

Notes de Cours sur la  
Description statistique des électrons dans un matériau

(Université Joseph Fourier, Grenoble; Maitrise Science Physique 1999-2000.)

Frédéric Faure

1999-2000

# Contents

<b>1</b>	<b>Introduction à la physique statistique</b>	<b>3</b>
1.1	Préliminaire : Probabilités discrètes et continues (*)	4
1.1.1	Probabilités discrètes	4
1.1.2	Probabilités continues	5
1.2	Description d'un système isolé (ensemble microcanonique)	6
1.2.1	Une particule à une dimension	6
1.2.2	Cas d'une particule à 3 dimensions et de plusieurs particules; Notion de Micro-état	10
1.2.3	Méconnaissance de l'état du système: L'hypothèse ergodique et l'entropie	11
1.2.4	Exemple du raisonnement de base en physique statistique (*)	13
1.3	Contact entre deux systèmes	14
1.3.1	Deux systèmes avec échange d'énergie seulement	14
1.3.2	Echange de volume (paroi mobile) entre deux systèmes	18
1.3.3	Echange de particules (paroi poreuse) entre deux systèmes	19
1.3.4	Gaz parfait (*)	19
1.4	Contact avec un thermostat (ensemble canonique)	20
1.4.1	Egalisation avec la température extérieur	21
1.4.2	La loi de Boltzman	22
1.4.3	Calculs en pratique (*)	24
1.5	Echange d'énergie et de particules avec l'extérieur (ensemble Grand Canonique)	26
1.5.1	Probabilité d'un micro-état du système 1, loi de Boltzman	27
1.5.2	Calculs pratiques (*)	27
1.6	Cas de particules indépendantes et identiques	28
1.6.1	Description générale	28
1.6.2	Les Fermions	32
1.6.3	Les Bosons	36
1.7	Théorème d'équipartition de l'énergie	39
<b>2</b>	<b>Propriétés électriques des solides</b>	<b>40</b>
2.1	Connaissance empirique des métaux (*)	40
2.2	Théorie classique des métaux (Drude-Lorentz)	42
2.2.1	présentation rapide du modèle:	42

2.2.2	Prédictions correctes du modèle . . . . .	42
2.2.3	Problèmes du modèle . . . . .	43
2.3	Théorie quantique de Sommerfeld . . . . .	43
2.3.1	Modèle: . . . . .	43
2.4	Electrons dans le potentiel périodique d'un cristal . . . . .	45
2.4.1	Potentiel périodique→Spectre d'énergie en bandes . . . . .	46
2.5	Conducteurs, Isolants et semi-conducteurs . . . . .	50
2.5.1	Métal ou isolant ? . . . . .	50
2.5.2	Propriétés "optiques" (*) . . . . .	51
2.5.3	Variation de la résistivité des métaux avec la température . . . . .	52
2.6	Suppléments (*) . . . . .	53
2.6.1	Théorie de Bloch . . . . .	53
2.6.2	Déplacement d'un électron dans un cristal . . . . .	54
<b>3</b>	<b>Les semi-conducteurs</b> . . . . .	<b>57</b>
3.1	Généralités . . . . .	57
3.2	Semi-conducteur de type $N$ (négatif) . . . . .	58
3.3	Semiconducteur de type $P$ (positif) . . . . .	60
3.4	L'effet Hall . . . . .	61
3.5	Jonction N-P . . . . .	62
3.6	Le transistor $PNP$ . . . . .	64

# Chapter 1

## Introduction à la physique statistique

**But de la physique statistique** Étude de systèmes contenant beaucoup de particules, en choisissant une description générale probabiliste.

On fait une différence entre l'étude du système à l'équilibre (plus d'évolution macroscopique) ou hors équilibre.

On démontre les lois de la thermodynamique à partir des lois de la physique microscopique (mécanique quantique).

**But principal de ce cours** Description des électrons dans un métal ou semi-conducteur, appelé "gaz dégénéré de fermions"

### Références

- **Feynmann** "mécanique" chap 42 et 39 → 46: en introduction.
- **Diu** "Physique Statistique": livre complet, bien précis, assez technique. C'est notre référence.
- **L. Couture, R. Zitoun**, "*Physique statistique*" Edition ellipses, 1992, chapitres 1,2.

### Historique :

(cf Diu p201)

L'analyse des moteurs thermiques au XIX a amené la thermodynamique, science très élaborée et générale basée sur quelques principes. Mais le second principe (entropie) restent encore mystérieux.

On va voir l'origine microscopique de l'entropie  $S$ , de la température  $T$ , de la pression  $p$ , du potentiel chimique  $\mu$ , et de la distribution de Boltzman  $e^{-E/kT}$  bien connue,...

## 1.1 Préliminaire : Probabilités discrètes et continues (\*)

Cette section est traitée en TD. On donne ici les formules importantes à retenir à la suite du TD.

### 1.1.1 Probabilités discrètes

Considérons une séquence d'évènement aléatoires où il y a **N évènements possibles**, chacun ayant la probabilité  $p_i$ .

Les probabilités vérifient **la relation de normalisation**:

$$\sum_{i=1}^N p_i = 1$$

et **la positivité**:

$$p_i \geq 0 \quad \forall i$$

Si  $V_i$  est une grandeur associée à l'évènement  $i$ , la **valeur moyenne** observée de cette grandeur sera:

$$\langle V \rangle = \sum_{i=1}^N p_i V_i$$

En pratique, il arrive que l'on sait que chaque probabilité  $p_i$  varie proportionnellement à une fonction donnée  $n_i$  :

$$p_i \propto n_i$$

On écrit qu'ils sont égaux à une constante près:

$$p_i = \frac{1}{Z} n_i$$

Cette constante est ensuite déterminée par la relation de normalisation  $\sum_{i=1}^N p_i = 1$  qui donne:

$$Z = \sum_{i=1}^N n_i$$

En physique statistique, cette constante de normalisation  $Z$  est très utilisée. Son expression dépend de paramètres extérieurs au problème comme la température  $T$ , la pression  $P$ ,... et porte le nom de **fonction de partition**.

Pour **des évènements indépendants**,  $i, j$  les probabilités se multiplient:

$$p_{(i,j)} = p_i p_j$$

**Probabilité partielles:**

$$p(n) = \sum_{i=1, \text{avec } n \text{ fixe}}^N p_i$$

### 1.1.2 Probabilités continues

Cette fois ci la variable aléatoire est un nombre réel comme  $\theta \in [0, 2\pi[$ . Il y a une infinité d'évènements possibles, mais chacun a une probabilité nulle de paraître. Ce qui a un sens est la probabilité  $p[\theta, \theta + d\theta]$  pour que la variable aléatoire soit dans l'intervalle  $[\theta, \theta + d\theta]$ . Pour  $d\theta$  petit, cette probabilité est proportionnelle à  $d\theta$ , et on pose:

$$p[\theta, \theta + d\theta] = P(\theta)d\theta \quad (1.1)$$

$P(\theta)$  est appelé la **densité de probabilité**. (c'est la probabilité par unité de  $\theta$ ); et  $p[\theta, \theta + d\theta]$  s'interprète graphiquement comme la surface sous la courbe  $P(\theta)$ , à l'intervalle  $[\theta, \theta + d\theta]$ .

La **relation de normalisation** s'écrit:

$$\int P(\theta)d\theta = 1$$

La positivité impose que  $P(\theta) \geq 0$ .

La **moyenne d'une grandeur**  $V(\theta)$  est:

$$\langle V \rangle = \int V(\theta)P(\theta)d\theta$$

En pratique, si l'on sait que la densité de probabilité  $P(\theta)$  varie proportionnellement à une fonction donnée:

$$P(\theta) \propto F(\theta)$$

On écrit qu'ils sont égaux à une constante près:

$$P(\theta) = \frac{1}{Z}F(\theta)$$

Cette constante est déterminée par la relation de normalisation  $\int P(\theta)d\theta = 1$  qui donne:

$$Z = \int F(\theta)d\theta$$

Si  $r, \theta$  sont des variables aléatoires **indépendantes**:

$$P(r, \theta) = P(r)P(\theta)$$

On a bien:

$$1 = \int \int P(r, \theta)drd\theta$$

Pour un **changement de variable**  $(r, \theta) \rightarrow (x, y)$ , il faut écrire l'égalité entre les probabilités de tomber dans un domaine:

$$P(r, \theta)drd\theta = P(x, y)dx dy$$

ce qui donne ici:

$$P(r, \theta) = rP(x, y)$$

Et on a bien  $1 = \int \int P(x, y) dx dy$ .

(Attention au piège, il est faut que  $P(r, \theta) = P(x, y)$  !)

**Probabilité partielle:**

$$P(x) = \int_{\text{fixe}} P(x, y) dy$$

## 1.2 Description d'un système isolé (ensemble microcanonique)

C'est la base du raisonnement en physique statistique, qui traite des systèmes avec beaucoup de particules de façon probabiliste.

### 1.2.1 Une particule à une dimension

On considère une particule qui oscille selon 1 direction (ex : atome en vibration attaché à une molécule). La mécanique classique considère la particule comme un objet matériel, alors que la mécanique quantique la considère comme une onde, appelée **onde quantique**. Cette dernière description est plus correcte que celle de la mécanique classique, mais cette onde a habituellement une taille microscopique, si bien que lorsque l'on peut l'assimiler à un point, la mécanique classique est une bonne approximation.

#### En mécanique classique

la particule est ponctuelle. Son **état classique** est décrit par  $(x, p)$  avec  $x$  sa **position**, et  $p = mv$  son **impulsion**. Son évolution est décrite par une trajectoire dans l'espace de phase. Si la masse est attachée à un ressort, alors  $F = -kx$ . **L'équation de Newton** donne:

$$m \frac{dv}{dt} = -kx \tag{1.2}$$

soit  $\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$ , qui se résoud et donne

$$\begin{aligned} x &= A \cos(\omega t + \varphi) \\ p &= -A\omega m \sin(\omega t + \varphi) \\ \omega &= \sqrt{\frac{k}{m}} \end{aligned}$$

(où  $A, \varphi$  dépendent des conditions initiales). On vérifie que **l'énergie totale conservée** (i.e. ne dépend pas du temps):

$$E_{tot} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = A^2 \frac{k}{2}$$

L'énergie totale est la somme de l'énergie potentielle  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ , et de l'énergie cinétique  $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$ :

$$E_{tot} = E_c + V(x)$$

Rappel: plus généralement la force  $F(x)$  est reliée à l'énergie potentielle par la relation

$$F(x) = -\frac{dV}{dx}$$

(et à trois dimensions:  $\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}}V$ ). Si l'on connaît la force, alors l'énergie potentielle n'est définie que à une constante près.

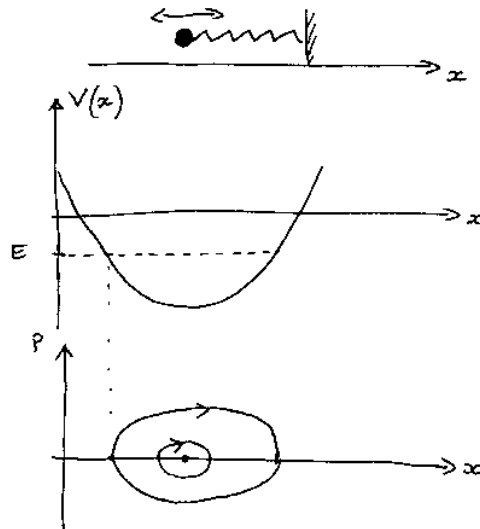


Figure 1.1: Trajectoires d'une particule dans le potentiel  $V(x) = 1/2kx^2$ , dans l'espace réel  $x$ , et dans l'espace des phases  $(x, p)$ .

### En mécanique quantique

la particule est décrite par une **fonction d'onde**  $\psi(x)$  qui représente un **état quantique**. Comme une vague à la surface de l'eau, cette onde a une certaine extension spatiale, et sa position et sa forme peuvent changer au cours du temps.

Par exemple, un **paquet d'onde gaussien de position**  $x_0$  et d'impulsion  $p_0$  a pour expression

$$\psi(x) = C \exp(i\frac{p_0x}{\hbar}) \exp(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2}) \quad (1.3)$$

où  $\sigma$  est un paramètre.



Si l'on cherche à détecter cette particule, la densité de probabilité de présence en  $x$  est donnée par la gaussienne

$$|\psi(x)|^2 = C^2 \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{\sigma^2}\right) \quad (1.4)$$

c'est à dire que  $P(x)dx = |\psi(x)|^2 dx$  est la probabilité de trouver la particule dans l'intervalle  $[x, x + dx]$ . (On doit donc avoir la normalisation  $\int P(x)dx = 1$ ).

La distribution en impulsion s'obtient par une transformée de Fourier:

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(p) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int e^{-ipx/\hbar} \psi(x) dx \\ &= C' \exp\left(i\frac{px_0}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{\sigma^2(p - p_0)^2}{2\hbar^2}\right) \end{aligned}$$

et de même, la densité de probabilité de présence en impulsion  $p$  est donnée par la gaussienne

$$|\tilde{\psi}(p)|^2 = C'^2 \exp\left(-\frac{(p - p_0)^2}{(\hbar/\sigma)^2}\right) \quad (1.5)$$

Les largeurs de ces densité de probabilité dépendent de  $\sigma$  et sont donc de l'ordre:

$$\begin{aligned} \Delta x &\simeq \sigma \\ \Delta p &\simeq 2\pi\hbar/\sigma \end{aligned}$$

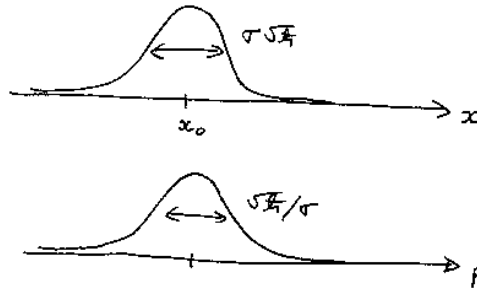


Figure 1.2: Paquet d'onde gaussien (voir formules 1.5 et 1.4), montrant l'intensité de l'onde quantique dans l'espace de position  $x$ , et dans l'espace des impulsions  $p$ .

### Principe d'incertitude

la surface dans l'espace de phase occupée par un **état quantique** est donc (indépendante de  $\sigma$ ):

$$\Delta x \Delta p = h$$

avec

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.055 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

D'après ci-dessus pour une particule à une dimension  $x$ , un état quantique se représente donc par une “tache” dans l'espace des phase  $(x, p)$ , de surface  $h$ , voir figure 1.3. En particulier un paquet d'onde est un état localisé en un point  $(x, p)$  de l'espace des phases, et occupant une petite surface  $h$  localisée. La seule différence avec la mécanique classique est donc le principe d'incertitude qui donne une “extension”  $h$  dans l'espace des phases.

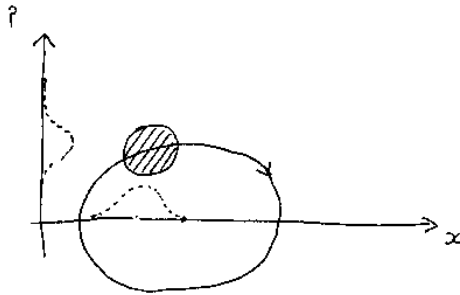


Figure 1.3: Mouvement du paquet d'onde (ou micro-état) dans l'espace des phases  $(x, p)$ . En mécanique quantique, l'onde quantique d'une particule occupe la surface  $\Delta x \Delta p = h$  dans cet espace des phases.

### Remarques

- La relation ci-dessus est appelée **principe d'incertitude**, car elle montre que  $\Delta x$  est la largeur de l'onde, s'interprète comme une indétermination sur la position précise de la particule, et de même  $\Delta p$  est l'indétermination de son impulsion (et donc de sa vitesse  $v = p/m$ ). Le produit  $\Delta x \Delta p = h$  est une constante, donc si on connaît “très bien” la position,  $\Delta x$  est petit, l'onde est très concentrée, mais alors  $\Delta p$  est grand, et l'on connaît très mal sa vitesse; l'onde aura donc “plusieurs vitesses différentes”, ce qui signifie en fait que rapidement une partie rapide de l'onde va se séparer d'une partie lente: on observera alors que cette onde va s'étaler rapidement dans l'espace.
- Le principe d'incertitude explique que le spectre d'énergie est discret. **cf exo de TD** (pour l'oscillateur harmonique et pour la particule libre dans une boîte).

- On utilisera aussi le terme **micro-état** pour signifier l'**état** de la (ou des) particule(s), afin d'insister sur le fait que l'on décrit la position et l'impulsion  $(x, p)$  de chaque particule individuelle.
- Rappel du cours de MQ: si l'on définit  $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$  et de même pour  $\Delta p$  on obtient alors  $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$  ; on ne prendra pas cette définition ici pour  $\Delta x$ . (La largeur d'une gaussienne est définie à une constante numérique près). Des théorèmes de comptage d'états quantiques (voir TD) montrent qu'il est plus correct de mettre  $h = 2\pi\hbar$  plutôt que  $\hbar/2$ .
- la "forme" occupée par une fonction d'onde dans l'espace de phase est "quelconque" selon le choix de  $\sigma$ , mais toujours de surface  $h$ .

