+i} n'inclut pas d'opérateur différentiel par rapport aux positions atomiques, à son niveau, les positions des noyaux apparaissent comme de simples paramètres de l'Hamiltonien. Il en découle que, dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème se réduit à chercher l'état fondamental du système *électronique* pour des noyaux à positions fixées. En pratique, cela signifie qu'on a découpé la dynamique des noyaux et des électrons et, qu'en raison de leur faible masse, les électrons s'adaptent de manière adiabatique à la position des noyaux.

Les fonctions propres de l'Hamiltonien H_{e+i} vérifie l'équation de Schrödinger suivante pour un ensemble de positions atomiques fixées :

$$H_{e+i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{e+i}(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.10)$$

L'énergie E_{e+i} est communément appelée l'énergie de Born-Oppenheimer du système. A ce niveau, on voit qu'il est aisé de déterminer les positions des noyaux correspondant à l'état fondamental : ce seront celles qui minimisent $E_{e+i}(\mathbf{R})$.

Les positions des noyaux étant des paramètres fixes dans l'équation précédente, le terme d'interaction noyau-noyau est totalement déterminé de sorte que H_{e+i} peut encore être décomposé :

$$H_{e+i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + U_{ii}(\mathbf{R}) \quad (1.11)$$

où la partie électronique de l'Hamiltonien est définie comme :

$$H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_e(\mathbf{r}) + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{ie}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.12)$$

De manière similaire, l'énergie de l'état fondamental du système E_{e+i} peut être décomposée en deux parties :

$$E_{e+i}(\mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) + E_{ii}(\mathbf{R}) \quad (1.13)$$

où $E_{ii}(\mathbf{R})$ est l'énergie potentielle des noyaux et $E_{el}(\mathbf{R})$ est l'énergie des électrons en présence des noyaux. $E_{ii}(\mathbf{R})$ est formellement équivalent à $U_{ii}(\mathbf{R})$ qui se réduit à un scalaire. $E_{el}(\mathbf{R})$ se compose de trois contributions :

$$E_{el}(\mathbf{R}) = K_e(\mathbf{R}) + E_{ee}(\mathbf{R}) + E_{ie}(\mathbf{R}) \quad (1.14)$$

où K_e est l'énergie cinétique des électrons, E_{ee} est l'énergie d'interaction électron-électron et E_{ie} est l'énergie d'interaction électron-noyau. $E_{ii}(\mathbf{R})$ étant fixée pour un ensemble de positions atomiques, la seule inconnue restante du problème est $E_{el}(\mathbf{R})$.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, que nous considérerons comme d'application tout au long de ce cours, l'étude des noyaux et électrons composant un matériau pourra se scinder en deux problèmes distincts. D'une part, il faudra pouvoir déterminer l'état fondamental et le comportement des électrons pour des noyaux à positions fixées. D'autre part, il faudra pouvoir déterminer les position d'équilibre des noyaux et la manière dont ils peuvent osciller collectivement autour de ces positions en présence des électrons.

1.3 Plan du cours

Dans la première partie du cours nous ferons l'hypothèse que $E_{el}(\mathbf{R})$ et donc $E_{e+i}(\mathbf{R})$ sont connues et nous étudierons la dynamique des noyaux dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Nous étudierons la dynamique des noyaux, nous introduirons le concept de *phonon* et verrons comment les noyaux contribuent à déterminer différentes propriétés.

Dans la seconde partie du cours, nous verrons comment on peut déterminer en pratique $E_{el}(\mathbf{R})$, en nous limitant au cas simple d'électrons indépendants. Même si cela peut sembler une approximation sévère, cela nous permettra d'introduire les concepts de base nécessaires à la compréhension du comportement des électrons. Cela constitue également le point de départ naturel pour envisager des méthodes plus complexes telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour laquelle Walter Kohn a obtenu en 1998 le prix Nobel de Chimie et dans laquelle il est démontré que les propriétés d'état fondamental d'un système d'électrons interagissants peuvent être obtenues sur base de l'étude d'un système de particules indépendantes, placées dans un potentiel local effectif tenant compte de la présence des autres électrons.

Dans la troisième partie du cours, nous appliquerons les concepts que nous avons introduits à l'étude de différentes classes de matériaux. Nous passerons ainsi en revue les semi-conducteurs, les oxydes fonctionnels, les composés magnétiques, les matériaux pour l'optique, les supraconducteurs. Nous verrons aussi brièvement comment le passage de l'état massif à des nanostructures peut modifier le comportement des électrons et des noyaux, voire engendrer de nouvelles propriétés. Dans chaque chapitre nous veillerons à introduire les concepts de base, nécessaires à la compréhension de chaque classe de matériaux, et mettrons les propriétés spécifiques de chaque classe de composés en perspective avec différentes applications technologiques.

Chapitre 2

Modes Normaux de Vibration et Phonons

2.1 Introduction

Les propriétés physiques d'un matériau dépendent a priori globalement du comportement des électrons et des ions qui le composent. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer introduite au chapitre précédent, il est néanmoins possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Dans ce contexte, les propriétés peuvent elles aussi, en bonne approximation, être séparées en, d'une part, celles déterminées par les électrons et, d'autre part, celles reliées au mouvement des ions autour de leur position d'équilibre.

Au sein de ce chapitre nous allons nous intéresser à la dynamique des noyaux dans les solides cristallins. Même si cela ne sera abordé que dans le Chapitre 4, nous ferons l'hypothèse que l'état fondamental des électrons peut être déterminé et que l'énergie de Born-Oppenheimer, $E_{e+i}[\mathbf{R}]$, ainsi que son évolution en fonction des positions atomiques sont connues. Nous déterminerons comment les noyaux peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Nous identifierons les modes propres de vibration et déterminerons les relations de dispersion liant la fréquence de l'onde au vecteur d'onde.

2.2 Cadre général

2.2.1 Positions atomiques

Un solide cristallin provient de la répétition périodique de la maille élémentaire. Au sein d'un tel solide, la position d'équilibre du noyau d'un atome κ de la maille a peut être spécifiée par un vecteur

$$\mathbf{R}_\kappa^a = \mathbf{R}^a + \tau_\kappa \quad (2.1)$$

où \mathbf{R}^a est un vecteur du réseau direct spécifiant la position de la maille a et τ_κ donne la position de l'atome κ au sein de la maille (et est indépendant de a). Cette première

hypothèse se base sur l'observation expérimentale des structures cristallines qui démontre que le réseau de Bravais reste présent, en dépit du mouvement des noyaux. Cependant, \mathbf{R}_κ^a correspond une situation moyenne plutôt qu'instantanée. En pratique, le noyau peut osciller autour de sa position moyenne mais l'amplitude de ses déplacements est supposée faible en comparaison des distances interatomiques. Cette seconde hypothèse se base davantage sur la nécessité de développer une théorie simple - introduite ci-après sous le nom d'*approximation harmonique* - que sur un quelconque argument fondamental. Néanmoins, les résultats obtenus dans ce cadre sont souvent en excellent accord avec le comportement observé des solides.

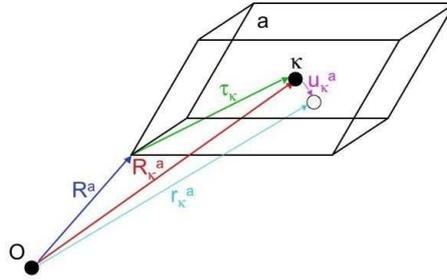


FIG. 2.1 – Spécification de la position moyenne ($\mathbf{R}_\kappa^a = \mathbf{R}^a + \boldsymbol{\tau}_\kappa$) et instantanée ($\mathbf{r}_\kappa^a = \mathbf{R}_\kappa^a + \mathbf{u}_\kappa^a$) d'un atome κ au sein de la maille a d'un solide cristallin.

Dans la suite, nous supposons donc que la position instantanée \mathbf{r}_κ^a de l'atome κ dans la maille a s'écrit :

$$\mathbf{r}_\kappa^a = \mathbf{R}_\kappa^a + \mathbf{u}_\kappa^a \quad (2.2)$$

où \mathbf{u}_κ^a est le déplacement instantané de l'atome considéré par rapport à sa position d'équilibre \mathbf{R}_κ^a et peut varier d'une cellule à l'autre.

2.2.2 Approximation harmonique

Si nous nous plaçons dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les positions d'équilibre des noyaux \mathbf{R}_κ^a sont celles qui minimisent $E_{e+i}[\mathbf{R}_\kappa^a]$. Pour décrire l'évolution de l'énergie autour de ces positions d'équilibre, on peut effectuer un développement en série de la forme :

$$E_{e+i}[\mathbf{r}_\kappa^a] = E_{e+i}[\mathbf{R}_\kappa^a] + \sum_{\kappa\alpha a} \frac{\partial E}{\partial r_{\kappa\alpha}^a} u_{\kappa\alpha}^a + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa\alpha a \\ \kappa'\beta b}} \frac{\partial^2 E}{\partial r_{\kappa\alpha}^a \partial r_{\kappa'\beta}^b} u_{\kappa\alpha}^a u_{\kappa'\beta}^b + \dots \quad (2.3)$$

où les sommes sur les indices a, b portent sur les différentes mailles du cristal, celles sur les indices κ, κ' portent sur les différents atomes de la maille et celles sur les indices α, β portent sur les trois directions de l'espace (x, y et z).

Le premier terme $E_{e+i}[\mathbf{R}_\kappa^a]$ correspond à l'énergie du cristal lorsque les noyaux sont à leurs positions d'équilibre. C'est une constante qu'il faut prendre explicitement en compte

si on veut comparer l'énergie de différentes structures d'équilibre possibles et déterminer l'état fondamental des noyaux mais qu'on peut poser arbitrairement égale à zéro si on ne s'intéresse qu'aux variations d'énergie autour de positions d'équilibre données.

Le second terme fait intervenir la dérivée première de l'énergie par rapport à un déplacement atomique. Cette dérivée est associée à la force ressentie par l'atome considéré :

$$\frac{\partial E_{e+i}}{\partial r_{\kappa\alpha}^a} = -F_{\kappa\alpha}^a \quad (2.4)$$

La connaissance des forces est primordiale lors des optimisations structurales, pour savoir comment déplacer les atomes et atteindre les positions d'équilibre. Aux positions d'équilibre, ces forces sont identiquement nulles ainsi donc que les termes du premier ordre dans le développement en série de l'énergie ci-dessus (développement en série autour d'un minimum).

Si on considère de petits déplacements atomiques, on peut se limiter à un développement en série de l'énergie limité au second ordre. Ceci constitue ce qui est communément appelé *l'approximation harmonique* pour laquelle on peut écrire :

$$E_{e+i}^{\text{harm}}[\mathbf{r}_{\kappa}^a] = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa\alpha a \\ \kappa'\beta b}} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{a,b} u_{\kappa\alpha}^a u_{\kappa'\beta}^b \quad (2.5)$$

où

$$C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{a,b} = \frac{\partial^2 E_{e+i}}{\partial r_{\kappa\alpha}^a \partial r_{\kappa'\beta}^b} \quad (2.6)$$

Les coefficients $C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{a,b}$ portent le nom de *constantes de forces interatomiques* (IFC). Dans la suite de ce cours nous nous placerons dans l'approximation harmonique pour étudier le mouvement des noyaux autour de leurs positions d'équilibre.

2.2.3 Signification des constantes de forces interatomiques

En dépit de leur nom évocateur et même si elles apparaissent naturellement à travers le développement en série de l'énergie, la signification physique concrète des constantes de forces interatomiques n'est pas immédiate.

De manière intuitive, il est permis de considérer le solide comme une collection d'atomes reliés entre eux, deux à deux, par des ressorts de constante de raideur K_{ij} tel que schématisé à la Figure 2.2. Considérons par simplicité, le cas d'une chaîne unidimensionnelle d'atomes pouvant se mouvoir selon la direction α correspondant à l'axe de la chaîne. L'énergie du cristal peut se formuler dans ce cas comme une somme d'interactions à deux corps :

$$\begin{aligned} E_{e+i}^{\text{harm}}[\mathbf{r}_{\kappa}^a] &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{paires} \\ \text{atomes}}} K_{\kappa\alpha,\kappa'\alpha}^{a,b} (u_{\kappa\alpha}^a - u_{\kappa'\alpha}^b)^2 \\ &= \frac{1}{4} \sum_{\substack{\kappa a \\ \kappa' b}} K_{\kappa\alpha,\kappa'\alpha}^{a,b} (u_{\kappa\alpha}^a - u_{\kappa'\alpha}^b)^2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

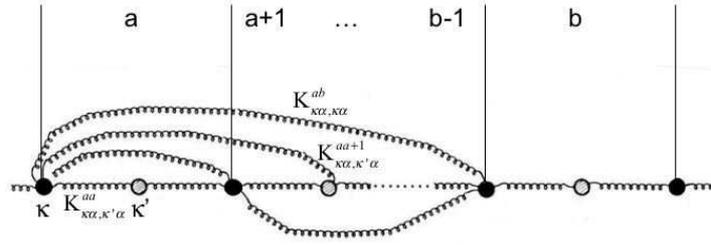


FIG. 2.2 – Chaîne unidimensionnelle d'atomes reliés entre eux deux à deux par des ressorts de constante de raideur K_{ij} .

On peut encore écrire :

$$\begin{aligned}
 E^{\text{harm}}[\mathbf{r}_\kappa^a] &= \frac{1}{4} \sum_{\substack{\kappa a \\ \kappa' b}} K_{\kappa\alpha, \kappa'\alpha}^{a,b} (u_{\kappa\alpha}^{a2} + u_{\kappa'\alpha}^{b2} - 2u_{\kappa\alpha}^a u_{\kappa'\alpha}^b) \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa a \\ \kappa' b}} K_{\kappa\alpha, \kappa'\alpha}^{a,b} u_{\kappa\alpha}^a u_{\kappa'\alpha}^b + \frac{1}{2} \sum_{\kappa a} u_{\kappa\alpha}^{a2} \left(\sum_{\kappa' b} K_{\kappa\alpha, \kappa'\alpha}^{a,b} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa a \\ \kappa' b}} (-K_{\kappa\alpha, \kappa'\alpha}^{a,b} + \delta_{ab} \delta_{\kappa\kappa'} \sum_{\kappa'' c} K_{\kappa\alpha, \kappa''\alpha}^{a,c}) u_{\kappa\alpha}^a u_{\kappa'\alpha}^b \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

On en déduit la relation :

$$C_{\kappa\alpha, \kappa'\alpha}^{a,b} = \delta_{ab} \delta_{\kappa, \kappa'} \left(\sum_{\kappa'' c} K_{\kappa\alpha, \kappa''\alpha}^{a,c} \right) - K_{\kappa\alpha, \kappa'\alpha}^{a,b} \quad (2.9)$$

Les constantes de forces interatomiques $C_{\kappa\alpha, \kappa'\alpha}^{a,b}$ trouvent donc une interprétation simple en terme des constantes de raideur $K_{\kappa\alpha, \kappa'\alpha}^{a,b}$ de ressorts fictifs reliant les atomes du cristal :

$$\begin{aligned}
 \text{lorsque } (\kappa, a) \neq (\kappa', b) & : C_{\kappa\alpha, \kappa'\alpha}^{a,b} = -K_{\kappa\alpha, \kappa'\alpha}^{a,b} \\
 \text{lorsque } (\kappa, a) = (\kappa', b) & : C_{\kappa\alpha, \kappa\alpha}^{a,a} = \sum_{\kappa'' c} 'K_{\kappa\alpha, \kappa''\alpha}^{a,c} \quad (2.10)
 \end{aligned}$$

L'élément diagonal $C_{\kappa\alpha, \kappa\alpha}^{a,a}$ (parfois abusivement appelé *self-force*) ne correspond pas à une interaction de l'atome avec lui-même : il traduit simplement le fait que lorsqu'un atome est déplacé, il ressent une force exercée par l'ensemble des autres atomes du cristal. La forme de ce terme se clarifie quand on s'aperçoit que, déplacer un atome dans une direction donnée, est équivalent à déplacer l'ensemble du cristal à l'exception de cet atome dans la direction opposée. La valeur de cet élément diagonal garantit que :

$$\sum_{b, \kappa'} C_{\kappa\alpha, \kappa'\alpha}^{a,b} = 0 \quad (2.11)$$

Cette relation est connue sous le nom de *règle de somme acoustique*. Elle traduit le fait que l'énergie du cristal est invariante vis à vis d'une translation ¹.

2.2.4 Equation du mouvement des noyaux

Dans une approche théorique systématique de la dynamique d'un solide périodique à trois dimensions, on adoptera généralement une formulation de l'énergie en terme des IFC dans la mesure où ces grandeurs sont directement reliées à des dérivées secondes de l'énergie du cristal qui peuvent être aisément calculées. Dans certaines approches semi-empiriques (comme le *shell-model*) on préfère parfois discuter en termes des constantes de raideur et se limiter à quelques interactions clefs de manière à disposer d'une description simple et visuelle.

Considérant les noyaux comme des particules classiques, l'équation régissant leur mouvement s'écrit :

$$M_{\kappa} \ddot{\mathbf{u}}_{\kappa}^a = F_{\kappa}^a = - \frac{\partial E^{harm}}{\partial \mathbf{u}_{\kappa}^a} \quad (2.12)$$

Cette équation peut donc prendre les formes alternatives suivantes :

$$M_{\kappa} \ddot{\mathbf{u}}_{\kappa}^a = - \sum_{\kappa'b} C_{\kappa\kappa'}^{ab} \mathbf{u}_{\kappa'}^b \quad (2.13)$$

$$M_{\kappa} \ddot{\mathbf{u}}_{\kappa}^a = + \sum_{\kappa'b} K_{\kappa\kappa'}^{ab} (\mathbf{u}_{\kappa'}^b - \mathbf{u}_{\kappa}^a) \quad (2.14)$$

Cette équation du mouvement est celle d'un mouvement harmonique simple. Dans la suite de ce chapitre, nous allons la résoudre dans divers cas de complexité croissante en vue d'identifier les *modes normaux de vibration* du cristal. Associant ensuite chaque mode propre à un oscillateur harmonique, nous ferons une théorie quantique et nous arriverons au concept de *phonon*.

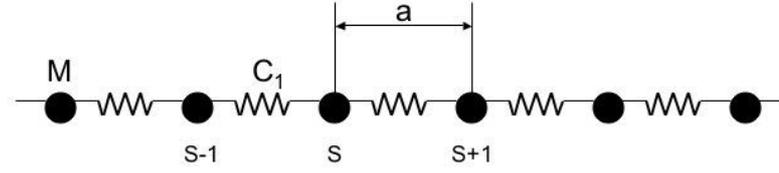
2.3 Cristal unidimensionnel monoatomique

Considérons tout d'abord le cas simple d'une chaîne linéaire infinie d'atomes identiques, de masse M , également espacés d'une distance a et localisés à une position $R_n = n.a$ (Figure 2.3). Ce cas de figure n'est pas purement académique : le raisonnement poursuivi ci-dessous peut en effet s'appliquer à un solide élémentaire tridimensionnel dans lequel des plans d'atomes vibrent en phase.

Nous ferons l'hypothèse simplificatrice que les forces sont limitées à des interactions entre premiers voisins et caractérisées par des ressorts identiques de constante de raideur

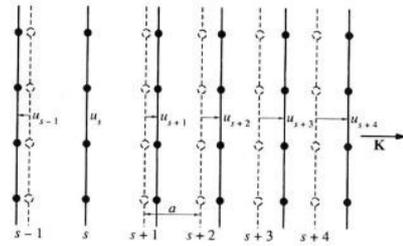
¹Elle tire son nom du fait que, comme nous le verrons ultérieurement, elle impose que les modes de vibration acoustiques aient une fréquence nulle au point Γ .

(a) Chaîne linéaire monoatomique



Cristal à 2 ou 3 dimensions

(b) Mode longitudinal



(c) Mode transverse

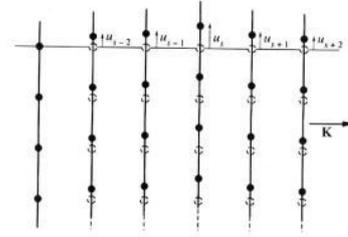


FIG. 2.3 – Cristal unidimensionnel monoatomique.

$C_1 (> 0)$. Un atome s ressentira une force fonction de sa position instantanée et de celle de ses voisins :

$$F_s = C_1(u_{s-1} - u_s) + C_1(u_{s+1} - u_s) \quad (2.15)$$

de sorte que l'équation régissant le mouvement de cet atome prend la forme :

$$M\ddot{u}_s = C_1(u_{s-1} + u_{s+1} - 2u_s) \quad (2.16)$$

Notons que les déplacements atomiques peuvent s'effectuer dans la direction de la chaîne (vibration longitudinale) ou dans une des directions perpendiculaires à celle-ci (vibration transverse). Pour chaque cas, on peut écrire une équation similaire à celle rapportée ci-dessus. Néanmoins la valeur de C_1 est généralement différente en fonction de la direction.

2.3.1 Relation de dispersion

Les solutions de l'équation du mouvement sont de la forme :

$$u_s = u e^{i(kx_s - \omega t)} = u e^{i(ksa - \omega t)} \quad (2.17)$$

où \mathbf{k} est le vecteur d'onde ($k = 2\pi/\lambda$) et ω est la pulsation ($\omega = 2\pi\nu$). Considérant les 3 directions possibles de vibration des atomes, à chaque vecteur \mathbf{k} seront associées une onde longitudinale ($\mathbf{u}_s \parallel \mathbf{k}$) et deux ondes transverses ($\mathbf{u}_s \perp \mathbf{k}$).

Introduisant cette expression dans l'équation du mouvement, on trouve :

$$-M\omega^2 u = C_1(e^{ika} + e^{-ika} - 2)u \quad (2.18)$$

de sorte que :

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{2C_1}{M}(1 - \cos ka) \\ &= \frac{4C_1}{M} \sin^2 \frac{ka}{2} \end{aligned} \quad (2.19)$$

On en déduit la relation de dispersion :

$$\omega = \sqrt{\frac{4C_1}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad (2.20)$$

On obtient une équation de ce type pour chacune des trois polarisations possibles. La courbe de dispersion $\omega(k)$ des modes de vibration longitudinaux est représentée à la Figure 2.4.

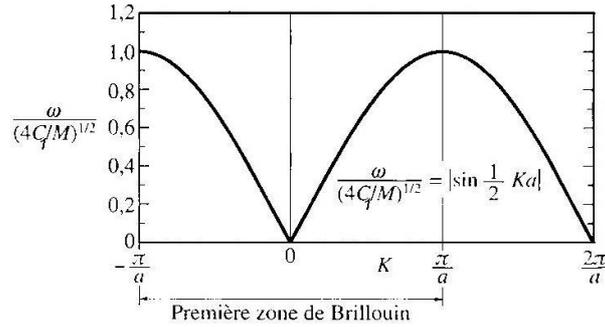


FIG. 2.4 – Courbe de dispersion d'un cristal unidimensionnel monoatomique.

2.3.2 Première zone de Brillouin

En principe, à chaque vecteur \mathbf{k} sont associées 3 ondes particulières. Cependant, il est intéressant de constater que seuls les \mathbf{k} situés dans la première zone de Brillouin (1 BZ) correspondent à des ondes distinctes.

Considérons en effet le rapport des déplacements de deux atomes successifs de la chaîne :

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{u e^{ik(s+1)a}}{u e^{iksa}} = e^{ika} \quad (2.21)$$

Ce rapport, caractéristique de chaque mouvement particulier, prend toutes les valeurs possibles lorsque ka varie de 0 à 2π , c'est-à-dire lorsque $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$. Si on considère un vecteur $k' = k + 2n\pi/a$ en dehors de la 1 BZ, on aura :

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = e^{ik'a} = e^{i(ka+n2\pi)} = e^{ika} \quad (2.22)$$

Ceci montre que le mouvement relatif des atomes successifs est identique pour k et k' et que les deux cas correspondent dès lors à la même vibration. En conséquence, seuls les vecteurs d'onde situés à l'intérieur de la *première* BZ doivent être pris en compte si on veut identifier l'ensemble des vibrations distinctes des atomes du cristal.

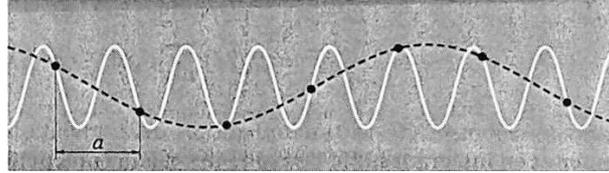


FIG. 2.5 – Déplacements atomiques associés à deux ondes dont le vecteur d'onde diffère d'un nombre entier de π/a .

Comme cela est illustré à la Figure 2.5, ce résultat provient de la nature discrète du cristal, composé d'atomes espacés d'une distance a : une onde ayant une longueur d'onde inférieure à $2a$ aura des oscillations rapides qui produiront cependant exactement les mêmes déplacements atomiques qu'une autre de longueur d'onde supérieure à $2a$. Ce comportement est différent de celui d'un milieu élastique *continu* : si $a \rightarrow 0$, alors $k_{max} \rightarrow \infty$.

2.3.3 Vitesse de groupe

La vitesse de groupe est définie comme $v_g = \nabla_k \omega$. Dans l'intervalle $[0, \pi/a]$, elle prend la forme :

$$v_g = \sqrt{\frac{C_1 a^2}{M}} \cos \frac{ka}{2} \quad (2.23)$$

Ce résultat est illustré à la Figure 2.6.

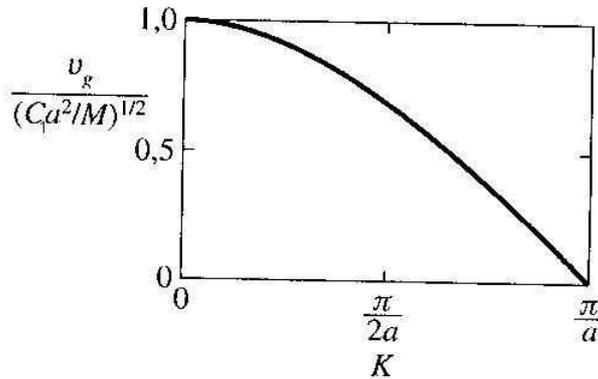


FIG. 2.6 – Vitesse de groupe du cristal monoatomique unidimensionnel.

Au voisinage du centre de la zone de Brillouin ($k \approx 0$), on trouve que la vitesse de groupe est constante et indépendante de k :

$$v_g = \sqrt{\frac{C_1 a^2}{M}} \quad (2.24)$$

de sorte que la relation de dispersion est linéaire autour de l'origine. Aux grandes longueurs d'onde ($\lambda \gg a$), on retrouve en fait la théorie des ondes élastiques dans un continuum. En effet, d'après la théorie de l'élasticité, la vitesse du son au sein d'un cristal vaut $v_s = \sqrt{C_{el}/\rho}$ (où C_{el} est la constante d'élasticité et $\rho = M/a$ est la masse par unité de longueur) et l'énergie de déformation élastique par unité de longueur vaut $E_{ela} = (1/2)C_{el}\epsilon^2$ pour une déformation homogène ϵ . Du point de vue microscopique, une telle déformation produit au sein du cristal des déplacements atomiques $u_s = \epsilon sa$ de sorte que la variation d'énergie associée par unité de longueur vaut, dans l'approximation harmonique,

$$E_{ela} = \frac{1}{2}C_{el}\epsilon^2 = \frac{1}{2a}C_1(u_s - u_{s+1})^2 = \frac{1}{2}C_1\epsilon^2 a. \quad (2.25)$$

On obtient donc les relations suivantes entre grandeurs microscopiques et macroscopiques : $C_{el} = C_1 a$ et $v_s = v_g(k=0) = \sqrt{C_1 a^2/M}$. En pratique, cela signifie qu'on peut donc identifier la constante microscopique C_1 au départ de la connaissance des constantes élastiques ou d'une mesure de la vitesse du son.

Notons encore qu'au centre de zone, Γ , les déplacements atomiques sont indépendants de s :

$$u_s = u e^{-i\omega t} \quad (2.26)$$

Tous les atomes vibrent de manière identique. Ce mode correspond donc à une simple translation du cristal. Cela ne change pas son énergie de sorte que $\omega = 0$. Ceci constitue la règle de somme acoustique préalablement mentionnée et garantie par l'Equation 2.11.

Au bord de la zone de Brillouin ($k \approx \pi/a$), la vitesse de groupe est nulle :

$$v_g = 0. \quad (2.27)$$

On est en présence d'une onde stationnaire. Ceci provient du fait que lorsque la condition de Bragg est satisfaite, une onde ne peut se propager dans un réseau : par réflexions successives, une onde stationnaire s'établit. En bord de zone, on satisfait à la condition de Bragg $2d \sin\theta = n\lambda$ avec $n=1$: $d = a$, $\lambda = 2a$ et $\theta = \pi/2$. Les déplacements atomiques sont donnés par :

$$u_s = u e^{-i(s\pi - \omega t)} = (-1)^s u e^{-i\omega t} \quad (2.28)$$

Les atomes voisins vibrent en opposition de phase. L'onde ne se propage pas.

2.4 Nombre de modes normaux

2.4.1 Cristal fini

Jusqu'ici nous avons considéré un cristal *infini*. Cependant, même s'il est grand en comparaison de la distance interatomique, tout cristal possède un nombre déterminé ($N + 1$) d'atomes et une longueur finie $L = Na$. Il est dès lors nécessaire de spécifier comment les atomes vibrent à ses extrémités.

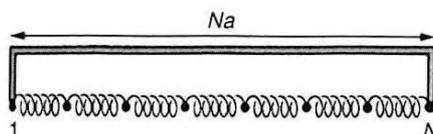


FIG. 2.7 – Cristal unidimensionnel de longueur finie.

Si nous imposons les conditions aux limites

$$u_0 = u_N = 0 \quad (2.29)$$

(extrémités fixes), les seules vibrations possibles correspondent aux ondes stationnaires de la forme

$$u_s = u e^{-i\omega t} \sin ksa \quad (2.30)$$

qui possèdent une longueur d'onde satisfaisant $L = n\lambda/2$ ou, en d'autres mots, un vecteur d'onde :

$$k = \frac{n\pi}{L} = \frac{n\pi}{Na} \text{ avec } n = 1, \dots, N \quad (2.31)$$

Notons qu'avec $k_{max} = \pi/a$, on trouve $u_s = 0$ de sorte que cette valeur ne correspond à aucune vibration. On en déduit qu'il y a $(N - 1)$ valeurs indépendantes de k possibles et dès lors autant de modes de vibration (selon chaque polarisation) que d'atomes qui peuvent se déplacer.

