

Les propriétés électriques des solides

par A. GUINIER

Professeur à la Sorbonne.

Les propriétés électriques des solides sont importantes parce qu'elles conditionnent la réalisation de tout montage, que ce soit la construction d'une grosse machine ou bien un appareil électronique. Nous nous limiterons ici à la plus simple des propriétés électriques, la conductibilité : c'est celle à laquelle les élèves du second degré ont le plus souvent affaire. Même si l'on se borne à signaler les valeurs des conductibilités des différents matériaux, on doit faire observer que cette conductibilité peut varier de façon énorme entre les différentes substances. En effet, entre la conductibilité de l'argent à la température ordinaire et celle d'un très bon isolant comme le quartz, on trouve un rapport de 10^{20} ce qui est de l'ordre de grandeur du rapport des dimensions atomiques aux dimensions astronomiques. D'autre part, si on approfondit un peu l'étude de la conductibilité, on doit signaler que celle-ci diminue avec la température pour les métaux, alors qu'au contraire elle augmente avec la température pour d'autres solides, les semiconducteurs.

Pourquoi ces disparités ? Ce que nous voudrions montrer, c'est qu'on peut, sans grand peine et en restant à un niveau élémentaire, passer d'une simple énumération de constantes physiques à une explication des faits qui repose sur la structure atomique de la matière. Certes, ces schémas simplistes ne pourront pas tout expliquer. D'ailleurs, même les théories les plus avancées à l'heure actuelle sont incapables de rendre compte de toutes nos observations et ces théories font intervenir des notions qui dépassent de loin les programmes du second degré. Néanmoins, ce qui est fondamental, c'est qu'on puisse d'une image de la structure de la matière tirer certaines idées relativement simples qui forment un cadre dans lequel s'inscrit un grand nombre de faits d'observation et ce cadre est particulièrement nécessaire pour le professeur, même si celui-ci ne peut pas exposer à ses élèves tous les développements intéressants.

Mécanisme du passage du courant et Loi d'Ohm.

Quel est le mécanisme de passage du courant ? Nous admettons qu'il y a à l'intérieur de la substance soumis

à un champ électrique \vec{E} des particules électriques chargées (charge q), par conséquent elles sont soumises à la force $\vec{F} = q \vec{E}$. Sous l'influence de cette force, elles vont se déplacer et leur déplacement engendre le courant électrique ; ainsi le courant électrique est la conséquence du fait qu'il y a des particules chargées *libres*, c'est-à-dire susceptibles de se déplacer sous l'influence du champ. Une substance sera donc conductrice ou non, suivant quelle possède ce qu'on appelle des *porteurs de courant*.

Dans le cas des métaux, ces porteurs sont les *électrons de valence*. Dans la théorie électronique des métaux, on considère que le métal, comme l'on sait, toujours à l'état cristallin est formé par un arrangement régulier d'ions positifs, l'ion étant l'atome privé de son ou ses électrons de valence. Cet arrangement régulier d'ions positifs est entouré d'un nuage formé des électrons de valence mis en commun par tous les atomes. Ainsi, dans ce schéma, les électrons de valence peuvent circuler librement dans le métal sans toutefois pouvoir le quitter car le morceau de métal est entouré d'une barrière de potentiel qui repousse à l'intérieur les électrons arrivant à la surface.

Cette barrière de potentiel ne peut être franchie que si l'on donne à l'électron une énergie suffisante pour la surmonter ; par exemple, en chauffant le métal à une température très élevée, l'énergie cinétique des électrons libres devient assez grande pour que quelques uns puissent s'échapper du métal : c'est l'effet thermoionique (mais qu'il serait plus correct d'appeler *thermoélectronique*). On peut aussi faire sauter un électron à l'extérieur par choc avec un photon : c'est l'effet *photoélectrique*.

Par opposition aux métaux, il y a les isolants, qui le sont parce qu'ils ne possèdent aucun électron libre. Prenon, par exemple, le cas d'un cristal ionique comme NaCl. Il est formé d'un arrangement régulier d'ions Na^+ et d'ions Cl^- . Chaque électron est lié à un noyau par des forces suffisantes pour que les champs électriques extérieurs ne puissent l'influencer. Dans le cas d'un cristal covalent comme le diamant, les électrons de valence sont, comme on le sait, liés à deux atomes voisins, mais également par des forces suffisantes considérables puisque l'application d'un champ externe ne produit aucun effet. Donc théoriquement, en vertu de ce schéma, ces cristaux sont des isolants parfaits.

Les électrons ne sont pas les seuls porteurs de charges possibles. Nous verrons plus loin le cas, trop complexe pour que nous l'abordions dès maintenant, des porteurs positifs des semiconducteurs. Dans les cristaux ioniques

à haute température, il y a aussi quelquefois une conductibilité ionique, due au déplacement des ions. Dans les liquides ou les gaz, les ions sont les porteurs normaux. Ainsi dans les électrolytes, les porteurs de charge sont les ions positifs et négatifs, et leur propriété essentielle, c'est que, contrairement aux électrons, leur masse est grande, si bien que leur déplacement, c'est-à-dire le courant électrique dans un électrolyte, est accompagné d'un déplacement de matière, les ions positifs allant vers la cathode et les ions négatifs vers l'anode. Au contraire, dans le cas des métaux, le courant ne s'accompagne d'aucun déplacement de matière.