### 1.2.2 Cas d'une particule à 3 dimensions et de plusieurs particules; Notion de Micro-état

Plus généralement, pour une particule dans un volume à 3 dimensions  $(x, y, z)$ , un l'état classique est caractérisé par les 6 quantités  $(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$  dans l'espace de phase (espace des phases qui est donc de **dimension** 6) et l'état quantique occupe le "cube" de volume

$$(\Delta x \Delta p_x) (\Delta y \Delta p_y) (\Delta z \Delta p_z) = h^3$$

Pour  $N$  particules dans un volume à 3 dimensions (un gaz dans une boîte par exemple), un **micro-état** est caractérisé par les  $6 \cdot N$  variables  $(x_1, p_{x1}, \dots, z_1, p_{zN})$  et occupe  $h^{3N}$  dans l'espace de phase total (qui est de dimension  $6N$ ).

Un micro-état est donc une **configuration particulière des particules**, où la position  $(x, y, z)$  et la vitesse (l'impulsion)  $(p_x, p_y, p_z)$  est précisée pour chacune. Voir figure (1.4). Autrement dit, un micro-état est une "photographie instantanée" de l'état du système dans ses moindre détails à un instant donné.

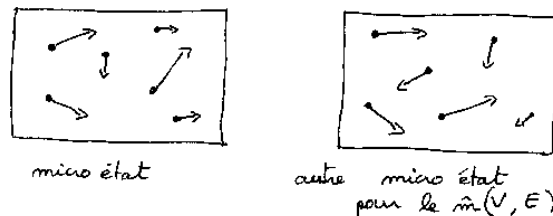


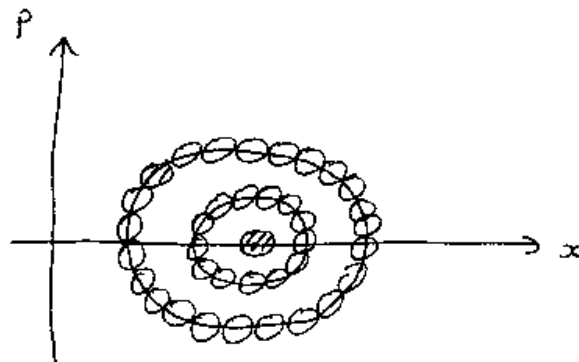
Figure 1.4: Un microétat est une configuration particulière des particules.

### 1.2.3 Méconnaissance de l'état du système: L'hypothèse ergodique et l'entropie

Pour un système de plusieurs particules **isolées** (par exemple gaz de particules dans une boîte fermée), l'énergie totale  $E_{tot}$  (somme des énergies cinétiques et énergies potentielles) est conservée: les particules peuvent interagir entre elles, leur positions et vitesses peuvent varier, elles peuvent échanger de l'énergie entre elles, mais  $E_{tot}$  **qui est la somme des énergies individuelles est constante**.

Comme il est impossible en pratique de connaître la position et vitesse individuelle de chacune des particules, la seule information que l'on a sur un système isolé est la valeur de son énergie totale  $E_{tot}$  (avec une précision  $\Delta E$ ) qui ne change pas au cours du temps. Cela est très peu d'information car il peut y avoir un grand nombre de configurations différentes du système (micro-états) qui ont une énergie totale dans l'intervalle  $[E_{tot}, E_{tot} + \Delta E]$ . Nous noterons  $\Delta\eta$  le nombre de ces configurations.

- Considérons l'exemple ci-dessus d'une particule à 1 dimension, attachée à un ressort Eq.(1.2). Si on ne regarde pas le système pendant un moment,  $E_{tot}$  est constant, ne bouge pas, donc si on connaît sa valeur initiale,  $E_{tot}$  est une grandeur l'on connaît à tout moment. Par contre,  $x(t), p(t)$  évoluent, et rapidement, on ne connaît plus leur valeur (sauf si on fait les calculs, mais dans la réalité, il est impossible en pratique de prévoir la position précise d'un objet à cause de phénomènes comme le chaos...). Cela signifie que l'on ne sait pas où se situe la particule sur sa trajectoire (circulaire) dans l'espace de phase, voir figure (1.1,1.3). Dans la figure ci-dessous, selon la valeur de  $E_{tot}$ , il y a le choix parmi  $\Delta n = 1, 13,$  ou  $23$  micro-états. On remarque que si  $E_{tot} = 0$ , il y a seulement  $\Delta\eta = 1$  micro-état possible, et  $\Delta\eta$  augmente avec  $E_{tot}$ .



- Comme **autre exemple**, considérons  $N$  particules dans une boîte de volume  $V$ ; c'est un gaz de particules. L'énergie individuelle de la particule numéro  $i$  est seulement l'énergie cinétique, car on considère que il n'y a pas de force extérieure, et donc  $V = 0$

$$E_i = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}, \quad p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

L'énergie totale est donc:

$$E_{tot} = E_1 + E_2 + \dots + E_N = \sum_{i=1}^N E_i$$

Si on connaît l'énergie totale, on ne connaît pas pour autant la position  $(x, y, z)$  ni l'impulsion  $(p_x, p_y, p_z)$  de chacune des particules, car il y a un grand nombre de configurations possibles (micro-états)  $\Delta\eta$  qui ont la même énergie totale  $E$ . On constate donc que

*$\Delta\eta$  croit très vite avec l'énergie totale  $E$  et avec  $N$  le nombre de particules.*

Calcul précis: voir plus loin le cas du gaz parfait, pour le calcul précis de  $\Delta\eta$ .

- Remarque: si  $\Delta\mathcal{V}$  est la surface dans l'espace de phase entre  $E_{tot}$  et  $E_{tot} + \Delta E$  ou peut se trouver les particules, et  $v$  est le volume occupé par un microétat ( $v = h$  pour une particule à une dimension et  $v = h^{3N}$  pour  $N$  particules à 3 dimensions) alors le nombre de micro-états possibles est:

$$\Delta\eta = \frac{\Delta\mathcal{V}}{v}$$

On définit aussi **la densité d'états** (nombre de micro-états par intervalle d'énergie):

$$\rho = \frac{\Delta\eta}{\Delta E}$$

Voir les exercices de TD pour des calculs précis de densité d'états dans différents cas.

### Hypothèse ergodique

On connaît  $E_{tot}$  mais on ne sait pas où est la (ou les) particule(s) (sur la couche d'énergie  $E_{tot}$  fixée). Il est donc naturel de considérer que **tous les microétats  $\Delta\eta$  de la couche d'énergie sont équiprobables**.

Plus  $\rho$  est grand, plus il y a de configurations possibles, et moins on connaît le micro-état précis du système (sa configuration précise). Se convaincre qu'il peut y en avoir des milliards de milliards de configurations possibles si  $N$ ,  $V$  et  $E$  sont grands!

On est donc amené à définir **l'entropie** (voir Diu [?] p.151) :

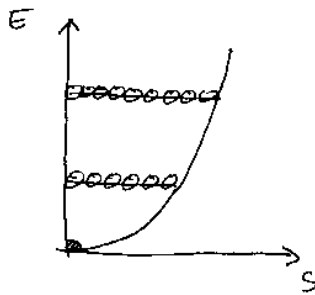
$$S = k \ln \rho$$

avec la **constante de Boltzman**

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

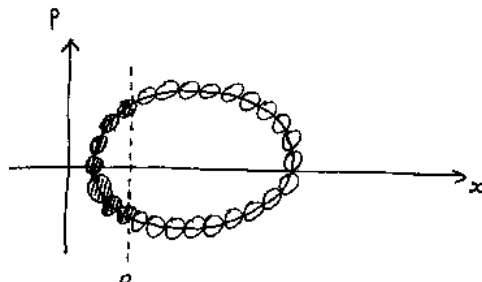
**Remarques:**

- Intérêt du logarithme: Pour deux systèmes ( 1 et 2) faiblement couplés,  $\Delta\eta_{tot} = \Delta\eta_1\Delta\eta_2$  donc  $S = S_1 + S_2$ , et donc  $S$  est une grandeur **extensive** (qui s'ajoute), grâce au ln. (On verra aussi plus loin que  $S$  croît linéairement avec le nombre de particules  $N$  dans l'exemple du gaz parfait).
- Intérêt de la constante de Boltzman:  $\ln\rho$  est tellement grand que  $k$  est une constante permettant d'avoir une valeur raisonnable pour  $S$  pour des échantillons macroscopiques. (c'est de l'ordre de l'inverse du nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}$ ). L'unité de  $k$  est liée à la définition de la température  $T$ , voir plus loin.
- Signification de l'entropie: comme  $\Delta\eta$ ,  $S$  mesure le **nombre de microétats accessibles** pour une condition extérieure donnée ( $E, V, N$ ). Comme on ne sait pas dans quel microétat est le système,  $S$  mesure donc le **manque d'information** que l'on a, ce que l'on peut aussi appeler le **degré de désordre** du système.
- (\*) Pour le minimum d'énergie, il y a  $\Delta\eta = 1$  état, l'état fondamental' donc  $S = 0$ . Et ensuite  $S$  croît avec  $E$ . On justifiera dans la section suivante, pourquoi  $S(E)$  est une fonction concave dans les systèmes physiques.



### 1.2.4 Exemple du raisonnement de base en physique statistique (\*)

On reprend l'exemple de la particule attachée à un ressort. Dans la figure ci-dessous, on connaît l'énergie  $E$  de la particule, mais il y a 26 micro-états possibles.



**Question:** quelle est la probabilité de la trouver en  $x < 0$  ?

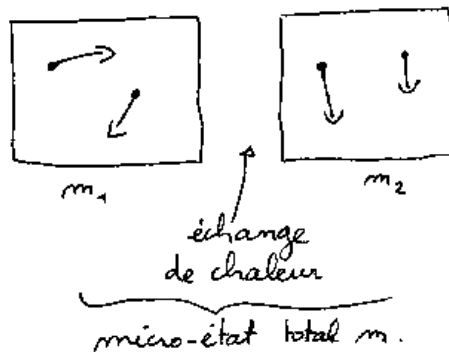
**Réponse:** cela est proportionnel au nombre de micro-états pour cette propriété. Sur l'exemple:  $p \approx 7/26 \approx 1/4 = 0.25$

La particule y est 1/4 du temps, donc il y a 1/4 de chance de la trouver en  $x < 0$ .

*Ce type de raisonnement permettra d'établir la loi de Boltzmann.*

## 1.3 Contact entre deux systèmes

### 1.3.1 Deux systèmes avec échange d'énergie seulement



Supposons que le système total (1+2), constitué par exemple de deux enceintes de particules est **isolé** et donc que l'énergie totale est conservée:

$$E_{tot} = E_1 + E_2 = cste$$

Par contre, il peut y avoir un échange d'énergie entre les deux systèmes: si  $E_1$  augmente,  $E_2$  doit diminuer; c'est le cas où il y a **transfert d'énergie** du système 2 vers le système 1.

Un microétat du système total est un couple  $m = (m_1, m_2)$  où  $m_1, m_2$  désignent des microétats des systèmes 1 et 2. Soit  $\rho_1(E_1)$  le nombre de micro-états possibles du système 1 à l'énergie  $E_1$ , et  $\rho_2(E_2)$  le nombre de micro-états possibles du système 2 à l'énergie  $E_2$ . Alors le nombre de micro-états possibles du système total pour ces valeurs fixées de  $E_1$  et  $E_2$  est:

$$\rho_{tot}(E_1) = \rho_1(E_1) \cdot \rho_2(E_2) = \rho_1(E_1) \cdot \rho_2(E_{tot} - E_1)$$

Mais comme  $E_1$  (et  $E_2$ ) peuvent varier, le nombre total de micro-états pour le système total est

$$\rho_{tot} = \int dE_1 \rho_{tot}(E_1)$$

**Question:**

à  $E_{tot}$  fixé, quelle est la valeur de  $E_1$  la plus probable?

**Réponse:**

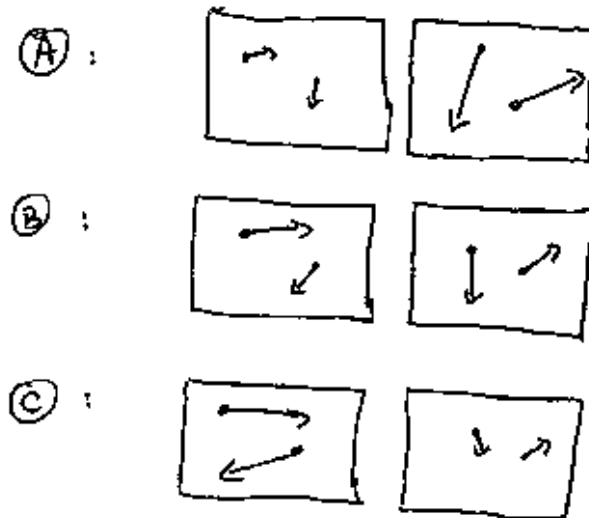
Par hypothèse, tous les microétats du système total sont équiprobables et toutes les valeurs de  $E_1$  sont possibles. Mais la valeur de  $E_1$  la plus probable notée  $\bar{E}_1$  est celle pour qui il y a le plus de microétats. Cela correspond au maximum de  $\rho_{tot}(E_1)$ .

Comme ci-dessus on définit l'entropie totale pour une valeur de  $E_1$  fixée:

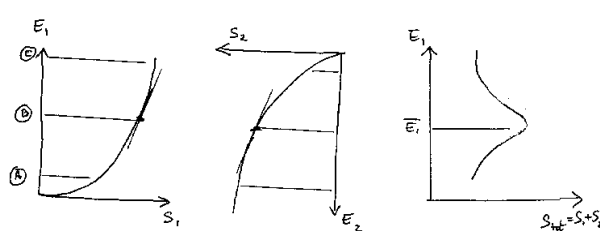
$$S_{tot}(E_1) = k \ln \rho_{tot}(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E_{tot} - E_1)$$

La valeur  $\bar{E}_1$  correspond donc à une valeur de l'entropie  $S_{tot}(E_1)$  maximale. On a donc démontré **le deuxième principe de la thermodynamique**.

La figure suivante illustre de façon graphique et évidente ce résultat, où A,B,C sont trois microétats pour des valeurs différentes (croissantes) de  $E_1$ .



Voici l'allure qualitative des courbes d'entropie:





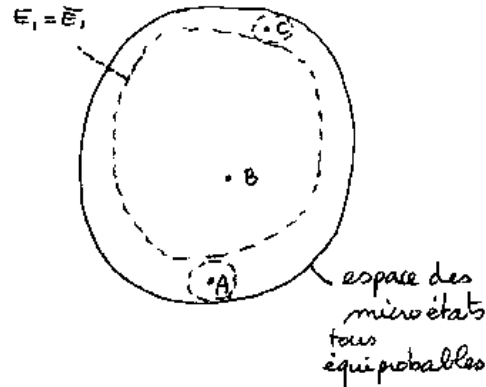


Figure 1.5:

Voici une autre façon d'illustrer la situation, où on représente A,B,C parmi les autres micro-états possibles, et des sous ensembles pour différentes valeurs de  $E_1$ .

Sur cette dernière figure, le résultat à la question est évident:  $\bar{E}_1$  est la valeur de  $E_1$  correspondant au plus gros sous ensemble.

### La température

On définit pour chaque système 1 ou 2:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (1.6)$$

$$T : \text{température en Kelvin (K)} \quad (1.7)$$

Alors la valeur  $\bar{E}_1$  est donnée par le calcul suivant:

$$\begin{aligned} \frac{dS_{tot}(E_1)}{dE_1} &= 0 \\ \iff \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2 / E_2 = E - E_1} &= 0 \\ \iff T_1 = T_2 \end{aligned}$$

**Par conséquent, les températures s'égalisent à l'équilibre (dans la situation la plus probable).**

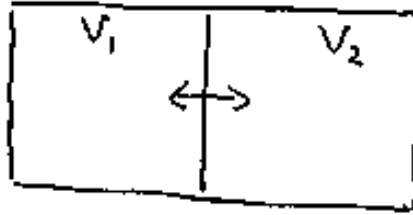
Ce que l'on appelle **la situation d'équilibre** du système macroscopique est la situation la plus probable.

**Remarques:**

- $T$  est la pente de la courbe  $E(S)$ .
- **interprétation graphique:** à l'équilibre, les pentes des courbes  $S(E)$  sont égales. Si initialement, on place le système avec  $T_1 < T_2$  (par exemple la situation  $A$  qui n'est pas à l'équilibre), on déduit qu'il y aura un transfert d'énergie du système 2 vers le système 1, et le système va évoluer vers la situation  $T_1 = T_2$ . C'est le fait bien connu qu'il y a échange d'énergie du plus chaud au plus froid, jusqu'à égalité des températures. Cette évolution est telle que  $S_{tot}(E_1)$  **augmente vers son maximum** (on obtient donc le deuxième principe de la thermodynamique). Voir exercice TD sur la dynamique de cette évolution, ou Diu chap4, ou Zitoun p14.
- Cette évolution vers l'équilibre n'est possible que si  $S_{tot}(E_1)$  admet un maximum (et non pas un minimum). Il faut donc que  $\frac{\partial^2 S_{tot}}{\partial E_1^2} < 0$ . Cela est possible si  $\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} < 0$ . Autrement dit la **concavité** de la fonction entropie  $S(E)$  assure l'existence d'une situation d'équilibre thermodynamique.
- (\*) Si  $T = 0$  alors  $E = E_{mini}$ , il y a un seul état possible, donc  $S = 0$  : **C'est le principe de Nernst** en thermodynamique (3ème principe).
- Comment mesurer l'entropie d'un système expérimentalement?: on ne peut que mesurer des variations d'entropie, d'après la relation  $dE = T.dS$ . On ne peut donc connaître la fonction  $S(E)$  que à une constante près. Seulement si on refroidit le système à  $T \rightarrow 0$ , on peut déterminer cette constante, sachant que  $S_{T=0} = 0$ .
- (\*) Ici tout est basé sur le principe d'incertitude de la MQ (discrétisation de l'espace de phase, comptage des états). En mécanique classique, on pourrait faire la même démarche avec une discrétisation de l'espace des phases (une valeur de  $h$ ) arbitraire. L'influence du changement de la valeur de  $h$  implique l'ajout d'une constante à l'entropie. On peut dire qu'en mécanique classique l'entropie est définie à une constante près. ce n'est pas gênant pour la définition de la température, ni pour les mesures physiques, d'après la remarque précédente.