En conclusion, lorsqu'on cherche à inventorier les modes normaux de vibration d'un cristal, non seulement, (i) seuls les vecteurs d'onde de la 1 BZ sont à considérer en raison de la nature discrète du cristal mais, de plus, (ii) à cause de la longueur finie du cristal, seul un nombre fini des vecteurs d'onde de cette zone correspondent à des modes normaux de vibrations possibles. On ne retrouvera un continuum de vecteurs \mathbf{k} permis que dans la limite d'un cristal infini.

2.4.2 Conditions périodiques de Born - von Karman

L'imposition de conditions aux limites est nécessaire à la résolution de l'équation du mouvement. Néanmoins, l'effet du choix particulier de ces conditions ne se fera sentir que

dans la zone de surface. Si le cristal est suffisamment grand ($L = 1$ cm correspond à de l'ordre de 10^8 atomes!) et qu'on ne s'intéresse pas aux phénomènes de surface, ce choix aura un impact négligeable. On est donc assez libre dans l'imposition de ces conditions et le choix peut s'orienter vers celles fournissant la solution la plus simple d'un point de vue mathématique.

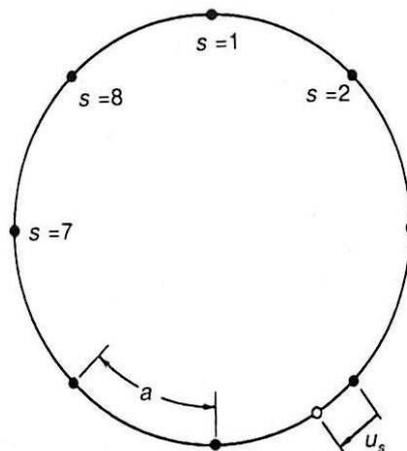


FIG. 2.8 – Conditions périodiques de Born - von Karman.

Plutôt que d'arrêter le cristal à sa surface, on peut également imaginer de le répéter indéfiniment et d'imposer des conditions périodiques :

$$u_s = u_{s+N} \quad (2.32)$$

Ces conditions sont connues sous le nom de *conditions périodiques de Born - von Karman* (BvK). Elles reviennent à replier la chaîne sur elle-même, c'est-à-dire à imposer une topologie "torique" à l'espace (Figure 2.8). Nous obtenons alors un cristal possédant deux périodicités distinctes : (i) la périodicité a du réseau et (ii) la périodicité Na du cristal.

Alors que pour le cristal fini, les solutions correspondaient à des ondes stationnaires, avec les conditions de BvK, nous obtenons des ondes progressives de la forme :

$$u_s = u e^{i(ksa - \omega t)} \quad (2.33)$$

Ceci se révèle plus commode pour décrire une série de propriétés comme les propriétés de transport (conductivité) difficiles à concevoir en terme d'ondes stationnaires qui ne transportent pas d'énergie.

Le déplacement en $x + L$ s'écrit

$$\begin{aligned} u_{s+N} &= u e^{i(k[s+N]a - \omega t)} \\ &= u_s e^{ikNa} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Les conditions aux limites imposent que ce déplacement soit identique à celui en x . Il faut ainsi que :

$$e^{i(kNa)} = 1 \quad (2.35)$$

et dès lors que :

$$k = n \frac{2\pi}{Na} \text{ avec } n = 1, \dots, N \quad (2.36)$$

Comme pour le cristal fini, les conditions de BvK restreignent donc le nombre de vecteurs \mathbf{k} permis. Vu que les conditions périodiques identifient le premier et le dernier atome de la chaîne, on a en fait N degrés de libertés. Dans la première zone de Brillouin ($-\pi/a \leq k \leq \pi/a$), n peut varier de $0, \pm 1 \dots \pm N/2$. Vu que $n = 0$ et $n = N$ correspondent à la même solution, on a N modes distincts (pour chaque polarisation) associés au N degrés de libertés.

2.4.3 Densité d'états

Les conditions périodiques de Born-von Karman limitent le nombre d'états k permis en fonction des dimensions du cristal considéré. L'espace défini par les vecteurs \mathbf{k} associés aux vibrations permises d'un cristal fini est donc un espace discret auquel on peut associer une *densité d'états* $\mathcal{D}(k)$ correspondant au nombre d'états permis par unité de volume.

L'utilité pratique de la densité d'états sera discutée à la Section 2.7.3 : dans un solide macroscopique pour lequel l'espace \mathbf{k} est un quasi-continuum, il est souvent permis de remplacer les sommes sur les états permis par une intégrale faisant intervenir la densité d'états. De plus, comme il est plus aisé de réaliser une intégrale à une dimension sur les pulsations permises qu'une intégration tridimensionnelle sur la 1 BZ, on définit souvent aussi $\mathcal{D}(\omega)$. Nous introduisons ces concepts ci-dessous.

Dans le cas d'un cristal à une dimension de longueur $L = Na$, nous avons N états \mathbf{k} permis sur la 1 BZ. La densité d'états permis dans l'espace réciproque est dès lors égale à

$$\mathcal{D}(k) = \frac{Na}{2\pi} = \frac{L}{2\pi} \quad (2.37)$$

On définit souvent également la densité d'états par unité de longueur du cristal comme :

$$g(k) = \frac{\mathcal{D}(k)}{L} = \frac{1}{2\pi} \quad (2.38)$$

Le nombre d'états compris dans un intervalle dk vaut :

$$dN_k = \mathcal{D}(k)dk = \frac{Na}{2\pi}dk \quad (2.39)$$

Nous notons que les vecteurs \mathbf{k} permis étant également espacés, la densité d'états est indépendante de \mathbf{k} .

Dans le même esprit, la densité de modes en fonction de la pulsation $\mathcal{D}(\omega)$ correspond au nombre de modes permis dans un intervalle de pulsation unitaire :

$$dN_{mode} = \mathcal{D}(\omega)d\omega \leftrightarrow \mathcal{D}(\omega) = \frac{dN_{mode}}{d\omega} \text{ et } g(\omega) = \frac{\mathcal{D}(\omega)}{L} \quad (2.40)$$

Pour la chaîne monoatomique, $\mathcal{D}(\omega)$ prend la forme plus explicite suivante. Pour chaque polarisation, le nombre de modes compris entre ω et $\omega + d\omega$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{D}(\omega)d\omega &= \frac{dN_{mode}}{d\omega}d\omega \\
 &= 2\frac{dN_k}{dk}\frac{dk}{d\omega}d\omega \\
 &= 2\mathcal{D}(k)\frac{1}{v_g}d\omega \\
 &= \frac{L}{\pi v_g}d\omega
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

Le facteur 2 provient du fait que k et $-k$ produisent tous les deux un mode de même ω ($dN_{mode} = 2dN_k$).

Contrairement à $\mathcal{D}(k)$, $\mathcal{D}(\omega)$ n'est pas constante et dépend des relations de dispersion à travers v_g . Pour la chaîne linéaire la vitesse de groupe (Eq. 2.23) peut néanmoins se réécrire :

$$\begin{aligned}
 v_g &= \frac{a}{2}\omega_{max} \cos \frac{ka}{2} \\
 &= \frac{a}{2}\omega_{max} [1 - \sin^2 \frac{ka}{2}]^{1/2} \\
 &= \frac{a}{2} [\omega_{max}^2 - \omega^2]^{1/2}
 \end{aligned} \tag{2.42}$$

de sorte que :

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = \frac{2N}{\pi} \frac{d\omega}{\sqrt{\omega_{max}^2 - \omega^2}} \tag{2.43}$$

On voit que $\mathcal{D}(\omega)$ diverge lorsque $\omega \rightarrow \omega_{max}$, c'est-à-dire lorsqu'on s'approche de la limite de la zone de Brillouin. Cela est relié au fait que les courbes de dispersion deviennent horizontales en bord de zone ($v_g \rightarrow 0$ lorsque $k \rightarrow \pi/a$).

2.5 Cristal unidimensionnel diatomique

Considérons maintenant le cas de la chaîne linéaire diatomique infinie (schématisée à la Figure 2.9) au sein de laquelle alternent des atomes de masse M_1 et M_2 ($M_1 > M_2$) également espacés d'une distance $a/2$ et localisés en position $\tau_{1,n} = n.a$ et $\tau_{2,n} = a/2 + n.a$. Tout comme pour la chaîne monoatomique, le raisonnement poursuivi ci-dessous peut rester pertinent pour un solide tridimensionnel. Il s'applique par exemple aux directions de propagation [111] dans la structure NaCl et [100] dans la structure CsCl. Dans ces deux cas, les plans perpendiculaires aux directions de propagation ne sont composés que d'un type d'atome et alternent.

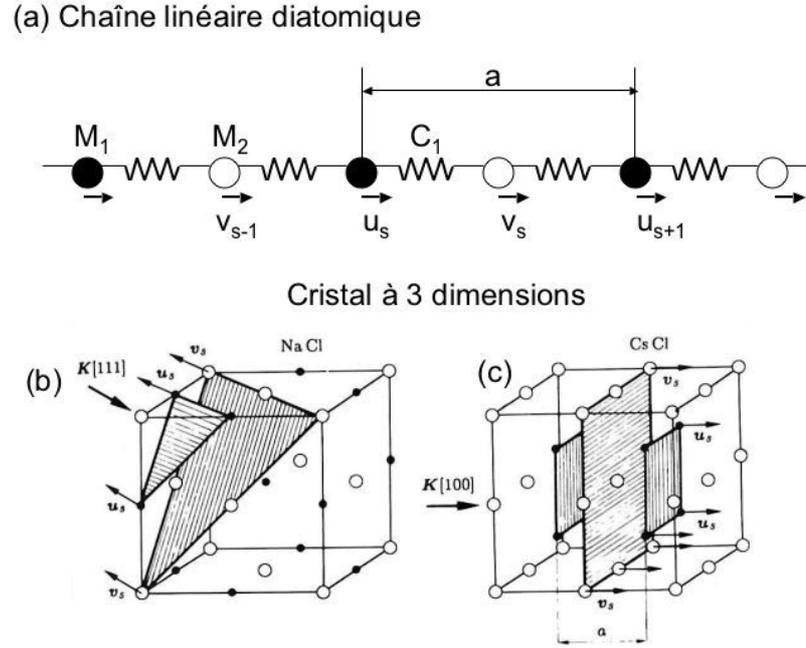


FIG. 2.9 – Cristal diatomique unidimensionnel.

Nous ferons à nouveau l'hypothèse simplificatrice que les forces sont limitées à des interactions entre premiers voisins et caractérisées par des ressorts identiques de constante de raideur C_1 . Lorsque les deux types d'atomes de la maille s se déplacent respectivement d'une distance u_s et v_s par rapport à leur position d'équilibre, ils ressentiront une force de rappel :

$$\begin{aligned} F_{1,s} &= C_1(v_{s-1} - u_s) + C_1(v_s - u_s) \\ F_{2,s} &= C_1(u_s - v_s) + C_1(u_{s+1} - v_s) \end{aligned} \quad (2.44)$$

de sorte que les équations régissant leurs mouvements prennent la forme :

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}_s &= C_1(v_{s-1} + v_s - 2u_s) \\ M_2 \ddot{v}_s &= C_1(u_s + u_{s+1} - 2v_s) \end{aligned} \quad (2.45)$$

Comme précédemment, ces déplacements peuvent se faire dans la direction de la chaîne ou dans une des deux directions perpendiculaires donnant naissance à des ondes longitudinales ou transverses.

2.5.1 Relations de dispersion

A nouveau, les solutions couplées sont de la forme :

$$\begin{aligned} u_s &= u e^{i(ksa - \omega t)} \\ v_s &= v e^{i(ksa - \omega t)} \end{aligned} \quad (2.46)$$

En substituant dans les équations du mouvement on trouve :

$$\begin{aligned} -M_1\omega^2 u &= C_1 v(1 + e^{-ika}) - 2C_1 u \\ -M_2\omega^2 v &= C_1 u(e^{ika} + 1) - 2C_1 v \end{aligned} \quad (2.47)$$

Ce système d'équations admet une solution non-triviale pour autant que :

$$\begin{vmatrix} 2C_1 - \omega^2 M_1 & -C_1(1 + e^{-ika}) \\ -C_1(1 + e^{+ika}) & 2C_1 - \omega^2 M_2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.48)$$

ou de manière équivalente :

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C_1(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C_1^2(1 - \cos ka) = 0 \quad (2.49)$$

Les relations de dispersion prennent dès lors la forme :

$$\omega^2 = C_1 \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C_1 \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{2}{M_1 M_2} (1 - \cos ka)} \quad (2.50)$$

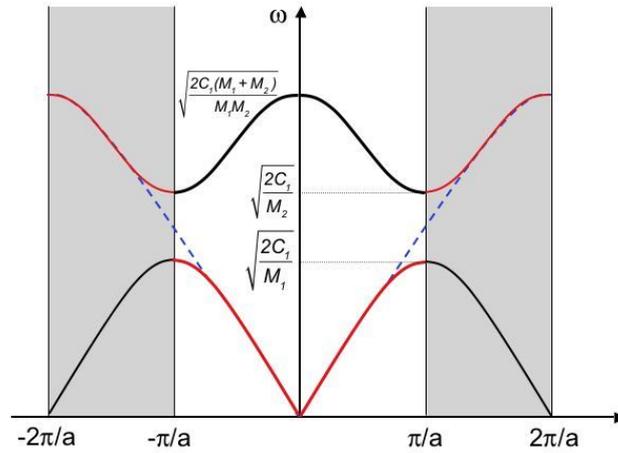


FIG. 2.10 – Courbes de dispersion du cristal diatomique unidimensionnel. Nous notons l'existence d'un gap entre les branches optiques et acoustiques. Dans la limite où $M_1 = M_2$, les courbes tendent vers la courbe en pointillés bleus et on retrouve les courbes de dispersion du cristal monoatomique. Seule la représentation a changé : parce qu'on a une maille double, la 1 BZ est deux fois plus petite et les modes qui apparaissaient en bord de zone lorsqu'on considérait la maille élémentaire sont maintenant repliés en centre de zone.

Ce résultat est illustré à la figure 2.10. Nous notons que, pour chaque valeur de \mathbf{k} permise, nous avons deux modes de vibration possibles (pour chaque polarisation). Ceci provient du fait que nous avons deux atomes dans la maille. De manière plus générale, pour un cristal possédant n atomes par maille, on a n modes de vibration permis pour chaque vecteur \mathbf{k} (et pour chaque polarisation).

2.5.2 Branches optique et acoustique

Au point Γ , les deux modes possibles correspondent à :

$$\begin{aligned}\omega_A &= 0 \\ \omega_O &= \sqrt{2C_1\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}\end{aligned}\quad (2.51)$$

Remplaçant dans les équations du mouvement (2.47), on trouve :

$$\begin{aligned}\frac{u_A}{v_A} &= 1 \\ \frac{u_O}{v_O} &= -\frac{M_2}{M_1}\end{aligned}\quad (2.52)$$

Nous observons que, dans le mode de pulsation ω_A , les deux sous-réseaux d'atomes vibrent en phase : nous appellerons de tels modes des modes *acoustiques*. Dans le mode de pulsation ω_O les deux sous-réseaux d'atomes vibrent en opposition de phase : nous appellerons de tels modes des modes *optiques*. Notons encore qu'au point Γ , le mode ω_A correspond à une simple translation du cristal et possède dès lors une fréquence nulle.

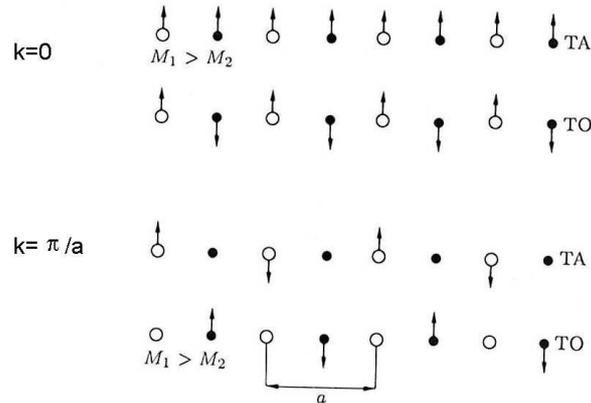


FIG. 2.11 – Vecteurs propres des modes transverses acoustiques (TA) et optiques (TO) au centre et au bord de la 1 BZ.

Au voisinage du point Γ ($k \approx 0$), on peut faire un développement en série $\cos(ka) \approx 1 - (ka)^2/2$ dans les relations de dispersion. On obtient :

$$\omega_A = \sqrt{\frac{C_1}{2(M_1 + M_2)}}ka + \mathcal{O}(k^2)$$

$$\omega_O = \sqrt{2C_1\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)} + \mathcal{O}(k^2) \quad (2.53)$$

Les modes acoustiques ont donc une vitesse de groupe constante au voisinage du point Γ , qui correspond à la vitesse du son dans le cristal. Les modes optiques ont une vitesse de groupe nulle au voisinage du point Γ : ils correspondent à une onde stationnaire et la relation de dispersion approche Γ avec une tangente horizontale.

En bord de zone de Brillouin ($k = \pi/a$), les deux modes permis ont une pulsation :

$$\begin{aligned} \omega_A &= \sqrt{\frac{2C_1}{M_1}} \\ \omega_O &= \sqrt{\frac{2C_1}{M_2}} \end{aligned} \quad (2.54)$$

et correspondent à des déplacements, après substitution dans l'Eq. (2.47) :

$$\begin{aligned} v_A &= 0, u_A \text{ quelconque} \\ u_O &= 0, v_O \text{ quelconque} \end{aligned} \quad (2.55)$$

On s'aperçoit que la différence de masse entre les deux types d'atomes a pour effet d'introduire une bande de fréquences interdites (en anglais un *gap*) dans les courbes de dispersion (Figure 2.10). Lorsque la différence de masse tend vers zéro, la bande interdite devient nulle et on peut vérifier qu'on retrouve les courbes de dispersion de la chaîne linéaire. Seule la représentation des modes est un peu différente : le fait d'avoir considéré une maille double a pour conséquence de *replier* la zone de Brillouin dans une région deux fois plus petite (Figure 2.12). Ce faisant, pour conserver le même nombre de modes, on a maintenant deux solutions possibles par point \mathbf{k} permis. Par exemple, le mode qui se trouvait en π/a dans la zone de Brillouin élémentaire pour le cristal monoatomique se trouve maintenant en centre de zone mais correspond toujours à la même onde stationnaire.

2.6 Influence des $n^{\text{èmes}}$ voisins

Dans les exemples qui précèdent, nous avons fait l'hypothèse que les interactions étaient limitées aux premiers voisins.

Pour la chaîne monoatomique, par exemple, les courbes de dispersion obtenues avaient un comportement linéaire au voisinage de Γ . Elles possédaient leur maximum en bord de zone, là où les atomes successifs vibrent en opposition de phase de sorte que les forces de rappel sont maximales.

Si on prend en compte les interactions des voisins successifs (Exercices 2.10.2 et 2.10.3) la relation de dispersion se généralise, dans le cas d'une chaîne monoatomique, sous la forme :

$$\omega^2 = \frac{4}{M} \sum_p C_p \sin^2 \frac{kpa}{2} \quad (2.56)$$

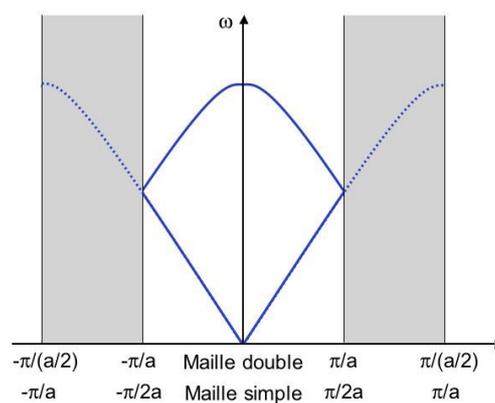


FIG. 2.12 – Courbes de dispersion du cristal linéaire monoatomique. Le fait de considérer une maille double a pour conséquence de replier la zone de Brillouin dans une région deux fois plus petite.

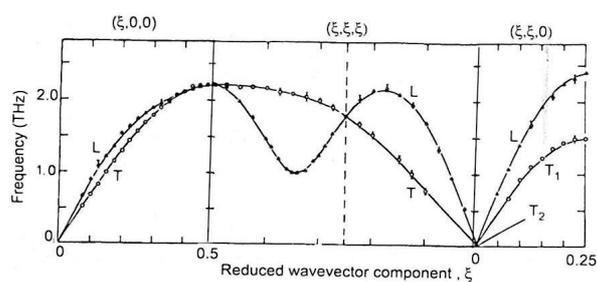


FIG. 2.13 – Courbes de dispersion du potassium (structure cubique centrée). La présence d'extréma dans la dispersion des modes longitudinaux (L) en des points autres que les bords de la BZ indique la présence d'interactions au delà des premiers voisins.

Les interactions entre voisins successifs vont modifier les courbes de dispersion qui n'atteindront plus nécessairement leur maximum en bord de zone.

Lorsque $k = 2n\pi/pa$, les atomes n et $n+p$ vibrent en phase de sorte que la constante C_p ne jouera aucun rôle ($\sin^2 kpa/2 = 0$). Par contre, l'effet du voisin d'ordre p sera maximum quand $\sin^2 kpa/2 = 1$, c'est-à-dire lorsque les atomes n et $n+p$ vibrent en opposition de phase. Cela correspond à $k = (2n-1)\pi/pa$. En ces valeurs particulières de k , l'effet de C_p s'additionnera à celui de C_1 , s'il est positif, de manière à augmenter ω et à *durcir* le mode correspondant. S'il est négatif, il aura pour effet de diminuer la pulsation de manière à produire un mode plus *mou*. Cela peut éventuellement engendrer une instabilité si C_p est suffisamment négatif pour induire $\omega^2 < 0$ et dès lors produire une fréquence ω purement *imaginaire*.

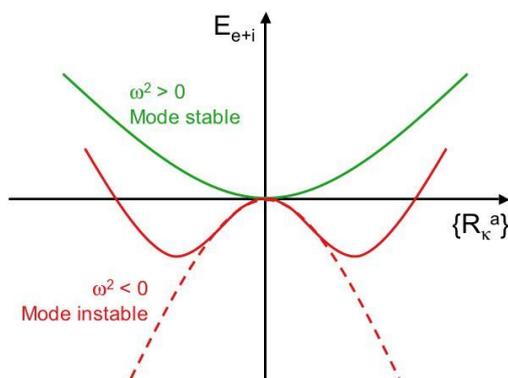


FIG. 2.14 – Une structure stable correspond à un minimum d'énergie. La courbure de l'énergie en ce point dans n'importe quelle direction de l'espace est donc positive et les fréquences sont toutes réelles (courbe verte). À l'inverse, une fréquence imaginaire correspond à une courbure négative (courbe rouge) et signifie qu'un déplacement des atomes dans une direction donnée de l'espace est à même de diminuer l'énergie. C'est l'indication que la structure de référence choisie n'était pas la plus stable et annonciatrice d'une transition de phase vers une structure d'énergie plus basse, stabilisée par les anharmonicités. La courbe en pointillé correspond à l'approximation harmonique.

Physiquement, ω^2 est relié à la courbure de l'énergie dans une direction particulière de l'espace des déplacements (Fig. 2.14) de sorte que $\omega^2 < 0$ correspond à avoir une courbure négative : cela signifie que la configuration d'équilibre du cristal qui a été considérée ne correspond pas à un minimum et qu'il existe une configuration plus stable. Dans l'approximation harmonique, une pulsation *imaginaire* est donc annonciatrice d'une transition de phase (Fig. 2.15). Notons encore qu'à une fréquence imaginaire sera associé un vecteur propre dont l'amplitude croît de manière exponentielle en fonction du temps. Cela traduit bien le fait que le cristal va avoir tendance à s'écarter de sa configuration de départ pour s'orienter vers une autre structure plus stable. La croissance exponentielle

des déplacements est une conséquence (non-physique) de l'approximation harmonique : en pratique les anharmonicités vont permettre de stabiliser le cristal dans une structure particulière souvent assez proche de la configuration de départ (Fig. 2.14).

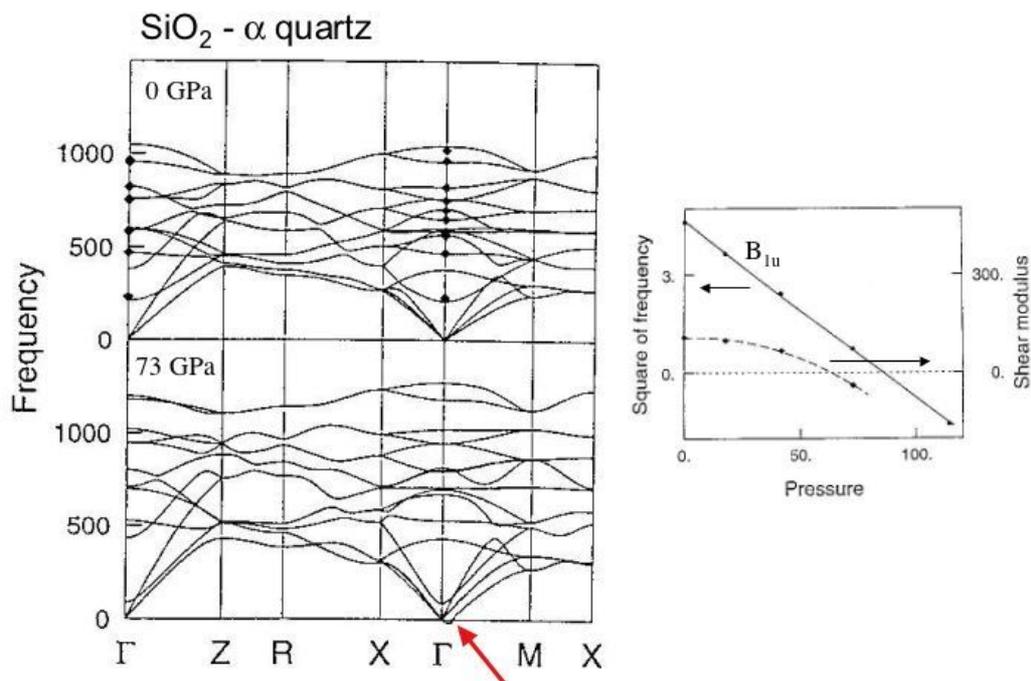


FIG. 2.15 – Courbes de dispersion du SiO_2 mettant en évidence l'apparition d'une instabilité structurale sous pression : à 73 GPa, il va subir une transition de la phase quartz à la phase stichovite.

De manière générale, nous pouvons garder à l'esprit que des extrema dans les courbes de dispersion en certains points \mathbf{k} particuliers autres que le bord de zone, indiquent la présence de forces dont la portée est supérieure aux premiers voisins et directement reliée à la valeur de \mathbf{k} . Dans beaucoup de solides, les forces interatomiques sont à assez courte portée (quelques premiers voisins). Cependant, dans les cristaux ioniques les ions interagissent à travers une interaction Coulombienne à très longue portée qui doit être incluse explicitement. Dans les cristaux ionico-covalents, ces forces Coulombiennes sont parfois capables de compenser les forces à courte portée de manière à induire des transitions de phase. C'est par exemple le cas des oxydes ABO_3 (Fig. 2.15) dans lesquels l'interaction Coulombiennes longue portée est capable d'induire une instabilité ferroélectrique au point Γ (Exercice 2.10.3).

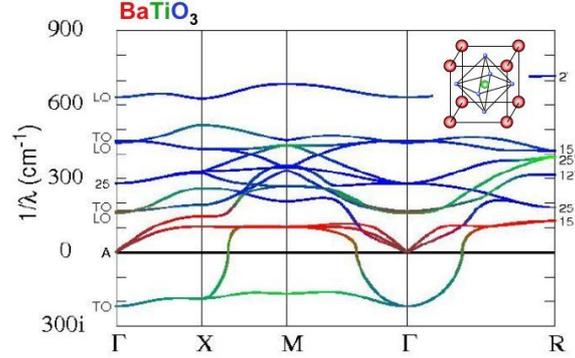


FIG. 2.16 – Courbes de dispersion du BaTiO_3 dans sa structure cubique pérovskite. La branche instable correspond à l’instabilité ferroélectrique. Sa dispersion renseigne en outre sur le type de corrélation requis pour induire cette instabilité. Le mode est instable dans le plan $\Gamma - X - M$: le caractère bi-dimensionnel de l’instabilité dans l’espace réciproque correspond à des corrélations unidimensionnelles entre les atomes dans l’espace réel.

2.7 Cristal à 3 dimensions

Le cas du cristal à trois dimensions est à priori plus complexe à traiter que celui d’une chaîne linéaire. Il peut néanmoins se formuler sous la forme d’un simple problème aux valeurs propres.

2.7.1 Equation dynamique

Pour rappel, le calcul des modes propres de vibration des noyaux nécessite de résoudre les équations du mouvement :

$$M_{\kappa} \ddot{u}_{\kappa\alpha}^a = - \sum_{\kappa'\beta b} C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}^{ab} u_{\kappa'\beta}^b$$

où les indices κ, κ' réfèrent aux atomes, les indices a, b aux cellules dans lesquelles ils se trouvent et les indices α, β indiquent les directions de l’espace selon lesquelles les atomes sont déplacés .