Citons encore le cas des colloïdes dans lesquels les porteurs de charges sont des micelles chargées, c'est-à-dire des particules considérables par rapport aux dimensions atomiques, et là encore il y a déplacement de matière accompagnant le courant électrique. C'est ce qu'on appelle l'électrophorèse.

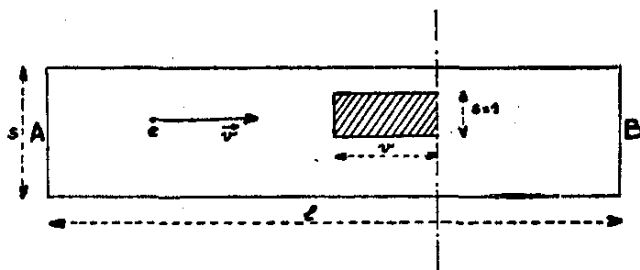


Fig. 1. — Démonstration de la loi d'Ohm.

Ainsi, nous avons dès maintenant une image toute simple qui relie la structure à la conductibilité de la substance, mais cette image est suffisante pour nous permettre de justifier la loi d'Ohm. Nous prendrons le cas d'un métal dans lequel les porteurs de charges sont des électrons libres (figure 1). Considérons une substance sous la forme d'un cylindre, de section S et de longueur l . Entre les extrémités A et B de ce cylindre, on maintient, grâce à un générateur extérieur une différence de potentiel V . Nous appelons J la densité de courant, c'est-à-dire

$$J = \frac{I}{S}. \text{ Supposons qu'il y ait par unité de volume } N \text{ por-}$$

teurs de charge, de charge e , et supposons par simplicité que tous les porteurs soient animés parallèlement à l'axe du conducteur de la vitesse v . Par seconde et par unité de surface de la section de la barre, il passera une quantité d'électricité, égale d'une part à J , densité du courant, et égale d'autre part à la somme des charges de tous les électrons ayant franchi la surface ; or, ceux-ci sont les

électrons qui étaient contenus dans un cylindre ayant comme section l'unité de surface et comme longueur v , puisque tout électron de ce cylindre franchira l'extrémité en moins d'une seconde. D'où la formule :

$$J = N e v \quad (1)$$

Le calcul de J nécessite donc le calcul de la vitesse moyenne de transport prise sous l'influence du champ extérieur E . Si nous admettions que les électrons étaient totalement libres dans un espace vide, l'équation de leur mouvement serait, d'après la formule fondamentale

$$\vec{F} = m \vec{\gamma},$$

$$e E = e \frac{V}{l} = m \gamma \quad (2)$$

\vec{E} étant constant, on aurait pour chaque électron un mouvement uniformément accéléré, mais l'électron a en réalité à se déplacer dans un milieu encombré par les autres électrons et surtout par les ions. Par conséquent, on doit admettre que l'électron subit des chocs, et la première théorie qu'avait développé Drude consistait à assimiler ces électrons à un gaz semblable à ceux formés par des atomes. Drude, en somme, a appliqué au gaz électronique la théorie cinétique classique. On doit donc introduire un libre parcours moyen ou distance moyenne entre deux chocs, et supposer que, l'électron étant accéléré par le champ extérieur, la vitesse qu'il prend de ce fait est complètement perdue lors de chaque choc. En effet, il est renvoyé dans une direction quelconque et avec une vitesse absolument indépendante de l'accélération qu'il avait subie avant le choc. Après ce choc, jusqu'au suivant, l'électron est de nouveau accéléré par le champ. Il faut bien concevoir que cette vitesse de déplacement parallèle au champ est totalement indépendante de la vitesse d'agitation de l'électron, qui peut d'ailleurs être d'un ordre de grandeur bien plus considérable.

Si le temps entre deux chocs est supposé en moyenne constant, égal à τ , la vitesse acquise sous l'influence du champ E pendant le temps τ sera

$$v_m = \gamma \tau = \frac{e V}{m l} \tau; \quad (3)$$

autrement dit tout se passe comme s'il avait pendant ce temps τ , puisque la vitesse croît régulièrement de 0 à v_m ,

$$\text{la vitesse uniforme } v = \frac{e V}{2 m l} \tau.$$

Par conséquent la densité du courant peut s'écrire :

$$J = \frac{Ne^2}{2m} \frac{V}{l} \tau \quad (4)$$

Au lieu du temps τ entre deux collisions, on peut faire intervenir le libre parcours moyen Λ et la vitesse moyenne d'agitation u , puisque $\tau = \frac{\Lambda}{u}$. D'où l'expression de J :

$$J = \frac{Ne^2}{2m} \frac{V}{l} \frac{\Lambda}{u} \quad (5)$$

En réalité, ce calcul est schématique puisque nous ne tenons pas compte des fluctuations de vitesse moyenne d'agitation et des distances entre deux chocs, mais un calcul correct conserve les déductions que nous allons faire de (5).