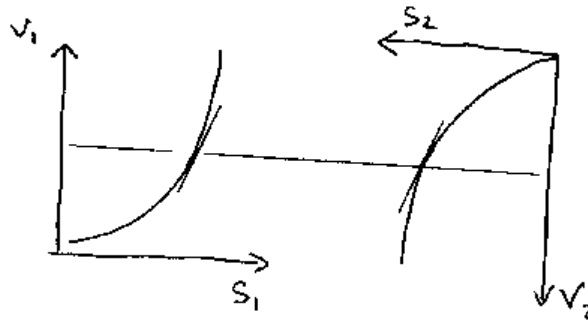
**Exercice:** pour  $N_2O$  solide, ou la glace  $H_2O$ , l'entropie est non nulle car il reste du désordre. Calculer cette entropie résiduelle. Voir le calcul dans Zitoun, p16-17.

## 1.3.2 Echange de volume (paroi mobile) entre deux systèmes



La situation est très analogue à celle de la section précédente avec échange d'énergie. Pour chaque système, on définit:

$$p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} : \text{pression}$$



**A l'équilibre les pressions s'égalisent.** Si au départ  $p_1 < p_2$  alors le système 1 donne du volume au système 2 pour atteindre l'équilibre:

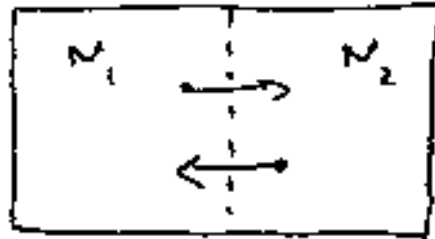
$$p_1 = p_2$$

**Remarques:**

- dans tous les cas la pression  $p > 0$  est positive, car  $\frac{\partial S}{\partial V} > 0$  : sinon le système est instable: il aurait tendance à augmenter  $S$  et donc à diminuer  $V$ , donnant un effondrement! Dans l'autre sens (cad pression  $p > 0$  qui est la situation réelle),  $V$  a tendance à augmenter, mais on peut limiter cette augmentation avec des parois rigides qui luttent contre la pression.
- (voir Diu p207) La définition ci-dessus de  $p$  correspond à la définition habituelle de la pression mécanique (cad force  $F = -\text{grad}E_{\text{pot}} = -\frac{dE}{dx}$  par surface  $s$  avec un déplacement  $dx$ ), en effet en valeur absolue:

$$|p_{\text{mec}}| = \left| \frac{F}{s} \right| = \left| \frac{dE}{s dx} \right| = \left| \frac{dE}{dV} \right| = \left| \frac{dE}{dS} \frac{dS}{dV} \right| = T \left| \frac{dS}{dV} \right|$$

### 1.3.3 Echange de particules (paroi poreuse) entre deux systèmes



La situation est très analogue à celle de la section précédente avec échange d'énergie. On définit

$$\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{/E,V} : \text{le potentiel chimique}$$

Alors à l'équilibre  $\mu_1 = \mu_2$ . Si au départ  $\mu_1 > \mu_2$ , alors le système 1 donne des particules au système 2 pour atteindre l'équilibre.

#### Remarques

- (\*) Sur le signe de  $\mu$  : (Voir Diu p168)  $\mu$  peut être positif ou négatif, selon les forces inter-particules : En effet, si on rajoute une particule au système avec vitesse nulle, alors  $S$  augmente, car il y a plus de configurations possibles. Si il n'y a pas de forces interparticules alors l'énergie totale est  $E = \text{cste}$  et donc  $\frac{\partial S}{\partial N}_{/E} > 0$  donc  $\mu < 0$ . Par contre, si il y a des forces répulsives alors  $E$  augmente aussi. Pour calculer  $\mu$  il faut retirer de l'énergie ce qui diminue  $S$ . Au total si  $S$  augmente alors  $\mu < 0$ , et si  $S$  diminue alors  $\mu > 0$  (il faut des forces très répulsives). Exemple: électrons dans un métal (fermions).
- De ces trois définitions de  $T, p, \mu$ , on déduit que la différentielle de la fonction  $S(E, V, N)$  est

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

et donc

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

qui est la relation **définissant le premier principe** de la thermodynamique.

### 1.3.4 Gaz parfait (\*)

C'est l'exemple réaliste le plus simple pour illustrer ce qui précède. On considère  $N$  particules dans une boîte de dimension 3 de volume  $V$ . Il y a des chocs entre particules, et

seule est connue l'énergie totale:

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 + \dots + E_N \\ E_i &= \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \end{aligned}$$

Remarque: le grand espace de phase :  $(x_1, p_{x1}, y_1, p_{y1}, \dots, z_N, p_{zN})$  est de dimension  $6N$ . Une configuration possible du système est un microétat, paquet d'onde qui **occupe un volume**  $h^{3N}$  dans l'espace des phases.

Calcul de **la densité d'états**: (voir TD)

$$\rho(E) = \frac{3N}{2} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \frac{V^N}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} E^{\frac{3N}{2}-1}$$

On obtient donc

$$S = Nk \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{E}{N} \right) + \frac{3}{2} \right) \quad (1.8)$$

qui croit linéaire en  $N$ , comme prévu, et log en  $V$  et  $(E/N)$ .

Avec equ. (1.8), on trouve:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{E} \\ \frac{p}{T} &= \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk}{V} \end{aligned}$$

Ce qui donne

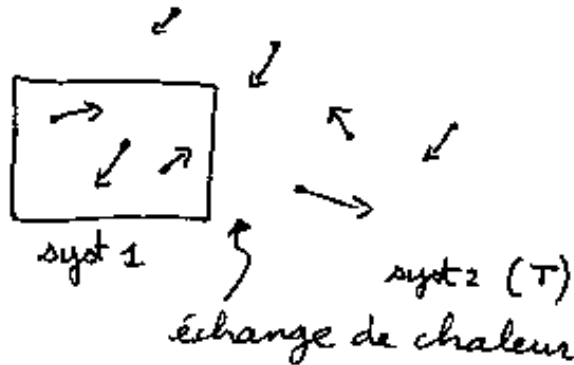
$$\begin{aligned} E/N &= \frac{3}{2} kT \\ pV &= NkT \end{aligned}$$

qui sont des relations connues:

- **l'énergie moyenne par particule** est  $3/2kT$ , ce qui montre que la température est lié à "l'agitation thermique". C'est un cas particulier du **th. d'équipartition de l'énergie** (cf TD)
- La deuxième équation est **l'équation d'état du gaz parfait**. connue empiriquement depuis le XVIIème siècle.

## 1.4 Contact avec un thermostat (ensemble canonique)

On considère à nouveau l'échange de chaleur entre le système étudié 1 et un **grand** système extérieur (2=Ext).



On dit que le grand système extérieur est un **thermostat**: cela signifie qu'un échange d'énergie  $\Delta E$  entre 1 est (Ext) ne change rien aux propriétés de (Ext), de même, que si vous ouvrez les fenêtres de votre pièce chauffée l'hiver, vous n'allez pas réchauffer l'atmosphère pour autant, ni changer le temps.

### 1.4.1 Egalisation avec la température extérieure

Par définition donc, le thermostat a une **température constante**  $T_2 = T$ . (autrement dit  $S_2(E)$  a une pente constante). On dit aussi que le système (Ext) est un **réservoir d'énergie**.

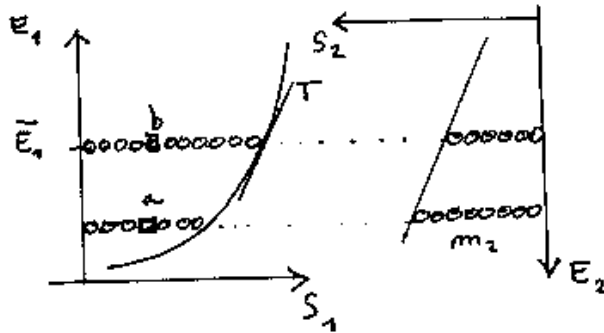


Figure 1.6:

Il s'agit encore de deux systèmes en contact avec énergie totale conservée  $E_{tot} = E_1 + E_2$  où toutes les valeurs de  $E_1$  sont possibles. C'est un cas limite de l'étude faite plus haut dans la section (1.3.1).

On a donc le résultat qu'à l'équilibre:

A l'équilibre: la situation  $E_1$  la plus probable est pour  $T_1 = T$

### 1.4.2 La loi de Boltzman

Dans le système précédent, on se demande:

**Question:** Quelle est la probabilité de trouver un micro-état  $m_1$  du système 1 donné?

**Réponse:** La probabilité pour que le système 1 soit dans un micro-état  $m_1$  donné, est proportionnel au nombre de micro-états  $m = (m_1, m_2)$  du système total correspondant, donc proportionnel au nombre  $m_2$  de micro-états du système 2 (le thermostat) car à  $m_1$  donné,  $m_2$  peut varier.

**Remarque** C'est différent que de connaître  $E_1$  le plus probable car à  $E_1$  donné correspond plusieurs micro-états du syst 1 (voir figure 1.5); cependant la démarche est la même.

Exemple de la figure 1.6: le micro-état  $a$  du système 1 est plus probable que le micro-état  $b$ , bien que l'énergie de  $b$  soit plus probable que celle de  $a$ .

**Loi de Boltzman** La probabilité d'existence d'un micro-état  $m_1$  du système 1 est:

$$\begin{aligned} P_{m_1} &\propto \eta_2(E_2 = E_{tot} - E_1) : \text{nombre de microetats } m_2 \\ &\propto \exp\left(\frac{1}{k}S_2\right) \end{aligned}$$

or  $S_2(E_1)$  varie peu et on peut faire un développement limité:

$$\begin{aligned} S_2(E_{tot} - E_1) &= S_2(E_{tot}) - E_1 \cdot \frac{\partial S_2}{\partial E} + \dots \\ &= S_2(E_{tot}) - \frac{E_1}{T} + \dots \end{aligned} \tag{1.9}$$

Le premier terme est une constante. Alors

$$P_{m_1} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) : \text{loi de Boltzmann - Gibbs}$$

Avec le **coefficient de normalisation**  $1/Z$  afin que

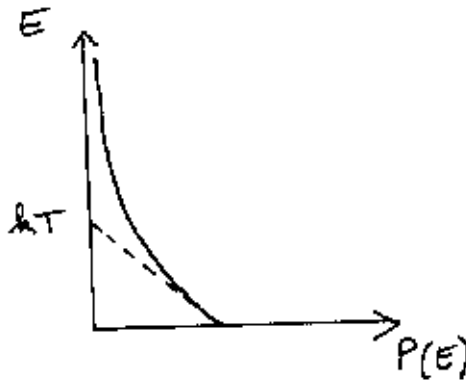
$$\sum_{m_1} P_{m_1} = 1$$

Il est donné par

$$Z(T) = \sum_{(m_1)} e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

il dépend de la température extérieure  $T$

On appelle  $Z(T)$  la **fonction de partition** canonique.

**Remarques:**

- **Faux paradoxe:** le microétat avec  $E_{m1}$  minimum (état fondamental du système 1) est donc le plus probable, mais pour  $E_{m1}$  élevé, il y a beaucoup plus de microétats bien que moins probables individuellement. Finalement l'énergie la plus probable  $\bar{E}$  est un compromis entre ces deux tendances. Elle est donnée par  $T_1 = T$  (voir figure 1.6).
- **Explication physique de la loi de Boltzman:** elle signifie que lors d'un choc une particule a plus tendance à perdre de l'énergie (et réduire sa vitesse) qu'à en gagner. La raison est que les autres gagnent de l'énergie, car il y a plus de configurations possibles dans ce cas: l'espace des phases augmente.
- **Ordre de grandeurs:**  $kT$  est une énergie.

$$kT = 1eV \longleftrightarrow T = 12000K$$

$$kT = 1/40eV \longleftrightarrow T = 300K \text{ température ambiante}$$

- **Interprétation:** Pour deux microétats  $m1$  et  $m1'$  la probabilité relative ne fait pas intervenir  $Z$ :

$$\frac{P_{m1}}{P_{m1'}} = \exp\left(-\frac{E_{m1} - E_{m1'}}{kT}\right)$$

on retient qu'ils ont à peu près la même proba si (cf Diu p261)

$$|E_{m1} - E_{m1'}| \ll kT$$

Autrement dit  $kT$  est l'intervalle d'énergie sur lequel la probabilité  $P_{m1}$  varie sensiblement.

- **Graphiquement,**  $kT$  est l'intersection de la tangente à  $P(E)$  en  $E = 0$  avec l'axe  $E$ .



- Voir TD sur le paramagnétisme et la loi de Curie.
- (\*) La proba  $P_m$  sur les micro-états peut être considérée comme une densité de probabilité sur l'espace de phase du système 1. Par exemple si le système 1 est une particule à une dimension, la proba que la particule soit dans l'intervalle  $[x; x + dx][p + dp]$  est  $P(x, p)dxdp$  (voir TD 1 et équ. 1.1).
- (\*) Pour justifier le développement limité de  $S(E)$  dans equ.(1.9), il faut montrer que le terme suivant est inférieur à 1 et ne contribue donc pas à l'exponentielle. cad  $\partial^2 S / \partial E^2 \cdot E_1^2 \ll 1$  cad  $N_2 / N_2^2 \cdot N_1^2 \ll 1$  soit  $N_1^2 \ll N_2$ . sinon la loi de Boltzman n'est pas vérifiée. Mais ce ne serait pas gênant pour les grandeurs observées. (cf Diu note 6 p259, exo III 46 page 532.)

### 1.4.3 Calculs en pratique (\*)

Les calculs pratique se font souvent à l'aide de la fonction de partition  $Z(T)$  :

L'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  est:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_l P_l E_l \\ &= \frac{1}{Z} \sum_l e^{-\frac{E_l}{kT}} E_l \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \end{aligned}$$

avec

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

On définit:

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z \quad (1.10)$$

appelée **énergie libre**.

alors

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \dots = -k \ln Z - \frac{\langle E \rangle}{T}$$

donc:

$$\langle E \rangle = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$$

La **capacité calorifique** est (car  $dQ_V = C_V dT$  : à volume constant )

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \\ &= -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \end{aligned}$$

**Ecart quadratique énergie:**

$$\begin{aligned}(\Delta E)^2 &= \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \\ &= \sum P_l E_l^2 - \langle E \rangle^2 = \dots \\ &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z\end{aligned}$$

**Intérêt de l'énergie libre:**

(Réf: Diu p.274,277). Supposons que deux systèmes 1 et 2 soient en contact, et puissent échanger volume et énergie. Mais que le volume total  $V = V_1 + V_2$  est fixé. De plus le système total n'est pas isolé, il est en contact avec un thermostat à la température  $T$ , et échange de l'énergie avec lui.

**Question:** quelle est la valeur de  $V_1$  à l'équilibre? (i.e. valeur de  $V_1$  la plus probable)

**Réponse:** (cette question, et sa réponse, est analogue à celle posée en (1.3.1)).

Soit un volume  $V_1$  donné, on cherche la probabilité  $P(V_1)$  d'apparition. On note  $l = (l_1, l_2)$  un micro-état du système 1 + 2. Certains de ces micro-états correspondent à un volume  $V_1$ . On a donc

$$P(V_1) = \sum_{l \text{ donnant } V_1} P_l = \frac{1}{Z} \sum_{l \text{ donnant } V_1} e^{-\frac{E_l}{kT}}.$$

On définit comme pour (1.10):

$$\begin{aligned}Z(V_1) &= \sum_{l \text{ donnant } V_1} e^{-\frac{E_l}{kT}} \\ F(V_1) &= -kT \ln(Z(V_1)) \quad : \text{ énergie libre}\end{aligned}$$

Alors  $P(V_1) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{F}{kT}}$ , et donc la valeur de  $V_1$  la plus probable celle de **l'équilibre, correspond au minimum de l'énergie libre  $F(V_1)$  du système 1+2.**

**Propriétés de l'énergie libre**

- Pour deux sous systèmes indépendants,  $E_l = E_1 + E_2$ , alors  $Z = Z_1 Z_2$ , et donc  $F = F_1 + F_2$ . **L'énergie libre est additive (grandeur extensive).**
- Par analogie avec la définition (1.6), on pose:

$$\begin{aligned}p_c &= -\frac{\partial F}{\partial V} \quad : \text{ pression canonique.} \\ \mu_c &= \frac{\partial F}{\partial N} \quad : \text{ potentiel chimique canonique}\end{aligned}$$

Alors à l'équilibre, les systèmes 1 et 2 égalisent leur pression (et leur potentiel chimique si il y a échange de particules). Si initialement  $p_{c1} > p_{c2}$ , alors le système 2 donne du volume au système 1 (i.e.  $V_1$  augmente) jusqu'à l'égalité.