Ces équations possèdent des solutions de la forme :

$$\begin{aligned} u_{\kappa\alpha}^a &= \eta_{\kappa\alpha}^a e^{-i\omega t} \\ &= \eta_{\kappa\alpha}^{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_a} e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (2.57)$$

Introduisant cette solution dans l’équation, on obtient :

$$\omega^2 M_{\kappa} \eta_{\kappa\alpha}^{\mathbf{k}} = \sum_{\kappa'\beta} \eta_{\kappa'\beta}^{\mathbf{k}} \left(\sum_b C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}^{ab} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a)} \right) \quad (2.58)$$

Comme nous sommes dans un milieu périodique, la matrice des constantes de forces interatomiques ne dépend des vecteurs \mathbf{R}_a et \mathbf{R}_b qu'au travers de la différence $\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a$ de sorte qu'on peut écrire :

$$\sum_b C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{ab} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_b - \mathbf{R}_a)} = \sum_b C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{0b} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_b} \quad (2.59)$$

Définissant la transformée de Fourier des constantes de force interatomiques comme :

$$\tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{\mathbf{k}} = \sum_b C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{0b} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_b} \quad (2.60)$$

l'équation du mouvement prend la forme :

$$\omega^2 M_\kappa \eta_{\kappa\alpha}^{\mathbf{k}} = \sum_{\kappa'\beta} \tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{\mathbf{k}} \eta_{\kappa'\beta}^{\mathbf{k}} \quad (2.61)$$

Cette équation a une forme proche d'un problème classique de recherche des valeurs propres de la matrice \tilde{C} mais s'en différencie par le préfacteur M_κ . Définissant :

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{\mathbf{k}} &= \tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{\mathbf{k}} / \sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}} \\ \gamma_{\kappa\alpha}^{\mathbf{k}} &= \sqrt{M_\kappa} \eta_{\kappa\alpha}^{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (2.62)$$

on retrouve cependant un problème aux valeurs propres usuel :

$$\sum_{\kappa'\beta} \tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{\mathbf{k}} \gamma_{\kappa'\beta}^{\mathbf{k}} = \omega^2 \gamma_{\kappa\alpha}^{\mathbf{k}} \quad (2.63)$$

Cette équation porte le nom d'*équation dynamique* du cristal. La matrice $\tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{\mathbf{k}}$ s'appelle la *matrice dynamique* du système. Elle se déduit aisément de la connaissance des constantes de forces interatomiques. Les valeurs propres ω constituent les pulsations propres de vibration au point \mathbf{k} considéré. Les $\gamma_{\kappa\alpha}^{\mathbf{k}}$ sont les vecteurs propres de vibration. Ils sont généralement normalisés de sorte que $\langle \gamma^{\mathbf{k}} | \gamma^{\mathbf{k}} \rangle = 1$. Les déplacements des atomes dans l'espace réel correspondent à $\eta_{\kappa\alpha}^{\mathbf{k}} = \gamma_{\kappa\alpha}^{\mathbf{k}} / \sqrt{M_\kappa}$. Ils obéissent dès lors à la loi de normalisation suivante : $\langle \eta^{\mathbf{k}} | M | \eta^{\mathbf{k}} \rangle = 1$

En conclusion, les pulsations propres de vibration correspondent aux valeurs propres de la matrice dynamique du cristal. Leur identification prend dès lors la forme simple d'un problème classique de recherche des valeurs propres. Le calcul des modes propres de vibration requiert la connaissance de la matrice dynamique :

$$\tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_{\kappa\alpha}^{\mathbf{k}} \partial \eta_{\kappa'\beta}^{\mathbf{k}}} \quad (2.64)$$

La détermination de la matrice dynamique nécessite d'évaluer le changement d'énergie du cristal lorsqu'on déplace deux sous-réseaux d'atomes. Cela peut se faire (i) soit en figeant dans la structure des déplacements finis (technique dite *frozen phonon*) et en

évaluant le changement d'énergie, (ii) soit en évaluant directement la modification de l'énergie à l'aide de techniques de *réponse linéaire*.

La matrice dynamique peut être évaluée en n'importe quel point \mathbf{k} de la 1 BZ et ses valeurs propres correspondent aux fréquences propres de vibration en ce point. Il est ainsi possible de reconstruire des courbes de dispersion complètes (Figs. 2.15 et 2.16). En pratique, des techniques existent pour interpoler celles-ci à partir de la connaissance de la matrice dynamique sur une grille de points \mathbf{k} finie.

2.7.2 Densité d'états : cristal cubique

Dans un cristal à trois dimensions dont les paramètres de réseau sont (a, b, c) et les dimensions $L_x = N_x a$, $L_y = N_y b$ et $L_z = N_z c$, les conditions périodiques de Born - von Karman se généralisent de la manière suivante :

$$e^{i(k_x N_x a)} = 1; e^{i(k_y N_y b)} = 1; e^{i(k_z N_z c)} = 1 \quad (2.65)$$

ce qui correspond à :

$$k_x = n_x \frac{2\pi}{N_x a}; k_y = n_y \frac{2\pi}{N_y b}; k_z = n_z \frac{2\pi}{N_z c}; \quad (2.66)$$

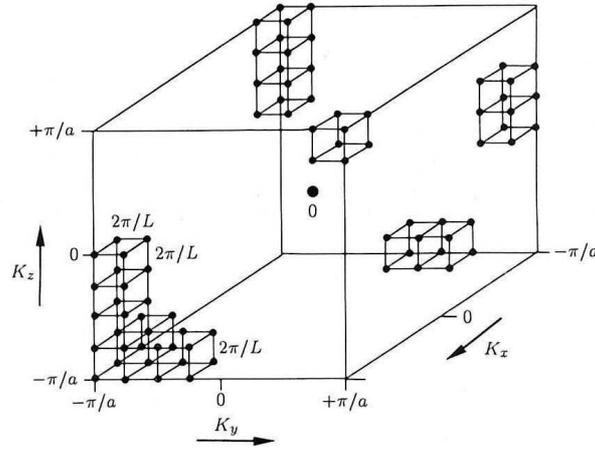


FIG. 2.17 – Vecteurs \mathbf{k} permis à l'intérieur de la 1 BZ d'un cristal de forme et de symétrie cubique $L_x = L_y = L_z = Na$.

Les vecteurs \mathbf{k} permis à l'intérieur de la 1 BZ d'un cristal de forme et de symétrie cubique dont le volume est $V = N^3 a^3 = L^3$ sont représentés à la Fig. 2.17. Pour un tel cristal, le nombre de vecteurs \mathbf{k} permis par unité de volume dans l'espace réciproque est :

$$\mathcal{D}(\mathbf{k}) = \frac{N^3 a^3}{8\pi^3} = \frac{V}{8\pi^3} \quad (2.67)$$

Dans le cas simple du cristal cubique que nous considérons, les états permis ayant leur *norme* entre k et $k + dk$ sont situés dans une calotte sphérique de rayon k et d'épaisseur dk de sorte que :

$$\mathcal{D}(k)dk = \frac{V}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (2.68)$$

La densité de mode en fonction de la pulsation, $\mathcal{D}(\omega)$, peut se calculer de manière similaire au cas unidimensionnel :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(\omega)d\omega &= \frac{dN_{mode}}{d\omega} d\omega \\ &= \frac{dN_k}{dk} \frac{dk}{d\omega} d\omega \\ &= \mathcal{D}(k) \frac{1}{v_g} d\omega \\ &= V \frac{k^2}{2\pi^2} \frac{1}{v_g} d\omega \end{aligned} \quad (2.69)$$

Notons que v_g est une fonction de k mais que à travers les relations de dispersion elle peut se formuler alternativement comme une fonction de ω . Si on a une relation de dispersion linéaire du type $\omega = v_s k$, on obtient :

$$\mathcal{D}(\omega) = V \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \quad (2.70)$$

Nous utiliserons ce résultat dans le Chapitre suivant.

2.7.3 Passage du discret au continu

On peut se demander quelle est l'utilité pratique de la densité d'états. Souvent, dans la suite du cours, on sera amené à sommer des fonctions de \mathbf{k} , $\phi(\mathbf{k})$, sur les différents états permis. Pour un solide macroscopique de volume V ($V \gg a$) on aura un quasi-continuum de point \mathbf{k} permis et on pourra remplacer ces sommes par des intégrales sur la première zone de Brillouin en faisant intervenir la densité d'états.

Le volume de l'espace réciproque associé à chaque vecteur \mathbf{k} est un petit parallélépipède de volume $\Delta\mathbf{k} = 8\pi^3/V$ de sorte que :

$$\sum_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \sum_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{k}) \Delta\mathbf{k} \quad (2.71)$$

Lorsque le volume du cristal tend vers l'infini ($V \rightarrow \infty$), la distance entre points \mathbf{k} successifs tend vers zéro ($\Delta\mathbf{k} \rightarrow 0$) et

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{k}) &= \frac{1}{8\pi^3} \int_{BZ} \phi(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \\ &= \int_{BZ} \phi(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (2.72)$$

On s'aperçoit donc que la densité d'états par unité de volume, $g(\mathbf{k})$, jouera un rôle important dans de nombreux problèmes.

En particulier, on peut vérifier que le nombre d'états permis est N^3 :

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} 1 &= V \int_{BZ} g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \\ &= V \frac{1}{8\pi^3} \frac{8\pi^3}{a^3} \\ &= N^3 \end{aligned} \quad (2.73)$$

Lorsque les relations de dispersion sont connues, on peut parfois effectuer un changement de variable et remplacer ce type d'intégrale tridimensionnelle sur \mathbf{k} par une intégrale unidimensionnelle sur ω , faisant intervenir $g(\omega)$. Nous discuterons cela au Chapitre 3.

2.8 Modes normaux et Phonons

Jusqu'à présent, nous avons négligé l'énergie cinétique des ions et nous nous sommes limités à étudier les vibrations du cristal selon une approche purement classique. Pour un cristal harmonique composé de N_{at} atomes, nous avons identifié $3N_{at}$ modes propres de vibration de fréquence $\omega_m^{\mathbf{k}}$ obéissant aux relations de dispersion. L'indice m précise simplement qu'on peut avoir plusieurs fréquences possibles en un point \mathbf{k} donné ($m = 1 \dots 3n_{at}$, où n_{at} est le nombre d'atomes dans la maille).

Dans cette limite classique, l'énergie d'un mode normal de pulsation $\omega_m^{\mathbf{k}}$ peut prendre n'importe quelle valeur, liée à l'amplitude A du mouvement :

$$E_m^{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} M \omega^2 A^2 \quad (2.74)$$

Un traitement quantique des vibrations du réseau nécessiterait d'identifier les valeurs propres de l'Hamiltonien :

$$H^{harm} = \sum_{\kappa,a} \frac{P^2(R_{\kappa}^a)}{2M_{\kappa}} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{ab} \mathbf{u}_{\kappa\alpha}^a C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}^{a,b} \mathbf{u}_{\kappa'\beta}^b \quad (2.75)$$

La procédure détaillée permettant d'obtenir ces valeurs propres est détaillée par exemple dans le livre *Solid State Physics* d'Ashcroft et Mermin (Appendice L). Le calcul est assez long alors que le résultat est simple et intuitivement plausible. On se limitera ici à présenter ce dernier.

Dans un cristal constitué de N_{at} atomes, l'hamiltonien ci-dessus peut se reformuler sous la forme d'une somme de $3N_{at}$ hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques indépendants dont les pulsations sont celles des $3N_{at}$ modes propres identifiés de manière classique. La contribution à l'énergie de chaque mode normal particulier prend la forme usuelle :

$$E_m^{\mathbf{k}} = \left(n_m^{\mathbf{k}} + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_m^{\mathbf{k}} \quad (2.76)$$

où $n_m^{\mathbf{k}}$ spécifie dans quel état quantique se trouve l'oscillateur (m, \mathbf{k}) . L'énergie totale de vibration des noyaux est simplement la somme des énergies des différents oscillateurs indépendants :

$$E_{vibr} = \sum_{m, \mathbf{k}} \left(n_m^{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_m^{\mathbf{k}} \quad (2.77)$$

En pratique, on ne parlera pas d'oscillateurs harmoniques dans un état quantique particulier. On adoptera une terminologie quantique corpusculaire identique à celle utilisée dans la théorie quantique du champ électromagnétique. Ainsi, plutôt que de parler de l'oscillateur (m, \mathbf{k}) , dans l'état quantique $n_m^{\mathbf{k}}$, nous dirons que nous sommes en présence de $n_m^{\mathbf{k}}$ *phonons* de type (m, \mathbf{k}) .

Supposant que le système est en équilibre avec un réservoir thermique à la température T , le nombre attendu de phonons d'un type donné dépendra de son énergie et de la température selon la loi de distribution de Bose-Einstein :

$$\langle n_m^{\mathbf{k}} \rangle_T = f(\omega, T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (2.78)$$

Le *phonon* est donc la quasi-particule associée au champ de vibration des ions. C'est un boson possédant une énergie $\hbar\omega_m^{\mathbf{k}}$. Par la suite nous allons adopter le langage des phonons. Mais nous pouvons garder en mémoire que chaque type de phonon correspond à un mode propre de vibration particulier dont la pulsation est donnée par la théorie classique.

2.9 Détermination expérimentale des phonons

Dans ce qui précède, nous avons examiné comment il était possible de déterminer théoriquement les relations de dispersion. Nous allons maintenant étudier comment elles peuvent être obtenues de manière expérimentale.

2.9.1 Diffusion de neutrons et de photons

On peut déterminer l'énergie et le vecteur d'onde des phonons à l'aide d'une sonde extérieure : par exemple, on peut envoyer un neutron sur le cristal et mesurer sa variation d'énergie et de quantité de mouvement après qu'il ait été diffusé par le cristal. On peut également envoyer un photon.

Neutrons et photons échantillonnent le spectre de manière différente en raison de leur relation de dispersion :

$$\begin{aligned} \text{Neutrons} & : E_n = \frac{p^2}{2M_n} \\ \text{Photons} & : E_p = p.c \end{aligned} \quad (2.79)$$

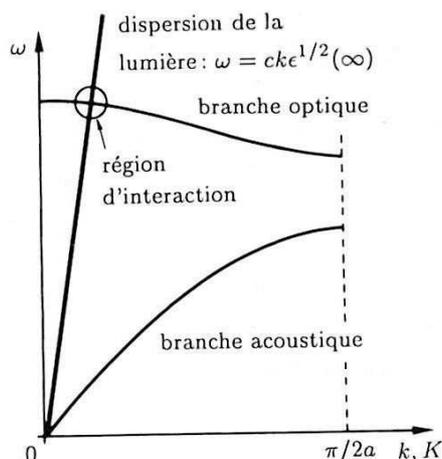


FIG. 2.18 – En raison de la dispersion linéaire des photons, ces derniers ne peuvent interagir qu’avec des phonons au voisinage de Γ .

Les photons ont une dispersion linéaire dont la pente est abrupte de sorte qu’ils ne permettent que d’échantillonner au voisinage du centre de la BZ (Figure 2.18). Les neutrons ont une dispersion quadratique qui permet d’aller jusqu’en bord de BZ. Les deux sondes sont utilisées de manière complémentaire. Parfois, cependant, un seul type de mesure est possible comme dans He^3 en raison de la grande section efficace de capture des neutrons.

2.9.2 Conservation du moment cristallin

Un phonon ne possède pas à proprement parler de quantité de mouvement. Il se comporte néanmoins généralement comme s’il possédait une quantité de mouvement $\hbar k$, qu’on appelle souvent *le moment cristallin*.

Lorsqu’on envoie un neutron sur un cristal, on a une interaction neutron-ions de courte portée, caractérisée par un Hamiltonien d’interaction :

$$H_{n-i} = \sum_{\mathbf{R}} w[\mathbf{r} - (\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}))] \quad (2.80)$$

Si on effectue la transformation $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}_0$ et $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R} - \mathbf{R}_0$, cet Hamiltonien reste inchangé :

$$\begin{aligned} H_{n-i} &= \sum_{\mathbf{R}} w[\mathbf{r} + \mathbf{R}_0 - (\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0))] \\ &= \sum_{\mathbf{R}} w[\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0 + \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0))] \\ &= \sum_{\mathbf{R}} w[\mathbf{r} - (\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}))] \end{aligned} \quad (2.81)$$

Or la mécanique quantique nous apprend qu'une symétrie de l'Hamiltonien débouche sur une règle de somme. Dans le cas présent, on montre (voir Ashcroft et Mermin, Appendice M) que la symétrie de translation discrète mise en avant ci-dessus implique :

$$\mathbf{p}' - \mathbf{p} = - \sum_{\mathbf{k},s} \hbar \mathbf{k} \Delta n_{\mathbf{k}s} + \hbar \mathbf{G} \quad (2.82)$$

On retrouve donc une relation comparable à la conservation de la quantité de mouvement. Cette relation de conservation est cependant moins contraignante car définie *modulo* une grandeur $\hbar \mathbf{G}$. Ceci provient du fait que la symétrie donnant naissance à cette relation est une translation discrète d'un vecteur \mathbf{R} . Dans la limite d'un espace continu : $\mathbf{R} \rightarrow 0$ et $\mathbf{G} \rightarrow \infty$.

Pour un processus à un phonon et appelant \mathbf{q} le vecteur d'onde du neutron, la relation de conservation s'écrit :

$$\mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (2.83)$$

2.9.3 Processus à un ou plusieurs phonons

Dans un processus à un phonon, on doit satisfaire la conservation de l'énergie et du moment cristallin :

$$\begin{aligned} E' &= E \pm \hbar \omega(\mathbf{k}) \\ \mathbf{p}' &= \mathbf{p} \pm \hbar \mathbf{k} + \hbar \mathbf{G} \end{aligned} \quad (2.84)$$

Combinant ces deux expressions, on obtient :

$$\frac{\mathbf{p}'^2}{2M_n} = \frac{\mathbf{p}^2}{2M_n} \pm \hbar \omega \left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar} \right) \quad (2.85)$$

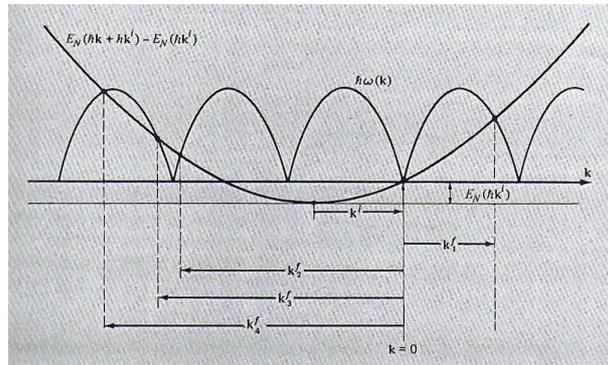


FIG. 2.19 – Interaction d'un neutron et d'un phonon.

La solution graphique de cette équation est présentée à la Fig. 2.19. En raison du caractère périodique des courbes de dispersion des phonons, un neutrons peut interagir avec différents phonons (points d'intersection des deux courbes).

Connaissant l'énergie du neutron incident et diffusé, on en déduit celle du phonon avec lequel le neutron a interagi. Connaissant de plus la direction de \mathbf{p} et \mathbf{p}' , on peut en déduire le vecteur d'onde \mathbf{k} qui lui est associé.

En principe, les courbes de diffusion inélastique de neutrons devrait présenter une série de pics infiniment étroits. En pratique, les pics ont une certaine largeur, reliée au temps de vie fini du phonon considéré. De plus, les processus à plusieurs phonons engendrent un bruit de fond continu.

2.10 Exercices

2.10.1 Dispersion des phonons d'une chaîne $-C = C - C = C -$

Considérons une chaîne d'atomes de carbones du type $-C = C - C = C -$ possédant des liaisons simples et doubles alternées. Le paramètre de maille est a et la double liaison a une longueur $b = a/4$. Les interactions sont limitées aux atomes premiers voisins et caractérisées par une constante de rappel C_1 pour les liaisons doubles et $C_2 = C_1/3$ pour les liaisons simples.

1. Ecrire les équations du mouvement des atomes de la chaîne et établissez les relations de dispersion des modes de vibrations longitudinaux.
2. Sachant que la vitesse du son le long de la chaîne est $v_s = 5000 \text{ m s}^{-1}$, déterminer les valeurs des fréquences caractéristiques des modes propres de vibration au centre et au bord de la 1 BZ. Représenter les courbes de dispersion correspondantes et mettre en évidence l'intervalle des fréquences interdites.

2.10.2 Influence des seconds voisins

Soit un réseau linéaire d'atomes identiques, de masse m et équidistants de a . Chaque atome est soumis à une constante de rappel C_1 exercée par ses plus proches voisins et C_2 exercée par ses seconds voisins.

1. Etablir l'équation régissant le déplacement de l'atome n , soit u_n (par rapport à sa position d'équilibre) en fonction de u_{n+1} , u_{n-1} , u_{n+2} , u_{n-2} .
2. Etablir la relation de dispersion des phonons longitudinaux, $\omega = f(k)$, à partir d'une solution en forme d'onde plane du type

$$u_n = Ae^{i(\omega t - kx_n)} \simeq Ae^{i(\omega t - kna)}.$$

Dans cette relation, mettre en évidence le facteur correctif $S(k)$, lié à l'influence des seconds voisins.

3. Donner l'expression littérale de la vitesse du son. Indiquer l'allure de la courbe de dispersion en envisageant successivement les hypothèses $C_2 > 0$ et $C_2 < 0$ (C_1 étant nécessairement > 0). Tracer aussi la courbe de référence $C_2 = 0$. Représenter le déplacement des atomes u_{n+j} en fonction de leur coordonnée x_{n+j} pour $k = \frac{\pi}{2a}$ et $k = \frac{\pi}{a}$. Expliquer ce qu'il se passe quand $C_2 = -\frac{C_1}{4}$.

2.10.3 Interaction Coulombienne et instabilité structurale

Soit un réseau linéaire d'atomes identiques, de masse m et équidistants de a . Tout en restant dans l'approximation harmonique, on prend cette fois en compte toutes les forces qui s'exercent entre les atomes sans se limiter aux premiers voisins. Ainsi, la constante de rappel entre l'atome n et l'atome $n + p$ (de même que l'atome $n - p$) sera notée C_p . Une instabilité structurale, annonciatrice d'une transition de phase, apparaît quand $\omega = 0$ pour un mouvement autre qu'une translation uniforme du cristal.

1. Etablir la relation de dispersion $\omega(k)$ en tenant compte de tous les C_p possibles ($p > 1$).
2. Pour démontrer la possibilité d'annulation de ω^2 , on considère que la chaîne est constituée d'ions de même masse alternativement chargés $+e$ et $-e$ (soit $(-1)^n e$ sur l'ion de rang n).

(a) Montrer que la constante de force d'origine électrostatique est pour l'ordre p

$$C_p = \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \frac{(-1)^p}{p^3}$$

- b) En tenant compte du fait qu'il existe en outre une répulsion à courte portée entre premiers voisins, caractérisées une constante de force $C_{SR} > 0$ (et qui empêche le recouvrement des atomes), établir l'expression de $\frac{\omega^2}{\omega_0^2}$ en fonction de k . On posera

$$\omega_0^2 = \frac{4C_{SR}}{m} \quad \sigma = \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 a^3 C_{SR}}.$$

Montrer que pour que $\frac{\omega^2}{\omega_0^2}$ soit positif pour $|k|$ voisin de zéro, il faut que σ soit inférieur à $\frac{1}{\ln 2} = 1.443$.

3. Calculer $\frac{\omega^2}{\omega_0^2}$ pour $|k| = \frac{\pi}{a}$. utiliser pour ce calcul la valeur de la fonction de Rieman :

$$\zeta(3) = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^3} = 1.202.$$

En déduire que si pour une raison physique quelconque σ croît au-delà d'une certaine valeur σ_0 , ω^2 s'annule pour une valeur de $|k|$ comprise entre 0 et $\frac{\pi}{a}$: un *mode instable* apparaît pour la valeur $\sigma = \sigma_0$ et le réseau est instable pour $\sigma > \sigma_0$.

Chapitre 3

Propriétés Thermiques des Solides

3.1 Introduction

Dans le Chapitre 2, nous avons étudié les modes propres de vibration d'un matériau cristallin et introduit le concept de phonon. Dans ce Chapitre, nous allons illustrer comment ces résultats s'avèrent fondamentaux pour comprendre les propriétés thermiques des matériaux. En particulier, nous allons nous intéresser ici à l'évolution en température de la chaleur spécifique.

Il faudra garder en mémoire que nous ne prendrons en compte dans ce Chapitre que la contribution du réseau à ces propriétés. Les résultats obtenus seront directement d'application dans le cas des matériaux isolants. Dans le cas des métaux, une analyse complète nécessitera de prendre en compte la contribution additionnelle des électrons, comme décrit dans un Chapitre ultérieur.

3.2 Chaleur spécifique du réseau

3.2.1 Loi de Dulong - Petit (1869)

La chaleur spécifique à volume constant d'un solide se définit comme la dérivée de son énergie interne U par rapport à la température :

$$C_v = (\partial U / \partial T)_V \quad (3.1)$$

Généralement, il est plus facile de travailler expérimentalement à pression constante. Pour un solide, comme le volume varie peu, on peut considérer que $C_v \approx C_p$. Dans la suite de ce chapitre, nous ne ferons pas de distinction entre ces deux grandeurs et nous parlerons simplement de la chaleur spécifique.

Dans le courant du XIX^e siècle, on avait observé que la chaleur spécifique de cristaux monoatomiques à la température ambiante était, pour une môle de matière, généralement très proche de $3R$ (loi de Dulong-Petit). L'explication fut fournie par Boltzmann, en 1871, à partir du principe d'équipartition de l'énergie.

Boltzmann avait imaginé que les atomes sont liés aux noeuds d'un réseau et soumis à des forces de rappel dérivant d'une énergie potentielle dont le minimum définit la position d'équilibre. Au mouvement de chacun d'eux dans une direction particulière est associée une énergie : $\epsilon_i = p_i^2/2M + Cx_i^2/2$. Le principe d'équipartition de l'énergie stipule que chaque degré de liberté quadratique indépendant possède une énergie moyenne égale à $k_B T/2$. Prenant en compte les 3 directions de l'espace l'énergie moyenne d'une môle vaut donc :

$$U = 3N_a k_B T = 3RT \quad (3.2)$$

ce qui conduit à la relation de Dulong-Petit :

$$C_v = 3R \quad (3.3)$$

D'après ce résultat, C_v est complètement indépendant de la masse atomique M ou de la constante de rappel C . Par ailleurs, elle est aussi indépendante de la température.

A la fin du XIX^e siècle, les mesures systématiques ont montré que certains corps très dur comme le diamant avait une chaleur spécifique inférieure à $3R$ à température ambiante. De plus, en étendant le domaine des mesures aux basses températures, on a observé que C_v évoluait significativement avec avec T .

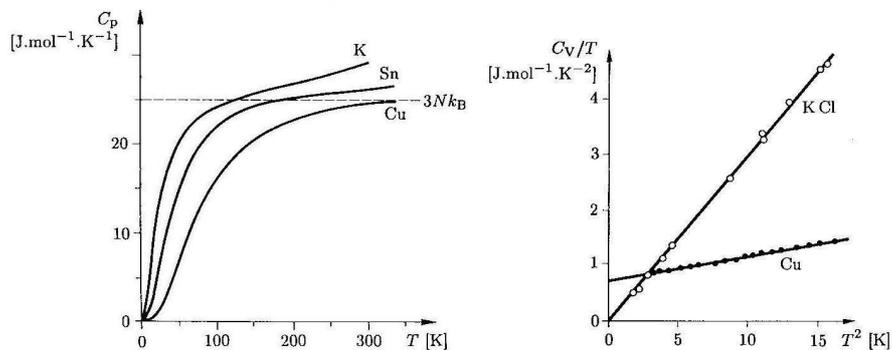


FIG. 3.1 – Evolution de la chaleur spécifique des solides cristallins avec la température.

Ce dernier résultat est illustré à la Figure 3.1. A haute température, la chaleur spécifique par môle est bien proche de la valeur constante $C_v \approx 3R$. A basse température, néanmoins, elle tend vers zéro. Dans les isolants l'évolution à basse température est proportionnelle à T^3 tandis que, dans les métaux, on note une contribution additionnelle proportionnelle à T . Cette dernière contribution est due aux électrons et ne sera pas discutée dans ce chapitre. Nous allons nous intéresser maintenant à comprendre l'origine du comportement en T^3 . Historiquement, l'interprétation correcte de ce comportement s'est faite en deux étapes. L'une est due à Einstein (1907) et l'autre à Debye (1912).

3.2.2 Energie interne de vibration de noyaux

Dans le Chapitre 2, nous avons vu qu'un cristal peut être assimilé à un ensemble de $3N_{at}$ oscillateurs harmoniques indépendants, à chacun desquels est associé un type de phonon particulier. L'énergie de chaque oscillateur est quantifiée et donnée par $(n_m^{\mathbf{k}} + \frac{1}{2})\hbar\omega_m^{\mathbf{k}}$ où le nombre moyen de phonons à une température donnée, $\langle n_m^{\mathbf{k}} \rangle_T$, est spécifié par la distribution de Bose-Einstein $f(\omega, T)$.

Dans ce contexte l'énergie interne de vibration du réseau correspond à l'énergie des phonons et peut s'écrire, dans l'approximation harmonique, sous la forme d'une somme sur tous les modes propres de vibration permis ¹ :

$$U = \sum_{m,\mathbf{k}} (f(\omega, T) + \frac{1}{2})\hbar\omega_m^{\mathbf{k}} \approx \sum_{m,\mathbf{k}} f(\omega, T)\hbar\omega_m^{\mathbf{k}} \quad (3.4)$$

Dans le cas d'un solide macroscopique ($V \rightarrow \infty$), nous avons vu qu'il est permis de remplacer cette somme par une intégrale sur la 1BZ, faisant intervenir la densité d'états $g(\mathbf{k})$ ou $\mathcal{D}(\mathbf{k})$:

$$U = V \int_{1BZ} f(\omega, T)g(\mathbf{k})\hbar\omega_m^{\mathbf{k}}d\mathbf{k} = \int_{1BZ} f(\omega, T)\mathcal{D}(\mathbf{k})\hbar\omega_m^{\mathbf{k}}d\mathbf{k} \quad (3.5)$$

De plus, les relations de dispersion établissent une relation entre ω et \mathbf{k} , de sorte qu'à travers un changement de variable, on peut écrire de manière alternative :

$$U = V \int_{\omega=0}^{\infty} f(\omega, T)g(\omega)\hbar\omega_m^{\mathbf{k}}d\omega = \int_{\omega=0}^{\infty} f(\omega, T)\mathcal{D}(\omega)\hbar\omega_m^{\mathbf{k}}d\omega \quad (3.6)$$

Le calcul de la contribution de réseau à la chaleur spécifique se base sur cette expression de l'énergie interne. Les différents modèles se singularisent par la forme approximative choisie pour les relations de dispersion.

3.2.3 Modèle d'Einstein

Anticipant le traitement quantique des vibrations de réseau qui ne sera formalisé que 20 ans plus tard, Einstein considère le cristal comme une collection de $3N_{at}$ oscillateurs indépendants de fréquence *identique* $\omega = \omega_E$. En d'autres mots, il assimile correctement le solide à une collection d'oscillateurs mais néglige la dispersion. Dans ce contexte, l'énergie interne de vibration prend la forme particulière :

$$U = 3N_{at} \frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1} \quad (3.7)$$

et la chaleur spécifique :

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N_{at}k_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2} \quad (3.8)$$

¹En pratique, on peut faire l'approximation que $(n + 1/2)\hbar\omega \approx n\hbar\omega$.

Effectuant le changement de variable $x = \hbar\omega_E/k_B T$ on obtient :

$$C_v = 3N_{at}k_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (3.9)$$

où la fraction du second membre est parfois appelée la fonction d'Einstein $F_E(x)$. On définit la température d'Einstein θ_E comme la température caractéristique telle que $k_B\theta_E = \hbar\omega_E$ de sorte que $x = \theta_E/T$. La température d'Einstein est donc la température caractéristique à laquelle l'énergie thermique est comparable à celle des phonons. L'évolution en température de C_v telle que décrite par le modèle d'Einstein est illustrée à la Figure 3.2. En pratique, θ_E est un paramètre ajustable qui peut être déterminé pour chaque matériau de manière à fournir le meilleur accord possible entre la courbe théorique et les mesures expérimentales.

