

Faculté des Sciences-Département de physique –Master 1

Cours : Propriétés Physiques des Solides

Enseignant : Prof. Bouzabata B.

Série I - TD- Chapitre 1- --- Modèle de l'électron presque libre

Rappel :

Les électrons dans un solide sont plongés dans un potentiel dû aux autres électrons et aux atomes ou ions (si l'on considère les électrons de valence, z par atome). Lorsque le potentiel est considéré comme faible (cas de certains métaux), on peut améliorer les résultats du modèle de l'électron libre et expliquer certaines propriétés physiques du solide comme l'existence d'isolants, etc.. Ces propriétés sont généralement étudiées à partir de la relation de dispersion $\mathcal{E}(k)$, déduite de la résolution de l'équation de Schrödinger, où les électrons sont presque libres, c'est-à-dire se déplaçant dans un potentiel faible.

Les solutions de cette équation (discutée et développée dans le cours pour un réseau linéaire d'atomes (1D), chapitre 1) se résument à :

- relation de dispersion $\mathcal{E}(k)$ est celle obtenue pour des électrons libres : $\mathcal{E}(k)$ est proportionnelle à k^2 (courbe parabolique) lorsque k est relativement loin de la limite des zones de Brillouin.

- proche et à la limite des zones de Brillouin, $\mathcal{E}(k)$ s'écarte de façon symétrique de la valeur $\mathcal{E}^0(k \simeq k_0)$ à la limite de la zone de $2V_{ijk} = \mathcal{E}^{0+} - \mathcal{E}^{0-}$. Cette bande interdite implique que $\mathcal{E}(k)$ est limitée à des bandes séparées par une bande Interdite et explique que certains solides peuvent être des isolants ou des conducteurs. La forme de $\mathcal{E}(k)$ (courbe diminuant) explique aussi le comportement de certains alliages (alliages d'Heusler type Cu-Zn) avec des transitions de structures cristallographiques.

Exercice 1

N atomes sont alignés le long d'un axe $x'x$, équidistants de a . Les électrons (z par atome) se déplacent le long de l'axe sous l'influence d'un potentiel $V(x)$ faible.

- Tracer la 1^{ère} zone de Brillouin et la courbe de dispersion $\mathcal{E}(k)$ (calculée dans le cours, Chap. 1) prévue et l'énergie de Fermi .
- Montrer que si z est pair, le solide est électriquement un isolant, à $T= 0$ K. En fait cette règle admet des exceptions notamment dans certains oxydes de métaux.

Exercice 2

Considérons une surface de solide composé d'un réseau carré de N atomes ($N=N_xN_y$) séparés par une distance $a= 2.7 \text{ \AA}$. Les atomes sont divalents et les électrons presque libres se déplacent le long de (x,y) sous un potentiel faible .

- Tracer la 1^{ère} zone de Brillouin et la courbe de dispersion $E(k)$ prévue dans les directions $\Gamma X(00\text{---}10)$ et $\Gamma M(00\text{---}11)$. Sachant que les bandes interdites sont $X_c - X_v = 2V_{10}$ et $M_c - M_v = 2V_{11}$, étudier les conditions pour lesquelles le solide est isolant ou conducteur.
- Dans le cas conducteur, tracer l'allure de la surface de Fermi.
- A.N : avec $2V_{10} = 4 \text{ eV}$ et $2V_{11} = 2 \text{ eV}$, est-il conducteur ou isolant ?

Exercice 3

Le film de type réseau rectangulaire est aussi observé dans les solides. Prenons un réseau rectangulaire de maille $a = 3 \text{ \AA}$ et $b = 4 \text{ \AA}$ avec un motif composé d'un atome d'espèce A (0,0) et un atome d'espèce B(1/2,1/2). La molécule AB a 2 électrons presque libres se déplaçant sur le réseau.