- L'équilibre ne peut exister que si le minimum de  $F(V)$  existe, c'est à dire si  $\frac{\partial^2 F}{\partial^2 V} > 0$ .

Remarque: **l'entropie partielle**, (ou canonique) du système 1 est maintenant (représente le manque d'information, cf Diu p272):

$$S^c = -k \sum P_i \ln P_i = \dots = \frac{1}{T} (\langle E \rangle - F)$$

cad

$$F = E - TS^c$$

Alors

$$S^c = \frac{E - F}{T} = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

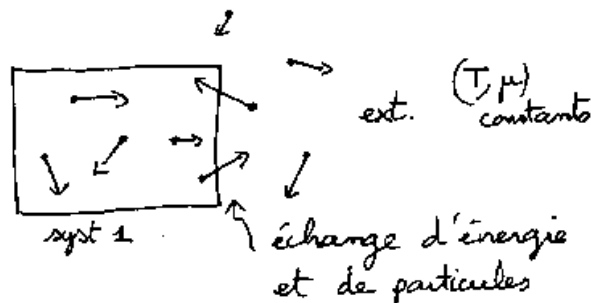
Dans la limite thermodynamique,  $S^c = S^{micro}$  (cf Diu p283), donc:

$$p = T \frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{\partial F}{\partial V}?$$

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial F}{\partial N}?$$

## 1.5 Echange d'énergie et de particules avec l'extérieur (ensemble Grand Canonique)

En généralisant l'étude précédente, on considère maintenant **l'échange de chaleur et de particules** entre le système étudié 1 et un **grand** système extérieur (2=Ext). On dit que l'extérieur est un **réservoir d'énergie et de particules**.



**Utilité (\*)**:

Non seulement c'est une situation qui correspond à beaucoup de situations réelles, mais aussi cela permet de décrire sans trop de difficultés des systèmes avec des particules identiques (statistique de Fermi et Bose), ce qui serait trop difficile avec l'ensemble canonique (on aurait besoin de faire de la combinatoire).

### 1.5.1 Probabilité d'un micro-état du système 1, loi de Boltzman

L'étude est tout à fait analogue à celle de l'ensemble canonique. Par définition, on peut dire que  $S_{ext}(E, N)$  a une pente  $T$  et  $\mu$  **constante**. Il y a conservation de

$$\begin{aligned} E_{tot} &= E_1 + E_{ext} \\ N_{tot} &= N_1 + N_{ext} \end{aligned}$$

La **proba d'un microétat**  $m_1$  du système 1 est donc:

$$\begin{aligned} P_m &\propto \eta_2(E_R = E - E_1, N_R = N - N_1) \\ &\propto \exp\left(\frac{1}{k} S_R\right) \end{aligned}$$

Or

$$\begin{aligned} S_R(E_R = E - E_1, N_R = N - N_1) &= S_R - E_1 \frac{\partial S_R}{\partial E} - N_1 \frac{\partial S_R}{\partial N} + \dots \\ &= S_R - E_1 \frac{1}{T} + N_1 \frac{\mu}{T} + \dots \end{aligned}$$

Donc

$$P_{m_1} = \frac{1}{Z_G} \exp\left(-\frac{(E_1 - N_1 \mu)}{kT}\right)$$

Avec :

$$Z_G(T, \mu) = \sum_m \exp\left(-\frac{(E_1 - N_1 \mu)}{kT}\right)$$

pour la normalisation et appelée **fonction de partition grand canonique**.

#### Remarques

- Le microétat le plus probables est celui avec  $E_1$  minimum mais  $N_1$  maximum (si  $\mu > 0$ ).
- Mais l'énergie la plus probable est donnée par  $T_1 = T$   
Le nombre  $N_1$  le plus probable est donné par  $\mu_1 = \mu$ .

### 1.5.2 Calculs pratiques (\*)

a l'aide de  $Z_G(T, \mu)$ , le nombre **moyen de particules** est

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_l P_l N \\ &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \end{aligned}$$

et l'énergie moyenne est donné par

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G$$

On pose en général:

$$A(T, \mu) = -kT \ln Z_B \quad : \text{ fonction grand potentiel}$$

## 1.6 Cas de particules indépendantes et identiques

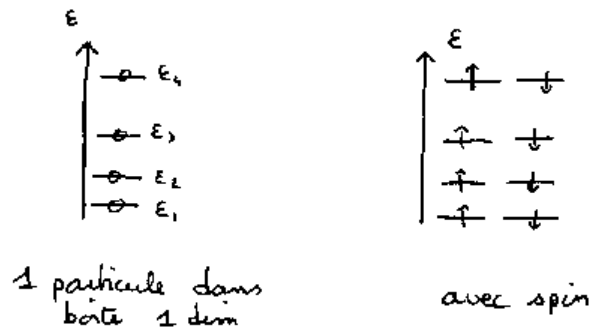
### 1.6.1 Description générale

- Dans la suite de ce cours, on supposera que **les particules sont indépendantes**: cad que les particules n' **interagissent pas** entre elles. Chaque particule se comporte comme si elle était "seule" (au phénomène quantique de fermi-bose près que l'on considèrera).
- Dans cette section, on considèrera aussi que ce sont des **particules identiques**. (que des électrons ou que des photons,...)
- L'étude consiste donc à **étudier au préalable une particule seule**, et trouver ses états possibles, pour ensuite déduire le comportement de chacune.
- **L'application principale** dans la suite du cours (chapitres suivants), sera *les électrons dans un métal*, idéalisé par une particule dans une boîte, ou dans un potentiel cristallin périodique.
- (\*) On va utiliser la description grand canonique (pour des raisons techniques: les calculs sont plus simples qu'avec l'ensemble canonique),

#### Etude préalable: les états d'énergie d'une particule seule

Les **états d'une particule dépendent du système étudié** (voir exemple en TD) mais en général, on note les **énergies**  $\epsilon_\lambda$  des **différents états possibles**  $\lambda = 1, 2, \dots$

Attention: deux états différents  $\lambda, \lambda'$  peuvent avoir la même énergie  $\epsilon_\lambda = \epsilon_{\lambda'}$ . On dit que les deux états sont dégénérés en énergie. (deux états de spin dans un atome par exemple).



### Les états du système à plusieurs particules identiques (général)

Comme expliqué ci-dessus si il y a plusieurs particules indépendantes dans le système, chacune ignore la présence des autres, et se met dans un des états possibles  $\lambda$  d'énergie  $\epsilon_\lambda$ .

Supposons que l'état individuel  $\lambda$  est occupé par  $N_\lambda$  particules identiques. L'état du système est donc caractérisé par ces nombres  $N_\lambda$  qui spécifie le nombre de particules qui est dans chaque état individuel  $\lambda$ . (curieusement, il ne manque pas d'information, il ne faut pas numéroter les  $N_\lambda$  particules; on dit qu'elles sont **indiscernables**.)

Dans la nature, on observe que chaque famille de particule élémentaire se classe en deux catégories (voir cours de relativité et physique des particules)

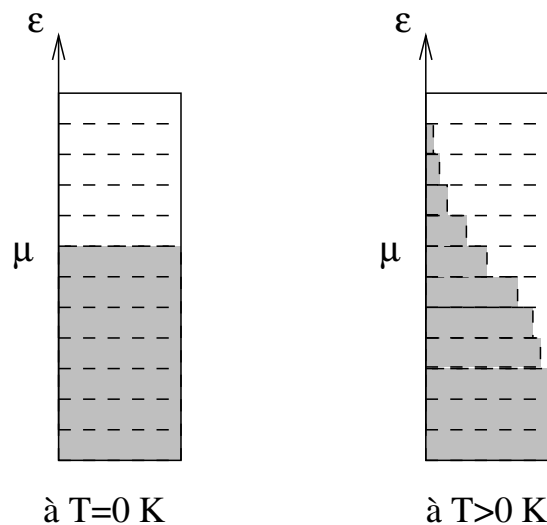
### Les Fermions:

Ce sont les particules qui ont un spin demi-entier  $1/2, 3/2, \dots$  Alors:

$$N_\lambda = 0 \text{ ou } 1$$

Autrement dit si une particule est dans l'état  $\lambda$ , aucune autre particule ne peut s'y mettre.

- Exemples: Leptons: électron  $e^-$ , muon  $\mu$ , neutrino  $\nu$ ; Les baryons: proton, neutron; Particules composées: atomes de spin 1/2 entier noyau  $\text{He}^3$ , atome  $\text{He}^3$ ...
- Raison de ce résultat (\*): une formulation plus fondamentale postule que la fonction d'onde des  $N$  particules est anti-symétrique par permutation.



**Les Bosons:**

Ce sont les particules qui ont un spin entier: 0, 1, 2, ... Alors

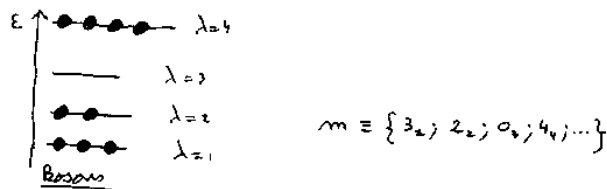
$$N_\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Autrement dit, un nombre quelconque de particules peuvent se mettre dans le même état  $\lambda$ .

- Exemple : particules de Jauge: photon  $\gamma$ ,  $W^\pm, Z^0$ ; Les particules composées: mésons:  $K$ , les pions  $\pi$ ; atomes de spin entier :  $He^4, \dots$
- Raison de ce résultat (\*): une formulation plus fondamentale postule que la fonction d'onde des  $N$  particules est symétrique par permutation.
- Un **microétat**  $m$  du système est donc caractérisé par

$$m \equiv \{N_\lambda \text{ particules dans l'état } \lambda\}_\lambda$$

Par exemple (dessin), un micro-état (de bosons) est noté:  $m = \{3_1; 2_2; 0_3; 4_4; \dots\}$



**Nombre moyen de particules dans l'état  $\lambda$**

L'énergie et le nombre de particules du micro-état sont donc

$$E_m = \sum_\lambda N_{(m),\lambda} \epsilon_\lambda$$

$$N_m = \sum_\lambda N_{(m),\lambda}$$

En notant

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

on a :

$$\begin{aligned}
 Z_G(T, \mu) &= \sum_m \exp(-\beta(E_m - N_m\mu)) \\
 &= \sum_m \prod_\lambda \exp(-\beta N_{(m),\lambda}(\epsilon_\lambda - \mu)) \\
 &= (\exp(-0_1) \exp(-0_2) \dots) + (\exp(-0_1) \exp(-1_2) \dots) + \dots \\
 &= (\exp(-0_1) + \exp(-1_1) + \dots) (\exp(-0_2) + \exp(-1_2) + \dots) \dots \\
 &= \prod_\lambda \sum_{N_\lambda} \exp(-\beta N_\lambda(\epsilon_\lambda - \mu)) \\
 &= \prod_\lambda z_\lambda
 \end{aligned}$$

avec la fonction de partition du niveau  $\lambda$  (voir Diu p 668) définie par :

$$z_\lambda = \sum_{N_\lambda} \exp(-\beta N_\lambda(\epsilon_\lambda - \mu)) \quad (1.11)$$

Remarque: cette expression montre que  $\mu$  est comparable à l'énergie d'une particule. Le **nombre moyen de particules** dans le système est

$$\begin{aligned}
 \langle N \rangle &= \sum_m P_m N_m \\
 &= \sum_m \frac{1}{Z} \exp(-\frac{1}{kT}(E_m - N_m\mu)) N_m \\
 &= kT \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_m \exp(-\frac{1}{kT}(E_m - N_m\mu)) \\
 &= kT \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mu} \\
 &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \\
 &= \sum_\lambda kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln z_\lambda \\
 &= \sum_\lambda \langle N_\lambda \rangle
 \end{aligned}$$

Avec

$$\langle N_\lambda \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln z_\lambda : \text{nombre moyen d'occupation du niveau } \lambda \quad (1.12)$$

Cela signifie que au cours du temps il y aura  $\langle N_\lambda \rangle$  particules en moyenne, sur le niveau  $\lambda$ .



## 1.6.2 Les Fermions

### Occupation des niveaux $\lambda$

On a vu que  $N_\lambda = 0$  ou  $1$ .

Donc le nombre moyen est un réel  $\langle N_\lambda \rangle \in [0, 1]$ .

On obtient d'après eq.(1.11):

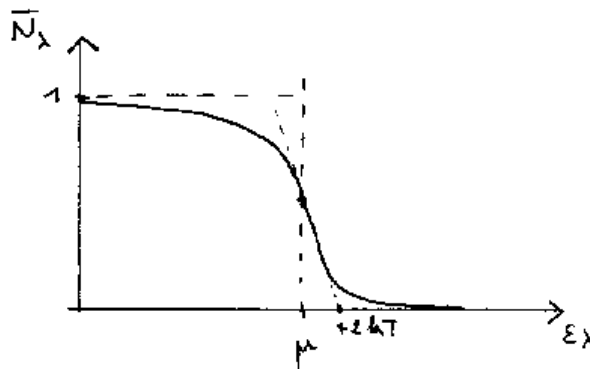
$$z_\lambda(T, \mu) = 1 + e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}$$

et d'après eq(1.12):

$$\langle N_\lambda \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln z_\lambda = \frac{kT \beta e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}}$$

donc

$$\langle N_\lambda \rangle = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}} : \text{distribution de Fermi (cf Diu p670)}$$



### Remarques

- Pour  $T \rightarrow 0$ : La distribution de Fermi devient une "marche d'escalier" positionnée à  $\epsilon = \mu$  appelé le **niveau de Fermi**. Si  $\epsilon_\lambda < \mu$  alors le niveau  $\lambda$  contient toujours une particule, par contre, si  $\epsilon_\lambda > \mu$  alors le niveau  $\lambda$  est vide. Voir figure 1.7.
- (\*) On pose

$$\theta_F = \frac{\mu}{k} : \text{température de Fermi}$$

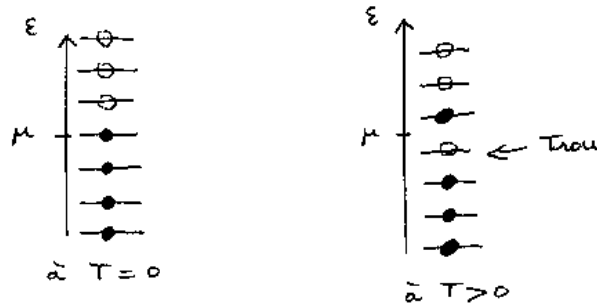
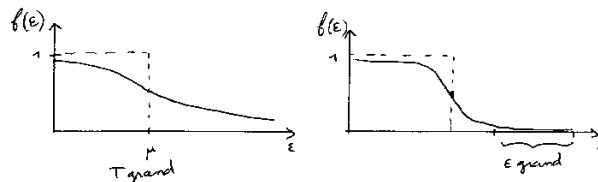


Figure 1.7:

- Pour  $T > 0$ , la distribution de Fermi est plus douce, et chaque niveau  $\lambda$  est rempli avec une certaine fraction  $\langle N_\lambda \rangle$ . Si  $\epsilon_\lambda < \mu$ , alors  $\langle N_\lambda \rangle \gg 0.5$  et le niveau est plus souvent rempli que vide, sinon c'est le contraire. On appelle un **trou** l'absence de particule. La distribution des trous est donc  $\langle \text{trou}_\lambda \rangle = 1 - \langle N_\lambda \rangle$ .
- Si  $T \ll \theta_F$ , c'est à dire si  $kT \ll \mu$ , alors la distribution est modifiée seulement près de  $\epsilon = \mu$ . Donc **seuls les particules proches de la surface de Fermi jouent un rôle**. On parle de gaz dégénéré de Fermions.
- Pour  $\epsilon \gg \mu$ , on a  $\langle N_\lambda \rangle \approx \exp(-\beta(\epsilon - \mu))$  qui est la distribution de Boltzmann. L'effet de "répulsion" de Fermi ne joue plus et les fermions se comportent comme un gaz de particules classiques. (cf Diu p793, 303-304)
- Pour  $T \rightarrow \infty$ , et  $\epsilon > \mu$  fixé,  $\bar{N}_\lambda \propto e^{-\frac{(\epsilon_\lambda - \mu)}{kT}}$



### Applications (\*)

(voir Balian)

- Electrons dans un métal, voir paragraphe suivant. On montrera pour le Sodium

$$\mu \simeq 3eV \gg kT$$

- Effet Thermo-ionique (Balian, Feynmann): l'émission d'électrons est contrôlée par  $\mu$ . Voir TD.