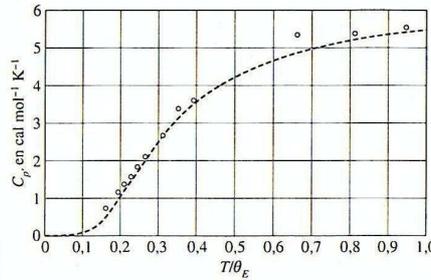


FIG. 3.2 – Evolution de la chaleur spécifique des solides cristallins, telle que décrite par le modèle d'Einstein.

A haute température ($T \gg \theta_E$), x est petit et, effectuant un développement en série de l'exponentielle, on trouve au premier ordre $F_E \approx 1$ de sorte que, par môle :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_v = 3N_{at}k_B = 3R \quad (3.10)$$

On retrouve donc le résultat de Dulong-Petit.

A basse température, $x \rightarrow \infty$ et l'exponentielle l'emporte sur le facteur en x^2 de sorte que

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_v = 3N_{at}k_B e^{-\hbar\omega_E/k_B T} \quad (3.11)$$

On trouve donc le bon comportement qualitatif. C_v décroît avec la température. Néanmoins la décroissance est trop rapide : elle est exponentielle et non en T^3 comme observé expérimentalement.

3.2.4 Modèle de Debye

Alors que le modèle d'Einstein négligeait la dispersion des phonons, le modèle de Debye en tient compte d'une manière simplifiée. Il considère le solide comme un ensemble

de $3N_{at}$ oscillateurs pour lesquels la dispersion, pour chaque polarisation, est de la forme ² :

$$\omega = v_s k \quad (3.12)$$

Ce modèle adopte donc la dispersion linéaire des branches acoustiques, valable au voisinage du centre de la 1BZ, et l'extrapole à tout l'espace \mathbf{k} . Pour limiter le nombre total de modes permis pour chaque polarisation aux N_{at} degrés de liberté du système, une pulsation de coupure, la pulsation de Debye ω_D , est introduite. Pour un système tridimensionnel cubique isotrope, selon la discussion du Chapitre 2, la densité d'états évolue de manière quadratique.

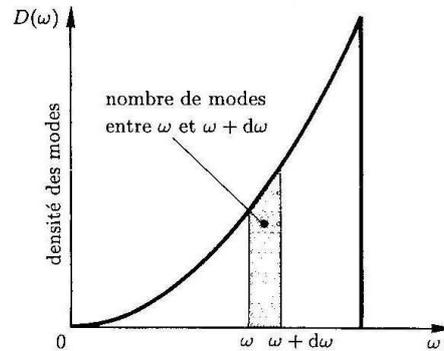


FIG. 3.3 – Evolution de la densité d'états $\mathcal{D}(\omega)$ pour un système cubique isotrope.

On peut écrire :

$$\int_0^{\omega_D} \mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{V\omega_D^3}{6\pi^2 v_s^3} = N_{at} \quad (3.13)$$

d'où on déduit :

$$\omega_D = v_s \left(\frac{6\pi^2 N_{at}}{V} \right)^{1/3} = v_s \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \frac{\pi}{a} \quad (3.14)$$

Ce résultat peut encore s'écrire $\omega_D = v_s k_D$ où $k_D = (6/\pi)^{1/3} \pi/a \approx 1.24\pi/a$. Il peut paraître surprenant que la pulsation de Debye corresponde à un vecteur k_D se trouvant en dehors de la 1BZ. Ceci est lié au fait que l'intégration en fonction de ω revient à considérer les modes au sein d'une sphère de l'espace réciproque alors que la 1BZ est un cube (Figure 3.4). La relation trouvée garantit que le volume de la sphère considérée est identique à celui de la 1BZ : $4/3\pi k_D^3 = (2\pi/a)^3$. Dans un espace à deux dimensions, k_D serait donné par $\pi k_D^2 = (2\pi/a)^2$ et, dans un espace unidimensionnel, par $2k_D = 2\pi/a$.

En pratique, l'approximation de Debye revient donc à substituer à la densité d'états exacte, la densité d'états quadratique associée à une dispersion linéaire et à se limiter à

²Nous supposons ici par simplicité $v_s^L = v_s^T = v_s$

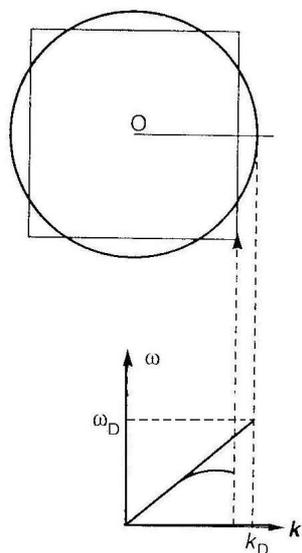


FIG. 3.4 – Volume d'intégration pris en compte dans l'approximation de Debye.

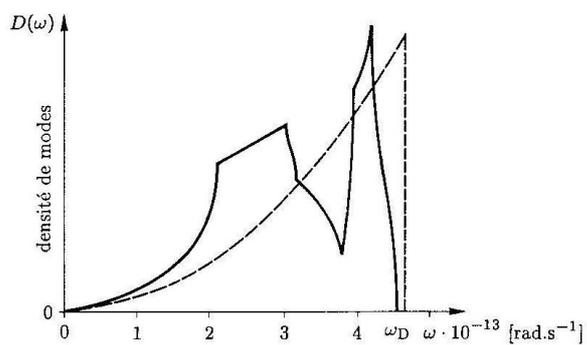


FIG. 3.5 – Comparaison des densités d'états du Cuivre exacte et dans l'approximation de Debye.

une pulsation de coupure ω_D telle que l'aire sous la courbe est correcte. On note à la Figure 3.5 pour le Cuivre que l'approximation n'est pas parfaite. Néanmoins l'approximation de Debye reproduit correctement la courbe exacte aux basses fréquences où la dispersion des modes acoustiques est bien linéaire. Ceci explique anticipativement que le modèle de Debye fournit une description correcte aux basses températures.

L'énergie interne est donnée par l'Equation 3.6 et s'écrit :

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega \quad (3.15)$$

La contribution des différents facteurs est illustrée à la Figure 3.6.

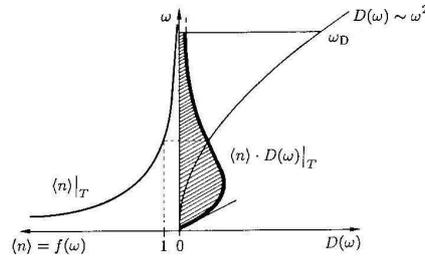


FIG. 3.6 – Evolution, en fonction de la pulsation, de la densité d'états et de la probabilité d'occupation de ceux-ci.

On en déduit aisément l'expression de la chaleur spécifique :

$$C_v = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2v_s^3k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} d\omega \quad (3.16)$$

On peut effectuer le changement de variable $x = \hbar\omega/k_B T$ et définir $x_D = \hbar\omega_D/k_B T = \theta_D/T$ où θ_D est appelée la température de Debye. On en déduit après quelques manipulations :

$$C_v = 9N_{at}k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3.17)$$

L'évolution en température de C_v telle que décrite par le modèle de Debye est illustrée à la Figure 3.7.

A haute température ($T \gg \theta_D$), x est petit et, effectuant un développement en série de l'exponentielle, on trouve au premier ordre que l'intégrale du second membre se réduit à $x_D^3/3 = (\theta_D/T)^3/3$, de sorte que, par môle :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_v = 3N_{at}k_B = 3R \quad (3.18)$$

On retrouve donc une nouvelle fois le résultat classique de Dulong-Petit.

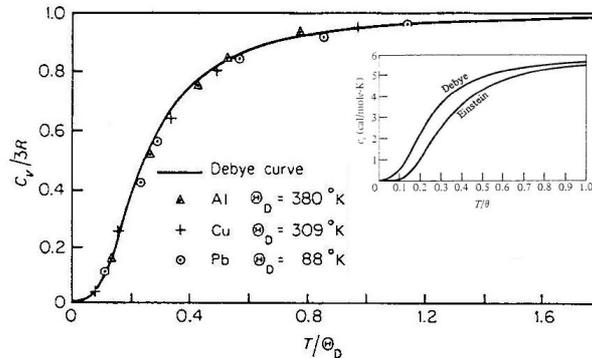


FIG. 3.7 – Evolution de la chaleur spécifique des solides cristallins, telle que décrite par le modèle de Debye. Bien que ce modèle et celui d'Einstein interpolent tous deux entre les valeurs zéro et $3R$, la décroissance est moins rapide dans l'approximation de Debye et suit, à basse température, la loi en T^3 observée expérimentalement.

A basse température, $x \rightarrow \infty$ et l'intégrale du second membre prend la valeur particulière $4\pi^4/15$ de sorte que

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_v = \frac{12\pi^4}{5} N_{at} k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (3.19)$$

Ce modèle, bien que très approximatif, fournit donc la dépendance en T^3 qui est observée expérimentalement. Comme évoqué précédemment, ceci provient du fait qu'à basse température seuls les modes de basses fréquences sont excités et que leur dispersion linéaire est correctement reproduite à l'intérieur du modèle.

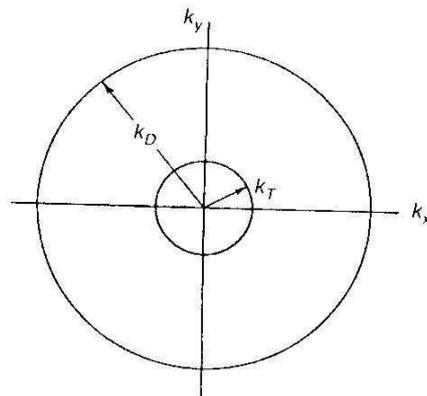


FIG. 3.8 – Explication qualitative de la dépendance en T^3 . A une température T , seuls les modes dans la sphère de rayon k_T (en gris) seront excités.

La dépendance en T^3 provient effectivement du caractère linéaire des relations de dispersion et peut s'expliquer qualitativement de la manière suivante. A une température

T donnée, il y a une énergie thermique disponible de l'ordre de $k_B T$ de sorte que seuls seront excités les phonons possédant une pulsation inférieure à $\omega_T = k_B T / \hbar$ et donc un vecteur d'onde inférieur à $k_T = \omega_T / v_s = (k_B / \hbar v_s) T$. Comme cela est schématisé à la Figure 3.8, ces modes se trouvent dans une sphère de rayon k_T de l'espace réciproque. Des $3N_{at}$ modes de vibrations possibles (se trouvant à l'intérieur de la sphère de rayons k_D), la fraction d'entre eux à être excitée à la température T est donnée par le ratio des volumes entre la sphère de rayon k_T et celle de rayon k_D : $(k_T/k_D)^3 = (T/\theta_D)^3$. Il y a donc $3N_{at}(T/\theta_D)^3$ modes excités ayant chacun une énergie de l'ordre de $k_B T$ de sorte que l'énergie interne est $U \approx k_B T \cdot 3N_{at}(T/\theta_D)^3$ et la chaleur spécifique $C_v \approx 12N_{at}k_B(T/\theta_D)^3$. La dépendance en T^3 apparaît ici comme une conséquence de la nature tridimensionnelle du cristal. Suivant un raisonnement analogue, on déduit que dans un système à deux dimensions $C_v \approx (T/\theta_D)^2$ et dans un système à une dimension $C_v \approx (T/\theta_D)$. Ce résultat sera illustré dans la Section d'exercices.

D'après le modèle de Debye, la chaleur spécifique de tous les solides cristallins suivra la même évolution en fonction de T/θ_D , la température θ_D étant un paramètre typique de chaque matériau qui correspond qualitativement à la température caractéristique à laquelle les phonons de plus haute énergie commenceront à être excités. Cette température θ_D joue le même rôle dans la théorie des vibrations du réseau que la température de Fermi, T_F , dans la théorie des électrons qui sera introduite dans le Chapitre suivant : les deux sont une mesure de la température séparant le régime basse température où la statistique quantique est d'application du régime haute température où la statistique classique est valable. Cependant, alors que dans le cas électronique la température est toujours bien inférieure à T_F , $\theta_D \approx 10^2 K$ de sorte que les régimes classique et quantique peuvent être observés.

La valeur expérimentale de la température de Debye de différents solides élémentaires et composés sont reprises aux Figures 3.9 et 3.10. Celle-ci peut être déduite indépendamment d'une mesure de la vitesse du son ou d'un "fit" de la chaleur spécifique à basse température. Dans les cas simple, on observe un bon accord entre les deux approches (Figures 3.9), démontrant la cohérence du modèle. La valeur de la température de Debye peut évoluer fortement d'un matériau à l'autre, principalement en fonction du type de liaison. Plus la liaison chimique est rigide, plus la vitesse acoustique est grande et plus θ_D sera élevée. Ainsi la température de Debye du diamant (liaison covalente) est de 2230 K alors que celle de l'or (liaison métallique) est de 165 K.

3.2.5 En pratique

On est en droit de se demander lequel des modèles d'Einstein ou de Debye est le plus approprié pour décrire l'évolution de la chaleur spécifique d'un matériau cristallin. A basse température, où la contribution majeure provient des phonons acoustiques possédant une dispersion linéaire, le modèle de Debye fournit la meilleure description. A haute température néanmoins, où les modes optiques qui ont une dispersion beaucoup plus plate dominant, le modèle d'Einstein se révèle parfois le plus opportun. En pratique, il n'est pas inhabituel de combiner les deux modèles et de décrire les différentes branches

TABLE 2-2 THE DEBYE CHARACTERISTIC TEMPERATURE FOR SOME REPRESENTATIVE SOLIDS, DERIVED FROM ELASTIC DATA OR THERMAL DATA*

SOLID	STRUCTURE TYPE	ELASTIC WAVE SPEED	DEBYE TEMPERATURE FROM ELASTIC DATA	DEBYE TEMPERATURE FROM LOW TEMPERATURE SPECIFIC HEAT
		$v_0 = (B_s/\rho)^{1/2}$ (10^5 cm/sec)	$(\hbar v_0/k_B)(6\pi^2 N/V)^{1/3}$ (°K)	θ_D (°K)
Sodium	B.C.C.	2.32	164	157
Copper	F.C.C.	3.88	365	342
Zinc	H.C.P.	3.40	307	316
Aluminum	F.C.C.	5.20	438	423
Lead	F.C.C.	1.96	135	102
Nickel	F.C.C.	4.65	446	427
Germanium	Diamond	3.83	377	378
Silicon	Diamond	6.60	674	647
SiO ₂	Hexagonal	4.65	602	470
NaCl	Rocksalt	3.40	289	321
LiF	Rocksalt	5.10	610	732
CaF ₂	Fluorite	5.30	538	510

FIG. 3.9 – Comparaison, pour différents solides cristallins élémentaires et composés, de la température de Debye θ_D telle que déduite (a) d'une mesure de la vitesse du son et de l'expression de ω_D et (b) d'un "fit" de l'évolution de la chaleur spécifique à basse température.

Table 4.2 Debye temperatures for some elements and compounds

Element	θ_D (K)	Element	θ_D (K)	Element	θ_D (K)
Ag	225	Fe	470	Rb	56
Al	428	Ge	374	Se	90
Au	165	Hg	71.9	Si	645
B	1220	K	91	Sn (grey)	260
Be	1440	Li	344	Sn (white)	170
C (dia)	2230	Mo	450	Ti	420
C (graphite)	760	Na	158	U	207
Co	445	Ni	450	V	380
Cs	38	Pb	105	W	400
Cu	343	Pt	240	Zn	327

Compound	θ_D (K)	Compound	θ_D (K)	Compound	θ_D (K)
LiF	670	KF	335	CsF	245
LiCl	420	KCl	240	CsCl	175
LiBr	340	KBr	192	CsBr	125
LiI	280	KI	173	CsI	102
NaF	445	RbF	267	AgCl	180
NaCl	297	RbCl	194	AgBr	140
NaBr	238	RbBr	149	BN	600
NaI	197	RbI	122	SiO ₂ (quartz)	255

(After Kittel (1996) (Reproduced by permission of John Wiley & Sons Inc.) and Burns (1985) (Reproduced by permission of Academic Press, Inc.))

FIG. 3.10 – Température de Debye de différents solides cristallins élémentaires et composés.

par des modèles et températures caractéristiques différentes. Ceci est illustré pour le cas d'un cristal diatomique à la Figure 3.11.

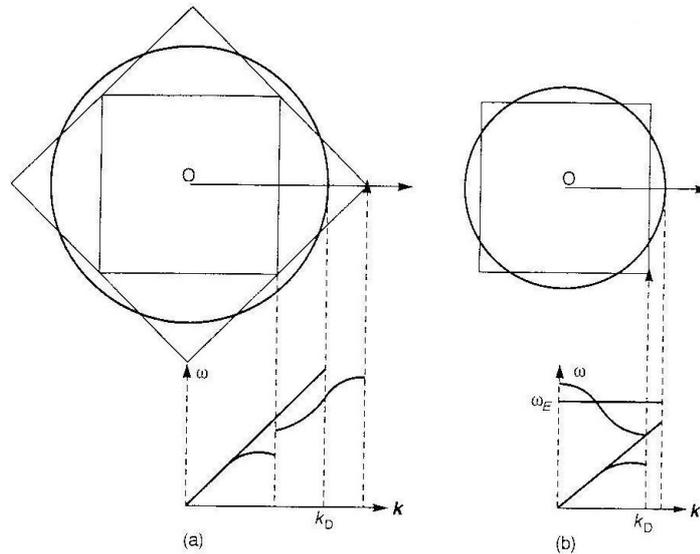


FIG. 3.11 – Deux manières d'approximer les branches acoustiques et optiques d'un cristal diatomique pour calculer la chaleur spécifique. (a) L'approximation de Debye à l'intérieur d'une sphère dont le volume correspond à celui des deux premières BZ (de manière à tenir compte des deux branches). (b) L'approximation de Debye pour les branches acoustiques et le modèle d'Einstein pour les branches optiques.

Lorsque les courbes de dispersion sont connues ou calculables, l'approche la plus rigoureuse reste néanmoins le calcul exact de la densité d'états et l'évaluation de l'énergie interne et de la chaleur spécifique à l'aide de l'Equation 3.6. Ceci est illustré à la Figure 3.12 où on compare l'évolution en température de la chaleur spécifique du quartz et de la stishovite. Bien que correspondant à deux phases différentes du même SiO_2 , les deux structures ont une densité d'états très différente qui se traduit par une évolution distincte de la chaleur spécifique : le quartz possédant des modes à plus basse fréquence aura une chaleur spécifique augmentant plus vite. Ceci met en évidence que les mesures de chaleur spécifique peuvent constituer un moyen intéressant pour identifier certaines phases.

3.3 Exercices

3.3.1 Vecteur d'onde et température de Debye dans des réseaux monoatomiques à 1, 2 et 3 dimensions

On considère successivement les réseaux suivants : α) un réseau linéaire de maille a ; β) un réseau bidimensionnel rectangle centré ($a \times b$) ; γ) un réseau cubique centré de maille

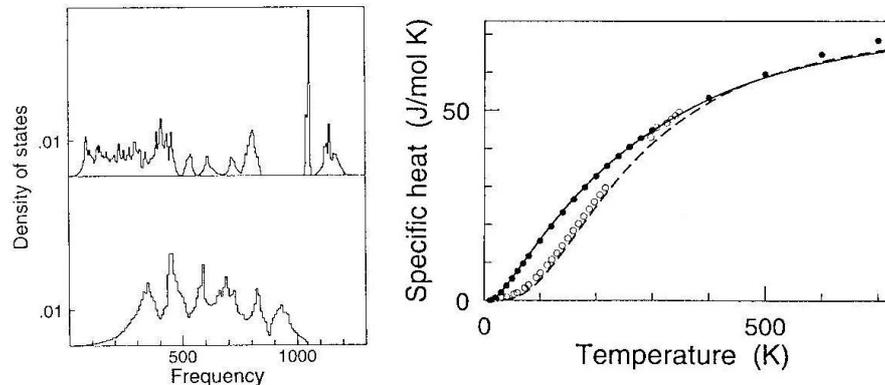


FIG. 3.12 – Gauche : Densités d'états du SiO_2 quartz (dessus) et stishovite (dessous) calculées sur base des relations de dispersion. Droite : chaleurs spécifiques correspondantes (noir : quartz, blanc : stishovite).

a. Le motif est dans chaque cas constitué d'une seule espèce d'atome placé aux noeuds du réseau.

- Sachant que chaque cellule de l'espace des k ne peut recevoir qu'un oscillateur (pour un mode de vibration T ou L), que l'on remplit les cellules en commençant par celles qui correspondent aux plus petits vecteurs l'onde et que, quand on a fini le remplissage on a atteint le vecteur d'onde k_D (de Debye), donner les expressions de k_D pour les 3 réseaux considérés. On utilisera les conditions aux limites périodiques.
- Dans le cas du réseau β , représenter le réseau réciproque, la première zone de Brillouin ainsi que la limite du remplissage définie par k_D . On prendra $a = 3 \text{ \AA}$ et $b = 4 \text{ \AA}$. Même question dans l'hypothèse α .
- La vitesse du son dans ces 3 réseaux, v_s , étant par ailleurs connue, établir dans chaque cas les expressions de la pulsation et de la température de Debye : ω_D et θ_D .

3.3.2 Chaleur spécifique d'un réseau linéaire monoatomique : évaluation à partir de l'approximation de Debye

Soit un réseau linéaire constitué de N atomes identiques équidistants de a .

- Quelle est, dans un tel réseau, la densité des vibrations dans l'espace des k – soit $g(k)$ – pour le seul mode longitudinal possible ?
- En supposant que la relation de dispersion des phonons puisse être convenablement décrite (approximation de Debye) par la relation $\omega = v_s |k|$ ($v_s =$ vitesse du son), en déduire la densité des vibrations dans l'espace des ω , soit $g(\omega)$. Préciser la valeur maximale de la pulsation de vibration ω_D des atomes d'un tel réseau – ω_D pulsation de Debye –.

- (c) Donner sous forme d'intégrale définie l'expression de l'énergie interne due à ses vibrations du réseau et en déduire le comportement de la chaleur spécifique du réseau linéaire à haute température ($k_B T \gg \hbar \omega_D$) et basse température ($k_B T \ll \hbar \omega_D$). Comparer à ce qu'on obtient à trois dimensions.

Application : Avec $a = 3 \text{ \AA}$ et $v_s = 3000 \text{ m/s}$, évaluer numériquement la température de Debye θ_D (telle que $\hbar \omega_D = k_B \theta_D$) et la chaleur spécifique de vibration atomique à 10 K.

N. B. : On utilisera indifféremment les conditions aux limites fixes ou celles de Born von Karman, mais dans ce dernier cas, on tiendra compte du fait que le vecteur l'onde k peut être > 0 ou < 0 .

3.3.3 Chaleur spécifique d'un réseau monoatomique unidimensionnel : évaluation à partir de la relation de dispersion

Soit une rangée de N atomes identiques de masse m , équidistants de a .

- (a) En se limitant aux actions entre premiers voisins (constante de rappel β), donner l'expression de la relation de dispersion des vibrations acoustiques longitudinales susceptibles de se propager le long de la chaîne.
Quelle est, en fonction de v_s et de a , la pulsation maximale ω_m de vibration des atomes? Comparer la valeur obtenue avec celle, ω_D , déduite du modèle de Debye.
- (b) Etablir l'expression de la densité d'états $g(\omega)$ correspondante.
- (c) Ecrire les expressions de l'énergie interne U et de la capacité calorifique C_V ; préciser les limites vers lesquelles elles tendent à haute température ($\hbar \omega_m \ll k_B T$).
- (d) Quelle est l'évolution de C_V à basse température? Comparer le résultat obtenu à celui que l'on peut déduire du modèle de Debye (Exercice 3.3.2).

Chapitre 4

Les matériaux semi-conducteurs

4.1 Introduction

L'avènement des semi-conducteurs a révolutionné notre société en y permettant un développement technologique sans précédent. Dans le cadre de ce Chapitre, nous allons voir comment les concepts élémentaires introduits dans les Chapitres précédents permettent d'expliquer le comportement microscopique des semi-conducteurs et de certains dispositifs de base auxquels ils ont donné naissance.

Dans la première Section nous allons définir précisément ce qu'est un semi-conducteur et donner les caractéristiques particulières des semi-conducteurs usuels. Nous étudierons ensuite les propriétés des semi-conducteurs intrinsèques, des semi-conducteurs dopés et nous analyserons ce qui se passe lorsqu'on met des semi-conducteurs différents en contact. La création d'interfaces entre semi-conducteurs est en effet à la base des nombreux dispositifs tels que diodes et transistors dont nous discuterons brièvement le comportement microscopique à la fin de ce Chapitre.

4.2 Définition microscopique d'un semi-conducteur

La distinction entre métaux, semi-conducteurs et isolants peut se faire *a priori*, en fonction de la conductivité électrique, c'est-à-dire de la capacité du matériau à conduire un courant électrique et de l'évolution de cette capacité avec la température. En pratique, néanmoins, la classification sur base d'une mesure macroscopique de la conductivité électrique n'est pas sans ambiguïté. Le comportement macroscopique distinct de ces différentes classes de matériaux provient en fait de situations microscopiques distinctes dont la détermination permet une classification plus rigoureuse. C'est ce que nous allons étudier maintenant.

4.2.1 Mouvement d'un électron et notion de masse effective

Pour étudier le mouvement d'un électron dans un champ électrique, on est confronté au problème habituel de devoir décrire le comportement d'une particule plus ou moins localisée à l'aide d'une théorie ondulatoire : un électron libre de quantité de mouvement $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ est décrit en pratique par une onde plane d'extension infinie. De même, au sein d'un solide, un électron de Bloch de vecteur d'onde \mathbf{k} est décrit par une fonction d'onde correspondant au produit d'une fonction périodique par une onde plane. La délocalisation spatiale est une conséquence du principe d'incertitude : la détermination exacte du vecteur d'onde \mathbf{k} implique une totale incertitude sur sa position dans l'espace réel. A l'inverse, si l'électron est localisé dans une région Δx de l'espace, son vecteur d'onde deviendra incertain.

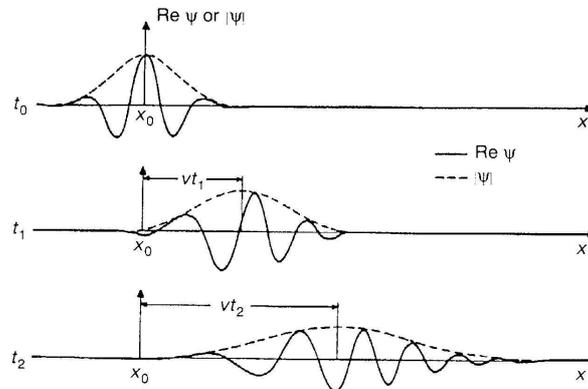


FIG. 4.1 – Illustration de la propagation d'un paquet d'onde associé à un électron.

Pour décrire le comportement d'un électron dans un champ électrique, on a coutume de l'associer à un paquet d'onde d'extension spatiale Δx (Figure 4.1), obtenu par la superposition d'ondes dont le vecteur d'onde est dans un intervalle Δk autour de \mathbf{k} . Dans le cas d'un cristal où les électrons sont décrits par des fonctions de Bloch, ces paquets d'onde portent le nom de fonctions de Wannier.

Dans ce contexte et suivant une approche semi-classique, la vitesse de déplacement d'un électron du cristal est donnée par la vitesse de groupe du paquet d'onde et prend la forme :

$$\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}) \quad (4.1)$$

où $E(\mathbf{k})$ est l'énergie de la bande à laquelle l'électron est associé. Cette description s'applique naturellement au cas de l'électron libre pour lequel $E = \hbar^2 k^2/2m$ de sorte qu'on retrouve $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}/m = \mathbf{p}/m$. Elle est également valable pour les électrons de Bloch.

Si on le place dans un champ électrique \mathcal{E} , un électron du cristal décrit par un paquet d'onde centré en k , va acquérir au cours d'un intervalle δt une énergie :

$$\delta E = -e\mathcal{E}\cdot\mathbf{v}\delta t \quad (4.2)$$

où \mathbf{v} est la vitesse de groupe du paquet d'onde et $\delta E = \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \delta \mathbf{k} = \hbar \mathbf{v} \cdot \delta \mathbf{k}$. Il en découle que :

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e\mathcal{E} \quad (4.3)$$

Cette équation, qui peut se déduire de manière triviale du principe de correspondance pour un électron libre ($\hbar \dot{\mathbf{k}} = \dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F} = -e\mathcal{E}$), s'applique donc également aux électrons de Bloch d'un cristal¹. Elle nous permet d'écrire une équation semi-classique du mouvement pour les électrons d'un cristal en présence d'un champ électrique externe. De l'équation précédente on déduit en effet :

$$\begin{aligned} \dot{v}_i &= \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} (\nabla_{\mathbf{k}} E)_i \\ &= \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \dot{k}_j \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} (-e\mathcal{E}). \end{aligned} \quad (4.4)$$

Cette équation est totalement analogue à l'équation du mouvement classique d'une charge ponctuelle ($-e$) dans un champ électrique \mathcal{E} pour autant que la masse scalaire m de l'électron soit remplacée par une masse effective tensorielle définie comme :

$$m_{ij}^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_i \partial k_j}. \quad (4.5)$$

Pour un électron libre, $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ de sorte que $m^* = m$. Dans le cristal, la masse effective ne sera plus un scalaire mais un tenseur symétrique donc la valeur sera une fonction de k . Sa valeur dépendra de la *courbure* de la bande d'énergie à laquelle l'électron est associé et pourra éventuellement prendre une valeur *négative*. L'évolution de la masse effective en fonction de k pour un cristal unidimensionnel est schématisée à la Figure 4.2. On voit à la Figure 4.2 qu'autour des extréma des courbes de dispersion, la valeur de la masse effective est quasi-constante (ceci est une conséquence du comportement parabolique autour des extréma) de sorte qu'au voisinage de ces extréma, on peut approximer les courbes de dispersion par :

$$E(k) = E_0 \pm \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (4.6)$$

En conclusion même si un électron dans un cristal en présence d'un champ électrique ne se comportera pas *a priori* comme un électron libre, en pratique on a démontré ici que l'effet du cristal peut être pris en compte par à une simple renormalisation de la masse de l'électron. En pratique, l'électron se comportera donc comme un électron libre, mais possédant une masse effective qui est directement fonction de la forme des courbes de dispersion au sein du cristal.