- Tracer son réseau réciproque, sa 1^{ère} zone de Brillouin, et la relation de dispersion $\mathcal{E}(k)$ dans les directions $\Gamma X(00\text{---}10)$, $\Gamma Y(00\text{---}01)$ et $\Gamma M(00\text{---}11)$.
- Déterminer les conditions pour lesquelles ce solide est isolant ?
- Dans le cas conducteur, tracer la surface de Fermi et préciser la localisation des électrons et des trous.
- Etudier le cas où les atomes A et B sont chimiquement identiques et que $z=2$ par atome. Comment est la surface de Fermi ?

Exercice 4-

Les changements de phase dans les alliages de substitution sont dus aux changements de l'énergie aux limites des zones de Brillouin. Cas de l'alliage CuZn.

La substitution d'atomes de Zn (ayant 2é /atome) aux atomes de cuivre provoque un accroissement du rayon de la surface de Fermi (k_F) et de l'énergie électronique de l'alliage. L'action du potentiel $V(r)$ crée une diminution de cette énergie lorsque la surface de Fermi entre en contact avec la 1^{ère} zone de Brillouin et une nouvelle structure cristallographique apparaît.

Etudions l'alliage $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ avec Cu (pur : cfc), $a = 3.6 \text{ \AA}$, $z = 1$) lorsque des atomes de Zn (pur : h.c ; $z=2$) sont substitués aux atomes de Cu. L'alliage passe de la phase α (cfc) à la phase β (cc) puis à la phase γ (structure cubique).

- Calculer le rayon de la surface de Fermi k_F du Cu.
- Quel est son réseau réciproque et calculer la distance k_M (dans l'espace réciproque) qui sépare le centre de la 1^{ère} zone de Brillouin de sa face la plus proche.
- Quel est le nouveau rayon de la surface de Fermi de l'alliage $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$.
- Quelle est la concentration (x_0) du Zn pour laquelle la surface de Fermi touche la limite de 1^{ère} zone de Brillouin (transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$). Quel est alors l'alliage $\text{Cu}_{1-x_0}\text{Zn}_{x_0}$.
- L'alliage $\text{Cu}_{1-x_0}\text{Zn}_{x_0}$ est cc (phase β) et de maille a_1 . Quelle est la nouvelle distance minimale (k'_M) entre le centre de la nouvelle 1^{ère} zone de Brillouin et la face la plus

proche. Quelle est la concentration x_1 pour laquelle l'alliage subit une nouvelle transition (de β à γ) et l'alliage $\text{Cu}_{1-x_1}\text{Zn}_{x_1}$.

- f) On suppose que la substitution du zinc aux atomes de cuivre ne change pas le paramètre cristallin et que le rayon des atomes considérés sphères dures est constant dans les phases α et β .
- Etablir la relation entre a et a_1 .
 - Evaluer les énergies du gaz d'électrons libres ($T=0^\circ\text{K}$) relatifs à N atomes des phases α (U_α) et β (U_β). Tracer ces énergies en fonction de la concentration x et expliquer qualitativement les changements de phase.

Série II - Chap. 2 et 3 -Conductivités électrique et thermique des matériaux.

Exercice 1 :

- a) Donner les valeurs de la résistivité électrique ρ d'un :
bon métal ; conducteur moyen ; mauvais conducteur ; du meilleur isolant électrique.
- b) Prenons le cas du cuivre ($\text{Cu}, z=1$; c_{fc} ; $a=3.61 \text{ \AA}$; $\epsilon_F=7 \text{ eV}$; $\theta_D=315^\circ\text{K}$)
- Calculer la densité électronique. Dépend-elle de la température ?
 - Estimer le temps de relaxation à la température ambiante.
 - Estimer le libre parcours moyen ($T=300^\circ\text{K}$) et a-t-il la même valeur à $T=20^\circ\text{K}$?
- c) Tracer $\rho(T)$ pour le cuivre et expliciter les phénomènes prédominants de conduction électrique à $T=700, 200$ et 20°K .