- Effet Volta : contact entre deux métaux avec  $\mu$  différents. Egalisation par échange d'électrons. Donc création d'un potentiel  $V = (\mu_1 - \mu_2) / e$ .
- Effet photo-électrique : possible si  $E_\gamma = h\nu > (V - \mu)$ . avec  $V$  : potentiel de la barriere. cf Feynmann

### Application : Electrons dans un métal avec potentiel constant

C'est le **modèle de Sommerfeld des métaux**, où on considère les électrons de valence (voir chapitre suivant).

L'énergie d'une particule est  $E = p^2/(2m)$ . Si le nombre de particules  $N$  et le volume  $V$  sont fixés, la **densité de particules** (électrons libres)  $n = (N/V)$  est relié à  $\mu$ , par (Balian) l'évaluation semi-classique:

$$\mu = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

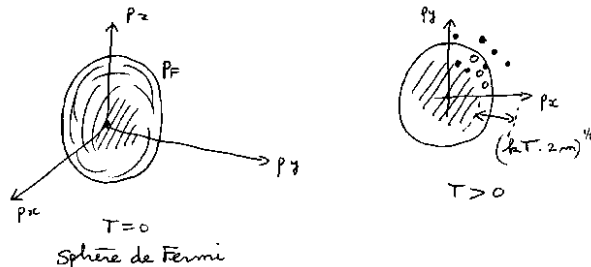
Cette relation s'obtient directement à partir du résultat de TD: Le nombre d'état  $N$  d'énergie plus petite que  $E$  est donné par:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

que l'on applique à  $N/V = n$  et  $E = \mu$  en considérant que à  $T = 0$ , tous les niveaux d'énergie jusqu'à  $E = \mu$  sont occupés par les  $N$  particules.

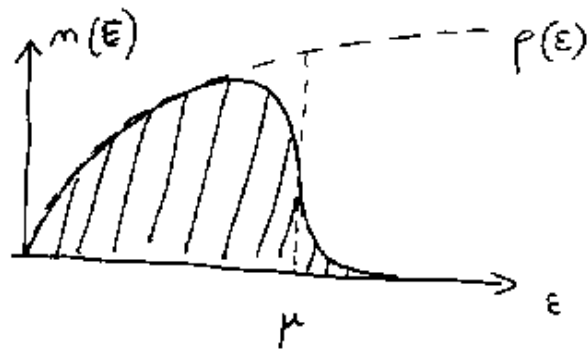
### Remarques

- Comme  $E = \frac{p^2}{2m}$ , à  $T = 0$ , dans l'espace des impulsions, les états occupés sont ceux d'impulsion  $|p| < p_F = \sqrt{2m\mu}$ . Ces impulsions forment la **sphère de Fermi**. A la surface de cette sphère (**surface de Fermi**), les électrons ont une grande vitesse  $V_F = p_F/m$  !



- Pour connaître la densité de particules par intervalle d'énergie  $dN/d\epsilon$  à  $T \neq 0$ , il faut multiplier la fonction d'occupation de Fermi  $\bar{N}_\lambda(\epsilon) = dN/d\lambda$  par la densité spectrale à une particule  $\rho(\epsilon) = d\lambda/d\epsilon$

$$\frac{dN}{d\epsilon} = \frac{dN}{d\lambda} \frac{d\lambda}{d\epsilon} = \bar{N}_\lambda(\epsilon)\rho(\epsilon)$$



### Application numérique: le Sodium

cf Diu p838, Guinier p96.

Un électron libre par atome (Alcalin. En réalité 11 e-/atome, voir explication au chapitre suivant.) donc

$$n = \frac{NMN}{VNM} = \frac{M_{vol} \cdot N_A}{M_{mol}} = \dots = 2.62 \cdot 10^{22} e^- / cm^3$$

$$m_e = 9.3110^{-31}$$

donc

$$\mu = 3eV$$

$$\theta_F = \mu/k = 35000K \text{ donc } T_{metal} \ll \theta_F$$

$$V_F = \sqrt{\frac{2k\theta_F}{m}} = 10^6 m/s$$

### Remarques:

- Ces résultats sont opposés avec la description classique qui dit qu'à  $T = 0$  les vitesses sont nulles  $V = 0$  !
- Le principe d'exclusion de Pauli explique que l'on ne pénètre pas le plancher.

- A température ordinaire,  $T \ll \theta_F$ .
- Pour He<sup>3</sup> liquide :  $m_{HE3}$  est  $10^4$  plus lourd que  $m_e$  donc  $\theta_F = 2,7K$ . et  $\mu = 10^{-4}eV$ .
- Pour les noyaux nucléaires :  $\theta_F$  très élevé, car  $m$  lourd mais densité  $n$  très élevée. Donc  $T \ll \theta_F$
- Pour les étoiles à neutrons: gaz de neutron à volume  $\infty$ .
- Pour les étoiles naines blanches :  $T = 10^7 K$  ll  $\theta_F$ , cf Diu p794.
- (\*) (Notion de pression quantique , cf Diu)

### 1.6.3 Les Bosons

#### Occupation des niveaux

Voir Diu p 670.

On a vu que  $N_\lambda = 0, 1, 2, ..$  peut être quelconque; donc la fonction de partition du niveau d'énergie  $\lambda$  est d'après eq.(1.11):

$$\begin{aligned} z_\lambda(T, \mu) &= \sum_{N_\lambda=0}^{\infty} e^{-\beta N_\lambda(\epsilon_\lambda - \mu)} = \sum_{N_\lambda=0}^{\infty} (e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)})^{N_\lambda} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}} \end{aligned}$$

à condition que  $\epsilon_\lambda > \mu$  (série géométrique). Il faut donc  $\epsilon_\lambda > \mu, \forall \lambda$  et donc:

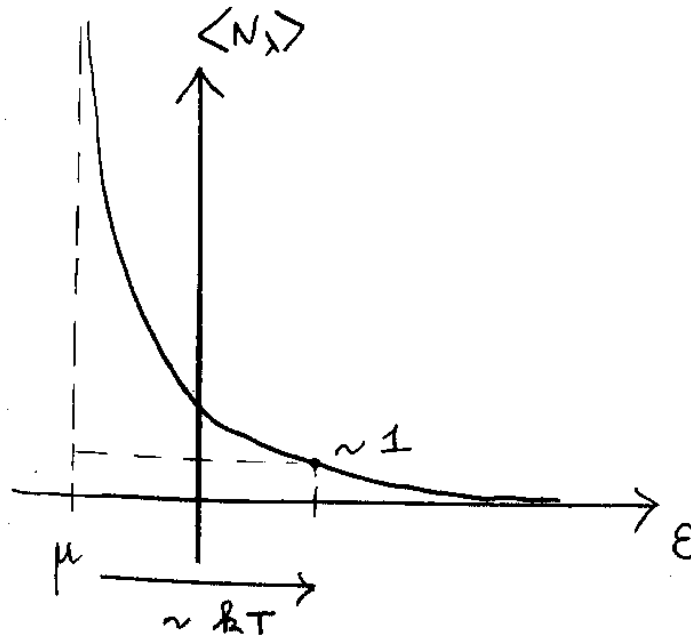
$$\mu < \epsilon_0 : \text{énergie fondamentale}$$

Alors le nombre moyen d'occupation du niveau  $\lambda$  est d'après eq(1.12):

$$\langle N_\lambda \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln z_\lambda}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta z_\lambda} \frac{\partial z_\lambda}{\partial \mu} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} - 1}$$

car  $\frac{\partial z_\lambda}{\partial \mu} = -\frac{-\beta e^{-\beta(\dots)}}{(1 - e^{-\beta(\dots)})^2}$ , ce qui donne

$$\langle N_\lambda \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} - 1} : \text{distribution de Bose}$$



### Application : rayonnement du "corps noir"

On applique le résultat précédent aux photons qui sont des bosons. Soit un volume  $V$  fixé, qui contient un gaz de photons à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$  fixée. Cela signifie que ces photons sont en contact avec de la matière qui a la température  $T$ , car il n'y a pas d'interaction directe entre les photons.

Par exemple, à la surface du Soleil, le magma a la température  $T = 6000^{\circ}K$ . dans un four,  $T = 600^{\circ}K$ . Cf Diu p826-917 pour une barre de fer.

**Questions** Pour un intervalle de fréquence  $\nu \in [\nu; \nu + d\nu]$ ,

1. Trouver le nombre d'états quantiques possibles  $dn$  pour les photons.
2. A l'aide de la loi de Bose sur le remplissage  $\langle N_\lambda \rangle = \frac{dN}{dn}$ , trouver le nombre moyen de photons correspondants  $\frac{dN}{d\nu}$ .
3. En déduire l'énergie contenue par ces photons, notée  $u(\nu)d\nu$ , par unité de volume, dans cet intervalle de fréquence?

### Réponse

1. La fréquence  $\nu$  correspond à une impulsion  $p$ , et une énergie  $E$  des photons:

$$E = h\nu$$

$$\left(\frac{E}{c}\right)^2 - p^2 = m^2 c^2 = 0$$

donc  $E = pc = h\nu$ , et  $p = \frac{h\nu}{c}$ . Le volume d'espace de phase est

$$Vol = V \int_{\theta, \varphi} d^3 \vec{p} = V \int |p|^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi = V |p|^2 dp \cdot 4\pi$$

Le nombre d'états est donc

$$dn = 2 \frac{Vol}{h^3} = \frac{2V}{h^3} |p|^2 dp \cdot 4\pi$$

(Le facteur 2 est pour les deux états de polarisation interne du photon: droite et gauche)

$$2. \frac{dN}{d\nu} = \frac{dN}{dn} \frac{dn}{d\nu} = \langle N_E \rangle \frac{dn}{d\nu}.$$

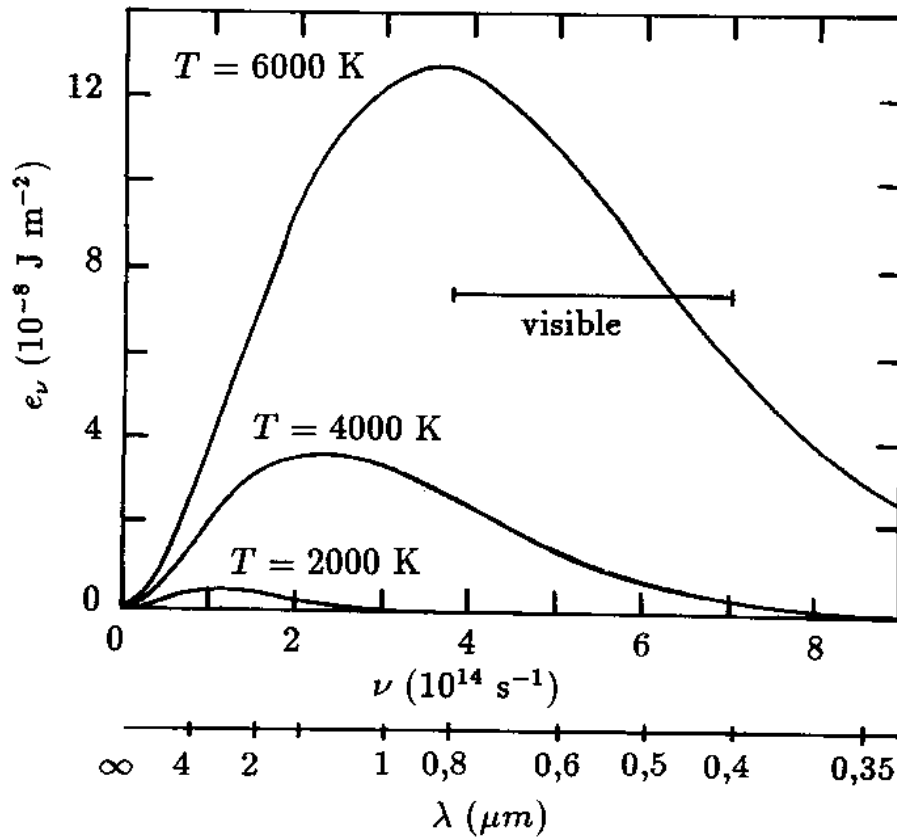
$$3. u(\nu)d\nu = \frac{dn}{V} \langle N_E \rangle E = \dots = \frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3 \left( e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)}$$

et car le potentiel chimique  $\mu = 0$  pour les photons (cf Diu p824), car  $N$  n'est pas conservé, et il faut donc prendre la loi de Boltzmann.

**La densité d'énergie est donc**

(Diu p825)

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)} : \text{loi de Planck}$$



### Remarques

- Historique: Cette formule a été trouvée par **Rayleigh** dans le domaine des basses basse fréquences, par théorème d'équipartition  $kT/2$ .
- Puis **Wien** pour la partie hautes fréquences, à partir de la distribution de Boltzmann (c'est une manifestation des photons en tant que particule).
- Puis **Planck** en 1901 a trouvé la formule ci-dessus, en introduisant l'idée de quantification de l'énergie électromagnétique.
- **Einstein** en 1905 introduit la notion photon.
- Autre application : **He<sup>4</sup>superfluide** : propriétés du condensat (voir Balian,Diu)

## 1.7 Théorème d'équipartition de l'énergie

Voir TD .



# Chapter 2

## Propriétés électriques des solides

### Plan

- Présentation: des connaissances empiriques (par l'expérience) des matériaux.
- 1er modèle simple: (Rappel) la théorie classique des métaux de Drude -Lorentz (particules classiques dans une boîte)
- 2eme modèle: Modèle quantique de Sommerfeld d'un metal (e- libres dans une boîte soumis au principe d'exclusion de Pauli)
- 3eme modèle plus élaboré: Modèle quantique d'électrons dans un potentiel périodique de Kronig-Peyney, expliquant la structure des bandes d'énergie, la différence entre isolants, conducteurs.
- Conducteurs, Isolants et semi-conducteurs

### Références

- A.Guinnier, R.Jullien "La matière à l'état solide" edts CNRS.
- Feynmann mécanique Quantique chap13-14
- Kittel "physique de l'état solide".
- Quéré cours de polytechnique "phys des matériaux":plus complet
- Sapoval "Physique des 1/2 conducteurs":plus complet

## 2.1 Connaissance empirique des métaux (\*)

(référence : Quéré p.17)

1. Il y a des solides **conducteurs** (= **métaux**) et d'autres **isolants**. Les métaux sont à gauche dans le tableau de Mendeleiev (1869); les autres sont isolants ou semi-conduct.

civre: résistivité =  $1,7 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot cm$

soufre: résistivité =  $10^{17} \Omega \cdot cm$

L'explication montrera que cela dépend de la position du niveau de Fermi.

2. Métaux : **bons conducteurs thermiques**  $K$  et **bons conducteurs électriques**  $\rho$ . L'explication est que ce sont les électrons qui interviennent pour ces deux propriétés..

3. **Loi de Wiedemann-Franz** (1853) : loi proportionnelle  $K$  et  $\rho$ . Donc en pratique, on mesure  $\rho = 1/\sigma$ , on déduit  $K$ .

$$\frac{K}{\sigma T} \approx 2,5 \cdot 10^{-8} W \Omega K^{-2} : \text{constante de Lorentz}$$

pour beaucoup de matériaux, à diverses températures..

4. Résistivité électriques des métaux

$$\rho \propto T$$

(sauf pour  $T = 0$ ,  $\rho \propto T^5$ )

5. Métaux : paramagnétiques (**paramagnétisme de Pauli**) :

$$M = \chi H$$

pour  $H \rightarrow 0$ ; et

$$\chi(T) = \text{cste.}$$

- différent des sels ioniques où  $\chi \propto 1/T$  (loi de Curie, cf TD).
- sauf Fe, Ni, Co, Gd, Dy qui sont ferromagnétiques. pour  $T < T_c$ .