¹Bien que généralement valable, cette équation n'est en principe d'application qu'à certaines conditions. Il faut en particulier que le champ appliqué ne soit pas trop grand par rapport au champ cristallin et qu'il ait des variations temporelles et spatiales lentes à l'échelle atomique.

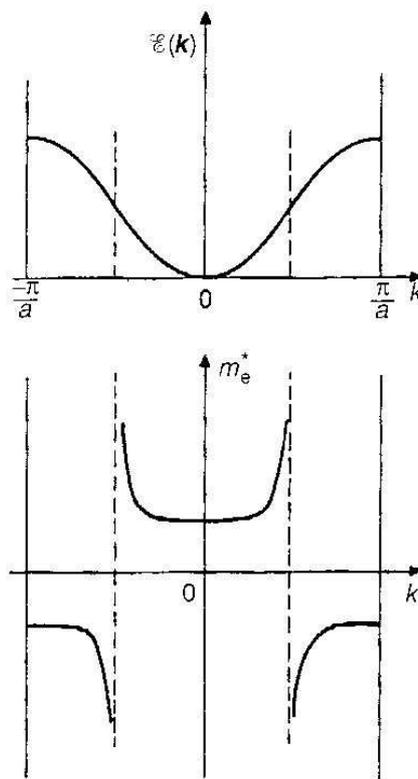


FIG. 4.2 – Evolution en fonction de k de la masse effective des électrons, m_e^* , dans le cas d'un cristal unidimensionnel.

4.2.2 Courant électrique et notion de trou

Vu que les électrons associés aux différents états permis d'une bande possèdent des vitesses et des masses effectives différentes, il est intéressant de se demander comment ils vont contribuer à produire un courant électrique. La contribution au courant électrique d'un électron se déplaçant à la vitesse v sera donnée par $-ev$ de sorte que la densité de courant des électrons d'une bande peut s'écrire :

$$\mathbf{j} = -e \int_{1BZ} f(\mathbf{k})g(\mathbf{k})v(\mathbf{k})d\mathbf{k} \quad (4.7)$$

Dans le cas d'une bande d'énergie totalement occupée ($f(\mathbf{k}) = 2$), se rappelant que $g(\mathbf{k}) = 1/8\pi^3$, on peut écrire :

$$\mathbf{j} = \frac{-e}{4\pi^3} \int_{1BZ} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} d\mathbf{k} = 0 \quad (4.8)$$

En effet, la fonction $E(\mathbf{k})$ étant périodique en \mathbf{k} et l'intégrale sur une période du gradient d'une fonction périodique étant égale à zéro, le courant net produit par une bande pleine est rigoureusement nul. Plus concrètement, ceci provient du fait qu'à tout électron en \mathbf{k} , possédant une vitesse $v(\mathbf{k})$ et contribuant au courant, est associé un autre électron en $-\mathbf{k}$ possédant une vitesse $v(-\mathbf{k}) = -v(\mathbf{k})$ produisant une contribution au courant égale et opposée. En conséquence seule les bandes partiellement occupées pourront véhiculer un courant net de sorte qu'un matériau possédant uniquement des bandes totalement pleines et totalement vides sera un *isolant* électrique.

Dans le cas d'une bande d'énergie partiellement occupée, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \frac{-e}{4\pi^3} \int_{occ} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} d\mathbf{k} \\ &= \frac{-e}{4\pi^3} \int_{1BZ} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} d\mathbf{k} - \frac{-e}{4\pi^3} \int_{vide} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} d\mathbf{k} \\ &= \frac{+e}{4\pi^3} \int_{vide} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Il ressort de ce calcul que le courant d'électrons associé aux états occupés d'une bande partiellement remplie peut s'exprimer, de manière alternative, comme un courant de particules positives ($+e$) associées aux états vides de la bande et possédant la même vitesse v que les électrons manquants. Ces particules fictives sont appelées des *trous*.

Lorsqu'un électron manque en \mathbf{k} , un courant net $-ev(-\mathbf{k})$ proviendra de l'électron en $-\mathbf{k}$ et on peut réécrire ce courant comme celui d'une particule fictive positive possédant la vitesse de l'électron manquant : $-ev(-\mathbf{k}) = +ev(\mathbf{k})$. Par conséquent, lorsqu'on enlève un électron d'une bande pleine, on dira qu'on y a créé un trou et on décrira la contribution à la conductivité électrique de cette bande en terme d'un courant de trous.

Le trou est donc une quasi-particule possédant une charge $q_t = -q_e = +e$ qu'on peut associer à un état vacant d'une bande d'énergie électronique. Puisqu'il décrit le

comportement de tous les électrons de la bande à l'exception de l'électron manquant, on lui associe un vecteur d'onde $\mathbf{k}_t = \sum_{i \in 1BZ} \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_e = -\mathbf{k}_e$. Comme il possède de plus la vitesse de l'électron manquant, on a aussi $v_t(\mathbf{k}_t) = v_e(\mathbf{k}_e)$. Il en découle que $E_t(\mathbf{k}_t) = -E_e(\mathbf{k}_e)$ et que $m_t^*(\mathbf{k}_t) = -m_e^*(\mathbf{k}_e)$. Ceci est illustré à la Figure 4.3. En pratique, il faut se souvenir que les structures de bandes présentées sont habituellement celles des *électrons* de sorte qu'il importe de les interpréter correctement lorsqu'on discute les propriétés en termes de *trous*.

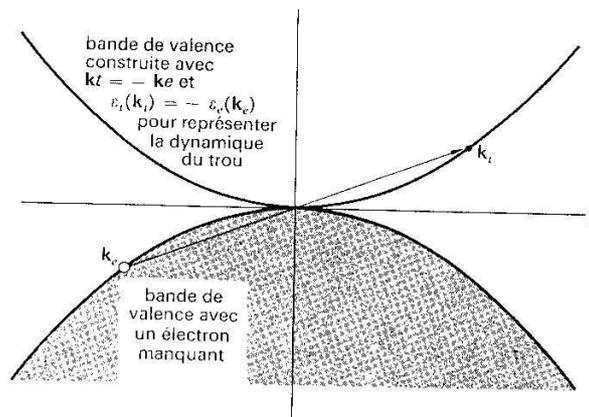


FIG. 4.3 – Schéma de bande des électrons et des trous.

4.2.3 Critère microscopique

La discussion précédente nous permet de revenir à la classification des matériaux en termes de leur aptitude à conduire l'électricité et de proposer une définition plus rigoureuse basée sur des concepts microscopiques (Figure 4.4). Lorsque le matériau a son niveau de Fermi qui correspond à une énergie située à l'intérieur d'une bande d'énergie permise, cette bande sera partiellement occupée et pourra véhiculer un courant net de sorte que le matériau sera conducteur à toutes les températures : nous aurons un *métal*. Un matériau, par contre, qui ne possède que des bandes totalement vides ou totalement pleines à température nulle, sera un *isolant*. Le semi-conducteur, quant à lui, est un matériau isolant mais dans lequel la différence d'énergie E_g entre le dernier niveau occupé et le premier niveau inoccupé n'est pas "trop grande" (typiquement $E_g \approx 1$ eV) de sorte qu'il sera isolant à température nulle mais deviendra conducteur à température finie. En effet, si la différence d'énergie est comparable à la largeur sur laquelle la distribution de Fermi-Dirac varie rapidement, des électrons de plus haute énergie pourront être activés thermiquement vers les niveaux inoccupés d'énergies supérieures, laissant derrière eux des trous et donnant naissance à deux bandes partiellement occupées. La distinction entre isolants et semi-conducteurs n'est pas stricte et on continue à parler de semi-conducteurs même lorsque E_g est de l'ordre de 2-3 eV.

La discussion des propriétés de transport des semi-conducteurs ne nécessite pas en général de connaître tout le détail des courbes de dispersion électronique mais simplement

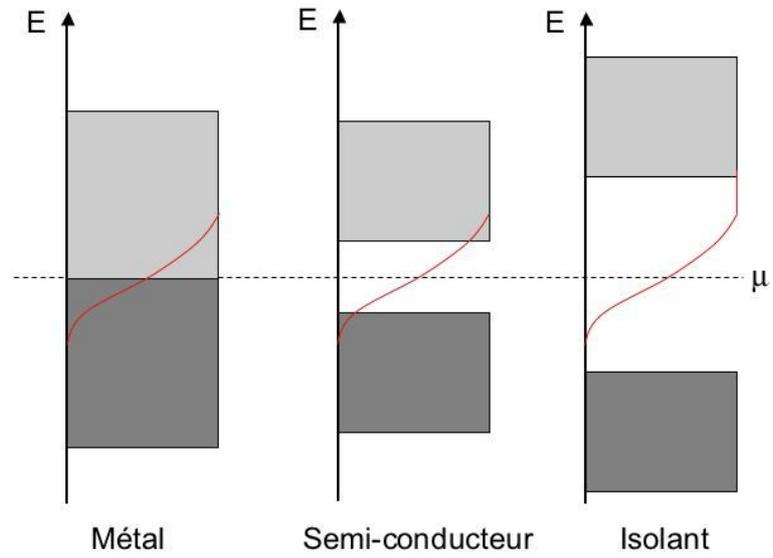


FIG. 4.4 – Distinction métal – semi-conducteur – isolant.

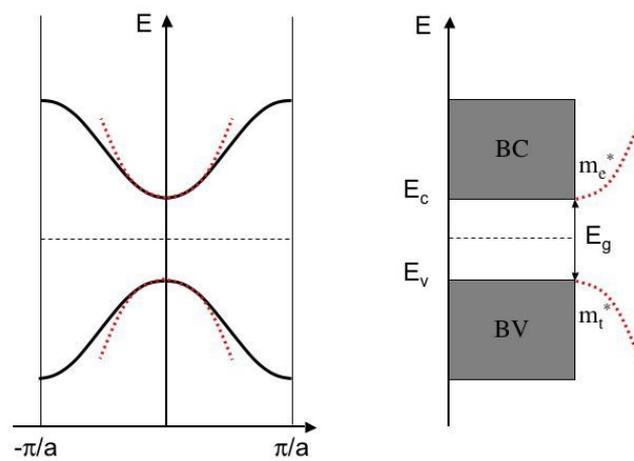


FIG. 4.5 – Schéma de bande simplifié.

un certain nombre de caractéristiques essentielles de celles-ci, telles que la valeur de E_g et les masses effectives au voisinage du dernier niveau occupé et du premier niveau inoccupé. Lorsqu'on discute les propriétés des semi-conducteurs on a dès lors coutume de tracer un schéma de bande simplifié, tel que celui illustré à la Figure 4.5, dans lequel on fait apparaître les régions d'énergie permises (densité d'états non nulle) et interdites (densité d'états nulle). La dernière bande d'énergies permises *occupée* porte traditionnellement le nom de *Bande de Valence* (BV) et l'énergie maximum de cette bande le nom d'énergie de valence (E_v). La première bande d'énergies permises *inoccupée* porte, quant à elle, le nom de *Bande de Conduction* (BC) et l'énergie minimum au sein de cette bande le nom d'énergie de conduction (E_c). La largeur de la bande interdite ou du "gap", E_g , correspond à $E_g = E_c - E_v$. Outre E_g , on définit également m_e^* , la masse effective des électrons au voisinage de E_c , et m_i^* la masse effective des trous au voisinage de E_v .

Des exemples typiques de semi-conducteurs élémentaires sont le Silicium (Si) et le Germanium (Ge) qui possèdent tous les deux une structure diamant, correspondant à deux sous-réseaux FCC imbriqués, résultant en une coordination tétraédrique des atomes. Ces matériaux possèdent un gap indirect dont la valeur est reprise à la Figure 4.2. Pour ces composés différentes bandes coexistent autour de E_v auxquelles sont associées différentes masse effectives et on parle de trous lourds et de trous légers en fonction de la bande à laquelle on fait référence.

TAB. 4.1 – Largeur de la bande interdite E_g (eV) de semi-conducteurs de structure tétraédrique ($T = 0K$).

Cristal	Type de gap	E_g (eV)	Cristal	Type de gap	E_g (eV)
C	i	5.4	InP	d	1.42
Si	i	1.17	InAs	d	0.43
Ge	i	0.74	InSb	d	0.23
Sn	d	0.00	AlSb	i	1.65
GaP	i	2.32	CdS	d	2.58
GaAs	d	1.52	CdSe	d	1.84
GaSb	d	0.81	CdTe	d	1.61
			ZnSe	d	2.82

D'autres semi-conducteurs typiques sont les composés III-V (GaAs, GaSb, GaP, AlAs, InSb, ...) ou II-VI (ZnO, ZnS, CdS, CdSe, CdTe, ...) possédant une structure blende (structure diamant dans laquelle les deux sous-réseaux FCC sont occupés par une espèce chimique différente). Dans ces composés le *gap* est généralement direct (Figure 4.2). Quelques valeurs typiques des masses effectives sont reprises à la Figure 4.6. On notera que celles-ci évoluent en fonction de E_g . En bonne approximation on notera que $m_e^*/m_e E_g \approx 0.05$. En pratique pour des semi-conducteurs typiques avec $E_g \approx 1 - 2$ eV, on retiendra que $m_e^* \approx 0.1m_e$.

Table 6.1 Effective masses of electrons and holes in some direct-gap semiconductors

Material	\mathcal{E}_g (eV)	Electron m_e^*/m_e	Electron $m_e^*/m_e \mathcal{E}_g$ (eV ⁻¹)	Heavy hole m_{hh}^*/m_e	Light hole m_{lh}^*/m_e	Split-off hole m_{so}^*/m_e
GaAs	1.52	0.067	0.043	0.53	0.08	0.15
GaSb	0.81	0.047	0.058	0.8	0.05	(0.15)
InP	1.42	0.073	0.055	0.58	0.12	0.12
InAs	0.43	0.026	0.058	0.4	0.026	0.14
InSb	0.23	0.015	0.063	0.42	0.016	(0.12)

Bandgap values correspond to zero kelvin. Values in parentheses are theoretical estimates. Data from Kittel (1996) (Reproduced by permission of John Wiley & Sons Inc. and Yu and Cardona (1996), Fundamentals of Semiconductors, p. 70, Table 2.24. © Springer-Verlag GmbH & Co. KG.

FIG. 4.6 – Masse effective dans différents semi-conducteurs usuels.

4.3 Semi-conducteurs intrinsèques homogènes

Dans cette Section, nous allons nous intéresser à un cristal semi-conducteur massif et parfait en vue de déterminer l'évolution de sa densité de porteurs intrinsèques et de sa conductivité électrique en fonction de la température. En pratique, comme seules les bandes partiellement remplies peuvent conduire l'électricité, la contribution au courant électrique proviendra à la fois des électrons éventuels dans la bande de conduction (BC, totalement vide à $T=0$ K) et des trous éventuels dans la bande de valence (BV, totalement pleine à $T=0$ K). Nous noterons n la densité d'électrons dans la BC et p la densité de trous dans la BV.

4.3.1 Densité d'états

Dans l'approximation de la masse effective, les relations de dispersion pour les électrons au voisinage du minimum de la bande de conduction peuvent s'exprimer sous la forme :

$$E_e(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (4.10)$$

Comme nous l'avons vu au Chapitre précédent pour les électrons libres, à une telle dispersion parabolique est associée une densité d'états en \sqrt{E} qui s'écrira ici :

$$g^e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} = g_0^e (E - E_c)^{1/2} \quad (4.11)$$

De la même manière, les relations de dispersion pour les trous au voisinage du maximum de la BV prennent le forme :

$$E_t(k) = -E_e(-k) = -E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_t^*} = -E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_t^*} \quad (4.12)$$

et la densité d'états associée est :

$$g^t(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_t^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E + E_v)^{1/2} = g_0^t (E + E_v)^{1/2} \quad (4.13)$$

Ces densités d'états ne sont valables qu'au voisinage des extréma des bandes. Une telle description est cependant suffisante car, comme nous allons le voir, en relation avec la forme de la distribution de Fermi-Dirac, seuls les niveaux au voisinage direct de ces extréma sont peuplés de manière significative à température ambiante.

4.3.2 Probabilité d'occupation des niveaux

La probabilité d'occupation des niveaux électroniques est a priori régie par la statistique de Fermi-Dirac. Néanmoins, comme nous le vérifierons ultérieurement, μ se trouve habituellement éloigné du bord supérieur et inférieur de la bande interdite d'une valeur nettement supérieure à $k_B T$ (≈ 25 meV à $T = 300$ K). Dans ce cas, la fonction de distribution de Fermi-Dirac peut être approximée par une expression du type Maxwell-Boltzmann (gaz d'électrons non dégénéré : $E_c - \mu \gg k_B T$).

La probabilité d'occupation des niveaux de la bande de conduction par un électron peut donc s'exprimer sous la forme :

$$f_e(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \approx e^{-(E-\mu)/k_B T} \quad (4.14)$$

De manière similaire la probabilité de trouver un trou dans la bande de valence peut s'exprimer sous la forme :

$$f_t(E) = 1 - f_e(-E) = 1 - \frac{1}{e^{(-E-\mu)/k_B T} + 1} = \frac{1}{e^{(E+\mu)/k_B T} + 1} \approx e^{-(E+\mu)/k_B T} \quad (4.15)$$

Notons encore qu'en physique des semi-conducteurs, le potentiel chimique μ est couramment appelé le niveau de Fermi E_F de sorte que dans les ouvrages d'électronique on note fréquemment E_F à la place de μ même si c'est un abus de langage.

4.3.3 Densité de porteurs intrinsèques

En toute généralité, les densités d'électrons (n) et de trous (p) à même de véhiculer un courant électrique net prennent la forme :

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g_e(E) f_e(E) dE \quad (4.16)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} g_t(E) f_t(E) dE \quad (4.17)$$

En vertu des résultats précédents, pour les électrons on peut donc écrire :

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_c}^{\infty} g_0^e (E - E_c)^{1/2} e^{-(E-\mu)/k_B T} dE \\ &= g_0^e e^{(\mu-E_c)/k_B T} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-(E-E_c)/k_B T} dE \end{aligned} \quad (4.18)$$

Effectuant le changement de variable $x = (E - E_c)/k_B T$ on trouve² :

$$\begin{aligned} n &= g_0^e (k_B T)^{3/2} e^{(\mu - E_c)/k_B T} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} g_0^e (k_B T)^{3/2} e^{(\mu - E_c)/k_B T} \end{aligned} \quad (4.19)$$

On peut donc exprimer la densité d'électrons dans la bande de conduction sous la forme :

$$n = N_c e^{(\mu - E_c)/k_B T} \quad (4.20)$$

avec

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^*}{h^2} k_B T \right)^{3/2} \quad (4.21)$$

De manière analogue, on trouve que la densité de trous dans la bande de valence peut s'exprimer sous la forme :

$$p = N_v e^{(E_v - \mu)/k_B T} \quad (4.22)$$

avec

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_t^*}{h^2} k_B T \right)^{3/2} \quad (4.23)$$

Pour des semi-conducteurs typiques, N_c et N_v prennent à température ambiante une valeur de l'ordre de $\approx 10^{25} \text{ m}^{-3}$.

4.3.4 Détermination du potentiel chimique

Dans un semi-conducteur intrinsèque, les électrons de la bande de conduction proviennent de la bande de valence qui y ont laissé un trou de sorte que $n = p$. Cette condition s'écrit :

$$\begin{aligned} N_c e^{(\mu - E_c)/k_B T} &= N_v e^{(E_v - \mu)/k_B T} \\ \rightarrow \mu &= \frac{E_v + E_c}{2} - \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{N_c}{N_v}\right) \end{aligned} \quad (4.24)$$

Se rappelant encore que $N_c/N_v = (m_e^*/m_t^*)^{3/2}$, on peut en déduire la valeur du potentiel chimique :

$$\mu = \frac{E_v + E_c}{2} - \frac{3k_B T}{4} \ln\left(\frac{m_e^*}{m_t^*}\right) \quad (4.25)$$

A température nulle, le potentiel chimique d'un semi-conducteur intrinsèque sera donc au milieu de la bande interdite. Il le restera en bonne approximation à température finie pour autant que $m_e^* \approx m_t^*$. De ce fait, le milieu de la bande interdite est parfois appelé niveau d'énergie intrinsèque et noté E_i .

²On se souviendra que l'intégrale définie $\int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = \Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$

4.3.5 Loi d'action des masses

Dans un semi-conducteur intrinsèque le nombre de porteurs est $n_i = n = p$. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} n_i^2 &= n.p = N_c N_v e^{-(E_c - E_v)/k_B T} \\ &\rightarrow n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-E_g/2k_B T} \end{aligned} \quad (4.26)$$

Cette relation est connue sous le nom de “loi d'action des masses”. Elle montre que la densité intrinsèque de porteurs ne dépend que de la largeur de la bande interdite et de la température et qu'elle est, à l'inverse, indépendante de la valeur des masses effectives. La forme de cette loi est typique d'un processus activé thermiquement : la densité de porteurs dépend exponentiellement du rapport entre la barrière énergétique à franchir (E_g) et l'énergie thermique disponible ($k_B T$). Les valeurs des densités de porteurs intrinsèques de différents semi-conducteurs usuels à température ambiante sont reprises à la Table 4.2. La valeur dépendant exponentiellement de la largeur de la bande interdite, le fait de doubler celle-ci peut faire fluctuer n_i sur plusieurs ordres de grandeurs.

TAB. 4.2 – Largeur de la bande interdite et densité de porteurs intrinsèques de différents semi-conducteurs usuels à température ambiante ($T = 300\text{K}$).

	E_g (eV)	n_i (m^{-3})
Ge	0.67	$2.4 \cdot 10^{19}$
Si	1.1	$1.5 \cdot 10^{16}$
GaAs	1.43	$5.0 \cdot 10^{13}$

4.3.6 Conductivité électrique

En 1900, bien avant qu'une théorie quantique des solides soit accessible, Drude avait proposé une théorie de la conductivité basée sur un gaz idéal d'électrons. Dans un champ électrique \mathcal{E} , la dynamique de tels électrons est décrite par une équation du mouvement classique :

$$m\dot{v} + \frac{m}{\tau}v_D = -e\mathcal{E} \quad (4.27)$$

Le second terme du premier membre prend en compte l'effet dissipatif des collisions. $v_D = v - v_T$ est la vitesse de dérive des électrons, c'est-à-dire l'incrément de vitesse, par rapport à la vitesse thermique v_T , qui est induit par le champ électrique. Ce terme garantit que si on supprime le champ électrique à un instant donné ($\mathcal{E} = 0$), les collisions vont ramener les électrons à leur vitesse d'équilibre v_T de manière exponentielle : $v = v_T + v_D e^{-t/\tau}$. Dans ce contexte, τ apparaît comme une constante de temps qui est aussi le temps de relaxation du système.

En régime stationnaire ($\dot{v} = 0$), on a :

$$v_D = -\frac{e\tau}{m}\mathcal{E} \quad (4.28)$$

et la densité de courant dans la direction du champ vaut :

$$j = -env_D = \frac{e^2\tau n}{m}\mathcal{E}. \quad (4.29)$$

La conductivité prend la forme :

$$\sigma = \frac{j}{\mathcal{E}} = ne\frac{e\tau}{m} = ne\mu \quad (4.30)$$

où on a introduit la mobilité $\mu = e\tau/m$.

Un traitement plus rigoureux du problème, basé sur une description quantique du solide et l'utilisation de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation produit une expression similaire pour la conductivité. Il précise simplement la forme de la mobilité au sein de laquelle la masse de l'électron doit être remplacée par la masse effective et le temps de relaxation doit être formulé en terme des collisions avec les phonons et les défauts. La mobilité des porteurs dans les semi-conducteurs usuels à température ambiante sont présentés à la Figure 4.7.

Table 6.6 Carrier mobilities at 300 K for some semiconductors

<i>Material</i>	$\mu_e(\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	$\mu_h(\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$
C (diamond)	0.18	0.12
Si	0.135	0.048
Ge	0.36	0.18
InSb	0.08	0.045
InAs	3.0	0.045
InP	0.45	0.01
GaAs	0.8	0.03
GaSb	0.5	0.1

Data after Kittel (1996). Reproduced by permission of John Wiley & Sons Inc.

FIG. 4.7 – Mobilité des porteurs dans différents semi-conducteurs usuels.

En toute généralité pour un semi-conducteur au sein duquel les électrons et les trous contribuent à la conductivité, on peut donc écrire ³ :

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_p \quad (4.31)$$

En vertu du signe opposé à la fois de la vitesse de dérive et de la charge des électrons et des trous, les deux types de charges contribuent avec les même signe à la conductivité.

³Dans cette expression on néglige la dépendance en k de la mobilité ce qui est raisonnable là où l'approximation de la masse effective est valable (m_e^* et m_t^* constants).

La dépendance en température de la conductivité intrinsèque σ_i requiert de comprendre l'évolution des différents facteurs. D'une part, nous venons de voir que la densité de porteurs évolue comme $n_i = p_i \propto T^{3/2} e^{-E_g/2k_B T}$. D'autre part, la mobilité s'exprime comme $\mu = e\tau/m^* = e\lambda/m^*v$. Dans cette expression : le libre parcours moyen dépend essentiellement des collisions avec les phonons de sorte que $\lambda \propto 1/\langle n \rangle_{phonon} \propto 1/T$; la vitesse des porteurs en raison de l'applicabilité de la distribution de Boltzmann est $v = v_T \propto \sqrt{T}$. On en déduit donc $\mu \propto T^{-3/2}$. La conductivité intrinsèque aura donc une dépendance en température de la forme :

$$\sigma_i \propto e^{-E_g/2k_B T} \quad (4.32)$$

Avec la température, la conductivité électrique d'un semi-conducteur va donc augmenter en raison de la croissance exponentielle de la densité de porteurs qui compense largement la perte de mobilité. Ce comportement est différent de celui des métaux pour lesquels la densité de porteurs est constante et la conductivité va décroître avec T , suivant la chute de mobilité.

4.4 Semi-conducteurs extrinsèques homogènes

Les densités de porteurs intrinsèques des semi-conducteurs usuels à température ambiante sont extrêmement faibles en comparaison de celles des métaux. En vue de les augmenter artificiellement, on va doper le matériau en y insérant de manière contrôlée une certaine concentration d'impuretés dont le rôle sera de fournir des porteurs de charge supplémentaires.

4.4.1 Niveaux d'impuretés : le modèle hydrogénoïde

Considérons un cristal de silicium au sein duquel on a substitué un atome de phosphore à un atome de Si (Figure 4.8). Ce remplacement se fait aisément car les deux atomes ont sensiblement la même taille. Contrairement à l'atome de Si qui a 4 électrons de valence, l'atome P en possède 5. On peut considérer en première approximation que 4 de ces électrons vont participer aux 4 liaisons de l'atome P avec les 4 Si voisins et vont donc intégrer la bande de valence en remplacement des 4 électrons de l'atome de Si disparu. Il reste donc un électron excédentaire de sorte qu'une telle impureté est appelée une impureté "donneuse" (d'électrons) et un semi-conducteur possédant une telle impureté est dit dopé N. S'il se trouvait dans un cristal de Si parfait, l'électron excédentaire devrait occuper le premier niveau d'énergie inoccupé, soit E_c . Néanmoins, l'impureté possède une charge positive $+e$ excédentaire par rapport au Si de sorte qu'elle va agir au sein du cristal comme une charge $+e$ à laquelle l'électron excédentaire est lié avec une énergie ΔE_d . Cet électron pourra être dissocié de l'impureté et se déplacer librement au sein du réseau pour autant qu'on lui fournisse l'énergie d'ionisation ΔE_d . En terme de la structure de bande, l'introduction d'impuretés donneuses au sein du cristal a donc pour conséquence d'amener

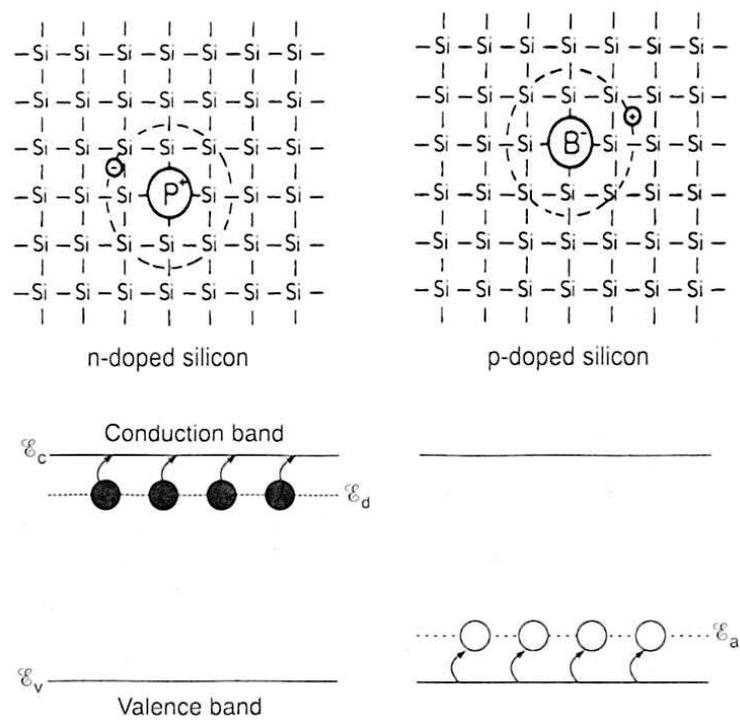


FIG. 4.8 – Représentation schématique de l'effet d'une impureté donneuse (a) et acceptrice (b) au sein d'un cristal de Si.

des électrons sur des niveaux énergétiques, appelés niveaux d'impuretés, situés en deça du seuil de la bande de conduction à l'énergie E_d telle que :

$$E_d = E_c - \Delta E_d. \quad (4.33)$$

Pour estimer l'énergie ΔE_d on peut faire l'analogie avec l'atome d'hydrogène au sein duquel un électron gravite autour d'une charge $+e$. Dans ce cas, les niveaux d'énergie permis sont donnés par

$$E_n = -R_0 \frac{1}{n^2} \quad \text{avec} \quad R_0 = \frac{e^4 m_e}{8(h\epsilon_0)^2} = 13.6 \text{eV} \quad (4.34)$$

et les orbites électroniques de Bohr correspondent à

$$a_n = n^2 a_0 \quad \text{avec} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.53 \text{\AA} \quad (4.35)$$

Dans le cas présent, l'électron est au sein du cristal de sorte que (i) sa masse doit être remplacée par sa masse effective $m_e^* \approx 0.1 m_e$ et (ii) son interaction Coulombienne avec la charge positive est réduite d'un facteur $\epsilon_r \approx 10$. On en déduit :

$$\Delta E_d = -R_d \frac{1}{n^2} \quad \text{avec} \quad R_d = \frac{m_e^*}{m_e \epsilon_r^2} R_0 \approx 13.6 \text{meV} \quad (4.36)$$

et

$$a_n = n^2 a_d \quad \text{avec} \quad a_d = \frac{m_e \epsilon_r}{m_e^*} a_0 = 53 \text{\AA} \quad (4.37)$$

D'après cette estimation, on voit que l'électron excédentaire sera faiblement lié à l'impureté. Il sera sur une orbite dont le rayon est un ordre de grandeur supérieur aux distances interatomiques et le niveau d'impureté E_d va se trouver légèrement en deça de E_c mais au voisinage de celui-ci ($\Delta E_d \approx 10 \text{meV} \ll E_g$). On dit qu'il s'agit d'un niveau donneur peu profond. Ces impuretés s'ioniseront à des températures bien plus faibles que celles nécessaires pour amener une électron de la bande de valence dans la bande de conduction, amenant des porteurs de charge libres dans la bande de conduction.