Exercice 2 :

Certains complexes (par exemple de Platine $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_0.3, 2\text{H}_2\text{O}$) conduisent le courant le long des chaînes Pt-Pt et sont isolants le long des axes perpendiculaires. Ils sont donc conducteurs unidimensionnels. Pour calculer leur conductivité, on prendra un axe $x'x$ composé de N atomes monovalents séparés par une distance $a = 5 \text{ \AA}$. Les électrons se déplacent le long de cet axe et ont un libre parcours moyen de 50 \AA . Le solide est constitué de rangées identiques parallèles à $x'x$.

- a) Calculer la densité des états électroniques $g(\epsilon)$ (réseau linéaire 1D)
- b) Estimer la chaleur spécifique électronique C_e
- c) Sachant que la chaleur spécifique du réseau $C_R = (\pi^2/3).Nk_B. (T/\theta_D)$, comparer C_e à C_R en calculant le rapport C_e/C_R .
- d) Evaluer la résistivité du solide constitué de l'axe $x'x$ de N atomes et de rangées identiques parallèles le long des axes $z'z$ et $y'y$.
- e) La loi de Wiedemann-Frantz est- elle toujours valable ?

Exercice 3 :

- De quoi dépend la conductivité thermique (κ) d'un matériau.
- Donner des valeurs de κ d'un :
bon métal ; bon , moyen ou mauvais conducteur thermique ; du meilleur isolant thermique.
- Tracer la variation du rapport $\kappa_e/\sigma.T$ et expliquer les variations de ce rapport .
- Estimer le libre parcours moyen d'un électron transportant de la chaleur (cas du Cu).
- Estimer le libre parcours moyen d'un phonon transportant de la chaleur (cas du diamant carbone).

Exercice 4 :

- Calculer σ du Cu et de l'Al (Al ; cfc ; $a = 4.04 \text{ \AA}$; $z = 3$) à $T = 300 \text{ °K}$. Peut-on donner une estimation à $T = 700 \text{ °K}$?
- Calculer κ_e du Cu à $T = 300 \text{ °K}$.
- Estimer la conductivité résiduelle (σ_r) si une mesure de sa résistivité donne une valeur de $6.10^{-8} \Omega.m$
- Comparer la variation de $\sigma(T)$ du métal Cu avec celle d'un semiconducteur (Si)
- Tracer $\kappa_e(T)$ et $\kappa_r(T)$ et préciser les phénomènes des variations.

Exercice 5 : Semiconducteurs

En utilisant les hypothèses développées dans le cours (Chap.2 ; bande de structure d'un semi conducteur : B_v et B_c , $\mathcal{E} = 0$ (origine) : énergie du sommet de la bande de valence , \mathcal{E}_g énergie du gap, densité d'états électroniques de type électron libre et approximation ($|E_F - \mathcal{E}_I| \gg k_B T$) :

- Calculer n_c et montrer que $n_c = B_1.(kT)^{3/2} . e^{-(\mathcal{E}_g - E_F)/kT}$
- Calculer p_v et montrer que $p_v = B_2 . (kT)^{3/2} . e^{-(E_F)/kT}$
- De quoi dépend le produit np .
- Evaluer B_1 et B_2 , n et p pour les cas suivants :
Si ($T = 300 \text{ °K}$) avec $m_e^* = m_t^* = 0.2 m_e$; $\mathcal{E}_g = 1 \text{ eV}$
Ge ($T = 300 \text{ °K}$) avec $m_e^* = m_t^* = 0.1 m_e$; $\mathcal{E}_g = 0.6 \text{ eV}$
- Calculer E_F du cas du semi conducteur intrinsèque
- Sachant qu'il est technologiquement difficile d'obtenir un cristal avec moins de 10^{11} impuretés / cm^3 , peut on avoir un Si ou un Ge intrinsèque ?
- Calculer ou estimer la conductivité σ du :
 - Ge si les mobilités sont $\mu_e = \mu_t = 3000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
 - Si si les mobilités sont $\mu_e = \mu_t = 1200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$