6. **Chaleur spécifique** :  $C = C_{\text{atomes}} + C_{\text{électrons}}$ . L'expérience donne  $C \approx 25 J/K$  (loi de Dulong-Petit) indépendamment du matériau.. Or D'après le théorème d'équipartition de l'énergie, l'énergie moyenne d'un atome est  $E_{\text{atome}} = 6.1/2kT$  donc  $C_{\text{atome}} = N_A \cdot \frac{dE}{dT} = 3R \simeq 25 J/K$ .. Il faut donc comprendre pourquoi **les électrons ne contribuent pas** ( $C_{\text{elec}} \ll R$ )

7. Métaux et alliages malléables (art du forgeron)

- Augmente avec  $T$  (c'est pourquoi le forgeron chauffe)
- diminue avec l'alliage (le jollier préfère l'or allié qui est plus dur)

## 2.2 Théorie classique des métaux (Drude-Lorentz)

### 2.2.1 présentation rapide du modèle:

Dans ce modèle, les électrons libres du métal sont considérés comme des particules ponctuelles, soumises à la force électrique  $F = eE$  créée par un champ électrique extérieur. Par conséquent, chaque électron a une accélération dans la direction du champ:

$$a = F/m = eE/m$$

De plus, le métal contient des impuretés. Chaque électron rentre en collision avec une impureté en moyenne après une durée  $\tau$  (temps de libre parcours). Après chaque collision, l'électron est diffusé dans une direction aléatoire. Il est à peu près équivalent de considérer que l'électron est immobilisé après chaque collision. Par conséquent, entre deux collisions, sa vitesse instantanée  $v = at$  atteint la valeur  $v_{max} = eE\tau/m$  avant la collision suivante. La vitesse moyenne de l'électron est

$$\langle v \rangle = \frac{eE\tau}{2m}$$

Si  $n$  est la densité volumique d'électrons, la densité de courant est donc

$$j = ne \langle v \rangle = \frac{ne^2E\tau}{2m}$$

### 2.2.2 Prédiction correctes du modèle

#### a) conductivité

Par définition de la conductivité  $\sigma$ :

$$j = \sigma E$$

Alors le modèle de Drude donne:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} : \text{conductivité}$$

C'est un succès sur les ordres de grandeur :

$\sigma$  mesuré donne pour cuivre:  $\tau = 2.10^{-14}$ s. Or vitesse donnée par  $\bar{E} = \frac{3}{2}kT \rightarrow v = 10^5$ m/s (grand par rapport à la vitesse de dérive). Alors libre parcours moyen :  $L = 2nm$ . (maille=0.36 nm) donc OK.

cède de l'énergie au réseau  $\rightarrow$  **Loi de Joule.**

#### b) Interaction avec des ondes électromagnétiques: (\*)

réf : Quéré p28. ; Feynmann Electrom: 32-6;32-7

explique la transparence pour  $\omega > \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{m}}$ .  $\rightarrow$  **métaux transparents dans les rayons X**

### c) Conductibilité de la chaleur (\*)

Guinnier p89p64, Quéré p27

d'après la théorie cinétique des gaz, le flux de chaleur à travers une surface est (bilan énergie vers droite et gauche):

$$Q = -K \frac{dT}{dx}$$

avec

$$K = \frac{1}{2} n v k L$$

( n:densité; v :vitesse; L:libre parcourt moyen)

Dépend de L comme  $\sigma$ ,. Ainsi :

$$\frac{\sigma T}{K} = \frac{2e^2 T}{m k v^2} = \frac{2e^2}{3k^2}$$

ne dépend plus du matériaux ( $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T$ ). Donne :

$$\frac{K}{\sigma T} \approx 1, 2 \cdot 10^{-8} W \Omega K^{-2}$$

Montre la relation de Wiedeman-Franz (1853), sur la proportionnalité

### 2.2.3 Problèmes du modèle

- Surrésistivité  $\rho$  : pb car prédit

$$\rho \approx \sqrt{T}.$$

car énergie d'un eletron  $= \frac{3}{2} k T \rightarrow 0$  pour  $T \rightarrow 0$ . donc vitesse  $v \approx \sqrt{T}$ .

Or  $\rho \approx \frac{1}{\tau} = \frac{v}{L} \approx \sqrt{T}$  (avec L : libre parcourt moyen)

- Silence :explique métaux mais pasisolants. Pourquoi des propriétés distinctes?
- (\*) Silence sur leparamagnétisme.
- **Capacité thermiques** des electrons serait  $C_{elec} = \frac{3}{2} R$  soit  $C = (3 + \frac{3}{2}) R$  au total. Or on observe  $C = 3R$ . , (Guinnier p88) . Explication avec  $1/2 k T$  ...@@

## 2.3 Théorie quantique de Sommerfeld

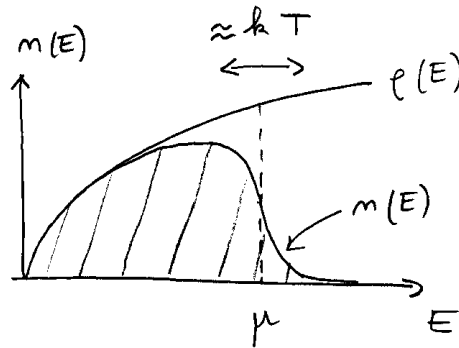
### 2.3.1 Modèle:

Fermions dans une boite, cf chapitre précédent. Ils remplissent jusqu'au niveau de Fermi à  $T = 0$ . En général, le nombre d'électrons par intervalle d'énergie est

$$\rho_e(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{dN}{dn} \frac{dn}{dE} = \bar{N}(E) \cdot \rho(E)$$

avec  $\rho(E)$  densité de niveaux d'énergie, et  $0 \leq \bar{N}(E) \leq 1$  distribution de Fermi (occupation moyenne d'un niveau d'énergie). On a vu en TD:

$$\rho(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{2V}{(2\pi)^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}$$



**a) Capacité calorifique (\*)**

Succès : explique la capacité calorifique faible des électrons (Guinnier p100). Car seule une fraction  $kT/\mu \approx 10^{-2}$  des électrons participent près du niveau de Fermi. Plus précisément, on calcule (cf TD)

$$C = \frac{\pi^2}{2} R \frac{kT}{E_F}$$

or  $kT/E_F = 0.01$  donc  $C_{electrons} \ll 3R$  (Dulong-Petit pour les atomes)  
 (Remarque: Mais  $C_{elect}$  est mesurable à  $T = 0$  car  $C_{atomes} \sim T^3$ .)

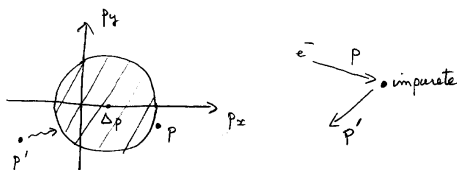
**b) Conduction électrique (\*)**

cf Quere p62; Guinnier p109

(Phénomène très complexe en réalité)

**Explication de la conduction** : Comme pour le modèle de Drude, soit  $\tau$  le temps entre deux collisions sur des impuretés.

Alors :  $\frac{dp}{dt} = F$  donc  $\Delta p = -eE \cdot \tau$ . Donc toute la sphère de Fermi se translate de  $\Delta p$ .



Et c'est une situation stationnaire, car si les électrons de droite ont une collision ( $p \rightarrow p'$ ), ils rejoignent peu à peu la sphère de Fermi à l'opposée : phénomène "Coll", en cédant de l'énergie : **Effet Joule**.

Pour  $\sigma$ , on trouve le même résultat que modèle de Drude.

Au total, **la conduction vient des électrons de la surface de Fermi**.

### c) Paramagnétisme de Pauli (\*)

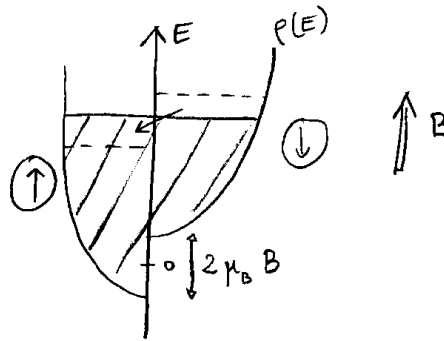
(quere p67)

Si champ  $B$  externe, l'énergie d'un électron dépend de son spin  $s = \pm 1/2$  ( $E = 2\mu_B B s$ ).  
Donc deux spectres à une particule décalés de

$$\Delta E \approx 2\mu_B B$$

( avec  $\mu_B$  : magnéton de Bohr  $= \frac{e\hbar}{2m_e}$  ),

Les deux populations ont le même niveau de Fermi  $\mu$  car il y a l'équilibre.



On peut dire qu'il y a eu un transfert de  $\Delta N = \frac{1}{2}n(\mu)\mu_B B$  électrons (car  $\mu_B B \approx 6.10^{-5} eV \ll \mu$ ) créant une aimantation de  $M = 2\Delta N \mu_B = n \cdot \mu_B^2 B$  donc **susceptibilité**:

$$\chi_p = n(\mu)\mu_B^2$$

ce résultat est valable même à  $T > 0$ . (à vérifier)

### d) problèmes

Le modèle ne dépend pas de la structure du cristal : n'explique donc pas la différence métal-**isolant**.

Il prédit aussi résistivité  $\rho \propto \sqrt{T}$  comme le modèle de Drude.

## 2.4 Electrons dans le potentiel périodique d'un cristal

Appelé Modèle de Kronig-Peyney pour isolants conducteurs, ou "théorie des bandes".

**Histoire (\*)**

(quéré p85), (Sternberg "group theory" p32)

**L'abbé Haüy** (1784) a fait tomber un cristal de Calcite ( $\text{CaCO}_3$ , aussi biréfrégent) et observé des faces et arêtes similaires

Il a émit l'hypothèse d'une maille élémentaire, qui a donné naissance à la cristallographie.

**Expériences**

- Echelle macroscopique : faces, angles; anisotropie optique ou mécanique.
- Diffusion de particules  $\alpha$  (quéré p86): pénétration, montre les plans atomiques
- Diffusion de rayons  $X$  (quéré p88) : montre la structure cristalline (si atomes de même  $Z$  : car diffusion selon  $Z$ ). Sinon diffusion de neutrons thermiques ( $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$ ) car diffusion selon le spin..  
REM: 230 groupes de symétries en math, tous présents dans la nature.
- Diffusion d'électrons (Guinier), montre **spectre en bandes** avec des gaps (bandes interdites)(cf +loin)

Conclusion : toutes ces expériences confirment la structure périodique.

**2.4.1 Potentiel périodique  $\rightarrow$  Spectre d'énergie en bandes**

Rem: il faut faire l'**approximation d'électrons indépendants**: (on a moyenné l'influence des autres électrons par la méthode du champ moyen).

On obtient le **modèle du gaz de Fermi d'électrons**.

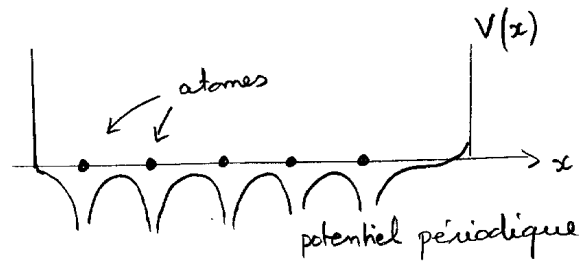
Rem: cela est très discutée en ce moment : car par ce modèle il est impossible d'expliquer la supraconductivité et d'autres phénomènes.

On veut donc résoudre **un électron dans un potentiel périodique fixe**. (du réseau atomique)

Rappel: le potentiel coulombien créé par un atome de charge  $+Z$  est

$$V(r) = -\frac{(eZ)e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

Le potentiel créé par la structure régulière d'atomes est la superposition.



### Explication qualitative de la formation de bandes

Pour un électron dans le potentiel d'un atome pris individuellement, le spectre est discret (comme l'atome  $H$ ), voir cours de Méca Quantique. Les états stationnaires (orbitales atomiques) sont **localisées**.

Mais à cause de la symétrie par rotation et du spin les niveaux sont (quasi) dégénérés.

Rappel:

$$E_n = -\frac{\varepsilon_1 Z^2}{n^2}$$

avec  $\varepsilon_1 = me^4/(2\hbar^2) = 13,6 \text{ eV}$ . et ensuite les autres nombres quantiques sont  $0 \leq l \leq n-1$ ,  $l \leq m \leq l$ ,  $spin = \pm 1/2$ . On appelle états  $s, p, d, f, ..$  pour respectivement  $l = 0, 1, 2, 3, ..$ . Au total:

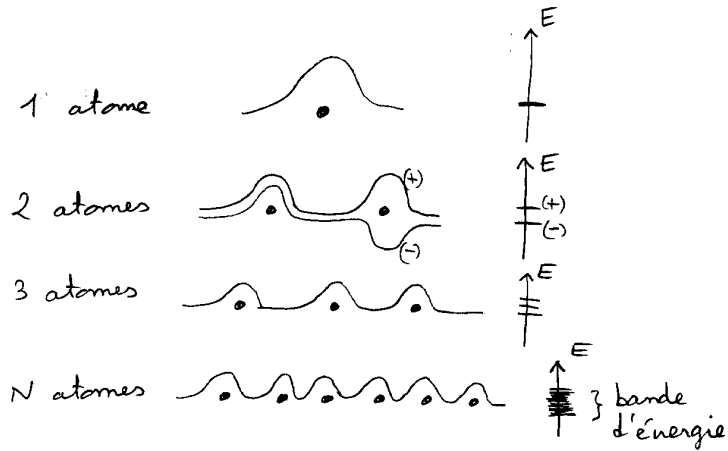
orbitales	1s	2s	2p	3s	3p
nombre de niveaux	2	2	6	2	6

On s'intéresse maintenant à un **état discret donné pour l'atome seul**. cad  $(n, l, m, spin)$  fixés.

- Si **2 atomes** identiques voisins : Les orbitales atomiques sont réparties sur les 2 atomes (liante-antiliante)  $\rightarrow$  2 niveaux serrés
- Si **3 atomes** identiques : on a de même 3 niveaux serrés. chaque fonction est répartie sur les trois atomes.
- Si  $N$  atomes identiques :  $N$  niveaux serrés  $\approx$  **bande d'énergie** et une fonction d'onde stat est répartie sur tout le cristal : **onde de Bloch**. Car pour une mole  $N \approx 10^{23}$ .

La **largeur de la bande** dépend du recouvrement des orbitales atomiques. Donc **bandes étroites pour** le niveau 1s et bandes plus larges au dessus.

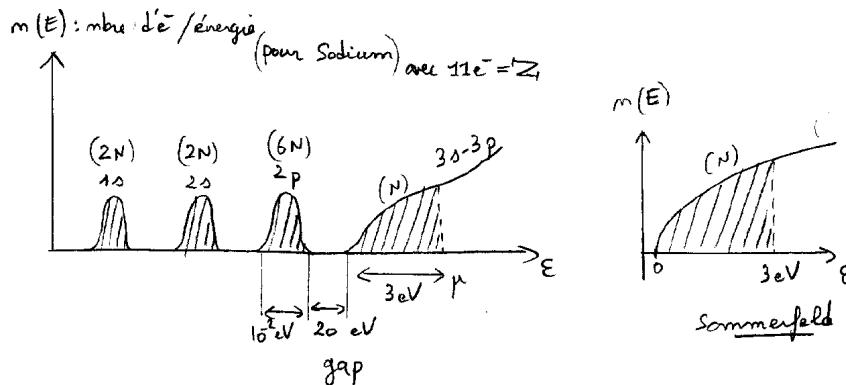
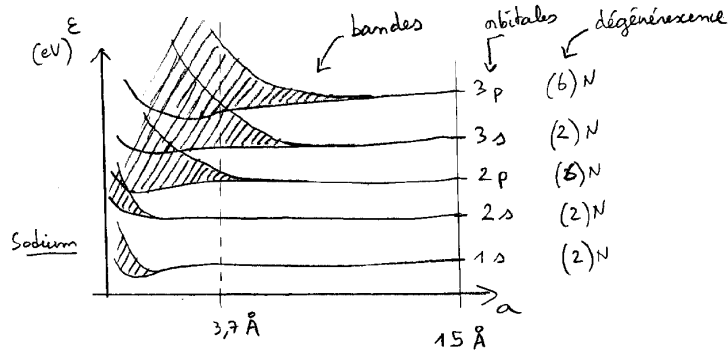




**Schéma parlant :**

Par l'imagination, on **ressère les atomes** (distance inter-atomes  $a : \infty \rightarrow 0$ ). Les orbitales se recouvrent de plus en plus, alors les niveaux passent de largeur 0 (dégénérés) à très larges (car recouvrement)

Par ex: Sodium ( 11 e-  $a = 3,7$  ) (Balian)



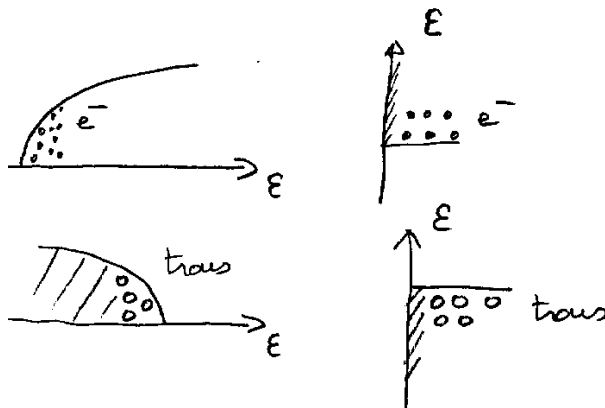
Rappel : (Modèle de Sommerfeld) pour  $e^-$  dans une boîte: il donne le même résultat que ici la dernière bande pour l' $e^-$  de valence.  $\rightarrow$  justifie a posteriori le modèle de Sommerfeld, et la notion d'électrons libres de conduction.

**Il faut retenir le double aspect d'une onde de Bloch (électron dans un cristal) (\*)**

- **nature d' $e^-$  libre** car étendu sur tout le cristal, et partie du spectre continu dans une bande, idem onde plane: on retrouve le modèle de Sommerfeld.
- **nature  $e^-$ -lié** : car localisé en ondes (de Wannier) autour de chaque atome et caractère discret de l'indice de bande  $n$

### Effets sur la conduction électrique

- Une bande pleine ne conduit (tous les états sont occupés)
- Si seuls les états en bas de bande sont occupés, c'est comme des  $e^-$  dans une boîte (modèle de Sommerfeld).
- Si une bande est presque pleine, il reste des **trous** en haut de bande. Ce manque d'électrons se traduit par la présence de particules (effectives) de charges  $+e$  "les trous". (en effet, il faut rajouter des  $e^-$  pour retrouver une bande pleine et la neutralité).