Tous les éléments du groupe V (P, As, Sb, Bi) dans le silicium agiront comme des impuretés donneuses. A l'inverse, si on substitue, à un atome de Si, un atome du groupe III (B, Al, Ga, In, Tl) ne possédant que 3 électrons de valence, celui-ci va capturer 1 électron de la BV pour satisfaire ses 4 liaisons avec les voisins Si, laissant de ce fait un trou dans la BV. Une telle impureté est dite acceptrice (d'électrons) et un cristal contenant ce type d'impureté est dit dopé P. Après capture de l'électron l'impureté est chargée négativement et attire le trou libre. Cette attraction a pour effet d'*abaisser* l'énergie du trou. En terme des niveaux électroniques, cela a pour effet de créer des niveaux légèrement *au-dessus* de la bande de valence :

$$E_a = E_v + \Delta E_a. \quad (4.38)$$

La position des niveaux d'impuretés de différents semi-conducteurs sont repris à la Figure 4.9. Pour les semi-conducteurs à gap direct (III-V et II-VI), le modèle hydrogénoïde fournit une prédiction particulièrement précise et on observe en pratique que, conformément au modèle hydrogénoïde, la position du niveau d'impureté ne dépend que de la nature du cristal hôte et pas de l'impureté elle-même. Dans le cas du Si et du Ge (pour lesquels le modèle prédit respectivement $E_d = 29.8$ meV et 6.5 meV) l'estimation est moins précise mais reste qualitativement correcte.

Table 6.7 Theoretical (hydrogenic) and experimental donor binding energies \mathcal{E}_d for shallow donors in III-V and II-VI semiconductors

Semiconductor	$\mathcal{E}_d^{\text{th}}$ (meV)	$\mathcal{E}_d^{\text{exp}}$ (meV)
GaAs	5.72	5.84 (Si _{Ga}); 5.88 (Ge _{Ga}); 5.87 (S _{As}); 5.79 (Se _{As})
InSb	0.6	0.6 (Te _{Sb})
CdTe	11.6	14 (In _{Cd}); 14 (Al _{Cd})
ZnSe	25.7	26.3 (Al _{Zn}); 27.9 (Ga _{Zn}); 29.3 (F _{Se}); 26.9 (Cl _{Se})

After Yu and Cardona (1996), *Fundamentals of Semiconductors*, p. 159, Table 4.1,
© Springer-Verlag GmbH & Co. KG.

Table 6.8 Experimental donor and acceptor binding energies, \mathcal{E}_d and \mathcal{E}_a , respectively, for substitutional dopants in Si and Ge

\mathcal{E}_d (meV)	P	As	Sb	B	Al	Ga	In / \mathcal{E}_a (meV)
Si	45	49	39	45	57	65	16
Ge	12	12.7	9.6	10.4	10.2	10.8	11.2

FIG. 4.9 – Niveaux d'impuretés dans les semi-conducteurs usuels

Le fait d'introduire des impuretés donneuses ou acceptrices en concentration N_d et N_a au sein d'un semi-conducteur a pour effet de venir placer des électrons ou des trous sur des niveaux d'impuretés au voisinage des seuils de la bande de conduction et de la bande de valence. Au départ de ces niveaux, les porteurs pourront être aisément promus vers la bande de conduction ($N_d \rightarrow N_d^+ + n$) ou la bande de valence ($N_a \rightarrow N_a^- + p$), augmentant ainsi artificiellement la densité de porteurs et la conductivité.

Les taux de dopage usuels N_a et N_d sont de l'ordre de 10^{22} m⁻³. Si la concentration d'impuretés augmente trop, les différents électrons excédentaires vont commencer à se voir et les niveaux d'impureté isolés vont s'élargir en une bande d'impureté qui ne pourra plus être séparée de la bande de conduction et au sein de laquelle les électrons sont délocalisés sur l'ensemble du cristal. Le matériau devient alors conducteur à toutes les températures. Cela se passe dans le silicium pour un taux de dopage supérieur à $\approx 6 \cdot 10^{25}$ m⁻³.

La probabilité d'occupation des niveaux d'impureté par un porteur est fonction de la température. Même si nous ne détaillerons pas le raisonnement ici, on peut montrer que

le nombre d'impuretés ionisées s'écrit :

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + 2e^{(\mu - E_d)/k_B T}} \approx \frac{N_d}{2} e^{-(\mu - E_d)/k_B T} \quad (4.39)$$

$$N_a^- = \frac{N_a}{1 + 2e^{(E_a - \mu)/k_B T}} \approx \frac{N_a}{2} e^{-(E_a - \mu)/k_B T} \quad (4.40)$$

4.4.2 Densité de porteurs et potentiel chimique

Dans un semi-conducteur dopé la densité de porteurs provient à la fois de la génération intrinsèque et de l'ionisation des dopants. En pratique la détermination de la densité de porteurs peut devenir complexe mais, dans tous les cas, la neutralité de charge doit être préservée :

$$n + N_a^- = p + N_d^+ \quad (4.41)$$

Considérons le cas d'un semi-conducteur dopé N à l'aide d'impuretés donneuses en concentration N_d . La neutralité de charge dans ce cas particulier s'écrit :

$$n = p + N_d^+ \quad (4.42)$$

au sein de laquelle :

$$n = N_c e^{(\mu - E_c)/k_B T} \quad (4.43)$$

$$p = N_v e^{(E_v - \mu)/k_B T} \quad (4.44)$$

$$N_d^+ = \frac{N_d}{2} e^{-(\mu - E_d)/k_B T} \quad (4.45)$$

La résolution de cette équation peut se faire aisément si on considère 3 régimes distincts.

A basse température ($k_B T \ll \Delta E_d \ll E_g$) la probabilité de trouver dans la BC un électron provenant de la BV est négligeable de sorte que les seuls électrons de la BC sont ceux provenant de l'ionisation des impuretés. On est dans ce qu'on appelle le régime de "substitution (*Freeze-out*)" :

$$\begin{aligned} n &= N_d^+ \\ N_c e^{(\mu - E_c)/k_B T} &= \frac{N_d}{2} e^{-(\mu - E_d)/k_B T} \end{aligned} \quad (4.46)$$

On en déduit :

$$\mu = E_c - \frac{\Delta E_d}{2} - \frac{K_B T}{2} \ln \frac{2N_c}{N_d} \quad (4.47)$$

De plus, on peut écrire :

$$n^2 = n \cdot N_d^+ = \frac{N_c N_d}{2} e^{-(E_c - E_d)/k_B T} \quad (4.48)$$

d'où on déduit la densité de porteurs :

$$n = \left(\frac{N_c N_d}{2}\right)^{1/2} e^{-\Delta E_d/2k_B T} \quad (4.49)$$

Dans ce régime, le potentiel chimique est localisé au milieu entre E_d et E_c à $T = 0$ K et va progressivement se rapprocher de E_d quand la température augmente (en pratique $N_d \approx 10^{22} < N_c \approx 10^{25}$). Les électrons proviennent des niveaux d'impuretés et leur nombre va augmenter exponentiellement avec T selon un processus activé thermiquement jusqu'à la température où toutes les impuretés seront ionisées.

A température intermédiaire ($\Delta E_d \ll k_B T \ll E_g$), toutes les impuretés ont été ionisées mais la température est encore trop basse que pour faire passer un nombre significatif d'électrons de la BV vers la BC. On est dans le régime dit de "saturation" :

$$n = N_d \quad (4.50)$$

$$(4.51)$$

De cette équation on déduit également :

$$N_c e^{(\mu - E_c)/k_B T} = N_d$$

$$\mu = E_c - k_B T \ln \frac{N_c}{N_d} \quad (4.52)$$

Dans ce régime la densité de porteurs est constante et le potentiel chimique diminue linéairement avec T .

A haute température, ($\Delta E_d \ll E_g \ll k_B T$), on va à partir d'un certain moment pouvoir activer thermiquement des électrons de la BV vers la BC et la densité de porteurs va recommencer à augmenter. On retrouve le régime "intrinsèque" :

$$n = N_d + p \approx p$$

$$n = n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-E_g/2k_B T} \quad (4.53)$$

et

$$\mu = \frac{E_c - E_v}{2} + \frac{3k_B T}{4} \ln \frac{m_t^*}{m_e^*} \quad (4.54)$$

Le potentiel chimique va revenir au centre de la bande interdite et la densité de porteurs va recommencer à croître de manière exponentielle.

L'évolution de la densité de porteurs et du potentiel chimique dans les trois régimes successifs est illustrée à la Figure 4.10. En pratique, on désire souvent se placer dans le régime de saturation dans lequel la densité de porteurs est constante. Pour un taux de dopage $N_d = 10^{20} \text{ m}^{-3}$, ce régime s'étendra pour le Si ($E_g = 1.1 \text{ eV}$, $\Delta E_d = 40 \text{ meV}$) entre 50 K et 500 K tandis que dans le Ge ($E_g = 0.7 \text{ eV}$, $\Delta E_d = 10 \text{ meV}$) on entamera déjà le régime intrinsèque à 300 K (Figure 4.11) . Dans un semi-conducteur non dopé, le potentiel chimique est à toute température au voisinage du centre de la bande interdite. Dans le régime de saturation, à une température donnée, le potentiel chimique d'un semiconducteur dopé N (resp. P) se trouvera d'autant plus proche de E_c (resp. E_v) que le taux de dopage N_d (resp. N_a) est élevé et s'approche de N_c (resp. N_v).

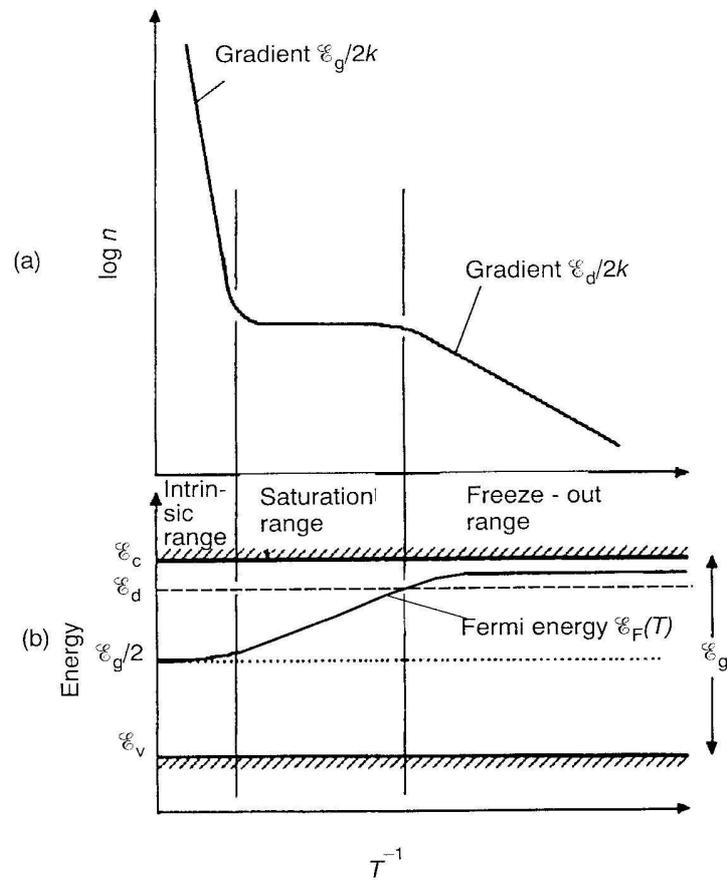


FIG. 4.10 – Evolution schématique avec la température de la densité de porteurs et du potentiel chimique d'un semi-conducteur dopé N.

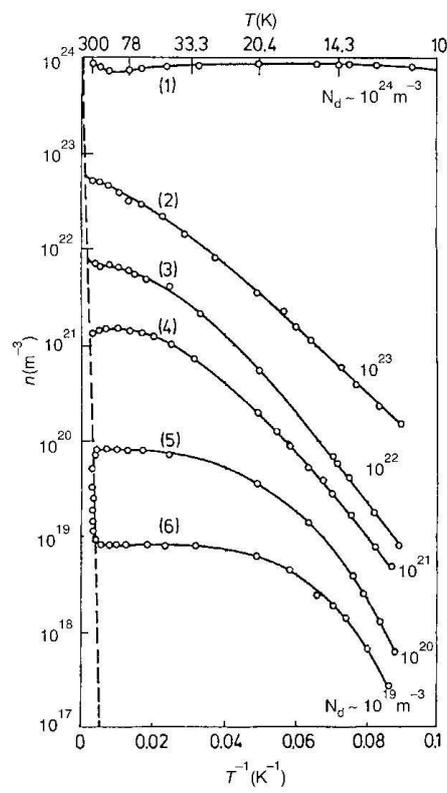


FIG. 4.11 – Evolution schématique avec la température de la densité de porteurs et du Germanium dopé N pour différents taux de dopage.

4.4.3 Conductivité électrique d'un semi-conducteur dopé

La conductivité électrique d'un semi-conducteur dopé s'exprime sous la forme :

$$\sigma = en\mu_e + ep\mu_p \quad (4.55)$$

La dépendance en température de la *mobilité* au sein d'un semi-conducteur dopé peut être séparée en deux régimes distincts. A basse température, les porteurs de charge sont essentiellement diffusés par les impuretés ionisées. La probabilité de diffusion d'un porteur est fonction du temps qu'il passera au voisinage de l'impureté. On peut montrer que la mobilité dans ce régime augmente comme $v_T^3 \approx T^{3/2}$. A haute température, les électrons seront essentiellement diffusés par les phonons de sorte que comme dans le cas intrinsèque la mobilité diminue en $T^{-3/2}$. La mobilité évolue dès lors en fonction de la température selon une courbe en cloche telle que celle de la Figure 4.12a.

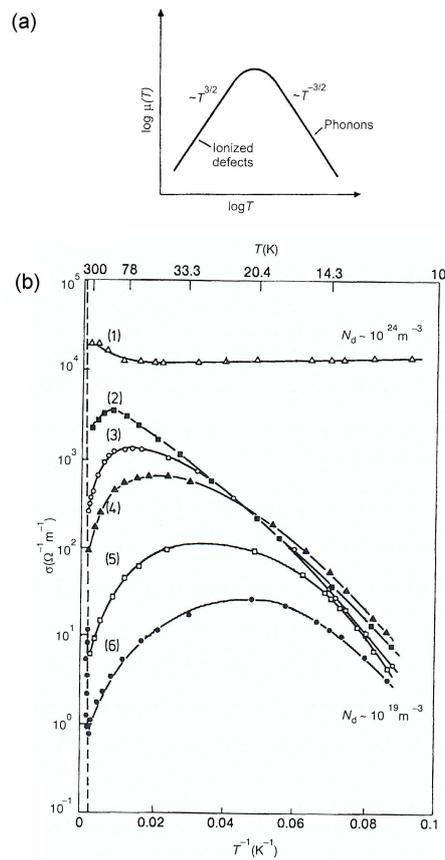


FIG. 4.12 – Evolution schématique avec la température de la mobilité (a) et de la conductivité électrique du Ge dopé N, pour différents taux de dopage.

Au vu de cette évolution de la mobilité, un semi-conducteur dopé N dans les régimes de substitution et intrinsèque, où la densité de porteurs augmente de manière exponentielle,

aura sa conductivité qui augmente elle aussi de manière exponentielle. Dans le régime de saturation, par contre, où la densité de porteurs est constante, la conductivité sera directement fonction de la mobilité et présentera un maximum tel que cela est illustré à la Figure 4.12b.

4.5 Semi-conducteurs inhomogènes : la jonction PN

La majeure partie des applications dans le domaine de l'électronique résulte de la mise en contact de semi-conducteurs dopés différemment. A titre illustratif, nous allons nous intéresser dans cette Section au cas particulier d'une *jonction PN*, résultant de la juxtaposition d'un semi-conducteur dopé N et d'un semi-conducteur dopé P. En pratique, une telle jonction ne s'obtient pas en mettant bout à bout deux pièces de matière distinctes mais consiste en un cristal semi-conducteur unique au sein duquel on a créé un dopage inhomogène : une zone dopée P à laquelle succède de manière abrupte une zone dopée N. L'interface entre ces deux zone porte le nom de *jonction métallurgique*.

Pour fixer les idées, nous pouvons considérer par exemple un cristal de silicium ($E_g = 1.1$ eV, $n_i = 10^{16}$ m⁻³, $N_c, N_v \approx 10^{25}$ m⁻³) possédant, coté P, un taux de dopage constant $N_a = 10^{22}$ m⁻³ et, coté N, un taux de dopage constant $N_d = 10^{22}$ m⁻³.

4.5.1 Alignement des potentiels chimiques et potentiel d'interface

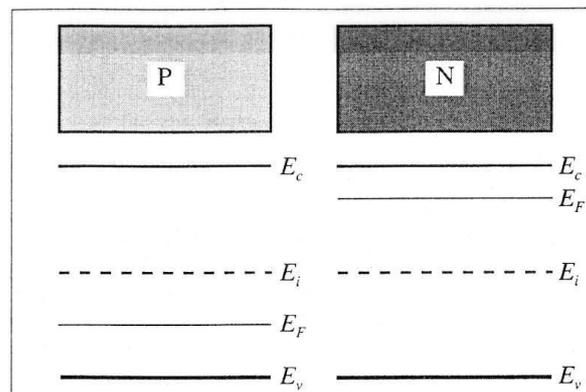


FIG. 4.13 – Régions P et N avant formation de la jonction.

Le cristal hôte étant identique dans les deux zones, la structure de bande électronique l'est également et l'ensemble de la jonction possède les mêmes niveaux E_c et E_v (Figure 4.13). Cependant, les potentiels chimiques dans les deux zones prises isolément ne sont pas identiques : du côté P, le potentiel chimique sera situé dans la partie inférieure de la bande interdite, proche de E_v , tandis que, du côté N, il sera dans la partie supérieure,

proche de E_c . La mise en contact de ces deux zones va donc inévitablement conduire à une réorganisation des porteurs de charge, devant aboutir, à l'équilibre thermodynamique, à l'alignement des potentiels chimiques de part et d'autre de la jonction.

Lors de la mise en contact des zones N et P (Figure 4.14), les électrons de la partie N vont avoir tendance à diffuser naturellement vers la partie P, laissant derrière eux des impuretés fixes ionisées positivement et, réciproquement, les trous de la partie P vont avoir tendance à diffuser vers la partie N laissant derrière eux des impuretés fixes ionisées négativement. Cette double diffusion provenant des gradients de porteurs va donner naissance à une couche dipolaire électrostatique au voisinage de l'interface, appelée *zone de charge d'espace* ou *zone de déplétion*, au sein de laquelle les porteurs de charge ont disparu si bien que ne restent que les impuretés ionisées. Cette couche dipolaire induit un champ électrique dirigé de N vers P qui, à l'équilibre s'oppose à la diffusion et maintient le gradient de concentration. C'est cette réorganisation des porteurs au voisinage de l'interface et l'apparition d'une zone de charge d'espace qui permet en pratique l'alignement du potentiel chimique.

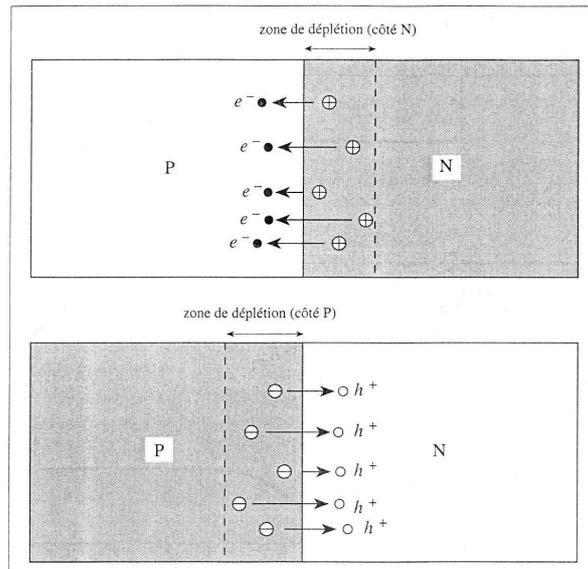


FIG. 4.14 – Diffusion des porteurs donnant lieu à l'apparition de la zone de déplétion.

En effet, en raison de l'apparition d'une zone de déplétion chargée, le potentiel électrique $\phi(x)$ le long de la jonction n'est plus constant et l'énergie des électrons à un endroit donné ne sera plus simplement leur énergie au sein du cristal, E , mais sera également fonction de la valeur du potentiel électrique en ce point :

$$E(r) = E - e\Phi(r). \quad (4.56)$$

Il en résulte que les densités de porteurs vont également dépendre de la position :

$$n(r) = N_c e^{-(E_c - e\Phi(r) - \mu)/k_B T} \quad (4.57)$$

$$p(r) = N_v e^{-(\mu - E_v + e\Phi(r))/k_B T} \quad (4.58)$$

Le potentiel électrique $\Phi(r)$ ne varie qu'au voisinage direct de l'interface où existe une charge d'espace, provoquant une courbure des bandes d'énergie dans cette région. Loin de l'interface où le semi-conducteur est neutre, le potentiel est en effet constant. Coté N et coté P, le potentiel électrique prend respectivement les valeurs $\Phi(+\infty)$ et $\Phi(-\infty)$. Dans le régime de saturation, les densités de porteurs dans ces régions valent donc respectivement :

$$n(+\infty) = N_d = N_c e^{-(E_c - e\Phi(+\infty) - \mu_e)/k_B T} \quad (4.59)$$

$$p(-\infty) = N_a = N_v e^{-(\mu_p - E_v + e\Phi(-\infty))/k_B T} \quad (4.60)$$

de sorte que :

$$\mu_e = E_c - e\Phi(+\infty) - k_B T \ln \frac{N_c}{N_d} \quad (4.61)$$

$$\mu_p = E_v - e\Phi(-\infty) + k_B T \ln \frac{N_v}{N_a} \quad (4.62)$$

A l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique doit être identique de part et d'autre de la jonction ($\mu_e = \mu_p$). Ceci ne sera possible que s'il y a apparition d'une variation de potentiel $\Delta\Phi_0$ le long de la jonction telle que :

$$\Delta\Phi_0 = \Phi(+\infty) - \Phi(-\infty) = \frac{E_g}{e} - \frac{k_B T}{e} \ln \frac{N_c N_v}{N_d N_a} \quad (4.63)$$

$\Delta\Phi_0$ est le potentiel d'interface à l'équilibre. Sa valeur est directement fonction des taux de dopage. En pratique, pour les dopages usuels, $e\Delta\Phi_0 < E_g$. Pour un cristal de Si avec des taux de dopage de 10^{22} m^{-3} , $\Delta\phi_0 = 0.7 \text{ V}$. Dans ce cas, en dépit de la courbure des bandes à l'interface, le niveau E_c coté N reste situé au-dessus du niveau E_v coté P.

C'est donc la réorganisation des porteurs à l'interface qui, à travers l'apparition de la zone de déplétion, va générer le $\Delta\Phi_0$ nécessaire à l'alignement des potentiels chimiques. $\Delta\Phi_0$ étant fixé par les taux de dopage, la largeur de la zone de déplétion ne sera pas arbitraire comme nous allons le démontrer ci-dessous.

4.5.2 Evolution du potentiel et courbure des bandes

La densité de charges immobiles (i.e. impuretés ionisées) dans la zone de déplétion, $\rho(x)$ est fixée par les taux de dopage N_a et N_d . Si nous supposons que la transition entre la zone de déplétion et la zone neutre se fait de manière abrupte (Figure 4.16), nous pouvons calculer l'évolution du potentiel dans la région d'interface à l'aide de l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = -\frac{d^2\mathcal{E}(x)}{dx} = 4\pi \frac{\rho(x)}{\epsilon_r} \quad (4.64)$$

Appelons d_n (resp. d_p) la largeur de la zone de déplétion coté N (resp. P). Le long de la jonction, la densité de charge est nulle partout sauf dans la zone de déplétion où :

$$\rho(x) = -eN_a \quad \text{pour } -d_p < x < 0 \quad (4.65)$$

$$= +eN_d \quad \text{pour } 0 < x < +d_n \quad (4.66)$$

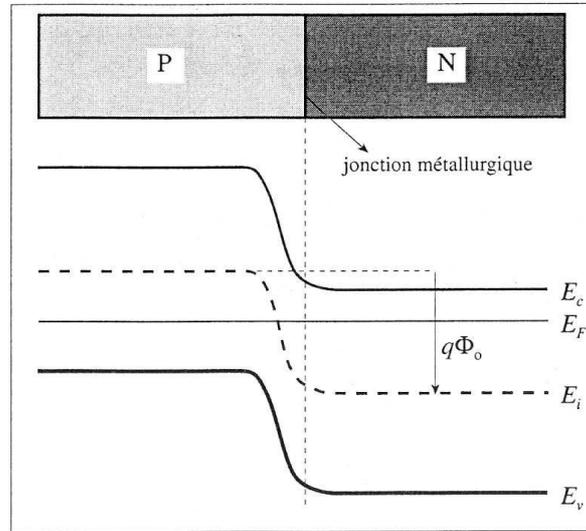


FIG. 4.15 – Jonction PN et diagramme des bandes d'énergie correspondant.

Une première intégration fournit

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{4\pi}{\epsilon_r} e N_a (x + d_p) \quad \text{pour } -d_p < x < 0 \quad (4.67)$$

$$= +\frac{4\pi}{\epsilon_r} e N_d (x - d_n) \quad \text{pour } 0 < x < +d_n \quad (4.68)$$

où la constante d'intégration a été définie de manière à garantir la continuité de $\mathcal{E}(r)$ en d_n et $-d_p$. Ce champ électrique s'oppose à la diffusion naturelle des porteurs à travers la jonction. Il augmente à mesure que la zone de déplétion s'élargit. L'équilibre est atteint lorsque la force électrostatique exercée sur chaque porteur compense la force de diffusion. Une seconde intégration donne :

$$\Phi(x) = \Phi(-\infty) + \frac{4\pi}{2\epsilon_r} e N_a (x + d_p)^2 \quad \text{pour } -d_p < x < 0 \quad (4.69)$$

$$= \Phi(+\infty) - \frac{4\pi}{2\epsilon_r} e N_d (x - d_n)^2 \quad \text{pour } 0 < x < +d_n \quad (4.70)$$

où la constante d'intégration a été définie de manière à garantir la continuité de $\Phi(r)$ en d_n et $-d_p$. Le saut de potentiel sur la zone de déplétion est égale à $\Delta\Phi_0$.

Les valeurs de d_n et de d_p ne sont donc pas arbitraires. Elles peuvent se déduire de la continuité du champ et du potentiel à la jonction métallurgique ($x = 0$) :

$$N_a d_p = N_d d_n \quad (4.71)$$

$$\Delta\Phi_0 = \frac{4\pi e}{2\epsilon_r} (N_a d_p^2 + N_d d_n^2) \quad (4.72)$$

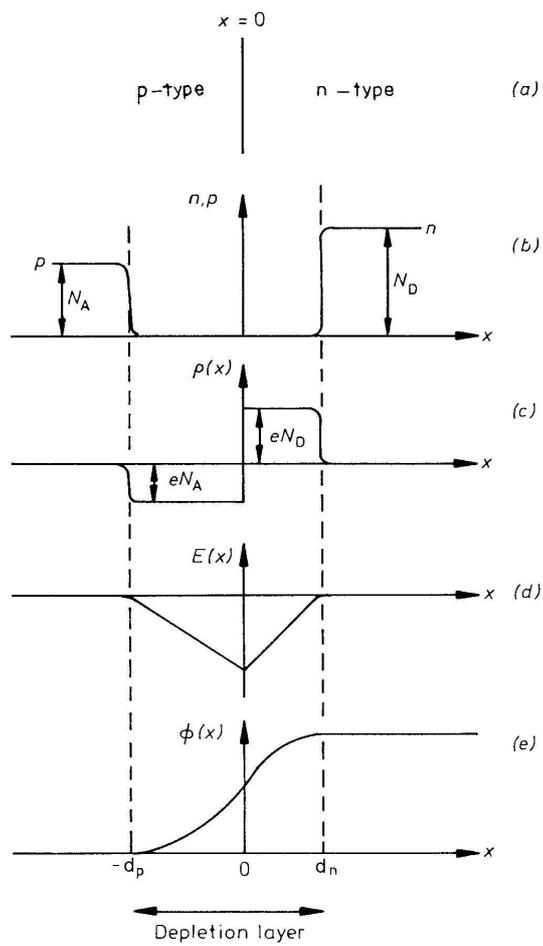


FIG. 4.16 – Evolution de la densité de porteurs (b), de la densité de charge nette (c), du champ électrique (d) et du potentiel (e) le long d'une jonction PN.

On en déduit :

$$d_n = \sqrt{\frac{\epsilon_r}{2\pi e} \frac{N_a}{N_d(N_a + N_d)} \Delta\Phi_0} \quad (4.73)$$

$$d_p = \sqrt{\frac{\epsilon_r}{2\pi e} \frac{N_d}{N_a(N_a + N_d)} \Delta\Phi_0} \quad (4.74)$$

$$(4.75)$$

et la largeur totale de la zone de déplétion vaut :

$$d_n + d_p = \sqrt{\frac{\epsilon_r}{2\pi e} \frac{(N_a + N_d)}{N_a N_d} \Delta\Phi_0} \quad (4.76)$$

Le champ électrique maximum se situe à la jonction métallurgique et vaut :

$$\mathcal{E}_{max} = \sqrt{\frac{8\pi e}{\epsilon_r} \frac{N_a N_d}{(N_a + N_d)} \Delta\Phi_0} = -\frac{2\Delta\Phi_0}{d_n + d_p} \quad (4.77)$$

Pour un cristal de Si avec des taux de dopage de 10^{22} m^{-3} , on trouve $d_n + d_p \approx 5000 \text{ \AA}$ et $\mathcal{E}_{max} \approx 3 \cdot 10^6 \text{ V m}^{-1}$.