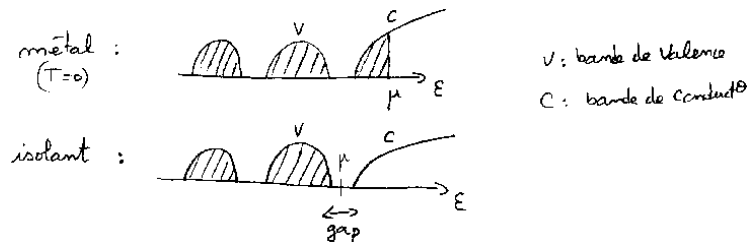


## 2.5 Conducteurs, Isolants et semi-conducteurs

### 2.5.1 Métal ou isolant ?

**Règle:** Tout dépend de savoir à  $T = 0$  si les bandes sont toutes pleines ( $\rightarrow$  **isolant** comme le soufre),

ou si la dernière bande est partiellement remplie ( $\rightarrow$  **métal conducteur** comme le Sodium).



Car:

- **Propriétés des métaux** : les excitations d'e- proches du niveau de Fermi sont faciles, car il y a des états disponibles proches. Alors, pour  $T > 0$ , les e- voisins du niveau de Fermi sont facilement excités et responsables des effets physiques (conduction,...)

Le **modèle de la boîte pour l'électron de Valence**, est donc justifié, et ses prédictions sont acceptables (conduction, capacité thermique).

- **Propriétés de isolants** : les excitations seront difficiles car pour changer d'état les électrons doivent franchir le gap, et souvent  $\text{gap} = \Delta E \gg kT$ .

Cela explique que la conductivité varie beaucoup d'un solide à l'autre :

- métal Cuivre:  $1,7 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$
- Isolant Soufre :  $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$

### Exemples

- Métaux :

Le **sodium** est un métal.

les solides à **nbre impair d'e-** par maille sont des métaux (alcalins (1ere colonne),  
 ,Al<sub>Z=13</sub>, Cu<sub>Z=29</sub>, Ag<sub>Z=47</sub>, Au<sub>Z=79</sub>)

- Semi-métaux (\*):

Ce sont des métaux dont deux bandes se recouvrent à peine :

La densité d'électrons au niveau de Fermi est donc faible, il y a conduction mais mauvaise, car peu d'e- en jeu.

ex : etain gris  $Sn$ .

As, Sb, Bi.

- Isolants

Isolant si nbre d'e- = nombre d'état des bandes basses.

Ce n'est pas exceptionnel car ils sont multiples (cf Na + haut).

Critaux de gaz rares (dernière colonne) à basse  $T$  sont isolants.

Oxydes,  $SiO_2$  (Silice)

- Semi-conducteurs : (mauvais conducteurs à très haute température)

Ce sont des isolant à bande étroite ( $\Delta E \approx kT$ )

exemple : Si :  $\Delta E = 1,21$  eV;

$AsGa$  :  $\Delta E = 1,45$  eV.

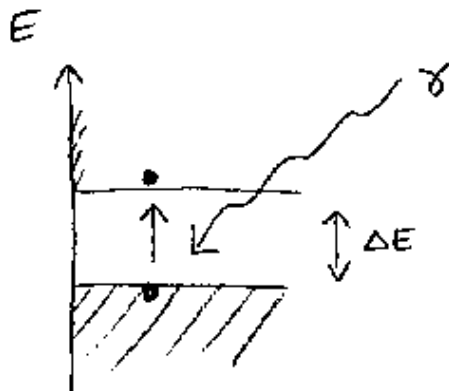
$Ge$  :  $\Delta E = 0,75$  eV

- Cas plus difficile : Par exemple le **carbone** dont la structure varie : le graphite est conducteur car des bandes se recouvrent presque :  $\Delta E = 10^{-2} eV$ . Le **diamant** a une large bande interdite ( $\Delta E = 7 eV$ )

### 2.5.2 Propriétés "optiques" (\*)

Si un isolant reçoit des photons, d'énergie  $h\nu > \Delta E$ , cela crée des électrons libres

→ conduction, proportionnelle à l'éclairement,



utilisé pour photorésistances, photomètres simples.

Rem : le gap observé est  $\Delta E$ . (pas comme conduction)

exemples:

- diamant sensible dans ultraviolet lointain.
- construction de détecteurs en phys des particules.
- (Quéré p103): chaînes organiques: lycopène  $C_{40}H_{56}$  (pigment de la tomate) ou carotènes. qui ont une bande interdite  $\Delta E$  dans le visible. ( $\approx 2,4 eV$ , vert pour le lycopène)  $\rightarrow$  rouge des tomates et carottes, jaune du maïs et de l'oeuf.

### 2.5.3 Variation de la résistivité des métaux avec la température

(Quéré p65) Guinnier p110-111

En gros, les atomes vibrent avec une énergie selon  $x$

$$\frac{1}{2}K \langle x^2 \rangle \approx kT$$

donc  $\Delta x \approx \sqrt{\langle x^2 \rangle} \approx \sqrt{T}$  et la section efficace (surface présentée aux électrons libres  $\Delta x \Delta y$ ) est  $\approx T$ .

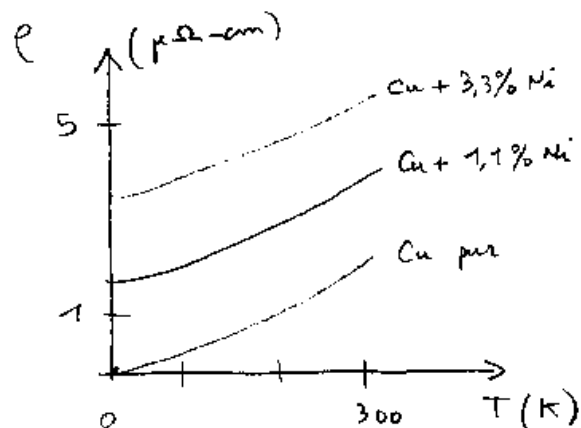
donc

$$\rho \propto T$$

comme le montre l'expérience.

Mais il y a aussi des **impuretés** dans le cristal qui donne une contribution constante, sans lesquelles, le matériau aurait  $\rho = 0$  à  $T = 0$ .

Ex: courbes du Cuivre avec des impuretés de Nickel. (guinnier p112).



Remarques :

- (\*) l'explication des supraconducteurs est différente, et fait intervenir les interactions entre e-
- La résistivité des isolants est essentiellement liée aux nombres d'électrons excités et nombre de trous qui augmentent très vite avec  $T$ . (le phénomène  $\rho \propto T$  est négligeable)

## 2.6 Suppléments (\*)

### 2.6.1 Théorie de Bloch

#### b) Quasi-impulsion et zone de Brillouin.

Chaque état stationnaire appartient à une certaine bande (indice discret  $n, \dots$ ) et dans une bande est caractérisés par un angle  $\theta$  (3 si 3 dim), car il est invariant par translation d'une maille  $a$ .

$$T|\psi_{n,\theta}\rangle = e^{i\theta}|\psi_{n,\theta}\rangle$$

Autrement dit les états stationnaires **respectent la symétrie du réseau**.

Rem: ce sont des fonctions d'ondes à valeurs complexes.

Cela ressemble à une onde plane pour laquelle  $\psi_p(x) = \exp(ipx/\hbar)$  et donc  $\psi(x+a) = \exp(ipa/\hbar)\psi(x)$  donc  $T_a|p\rangle = e^{i\frac{ap}{\hbar}}|p\rangle$ .

On pose donc:

$$p = \frac{\theta\hbar}{a} : \text{quasi-impulsion}$$

Mais attention

$$-\frac{\pi\hbar}{a} \leq p \leq \frac{\pi\hbar}{a} : \text{zone de Brillouin}$$

(zone de dim 3 dans espace reciproque, si dim 3).

Le spectre d'énergie en bandes s'écrit :

$$H|\psi_{n,\theta}\rangle = E_n(\theta)|\psi_{n,\theta}\rangle$$

Donc énergie  $E(p)$ .

propriété essentielle :

$$E(p) = E(-p) : \text{centro-symétrique}$$

#### c) Construction et propriétés des ondes de Bloch,?

cf TD?

Soit  $T$  l'opérateur de translation d'une période. ( $a$ ).

Règle de méca Qu :  $[H, T] = 0$  donc on peut chercher les états stationnaires (ondes de Bloch) parmi les états propres de  $T$ , qui sont des fonctions invariantes par translation, donc réparties sur tout le réseau.

$$T|\psi_\theta\rangle = e^{i\theta}|\psi_\theta\rangle$$

$\theta$  : phase  $\in [0, 2\pi]$  qui donne la valeur propre.

Autrement dit les états stationnaires **respectent la symétrie du réseau.**

**Construction et signification :**

On considère un état stat localisé de l'atome 0 :  $|\phi_0\rangle$  (ex : 1s noté indice  $n$ .)  
alors

$$|\phi_1\rangle = T|\phi_0\rangle, \dots, |\phi_i\rangle = T^i|\phi_0\rangle$$

sont des états stat localisés sur l'atome  $i$  (**onde de Wannier**)

On choisit  $\theta \in [0, 2\pi]$  : phase. On construit:

$$\begin{aligned} |\psi_\theta\rangle &= \dots + e^{i\theta}|\phi_{-1}\rangle + |\phi_0\rangle + e^{-i\theta}|\phi_1\rangle + e^{-i2\theta}|\phi_2\rangle + \dots \\ &= \sum_{p \in \mathbb{Z}} e^{-ip\theta} |\phi_p\rangle \end{aligned}$$

Alors

$$\begin{aligned} T|\psi_\theta\rangle &= \dots \\ &= e^{i\theta}|\psi_\theta\rangle \end{aligned}$$

Donc selon  $\theta$  on obtient toute une famille d'états stationnaires (**onde de Bloch**) périodiques à  $\theta$  près et :

$$H|\psi_{n,\theta}\rangle = E_n(\theta)|\psi_{n,\theta}\rangle$$

$E_n(\theta)$  forme **une bande d'énergie.**

## 2.6.2 Déplacement d'un électron dans un cristal

Quéré p117, Sapoval p28-32

### a) Paquet d'onde

d'après la courbe  $E(p)$ , où chaque état est une fonction de Bloch.

Un **paquet d'onde** est obtenu en superposant un intervalle en  $p$  de fonctions de Bloch,  $\rightarrow$  représente un **électron localisé** dans le cristal: mais état non stationnaire.

raison intuitive: (interférences destructives ailleurs)

- La vitesse de ce paquet d'onde est (**vitesse de groupe**):

$$v(p) = \frac{\partial E(p)}{\partial p}$$

Rem: si  $E(p) = cste$ , il est clair que  $v(p) = 0$  donc nulle en bas et haut de bande, pour la même raison que si  $E = \frac{p^2}{2m}$  alors :  $v = \frac{p}{m}$  : OK.

(En réalité  $E(p)$  est un Hamiltonien)

- Un électron localisé conduit donc l'électricité .

$$j = -ev$$

Mais  $p' = -p$  contribue à une vitesse opposée car  $v' = \frac{\partial E(p')}{\partial p'} = -\frac{\partial E(-p)}{\partial p} = -\frac{\partial E(p)}{\partial p} = -v$  car  $E(p)$  est centro-symétrique.

Donc si une bande est pleine, il n'y a pas de courant globalement.(même si champ  $E$  extérieur): **une bande pleine ne conduit pas**

et si champ électrique  $E = 0$ , et bande non pleine, comme les niveaux remplis sont centro-sym ( $E(p)$  rempli  $\rightarrow E(-p)$  rempli) donc il n'y a pas de courant globalement.

rem : pour les bandes profondes qui sont étroites,  $v(p)$  est très faible, et se propage par effet tunnel.

### b) si force externe (champ électrique $E$ )

Si force  $f$ , l'équation de Newton dit (Hamilton précisément):

$$\frac{dp}{dt} = f$$

(car avec un potentiel  $E'(p) = E(p) + V(r)$  alors  $dp/dt = -dE'/dr = -dV/dr = f$ )

Or  $v = dx/dt = dE/dp$  donc  $\frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dp} \frac{dp}{dt} = \frac{\partial^2 E(p)}{\partial p^2} f$  donc

$$\begin{aligned} m^* \frac{dv}{dt} &= f : \text{loi de Newton} \\ p &= m^* v \end{aligned}$$

(comme si sans  $f$  l'électron était libre).

avec :

$$m^* = \left( \frac{\partial^2 E(p)}{\partial p^2} \right)^{-1} \text{ masse effective}$$

Remarques:

- rem : en réalité, à trois dim, **tenseur de masse effectives**. Ainsi, l'accélération, n'est pas proportionnelle à la force !
- en bas de bande : on a  $m^* > 0$ , dans métaux,  $m^* \approx m$ .  
dans GaAs:  $m^* \approx 0,067m$



- en haut de bande, on a  $m^* < 0$ . C'est étrange! **l'électron va dans le sens opposé à la force**. Si champ électrique, on préfère parler de particule de masse positive et charge positive : cela apparaît dans les expériences de Hall.

ce comportement paradoxal vient du fait que la réaction à la force appliquée est déterminée en grande partie par la réaction du cristal.

### c) Notion de trou dans les isolants et semi-conducteurs

dans isolant, à  $T > 0$ , il y a des électrons excités dans bande de conduction, et **trous** (manque d'électrons) dans la bande de valence.

- Les électrons se comportent comme attendu avec  $m^* > 0$ , charge  $q = -e$  : si on met  $E_x > 0$ , alors  $f = qE < 0$ , alors  $v < 0$  (car  $m > 0$ , et si frottements) alors  $j = qv > 0$
- Les trous correspondent à des électrons manquants de masse  $m^* < 0$  et charge  $q = -e$ . Si on met  $E_x > 0$ , alors  $f = qE < 0$ , alors  $v > 0$  (car  $m < 0$ , et frottements) et c'est  $-v < 0$  qui contribue (centro-sym), donc  $j = q(-v) > 0$ .

Rem: au total, la contribution **d'un trou** est celle d'une **particule de masse  $m^* > 0$ , charge  $+e$** .

**Ainsi, électrons de conduction et trous de valence contribuent de la même façon au courant.**

# Chapter 3

## Les semi-conducteurs

On va étudier plus précisément les semi-conducteurs à cause de leur **importance technologique** dans la fabrication des **composants électroniques**, à la base des ustensils quotidiens de la vie contemporaine (téléphone, ordinateur, montres,..)

### 3.1 Généralités

On appelle un **Semi-cond intrinsèque** :si il est pur., avec moins de 0,01ppm d'impuretés. cela s'obtient par méthode de "fusion de zone".

Rem : pour les produits chimiques et métaux, on arrive à 1 ppm.

Rappel :Alors il y a une augmentation rapide des porteurs ( $n$  et  $p$ ) avec  $T$ . .Cela permet de négliger la faible diminution de  $\sigma$  avec  $T$ .

#### Bilan sur les trous et les electrons libres:

Par raison de neutralité (e- libres = trous), pour un isolant et un semi-conducteur (bandes pleines à  $T = 0$ ) **le niveau de Fermi  $\mu$  est au milieu du gap  $\Delta E = E_2 - E_1$ , entre la bande de valence et la bande de conduction.**

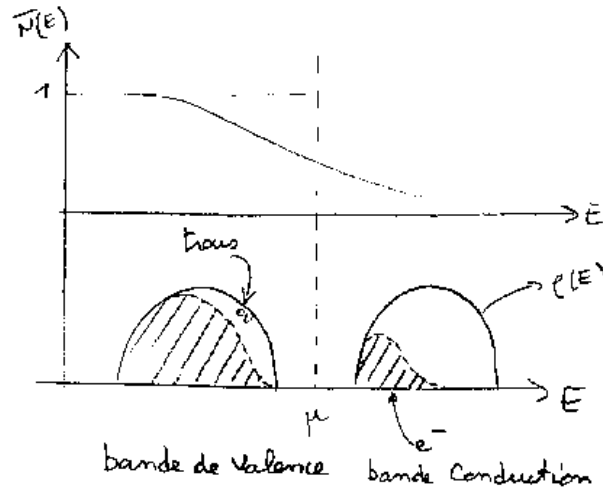
Donc d'après la distribution de Fermi

$$n_e \propto \exp\left(-\frac{E_2 - \mu}{kT}\right)$$

$$n_t \propto \exp\left(-\frac{\mu - E_1}{kT}\right)$$

donc

$$n_e n_t \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$



**Autre explication équivalente (réf Feynmann p280):** (\*) taux de création de paires :  $\approx e^{-\Delta E/kT}$  et taux d'annihilation de paires :  $\approx n_p n_n$  donc à l'équilibre :

$$n_p n_n \approx c \cdot e^{-\Delta E/kT}$$

Remarque:

- on croit observer un gap  $\Delta E/2$ . : **loi de Arrhenius.**
- seuls le haut de bande de valence et bas de bande de conduction interviennent, et donc les quasi-impulsions faibles ( $e^-$  à faible vitesse libre)
- mesure : on mesure  $\sigma(T)$ . On en déduit  $\Delta E$ .

On appelle **Semi-conducteur dopé** : si il y a des éléments d'addition qui remplacent les atomes avec une teneur  $10^{-6}, 10^{-8}$ . Cela a permis le développement de l'électronique.