La valeur non-constante du potentiel dans la zone de déplétion produit une courbure des bandes d'énergie tel que schématisé à la Figure 4.16. Gardons en mémoire que les structures de bandes présentées concernent les électrons de sorte qu'un saut de potentiel positif se traduit par un abaissement des énergies électroniques.

4.5.3 Jonction PN polarisée

A l'équilibre, la densité de porteurs en tout point d'une jonction PN non polarisée est fixée, néanmoins cet équilibre est un équilibre dynamique (Figure 4.17a). D'une part, même s'ils sont minoritaires, des électrons (resp. trous) existent dans la BC (resp. BV) de la région P (resp. N). Ceux situés au voisinage de la zone de déplétion seront aspirés par le champ électrique qui y règne, créant des courants négatifs $-j_e^{gen0}$ et $-j_t^{gen0}$, appelés courants de *génération*. D'autre part, les électrons (resp. trous) majoritaires dans la BC (resp. BV) de la région N (resp. P) vont avoir tendance à diffuser vers la région P (resp. N). Même s'ils doivent pour ce faire franchir une barrière de potentiel $e\Delta\Phi_0$, les porteurs majoritaires pourront le faire à température finie avec une probabilité proportionnelle à $e^{-e\Delta\Phi_0/k_B T}$, produisant des courants positifs $j_e^{rec0} = +j_e^0 e^{-e\Delta\Phi_0/k_B T}$ et $j_t^{rec0} = +j_t^0 e^{-e\Delta\Phi_0/k_B T}$ appelés courants de *recombinaison*. A l'équilibre, la densité de chaque type de porteur de part et d'autre de l'interface est cependant constante de sorte que les courants de génération et de recombinaison doivent nécessairement se compenser :

$$j_e^{gen0} = j_e^{rec0} \quad (4.78)$$

$$j_t^{gen0} = j_t^{rec0} \quad (4.79)$$

$$(4.80)$$

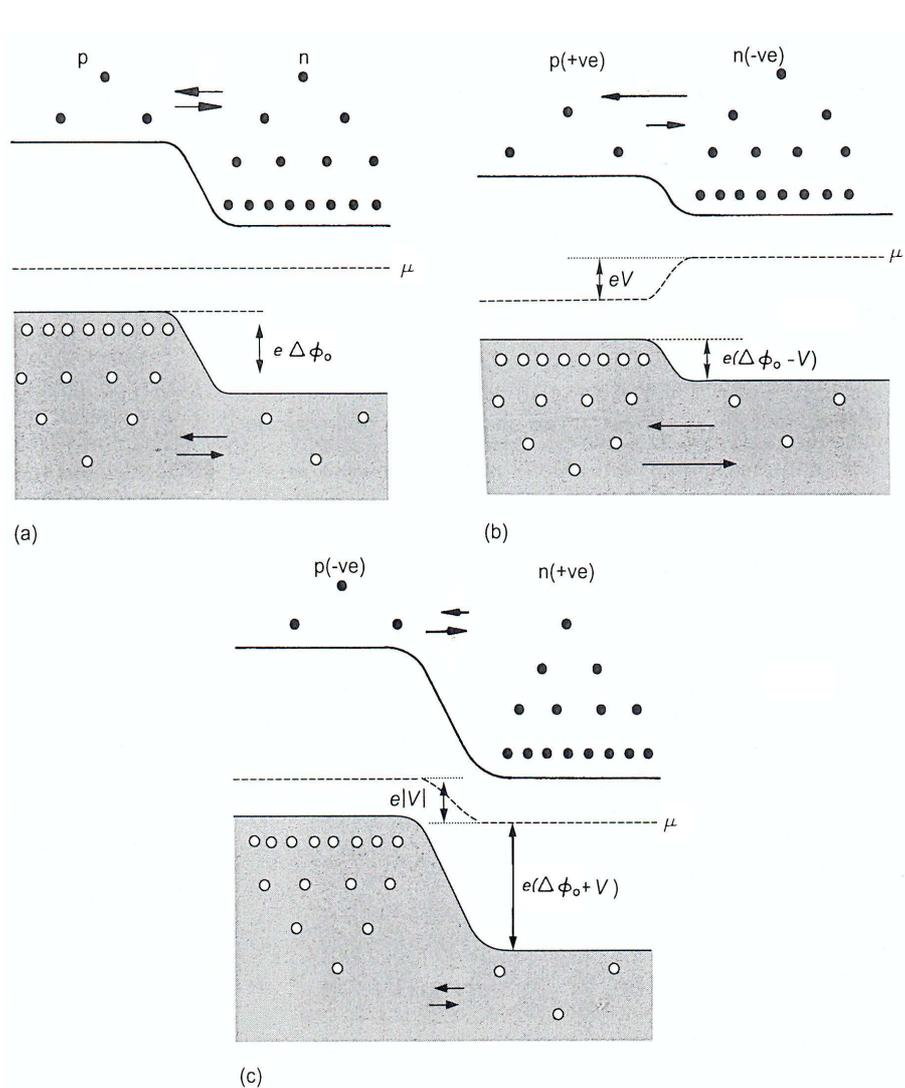


FIG. 4.17 – Evolution des courants d'électrons et de trous pour une jonction PN à l'équilibre $V = 0$ (a), polarisée en sens passant $V > 0$ (b) et polarisée en sens bloquant $V < 0$ (c).

Lorsqu'une différence de potentiel V est appliquée aux bornes de la jonction PN, la situation est différente (Figure 4.17b). En raison de l'appauvrissement en porteurs libres, la zone de déplétion présente une résistance beaucoup plus élevée que les autres régions. Par conséquent, la hauteur de la barrière de potentiel à la jonction $\Delta\Phi$ sera modifiée d'une amplitude pratiquement égale à la tension appliquée (Figure 4.18) :

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_0 - V. \quad (4.81)$$

où le signe “-” provient de la définition du sens positif de V (borne + coté P, borne - coté N).

La largeur de la zone de déplétion étant proportionnelle à $\sqrt{\Delta\Phi}$, sa valeur sera modifiée en présence du potentiel appliqué (Figure 4.18) :

$$d_{n,p} = d_{n,p}^0 \sqrt{1 - \frac{V}{\Delta\Phi_0}} \quad (4.82)$$

De la même manière, les courants de recombinaison, fonction de la hauteur de la barrière de potentiel, seront modifiés :

$$j_e^{rec} = +j_e^0 e^{-e(\Delta\Phi_0 - V)/k_B T} = j_e^{rec0} e^{eV/k_B T} \quad (4.83)$$

$$j_t^{rec} = +j_t^0 e^{-e(\Delta\Phi_0 - V)/k_B T} = j_t^{rec0} e^{eV/k_B T} \quad (4.84)$$

A l'inverse, les courants de génération, provenant de la dérive des porteurs minoritaires induite par le champ, ne seront pas directement sensibles à l'amplitude de ce dernier de sorte que

$$j_e^{gen} \approx j_e^{gen0} \quad (4.85)$$

$$j_t^{gen} \approx j_t^{gen0} \quad (4.86)$$

En présence d'un potentiel externe V , les courants nets d'électrons et de trous (Figure 4.18) valent donc :

$$j_e = j_e^{rec0} e^{eV/k_B T} - j_e^{gen0} = j_e^{gen0} (e^{eV/k_B T} - 1) \quad (4.87)$$

$$j_t = j_t^{rec0} e^{eV/k_B T} - j_t^{gen0} = j_t^{gen0} (e^{eV/k_B T} - 1) \quad (4.88)$$

et le courant total s'écrit :

$$j = (j_e^{gen0} + j_t^{gen0}) (e^{eV/k_B T} - 1) \quad (4.89)$$

Ce résultat est illustré à la Figure 4.19.

Lorsque la jonction est polarisée positivement (sens “passant”), un courant circule et augmente exponentiellement avec V . A l'inverse, lorsque la jonction est polarisée négativement (sens “bloquant”) le courant est limité aux courants de génération des porteurs minoritaires et est en pratique quasi nul. Si la tension négative augmente trop fortement, le niveau de conduction coté N passera progressivement en-dessous du niveau de valence coté P. Pour des jonctions fortement dopées et des tensions appliquées négatives suffisamment élevées, les porteurs majoritaires pourront passer par effet tunnel à travers la zone de déplétion, provoquant une augmentation exponentielle et indésirée du courant. On parle alors de “claquage” de la jonction par *effet Zener* (Figure 4.20).

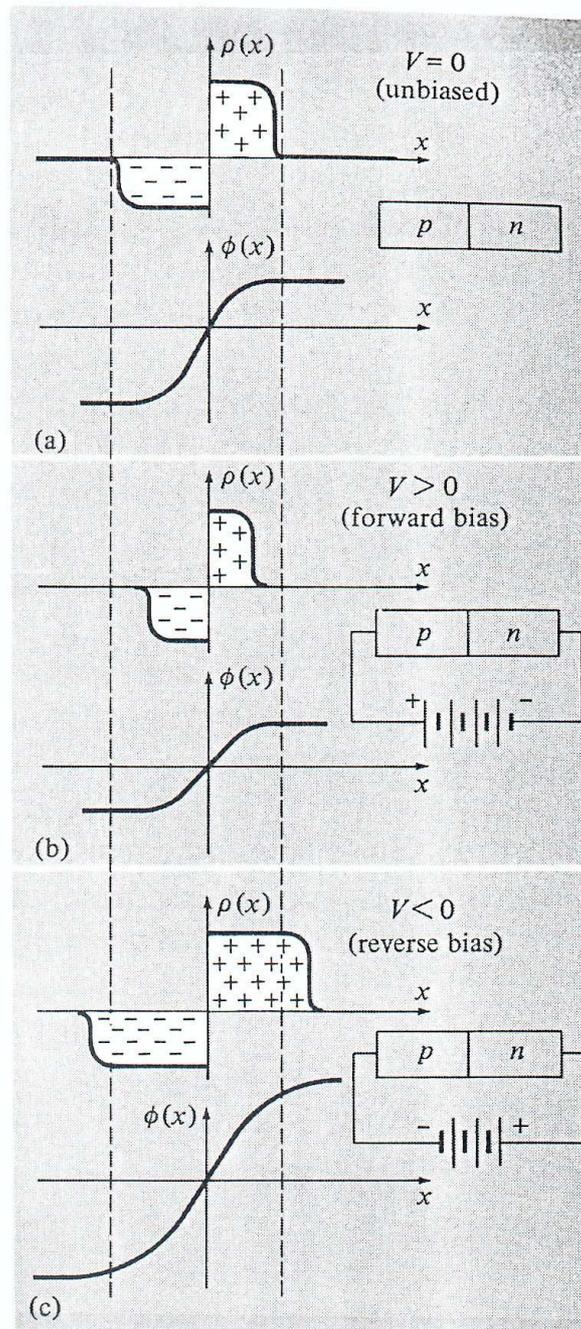


FIG. 4.18 – Evolution de la largeur de la zone de déplétion et du potentiel dans une jonction PN polarisée.

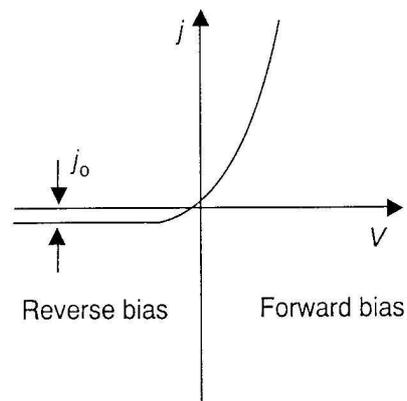


FIG. 4.19 – Courbe courant tension d'une jonction PN.

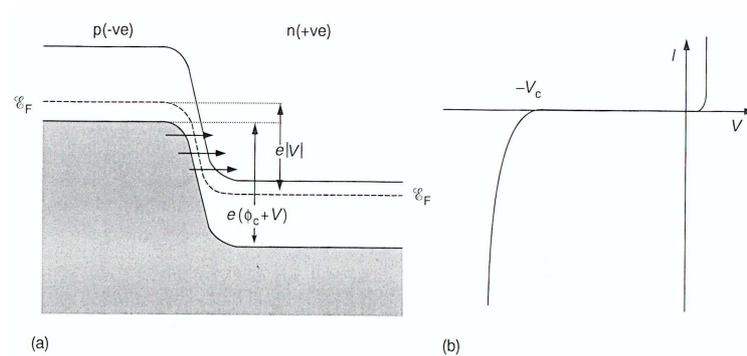


FIG. 4.20 – Claquage d'une jonction PN fortement dopée par effet Zener.

4.6 Quelques dispositifs à semi-conducteurs

La jonction PN telle que nous venons de la décrire constitue une *diode*, c'est à dire un dispositif électronique agissant comme une "valve anti-retour", permettant le passage du courant dans un sens mais pas dans l'autre. Les diodes électroluminescentes sont constituées d'une telle jonction : lorsqu'elle sont polarisées en sens passant, les courants de recombinaison emmènent les électrons (resp. trous) de la région N (resp. P) vers la région P (resp. N) où ils sont minoritaires et vont pouvoir se recombiner avec des trous (resp. électrons) en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_g$. De tels dispositifs reposant sur la facilité de recombinaison, on favorisera l'utilisation de semi-conducteurs à gap direct tel que le GaAs (Figure 4.21). Le choix du matériau sera aussi fonction de la largeur de sa bande interdite et dépendra en pratique de la couleur du rayonnement souhaité.

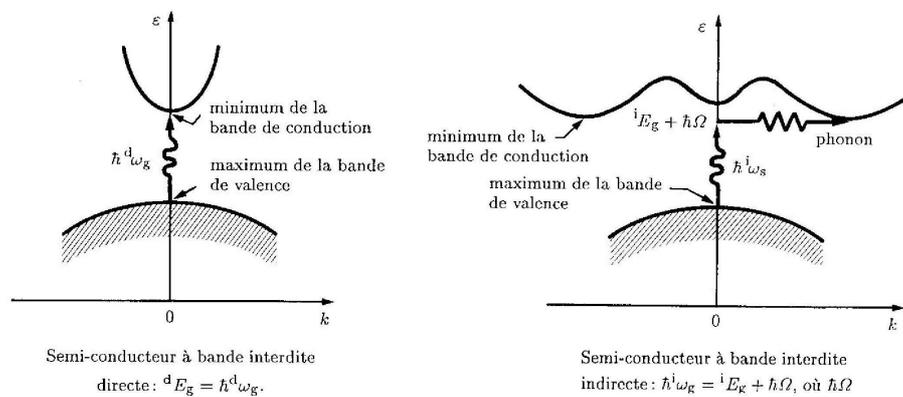


FIG. 4.21 – *Transitions directe et indirecte. La transition indirecte nécessite l'intervention d'un phonon.*

Il existe d'autres types de diode. La *diode Schottky* est un dispositif issu de la mise en contact d'un métal et d'un semi-conducteur dopé. De manière similaire à ce qui se passe dans la jonction PN, l'alignement des potentiels chimiques du métal et du semi-conducteur se fait par l'établissement d'une zone de déplétion et une courbure des bandes du semi-conducteur à l'interface. Ce type de dispositif a une courbe courant/tension comparable à celle de la jonction PN. Elle présente cependant en général une tension de seuil plus basse et des courants de fuites (courant résiduel en sens bloquant) plus élevés.

La jonction PN est aussi à la base de nombreux autres dispositifs tels que le transistor bipolaire découvert en 1947 par Brattain, Bardeen et Shockley ou le transistor MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) à la base de l'électronique actuelle. Le cas du transistor MOSFET est illustré à la Figure 4.23. Ce dispositif consiste en un substrat semi-conducteur qu'on est venu doper de manière à créer une structure N-P-N (ou P-N-P). Des contacts métalliques sont déposés sur les zones N qui constituent respectivement la *source* et le *drain*. Un contact métallique, appelé la *grille*, est également déposé sur la zone P mais séparé de celle-ci par une fine couche isolante d'oxyde. Le dispositif peut être décrit comme deux jonctions PN en série. Les tensions du substrat, de

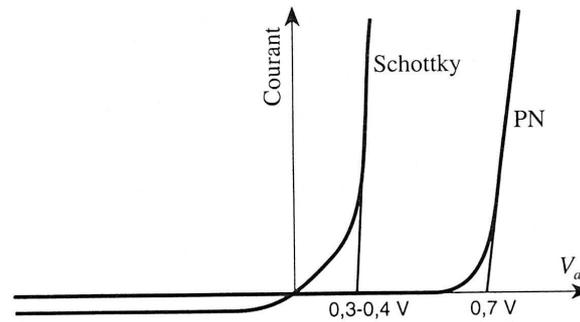


FIG. 4.22 – Comparaison des courbes courant-tension des diodes PN et Schottky.

la source et du drain sont fixées de sorte qu'une des jonctions est polarisée en sens passant et l'autre en sens bloquant (Figure 4.23) . Lorsque la tension de grille est nulle il n'y a donc aucun courant qui peut circuler entre la source et le drain. Par contre, lorsqu'on applique une tension positive sur la grille, on va produire une zone de déplétion au voisinage de la surface. Si la tension est suffisante, les porteurs minoritaires du substrat P (les électrons) vont venir s'accumuler à la surface d'oxyde y créant ce qu'on appelle un canal d'inversion. Ce canal d'électrons établit un contact conducteur entre la source et le drain, permettant l'établissement d'un courant. Le transistor agit donc comme un interrupteur, le courant entre la source et le drain pouvant être piloté par la tension de grille.

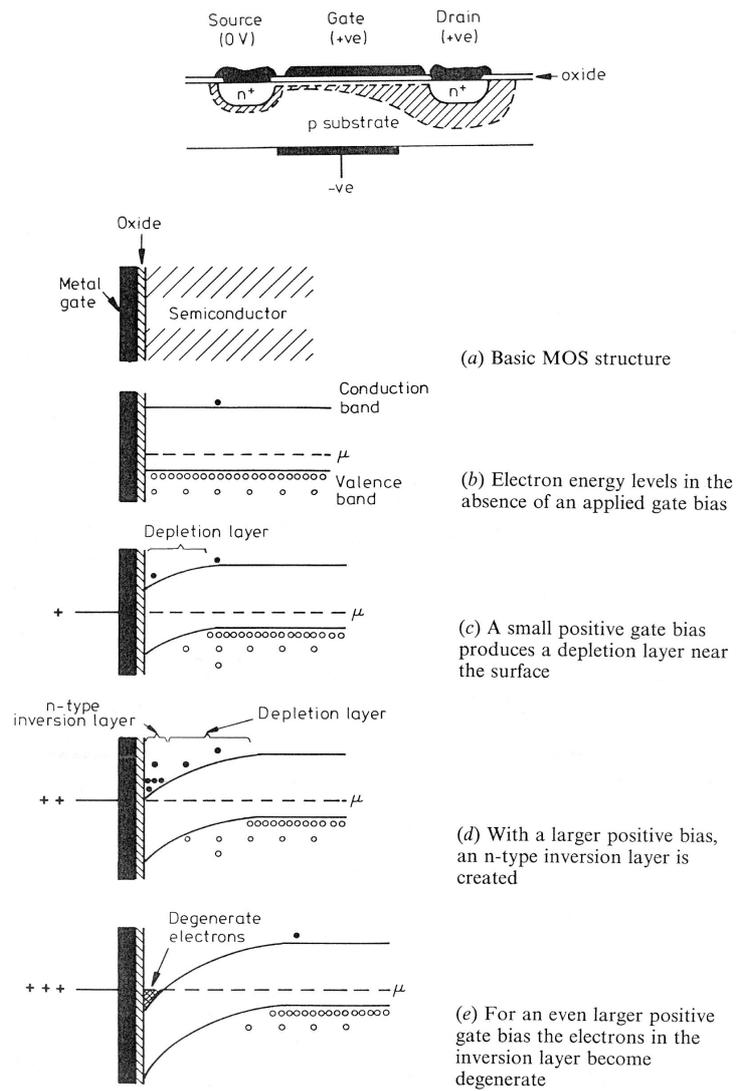


FIG. 4.23 – Transistor MOSFET.

Chapitre 5

Les transitions de phases

5.1 Introduction

Beaucoup de matériaux ont la capacité de subir des transitions de phases. Pourquoi alors qu'une phase particulière est stable dans certaines conditions, une autre le deviendra-t-elle lorsqu'on change la pression ou la température ? Comment cette transition s'effectuera-t-elle : de manière abrupte ou progressive ? De plus, les transitions de phases sont très souvent associées à l'amplification de certaines propriétés. Comme nous le verrons, bon nombre de matériaux fonctionnels sont sujets à différents types de transitions de phases et tirent leurs propriétés particulières de celles-ci.

Les transitions de phases peuvent être de natures très diverses : transitions magnétiques, métal-isolant, structurales. Dans ce chapitre nous nous intéresserons essentiellement aux transitions structurales, puisant la plupart des exemples parmi les composés de la famille ABO_3 . Nous décrirons en particulier les transitions de phases displacives où une phase apparaît comme une forme légèrement distordue de l'autre, cette distorsion produisant un abaissement de la symétrie du cristal.

Dans les Sections suivantes, nous allons d'abord nous interroger sur l'origine des transitions de phase. Nous introduirons ensuite le concept de paramètre d'ordre. Nous présenterons le formalisme de la théorie de Landau permettant de décrire les transitions de phase d'un point de vue macroscopique et phénoménologique. Nous présenterons ensuite une vision microscopique des transitions de phases displacives, ce qui permettra de justifier a posteriori certaines hypothèses de Landau.

5.2 Origine des transitions de phase : approche thermodynamique

Très souvent, les transitions de phases en température font évoluer le cristal d'une phase de haute symétrie, stable à haute température, vers une phase de plus basse symétrie, stable à basse température. L'évolution de la stabilité relative des différentes phases avec la température peut se comprendre qualitativement de la manière suivante.

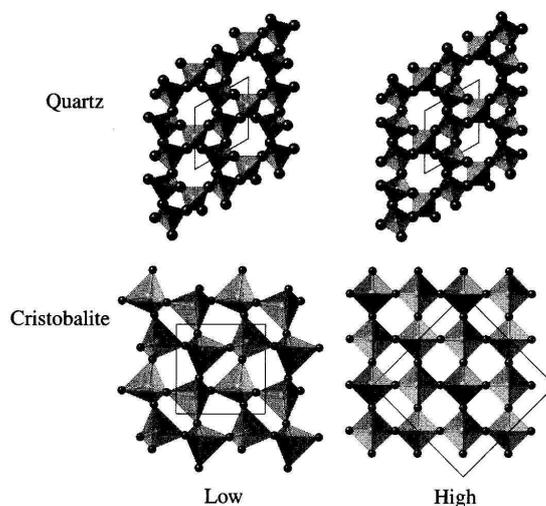


FIG. 5.1 – Structure des deux phases du quartz et de la cristobalite.

D'un point de vue thermodynamique, la phase la plus stable dans des conditions de pression et de température données est celle qui minimise l'énergie libre de Gibbs :

$$G = H - TS = (U + PV) - TS \quad (5.1)$$

$$= F + PV = (U - TS) + PV \quad (5.2)$$

où H est l'enthalpie, T la température, S l'entropie, P la pression, V le volume et F l'énergie libre.

A basse température, l'enthalpie domine : la phase de basse symétrie étant souvent plus compacte, elle possédera une énergie interne et un volume plus petits, la rendant plus stable. A haute température, le terme entropique $-TS$ va dominer. La phase de haute température étant moins compacte, les liaisons interatomiques et les fréquences de phonons associées seront plus faibles, conduisant à une entropie plus grande. La transition de phase se passera lorsque le gain entropique de la phase de haute symétrie compensera son excès d'enthalpie par rapport à la phase de basse symétrie.

Ce petit raisonnement reste extrêmement qualitatif et n'est pas général mais il met en lumière que la transition de phase en température met en balance l'enthalpie et l'entropie du système. Dans les sections suivantes, nous nous intéresserons essentiellement aux transitions en température et garderons en mémoire cet élément.

5.3 Le paramètre d'ordre

Toute transition de phases marque la séparation entre deux états distincts et identifie la modification d'une (ou éventuellement plusieurs) caractéristique intrinsèque du cristal qu'on identifie comme le *paramètre d'ordre* de la transition. En toute généralité, le

paramètre d'ordre peut se définir comme une grandeur physique caractéristique dont la valeur passera de zéro à une valeur non-nulle à la transition. C'est une grandeur soit microscopique soit macroscopique dont seule l'amplitude est supposée varier avec la température et dont l'évolution permet de décrire la transition de phase. Illustrons cela à l'aide de différents exemples.

Dans les matériaux magnétiques, un paramètre d'ordre possible est le moment magnétique macroscopique du cristal :

$$\langle m \rangle = \frac{1}{N} \sum_i m_i \quad (5.3)$$

obtenu comme la moyenne des moments magnétiques individuels des différents ions magnétiques. Ce paramètre permet de décrire, par exemple, la transition d'une phase paraélectrique vers une phase ferromagnétique tel qu'illustré à la Figure 5.2. Dans la phase paramagnétique, les moments magnétiques individuels sont orientés au hasard de sorte que le moment magnétique total est égal à zéro. Dans la phase ferromagnétique, les moments magnétiques ont une orientation préférentielle et le moment magnétique total prend une valeur non-nulle.

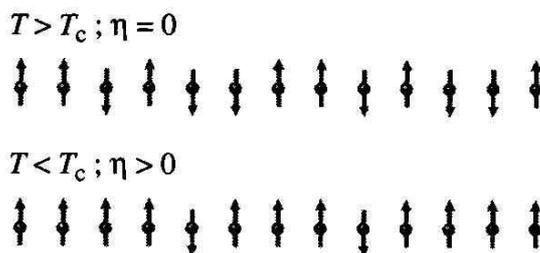


FIG. 5.2 – Illustration du passage d'une phase paramagnétique vers une phase ferromagnétique.

Dans les matériaux ferroélectriques tels que le le BaTiO_3 ou le PbTiO_3 , un paramètre d'ordre naturel est la polarisation spontanée macroscopique du cristal qui, si on veut faire l'analogie avec les matériaux magnétique ci-dessus, peut s'obtenir comme la somme des moments dipolaires électriques individuels des différentes mailles du cristal. A la transition de la phase paraélectrique vers la phase ferroélectrique, la polarisation spontanée passe de zéro à une valeur non-nulle. Cette transformation s'accompagne d'un déplacement des atomes du cristal. Un autre paramètre d'ordre possible est donc la distorsion polaires ξ des atomes schématisée la Figure 5.3. En pratique, la polarisation résulte de cette distorsion polaire ($P = (1/\Omega a_0) Z^* \xi$) de sorte que ces deux paramètres d'ordre sont en fait identiques et la traduction en langage macroscopique ou microscopique d'un même phénomène.

D'autres matériaux tels que le SrTiO_3 sont sujets à des distorsions structurales non-polaires consistant en des rotations des octaèdres formés par les atomes d'oxygène (Figure

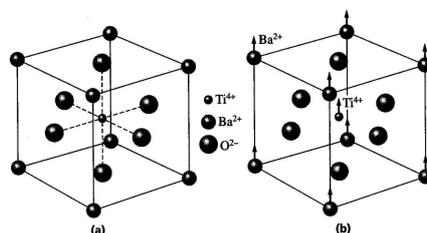


FIG. 5.3 – Distorsion polaire du BaTiO_3 . Cette distorsion est associée à un phonon en centre de zone et est qualifiée de ferroélectrique.

5.4). Ces rotations, détectables aux rayons X, constituent le paramètre d'ordre de la transition, leur amplitude passant de zéro à une valeur non-nulle à la transition.

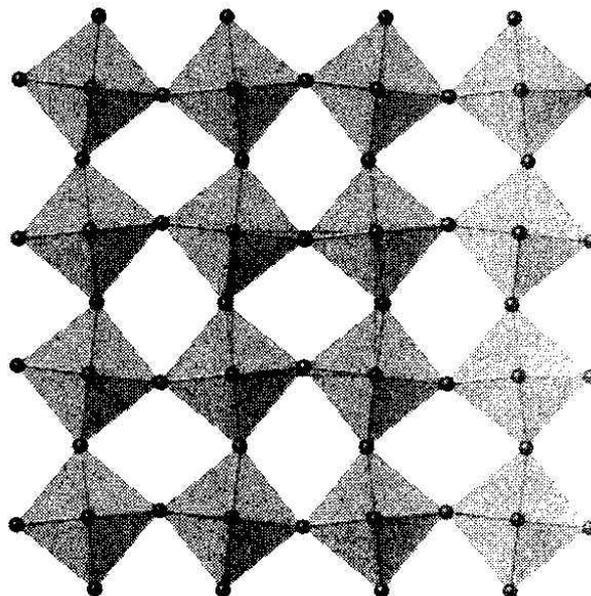


FIG. 5.4 – Rotation des oxygènes dans le SrTiO_3 . Cette distorsion non-polaire est associée à un phonon en bord de 1BZ et est qualifiée d'antiferrodistortive.

Dans les exemples ci-dessus, la transition à été décrite en terme d'un paramètre d'ordre particulier mais en pratique, il n'est pas inhabituel que différents paramètres d'ordre se combinent. Par exemple, dans les ferroélectriques, l'apparition de la polarisation (ou de manière équivalente la distorsion polaire) s'accompagne d'une déformation macroscopique de la cellule élémentaire et la description correcte de la transition nécessite de prendre ces deux paramètres en compte pour décrire la transition. Dans ce cas, la polarisation qui est le moteur de la transition est qualifiée de paramètre d'ordre primaire tandis que la déformation de la cellule élémentaire qui en résulte est qualifiée de paramètre d'ordre secondaire.

Ces exemples illustrent que le paramètre d'ordre peut être aussi bien une grandeur macroscopique que microscopique. L'étude des transitions de phase vise à prédire et à comprendre comment et pourquoi le paramètre d'ordre évolue en fonction de la température ou de la pression. Va-t-il évoluer de manière abrupte ou de manière douce ? Quel sera l'impact de cette évolution sur les diverses propriétés du cristal ? C'est ce que nous allons essayer de décrire maintenant.

5.4 Approche macroscopique : théorie de Landau

La théorie de Landau est une théorie phénoménologique et macroscopique permettant de décrire les transitions de phase. Si on ne s'intéresse par simplicité ici qu'à l'évolution en température (i.e. posant que la pression est nulle), on peut négliger le terme $+PV$ et, d'un point de vue thermodynamique, la phase stable à une température donnée sera celle qui minimise l'énergie libre $F = U - TS$. Pour être plus concret, nous allons présenter ici le formalisme de Landau appliqué aux ferroélectriques, considérant la polarisation macroscopique (notée P ci-après et à ne pas confondre avec la pression) comme le paramètre d'ordre unique de la transition¹.