Dans la suite, le semi-conducteur est un cristal de **Silicium Si (ou Germanium Ge) de valence 4.**

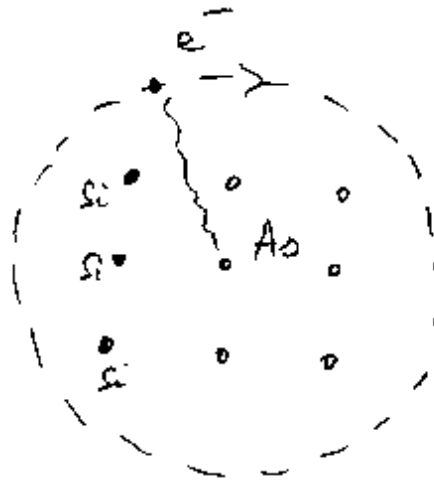
## 3.2 Semi-conducteur de type $N$ (négatif)

Rappel du tableau périodique:

B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As

- Dans ce cas, le **Dopant** est  $As$  (Arsenic) ou  $P$  (Phosphore) de **valence 5**  
c'est un **atome donneur** (car valence  $5 = 4$  (liaison covalente avec Si) +1)

- (Kittel p230) L'électron libre est **très peu lié**, à cause d'un effet d'écran, de polarisation du milieu: constante diélectrique  $\epsilon \approx 11,7$  pour Si. De plus, l'électron dans le potentiel périodique, a une masse effective  $m'_e = 0.2 m_e$  (pour Si).



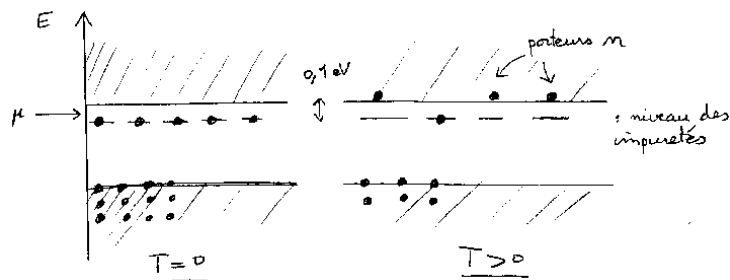
Au total, l'énergie de liaison de cet e- qui forme un atome hydrogénoïde, est

$$E = 13.6eV \frac{0.2}{\epsilon^2} = 0,02 eV$$

- Donc à température ambiante ( $kT \approx 1/40eV = 0,025eV$ ), ils sont libérés.

Donc les **niveaux d'énergie des impuretés sont juste en dessous de la bande de conduction**.

→ la conductivité se fait par ces porteurs  $n$  (négatifs) mais en faible nombre :  $10^{-8}$  (fixé par le dopage)



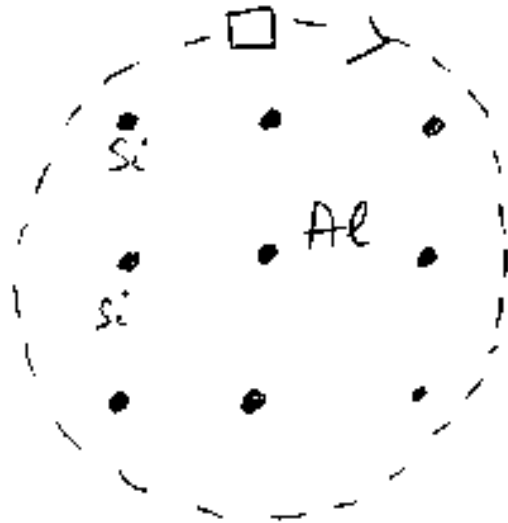
- On parle de **conductivité extrinsèque de type N** comme négatif

**Remarque :**

Dans un métal , les impuretés diminuent la conductivité (cf chap précédent), mais dans un semi-cond, **les impuretés augmentent la conductivité.**

**3.3 Semiconducteur de type  $P$  (positif)**

- C'est le cas où le dopant est un atome de **valence 3** . ex :  $Al$   
 → il manque un électron de valence; (mais le matériaux est neutre tout de même).  
 C'est un **atome accepteur**, pour qui il manque un électron

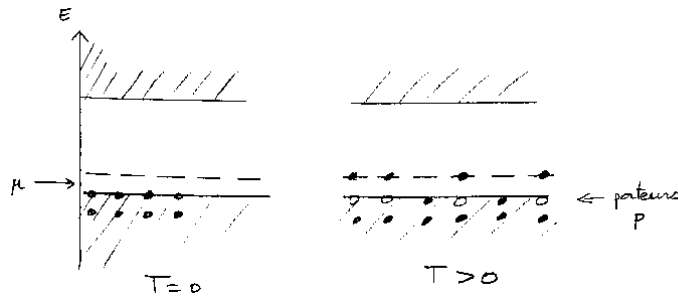


- → il y a **un trou** qui orbite et c'est **le trou qui est très peu lié** (à cause des effets d'écran).

De même, à température ambiante, ces trous provenant des impuretés sont libres

Donc les **niveaux d'énergie des impuretés sont juste au dessus de la bande de valence.**

- conductivité par des porteurs de charge +; **porteur  $p$ .**



Rem : en fait dans les deux cas (N et P), il y a des e- qui franchissent le gap total, mais peu.

### 3.4 L'effet Hall

C'est une méthode expérimentale **pour déterminer la nature des porteurs majoritaires** ( $n$  ou  $p$ ) .

Le matériau (semi-cond dopé) est dans un champ magnétique  $B$ , à température ambiante, avec des charges libres  $q = \pm e$  ( $p$  ou  $n$ ), en densité volumique  $n$ , vitesse  $v$ , créant un courant  $j = qnv$ .

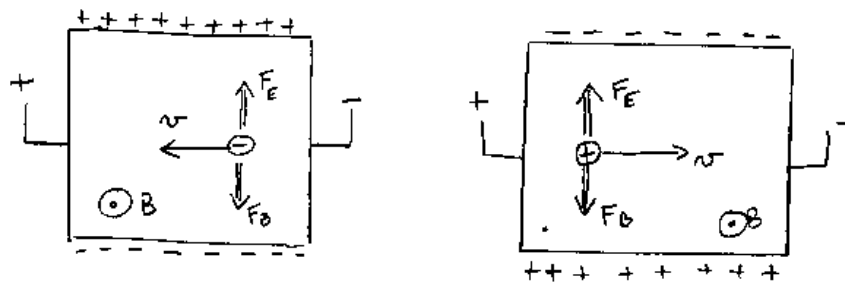
Les charges en mouvement subissent une Force de Lorentz transverse  $F_B = qvB$ . Les charges sont déviées sur le bord à cause de  $F_B$ , et s'accumulent sur le bord. **A l'équilibre il y a donc un potentiel transverse. Le signe du potentiel transverse dépend du signe des charges. (p ou n)**(cf figure).

Ce champ électrique transverse  $E_t$  crée une force électrique  $F_E = qE_t$  sur les charges en mouvement, et à l'équilibre, on a  $F_B = F_E$  cad  $vB = E_t$  donc  $E_t = \frac{B}{qn} j = \sigma_T j$  . Ainsi:

$$E = \sigma_T j$$

$$\sigma_T = \frac{B}{qn}$$

$\sigma_T$  est donc la **conductivité transverse** et on définit le **coef de Hall** :  $\sigma_T/B = 1/(qn)$ .



### 3.5 Jonction N-P

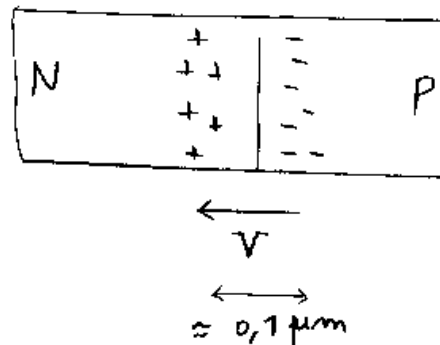
On met un semi-c de type  $N$  en **contact** avec un semi-c de type  $P$ .

#### Situation à l'équilibre (\*)

- Première description:

les porteurs  $n$  de  $N$ , diffusent vers  $P$ , et les porteurs  $p$  de  $P$  diffusent vers  $N$ .

Cela crée une charge spatiale, et donc un potentiel  $V$  (et un champ électrique) sur une distance de l'ordre de  $0,1 \mu m$ .

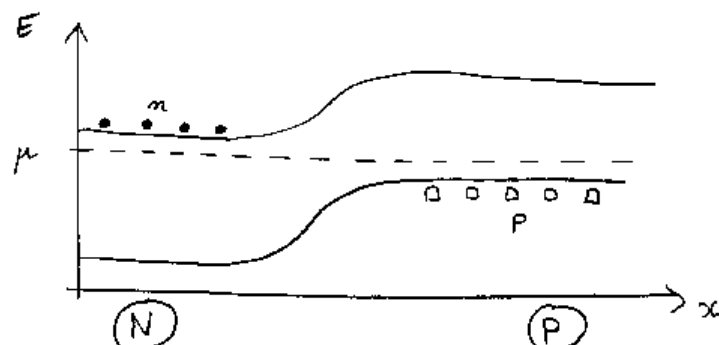


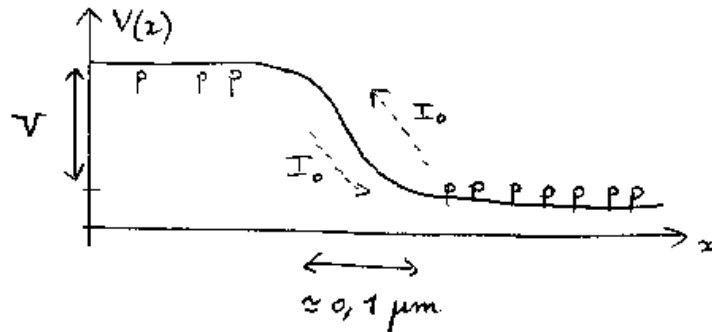
- Deuxième description:

à l'équilibre les potentiels chimiques des deux matériaux sont égaux. Il faut donc un potentiel électrique spatial  $V(x)$  pour décaler le spectre d'énergie des bandes.

Car énergie totale:  $E = E_0 - eV(x)$ . On en déduit la forme du potentiel  $V(x)$ . (cf figure)

Et  $V \approx 1 \text{ V}$  (gap entre les deux bandes).





**Densité des porteurs :**

Sur cette courbe de potentiel, les charges  $p$  sont surtout du côté P mais à cause de la barrière de potentiel  $V$  un petit nombre se retrouve du côté N ("par diffusion" ci dessus) d'après la loi de Boltzman:

$$n_p(N) = n_p(P)e^{-eV/kT}$$

(et de même inversement pour  $n$ .) (Feynmann p288)

**Rem:** cela ne fait pas une pile éternelle car si on rajoute des fils, cela rajoute une ddp; (Utilisation: on met une ddp, puis on éclaire la jonction → création de paire qui se déplace avant de se recombiner.)

**Redressement du courant**

On va raisonner seulement pour porteurs  $p$ . La situation est analogue pour les porteurs  $n$ .

1. **sans potentiel extérieur  $\Delta V = 0$ .**

D'après ci-dessus, à cause de la diffusion, il y a un faible courant  $I_0$  dans les deux sens (car équilibre) des porteurs  $p$ : ceux  $N \rightarrow P$  qui descendent la pente, mais en faible nombre, et ceux  $P \rightarrow N$  en fort nombre mais qui doivent franchir la barrière.

$$I_0 \approx n_p(N) = n_p(P)e^{-eV/kT}$$

2. **Si on rajoute une ddp  $\Delta V$ ,**

Le passage  $N \rightarrow P$  ne change pas, seul le passage  $P \rightarrow N$  change car on baisse la barrière. Cela donne le courant

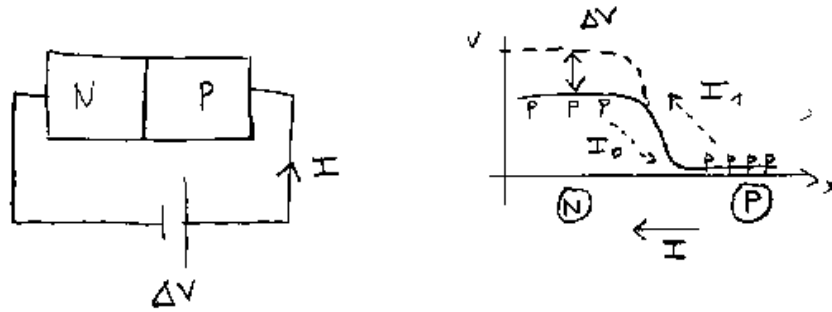
$$I_1 \approx n_p(P)e^{-e(V-\Delta V)/kT} = I_0e^{e\Delta V/kT}$$

au total le courant est non nul et vers  $N$  :

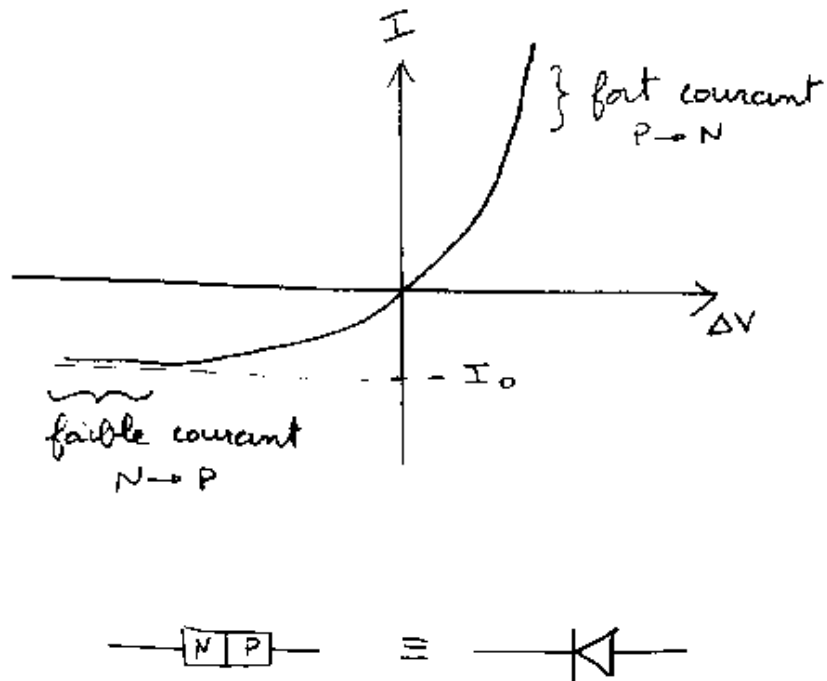
$$I = I_1 - I_0 = I_0(e^{e\Delta V/kT} - 1)$$

→ On obtient la courbe caractéristique de la diode.





(schéma de droite à corriger pour  $\Delta V$  @@)



Applications en électronique: redresseur de courant, ...

### 3.6 Le transistor PNP

(Feynmann 14-6)

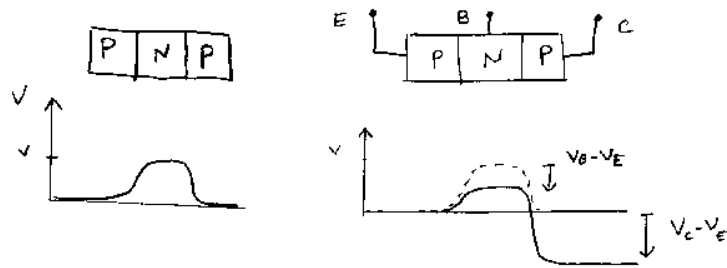
#### Dispositif

Sur les trois parties *PNP*, on met trois connections : "Emmeteur, base, collecteur", branchées à des potentiels décroissants :  $V_E \geq V_B \geq V_C$ .

**Fonctionnement**

1. Pour  $V_E = V_B$  et  $V_C < V_E$

les porteurs  $p$  venant de l'Emmeteur E, vont vers la Base B, mais ils ne se recombinent pas avec les  $e^-$  de la base. Ils tombent dans le puits de potentiel du Collecteur C. Seuls une fraction de % passe par le collecteur. On a donc un faible courant  $I_{EC}$ .

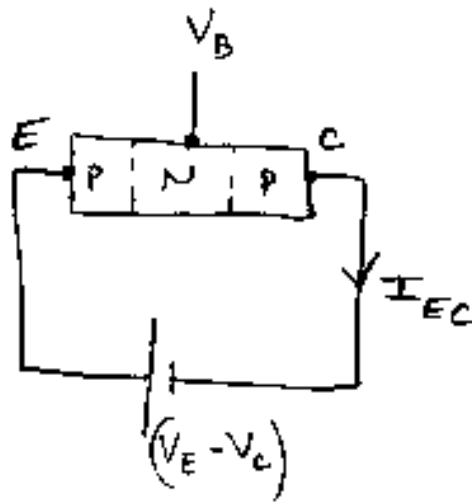


1. Pour  $V_C > V_B > V_E$

Si on baisse un peu le potentiel  $V_B$ , il y a une grosse variation des porteurs  $p$  allant vers le Collecteur (d'après la loi de Boltzman, comme pour la diode).

Conclusion : une faible variation du courant  $I_B$  induit une forte variation du courant  $I_{EC}$ . (exponentielle,  $\approx \times 100$  en pratique). Il y a **amplification du signal**.

**Ce courant est dû aux porteurs  $p$ .**



**Remarques**

- les porteurs  $n$ , contribuent peu. De plus, on dope la partie  $N$  plus faiblement, pour réduire leur contribution néfaste.
- un transistor  $NPN$  marche idem, avec la contribution des porteurs  $n$ .

# Bibliography