L'hypothèse de base de Landau est que l'énergie libre peut s'écrire sous la forme d'un développement polynomial du paramètre d'ordre, le même développement restant valable au-dessus et en-dessous de la température de transition. Ceci impose un certain nombre de contraintes sur les termes permis dans l'expansion de l'énergie qui doit en effet rester invariante sous les opérations de symétrie de la phase la plus symétrique. Dans le cas d'une transition ferroélectrique, la phase paraélectrique étant centrosymétrique, seuls les termes pairs seront permis dans le développement qui prend la forme :

$$F = g_0 + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \frac{1}{6}g_6P^6 \quad (5.4)$$

Landau postule que tous les paramètres du développement sont constants, sauf le paramètre g_2 qui a une dépendance en température de la forme $g_2 = \gamma(T - T_0)$ avec γ positif. Lorsque $T > T_0$, g_2 est positif ainsi que la courbure de F autour de $P = 0$ qui correspond dès lors à un état stable. Lorsque $T < T_0$, g_2 devient négatif et $P = 0$ ne correspond plus à un équilibre stable. Pour que le système se stabilise dans une configuration de polarisation finie il faudra nécessairement qu'un des coefficients g_4 ou g_6 soit positif (sinon l'énergie va décroître indéfiniment). Comme nous allons le voir ci-dessous, selon le signe de g_4 , l'évolution du paramètre d'ordre à la transition sera différente. Lorsque g_4 est positif, on peut négliger g_6 et on parle d'une transition du second ordre. Lorsque g_4 est négatif, g_6 doit nécessairement être positif et on parle dans ce cas de transition du premier ordre.

¹En pratique une théorie détaillée des ferroélectriques nécessite de prendre également en compte les déformations de la maille qui constituent des paramètres d'ordre secondaires et que nous négligerons ici pour la simplicité.

5.4.1 Transition du second ordre

La transition du second ordre est celle décrite par une énergie libre de la forme :

$$F = g_0 + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 \quad (5.5)$$

avec $g_2 = \gamma(T - T_0)$ et $g_4 > 0$. L'évolution de F avec la température est illustrée à la Figure 5.5.

La polarisation spontanée P_s à une température donnée est celle qui minimise F de sorte qu'elle doit satisfaire :

$$\frac{\partial F}{\partial P} = g_2P_s + g_4P_s^3 = 0 \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = g_2 + 3g_4P_s^2 > 0 \quad (5.7)$$

Les minima de F sont :

$$P_s = 0 \text{ pour } T > T_c \quad (5.8)$$

$$P_s = \pm \left(\frac{\gamma}{g_4}\right)^{1/2} (T_0 - T)^{1/2} \text{ pour } T < T_0 \quad (5.9)$$

Pour des températures décroissantes, la polarisation passera de manière continue de zéro à une valeur finie à $T = T_0$, qui correspond donc à la température de la transition de phase T_C pour une transition du second ordre. Dans la phase polaire, à mesure que la température décroît, la polarisation augmentera comme $(T_0 - T)^{1/2}$ (Figure 5.6).

Pour comprendre l'origine de la transition de phase et la mettre en rapport avec la discussion thermodynamique que nous avons eue au début de ce chapitre, il faut se rappeler que

$$F = U - TS. \quad (5.10)$$

On en déduit que

$$dF = dU - TdS - SdT. \quad (5.11)$$

En l'absence de travail extérieur ($W = 0$), on a en outre que $dU = dQ = TdS$ de sorte que l'entropie peut se déduire de $dF = -SdT$ ou encore

$$S = -\frac{dF}{dT}. \quad (5.12)$$

Utilisant ce résultat, il nous est loisible de décomposer l'expression de F proposée par Landau comme suit :

$$U = g_0 - \frac{1}{2}\gamma T_0 P^2 + \frac{1}{4}g_4 P^4 \quad (5.13)$$

$$S = \frac{1}{2}\gamma P^2 \quad (5.14)$$

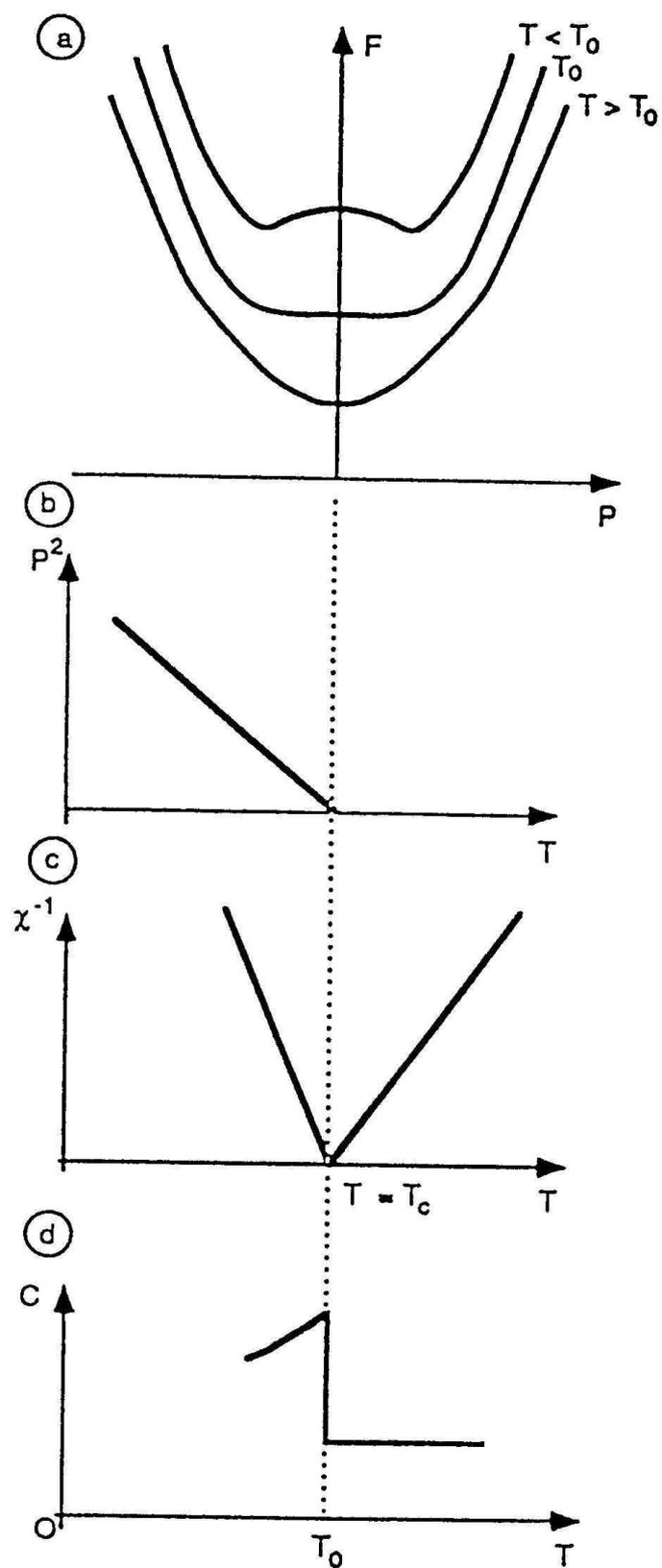


FIG. 5.5 – Transition de phase du second ordre.

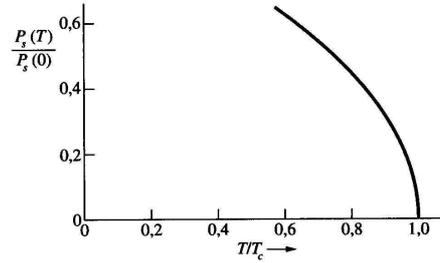


FIG. 5.6 – Evolution en température du paramètre d'ordre pour une transition du second ordre.

Notons que cette décomposition est identique à celle qu'on obtiendrait trivialement en séparant les termes dépendant et indépendant de T dans l'expansion de F .

Dans le formalisme de Landau, l'énergie interne U prend donc la forme d'un double puits de potentiel (courbure négative à l'origine, Figure 5.7) compatible avec la description microscopique et la présence d'un mode de phonon imaginaire dans la phase paraélectrique. L'entropie, quant'à elle, est assimilée à une simple parabole. A mesure que la température augmente, la contribution entropique augmente elle aussi jusqu'à la température $T = T_0$ à laquelle la courbure à l'origine de F change de signe.

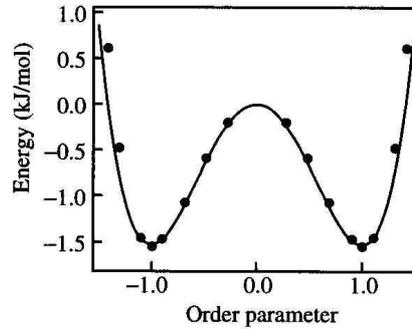


FIG. 5.7 – Evolution de l'énergie interne en fonction du paramètre d'ordre.

Pour $T > T_0$, $P_s = 0$ de sorte que $S = 0$. Pour $T < T_0$, $P_s^2 = (\gamma/g_4)(T_0 - T)$ et

$$S = \frac{1}{2} \frac{\gamma^2}{g_4} (T_0 - T) \quad (5.15)$$

Ce résultat est illustré à la Figure 5.5. L'entropie évoluera donc de manière continue à la transition.

La chaleur spécifique se définit comme $c = dU/dT$. Comme en l'absence de travail extérieur $dU = dQ = TdS$, on en déduit

$$c = T \frac{dS}{dT} = -T \frac{d^2 F}{dT^2} \quad (5.16)$$

Pour $T > T_0$, $c = 0$ tandis que pour $T < T_0$, $c = -(1/2)(\gamma^2/g_4)T$. Ce résultat est illustré à la Figure 5.5. La chaleur spécifique évoluera donc de manière discontinue à la transition. L'appellation transition du *second ordre* est historique et provient du fait que la première fonction discontinue est c qui correspond à une dérivée *seconde* de F .

Il est également possible à travers ce formalisme de déterminer la susceptibilité diélectrique du système. En présence d'un champ électrique la fonction thermodynamique à minimiser n'est néanmoins plus l'énergie libre F mais l'enthalpie électrique $F' = F - E.D = F - E.P - \epsilon_0 E^2$. Cette enthalpie électrique est telle que $D = \epsilon_0 E + P = -dF'/dE$. Sous champ électrique E , la polarisation spontanée est celle qui minimise F' et qui garantit donc

$$\frac{\partial F'}{\partial P} = g_2 P_s + g_4 P_s^3 - E = 0 \quad (5.17)$$

Dans le SI, la susceptibilité diélectrique se définit comme $\chi = (1/\epsilon_0)\partial P/\partial E$ de sorte que dérivant l'expression précédente par rapport à E on trouve :

$$\epsilon_0 \chi (g_2 + 3g_4 P_s^2) - 1 = 0 \quad (5.18)$$

$$\rightarrow \chi = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{1}{\gamma(T - T_0) + 3g_4 P_s^2} \quad (5.19)$$

Si on cherche la susceptibilité sous champ électrique nul, la polarisation spontanée à considérer est également celle sous champ électrique nul. Reprenant les valeurs obtenues ci-dessus on en déduit :

$$\frac{1}{\chi} = \epsilon_0 \gamma (T - T_0) \quad \text{pour } T > T_c \quad (5.20)$$

$$\frac{1}{\chi} = \epsilon_0 2\gamma (T_0 - T) \quad \text{pour } T < T_0 \quad (5.21)$$

La susceptibilité diélectrique va donc diverger au voisinage de la transition de phase (Figure 5.5), ce qui correspond à ce qui est couramment observé en pratique dans les matériaux ferroélectriques (Figure 5.8). L'origine de cette divergence sera rediscutée à la fin de ce Chapitre et dans le Chapitre suivant dans une approche plus microscopique.

5.4.2 Transition du premier ordre

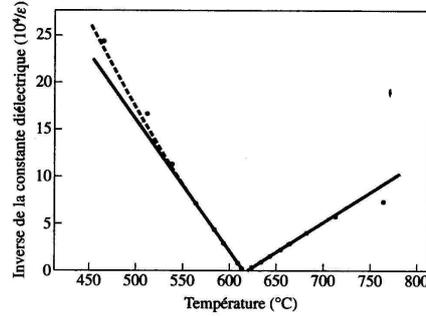
La transition du premier ordre est celle décrite par une énergie libre de la forme :

$$F = g_0 + \frac{1}{2}g_2 P^2 + \frac{1}{4}g_4 P^4 + \frac{1}{6}g_6 P^6 \quad (5.22)$$

avec $g_2 = \gamma(T - T_0)$, $g_4 < 0$ et $g_6 > 0$. L'évolution de F avec la température est illustrée à la Figure 5.9.

A nouveau, la polarisation spontanée P_s à une température donnée est celle qui minimise F de sorte qu'elle doit satisfaire :

$$\frac{\partial F}{\partial P} = g_2 P_s + g_4 P_s^3 + g_6 P_s^5 = 0 \quad (5.23)$$


 FIG. 5.8 – Evolution en température de la constante diélectrique du LiTaO_3 .

La résolution est néanmoins moins triviale que pour la transition du second ordre. Elle est facilitée en observant l'évolution de F avec la température telle qu'elle est illustrée à la figure 5.9. A haute température, la courbe ne présente qu'un seul minimum qui correspond à :

$$P_s = 0 \quad (5.24)$$

A mesure que la température diminue (en $T = T_0 + g_4^2/4\gamma g_6$), des minima supplémentaires apparaissent de part et d'autre de l'origine. La transition de phase aura lieu lorsque ces minima locaux correspondront au minimum global de F . Cela se passera en

$$T_C = T_0 + \frac{3g_4^2}{16\gamma g_6} \quad (5.25)$$

et en-dessous de cette température, la polarisation évoluera comme

$$P_s = \left(\frac{-g_4 + [g_4^2 - 4\gamma g_6(T - T_0)]^{1/2}}{2g_6} \right)^{1/2} \quad (5.26)$$

A T_C , la polarisation passera donc de manière abrupte et discontinue de zéro à la valeur $\sqrt{-3g_4/4g_6}$ tel qu'illustré à la Figure 5.10.

Les évolutions de la susceptibilité diélectrique et de l'entropie sont aussi discontinues et schématisée à la Figure 5.9. Dans le cas de la susceptibilité, le comportement dans la phase paraélectrique est identique que pour la transition du second ordre. La transition de phase prendra néanmoins naissance avant que $1/\chi = 0$.

Ceci illustre qu'en fonction de la valeur des paramètres, la transition peut être abrupte ou progressive. La théorie de Landau offre donc un formalisme à même de décrire des comportements très divers.

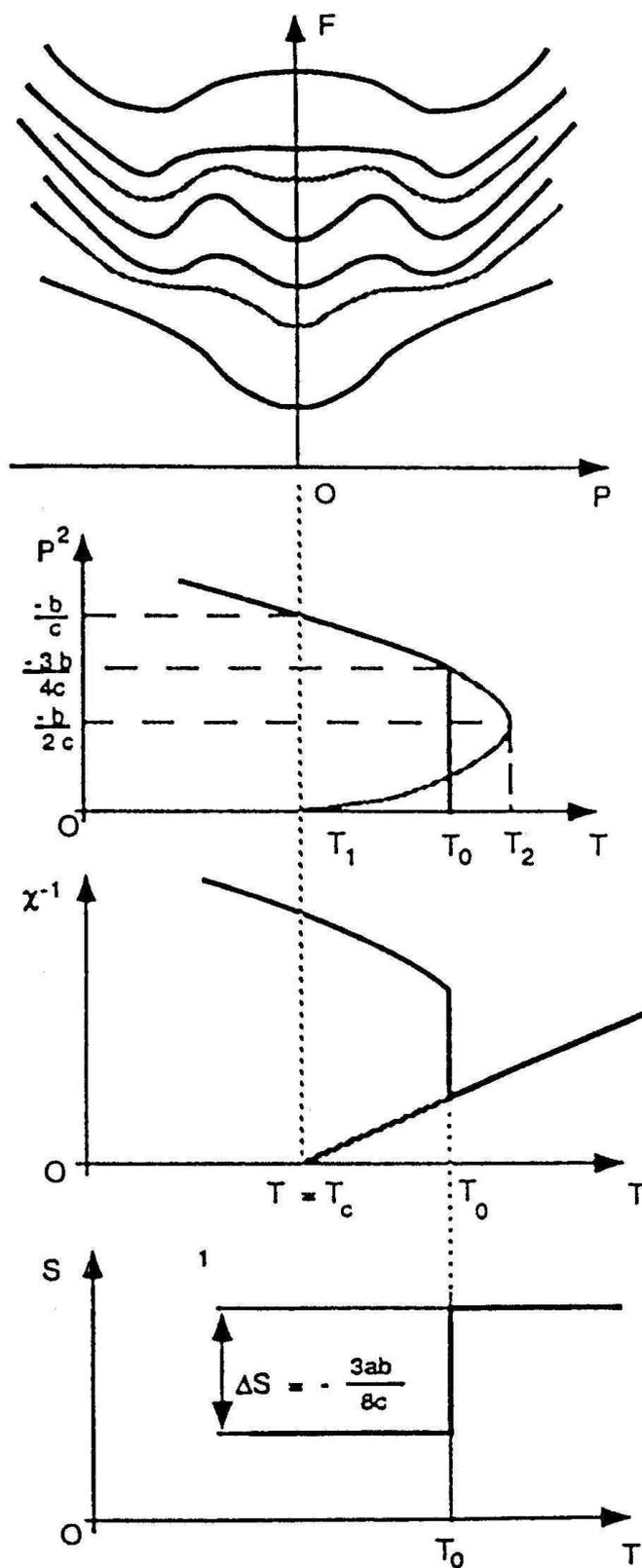


FIG. 5.9 – Transition de phase du premier ordre.

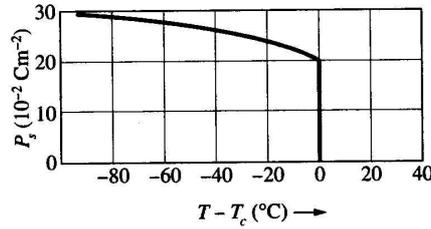


FIG. 5.10 – Evolution en température du paramètre d'ordre dans une transition du premier ordre.

5.5 Approche microscopique : transitions displacive et ordre-désordre

Dans la Section précédente nous avons introduit une approche phénoménologique permettant de décrire comment le paramètre d'ordre macroscopique évolue en fonction de la température. Aussi précieuse cette information soit-elle ceci ne nous renseigne néanmoins pas précisément sur le mécanisme microscopique de la transition pour lequel différentes alternatives peuvent être envisagées. En effet, le paramètre d'ordre macroscopique du système peut s'obtenir comme une moyenne de quantité microscopique. Dans le cas de la polarisation, on peut écrire :

$$\langle P \rangle = \frac{1}{V} \sum_i p_i \quad (5.27)$$

où V est le volume du cristal et p_i le moment dipolaire individuel de chaque maille, proportionnel à la distorsion atomique polaire par rapport à la phase paraélectrique. Le fait que $\langle P \rangle = 0$ dans la phase paraélectrique ne nous renseigne pas sur l'état microscopique du système dans cette phase : les p_i individuels sont-ils nuls ou seule leur moyenne l'est-elle ?

5.5.1 Transition ordre-désordre

Le modèle ordre-désordre fait l'hypothèse que, pour un ferroélectrique par exemple, les distorsions polaires locales sont déjà présentes au-dessus de la température de la transition, mais orientées au hasard de sorte que la valeur moyenne de la polarisation est égale à zéro. A la transition on passe (de manière progressive ou abrupte) de cette configuration désordonnée à une configuration ordonnée, donnant naissance à une polarisation macroscopique non-nulle.

Ce type de modèle correspond à la description que l'on donne habituellement des transitions magnétiques pour lesquelles les moments magnétiques locaux sont présents à toutes les températures. Dans le cadre des oxydes ferroélectriques, ce type de description fut également proposé dans les années soixantes par Comes, Lambert et Guinnier

sous la forme du “modèle à 8 sites”. Sur base de lignes diffuses observées aux rayons X dans le BaTiO_3 et le KNbO_3 , ils ont proposé que la polarisation était déjà présente localement dans la phase cubique paraélectrique de ces matériaux mais orientée au hasard dans chaque cellule élémentaire selon une des 8 orientations [111]. Lors des transitions ferroélectriques successives de ces deux matériaux de la phase cubique vers des phases successivement tétragonale, orthorhombique et rhomboédrique, les dipôles locaux s’organisent et s’orientent progressivement selon seulement 4, puis 2, puis 1 seul des 8 sites permis (Figure 5.11).

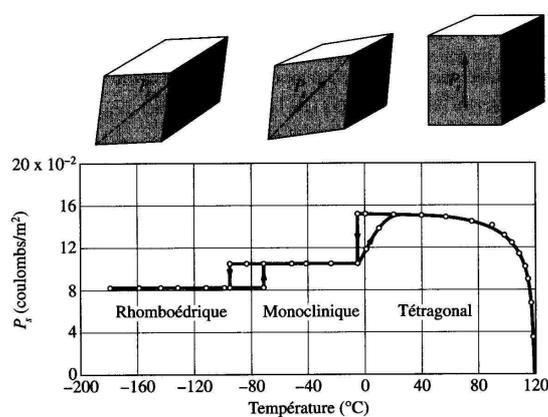


FIG. 5.11 – Transitions de phase successives du BaTiO_3 .

5.5.2 Transition de phase displacive

A l’inverse, le modèle de la transition de phase displacive fait l’hypothèse que la phase paraélectrique est non-polaire, même à l’échelle microscopique. La transition de phase provient alors de l’amollissement d’un mode de phonon particulier dont la fréquence diminue peu à peu lorsque la température décroît pour amener le cristal dans une structure de symétrie inférieure lorsqu’elle atteint zéro.

De manière qualitative on peut dire que le modèle ordre-désordre postule l’existence d’un double- (ou multi-) puits de potentiel indépendamment de la température et explique la transition de phase par la manière d’occuper les différents minima. A l’inverse, le modèle displacif postule que c’est la forme du potentiel qui passe progressivement d’un simple puits à un double puits par l’amollissement d’un phonon particulier.

En pratique, les transitions de phase ont souvent un caractère mixte et il n’est pas toujours trivial d’établir le mécanisme microscopique de la transition. Les rayons X permettent de définir la symétrie de la phase haute température mais fournissent une information moyenne ne renseignant pas sur l’ordre ou le désordre local. Le caractère displacif peut néanmoins être mis en évidence par l’amollissement d’un mode de phonon.

5.6 Théorie du mode mou

La modèle displacif et la théorie du mode mou partent de l'observation qu'il existe dans la phase de haute symétrie stable à haute température, une distorsion pouvant conduire à $T = 0$ le cristal vers une structure plus stable de symétrie inférieure. Il existe donc nécessairement dans cette phase un mode de phonon particulier tel que $\omega_0^2 < 0$. C'est ce que nous avons observé par exemple dans la phase cubique du BaTiO_3 dans laquelle il existe un mode transverse optique polaire instable en Γ , possédant une fréquence imaginaire. Dans le SrTiO_3 , le cristal est instable vis-à-vis d'une rotation des octaèdres d'oxygène et cela se traduit dans la phase cubique par l'existence d'un mode de phonon de fréquence imaginaire en bord de 1BZ.

A haute température, le cristal est néanmoins stable dans la phase de haute symétrie de sorte que dans ce régime, le phonon en question doit avoir une pulsation $\tilde{\omega}^2 > 0$. Ces deux observations ne sont compatibles que si on admet que la pulsation du mode instable évolue avec la température. En pratique on observe une dépendance de la forme :

$$\tilde{\omega}^2 = \omega_0^2 + \beta T \quad (5.28)$$

telle que schématisée à la Figure 5.12.

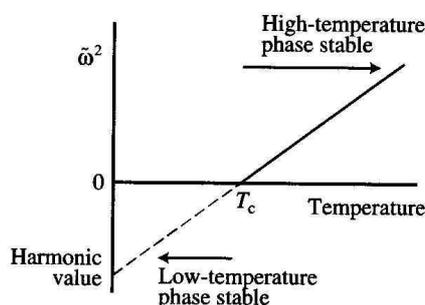


FIG. 5.12 – Evolution schématisique du carré de la pulsation du mode mou avec la température.

Ceci est illustré à la Figure 5.13 pour la distorsion ferroélectrique du PbTiO_3 et à la Figure 5.14 pour la distorsion antiferrodistortive du SrTiO_3 . Dans les deux cas on observe que le carré de la pulsation du mode mou décroît linéairement avec la température et la transition de phase se manifeste au moment où cette pulsation atteint zéro. En deçà de la transition, on se trouve dans une autre phase et le cristal n'est plus instable vis-à-vis de cette distorsion de sorte que $\tilde{\omega}^2 > 0$. Il est intéressant de souligner que si on considère la distorsion structurale apparaissant à la transition de phase et qu'on la compare au vecteur propre du mode instable de la phase de haute symétrie, on observe une excellente correspondance (99% de recouvrement dans le cas du BaTiO_3 par exemple) confirmant le modèle displacif qui associe la transition de phase à la condensation d'un mode de phonon particulier.

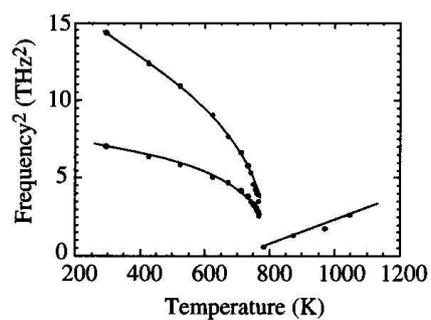


FIG. 5.13 – Evolution en température du carré de la pulsation du mode mou ferroélectrique dans le PbTiO_3

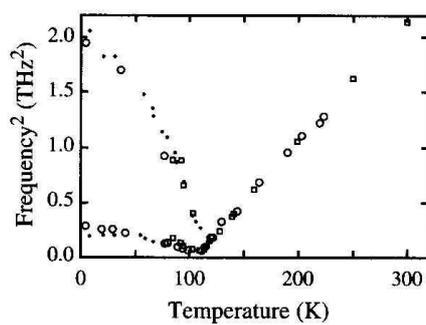


FIG. 5.14 – Evolution en température du carré de la pulsation du mode mou antiferrodistortif dans le SrTiO_3 .

La question sous-jacente à cette théorie réside dans l'origine de la dépendance en température de la pulsation du mode mou. Lorsqu'on parle de fréquence de phonon, on se place dans l'approximation harmonique (cfr Chapitre 3) et la pulsation d'un phonon particulier est directement reliée à la courbure du potentiel autour des positions d'équilibre. Lorsqu'on est à température finie, le cristal est en vibration et lorsqu'un phonon passe à un endroit donné, sa pulsation sera fonction de la courbure du potentiel autour de sa position instantanée et non d'équilibre. Si le potentiel était parfaitement harmonique, la courbure serait la même partout et la pulsation resterait identique. Si le potentiel est anharmonique, la présence d'autres phonons amenant le cristal dans une configuration différente du minimum où la courbure de l'énergie est différente aura pour effet de modifier les fréquences de phonon obtenues dans l'approximation harmonique. L'effet sera d'autant plus marqué que la température est élevée et qu'il y a de nombreux phonons présents. On parle de corrections anharmoniques et d'interactions phonon-phonon.

Allant au-delà de l'approximation harmonique dans le développement en série de l'énergie pour prendre en compte ces effets, on peut montrer que le couplage anharmonique du mode mou avec les autres phonons produit en fait une simple *renormalisation* de la fréquence au niveau harmonique de la forme :

$$\tilde{\omega}^2 = \omega_0^2 + \frac{k_B T}{2} \sum_{\text{modes}} \frac{\alpha_i^4}{\omega_i^2} \quad (5.29)$$

où α_i est le coefficient de couplage anharmonique du mode mou avec le phonon i et ω_i est la pulsation de ce dernier. Faisant une approximation similaire à celle faite dans le modèle d'Einstein pour la chaleur spécifique on peut reformuler cela sous la forme simplifiée :

$$\tilde{\omega}^2 = \omega_0^2 + \frac{k_B T}{2} \frac{\alpha_E^4}{\omega_E^2} \quad (5.30)$$

où α_E est un coefficient de couplage anharmonique effectif et ω_E la pulsation d'Einstein.

La température de la transition étant celle pour laquelle $\tilde{\omega}^2 = 0$, on déduit de l'équation précédente :

$$T_C = -\frac{2\omega_0^2\omega_E^2}{3R\alpha_E^4} \quad (5.31)$$

ce qui permet de réécrire :

$$\tilde{\omega}^2 = -\frac{\omega_0^2}{T_C}(T - T_C) = \omega_0^2 - \frac{\omega_0^2}{T_C}T \quad (5.32)$$

On retrouve donc bien la dépendance en température observée expérimentalement.

Ceci nous permet également de proposer une vision microscopique de la théorie de Landau. La polarisation macroscopique du cristal est directement proportionnelle à la distorsion atomique polaire associée au soft mode, qui constitue le paramètre d'ordre

microscopique de la transition. Appelons ξ l'amplitude de cette distorsion polaire. Nous pouvons développer l'énergie libre du crystal en fonction de ξ et écrire :

$$F = \frac{1}{2}\tilde{\omega}^2\xi^2 + \frac{1}{4}\kappa_4\xi^4 + \frac{1}{6}\kappa_6\xi^6 \quad (5.33)$$

$$= -\frac{1}{2}\frac{\omega_0^2}{T_C}(T - T_C)\xi^2 + \frac{1}{4}\kappa_4\xi^4 + \frac{1}{6}\kappa_6\xi^6 \quad (5.34)$$

Nous retrouvons donc une équation de la même forme que celle postulée par Landau. Le double puits de potentiel associé à l'énergie interne correspond à l'évolution de l'énergie en fonction de ξ , tandis que la forme parabolique de l'entropie revient à prendre en compte les interactions phonon-phonon. Ceci permet de justifier a posteriori pourquoi la théorie de Landau qui postule une simple dépendance linéaire en température du coefficient quadratique est particulièrement bien adaptée pour décrire les transitions de phase displacives.

Nous verrons dans le chapitre suivant que la contribution du réseau à différentes propriétés fonctionnelles (constante diélectrique, piézoélectrique, électro-optique ...) peut s'exprimer sous une forme faisant intervenir un terme qui évolue comme $1/\omega^2$. Nous pouvons donc anticiper que l'amollissement du mode mou va avoir pour effet de produire une contribution divergente au voisinage de la transition de phase. Ceci est tout à fait compatible avec le comportement de la susceptibilité diélectrique discutée précédemment dans le cadre de la théorie de Landau et constitue une preuve complémentaire de la cohérence des approches microscopique et macroscopique.