C'est d'abord la loi d'Ohm. En effet, nous pouvons écrire le courant I sous la forme : $I = JS$, donc d'après (5).

$$I = \frac{Ne^2}{2m} \frac{\Lambda}{u} \frac{S}{l} V = \frac{V}{R} = \frac{1}{\rho} V \frac{S}{l} \quad (6)$$

d'où valeur théorique de la résistivité du métal

$$\rho = \frac{2m}{Ne^2} \frac{u}{\Lambda} \quad (7)$$

La loi d'Ohm revient en somme à exprimer que sous l'influence du champ E , les porteurs mobiles de charges prennent une vitesse uniforme proportionnelle à E . C'est donc le même phénomène que le déplacement d'une bille dans un milieu visqueux qui atteint une vitesse limite due au frottement contre les liquides, ou encore que la chute du parachute dans l'air.

Ensuite, on peut essayer d'exploiter la valeur calculée de ρ (7) ou de son inverse, la conductibilité $\gamma = \frac{1}{\rho}$.

La conductibilité d'une substance donnée est proportionnelle au nombre des porteurs de charges et serait nulle s'il n'y avait pas de charges libres (isolants). D'autre part, outre les constantes relatives aux porteurs de charges, il intervient la vitesse moyenne d'agitation et le libre parcours moyen. Il faut maintenant introduire d'autres hypothèses pour calculer ces deux paramètres. Comme libre

parcours moyen, on pourrait raisonnablement prendre une grandeur voisine de 1 angström, c'est l'ordre de grandeur de la distance entre atomes voisins et, dans l'image que nous faisons des déplacements d'électrons libres, il ne serait pas vraisemblable qu'un électron puisse passer à travers beaucoup d'atomes sans subir un seul choc. Pour le calcul de la vitesse d'agitation u , il faut faire des hypothèses sur les lois auxquelles obéit cette agitation. Drude avait assimilé les électrons à un gaz parfait et adopté la théorie cinétique des gaz. C'est dire que, d'après la loi de Boltzman, l'énergie cinétique

moyenne de la particule, $\frac{1}{2} m u^2$ est égale à $3/2 k T$.

Evidemment, on pourrait se demander dès maintenant si cette image est bien correcte car le gaz d'électrons est bien dans des conditions bien différentes d'un gaz de molécules quand il nous apparaît avoir les propriétés du gaz parfait. N'oublions pas que, dans le cas du cuivre par exemple, un nombre égal au nombre d'Avogadro d'électrons serait contenu dans un volume d'environ 7 cm³, alors que le même nombre d'atomes d'un gaz dans les conditions normales occupent 22.400 cm³. Quoi qu'il en soit, d'après Drude,

$$\rho = \frac{2 \sqrt{m}}{Ne^2} \frac{\sqrt{3 k T}}{\Lambda} \quad (8)$$

Il se trouve que le calcul numérique donne pour la conductivité du cuivre une valeur qui est proche de la valeur expérimentale, mais cette vérification ne doit pas masquer une incomptabilité fondamentale de la formule avec l'expérience. En effet, nous prévoyons que la résistance est proportionnelle à la racine de la température absolue ; or, on sait qu'elle est en première approximation proportionnelle à la température absolue.

C'est là le premier échec de cette théorie des électrons libres mais il en est d'autres plus sérieux encore. Si nous admettons que ces électrons ont une vitesse d'agitation telle que leur énergie soit proportionnelle à la température, cela veut dire que si nous chauffons le métal, il faudra fournir de l'énergie aux électrons, c'est-à-dire qu'il y aura une partie de chaleur spécifique due à l'existence de ces électrons libres. Or, la théorie des chaleurs spécifiques des solides démontre la loi de Dulong et Petit qui est conforme à l'expérience, et cette théorie ne tient compte que de l'énergie de vibration des ions. S'il fallait tenir compte en plus de la chaleur spécifique électronique,

on trouverait pour la chaleur spécifique atomique une valeur théorique de 9 au lieu de 6.

Ces divergences entre théorie et expériences ne peuvent se supprimer par une amélioration des procédés de calcul, c'est la base même de ces calculs qu'il faut changer, c'est-à-dire les lois auxquelles obéissent les électrons libres dans les métaux. On est conduit à l'idée que les électrons dans les métaux ne satisfont pas, comme les atomes d'un gaz, à la statistique de Boltzman. C'est la théorie quantique qui a introduit la statistique qui prévoit des résultats corrects. La partie fondamentale de la théorie électronique des métaux est cette statistique nouvelle, dite de *Fermi-Dirac*.

Soit un certain volume de métal auquel nous donnons arbitrairement la forme d'un parallélépipède de dimensions $L_1 L_2 L_3$, contenant N électrons libres. Nous cherchons à définir l'état de chacun de ces électrons par son moment ciné-

tique, soit le vecteur $\vec{p} = m \vec{v}$. On sait qu'en mécanique classique, un électron est défini par sa position et sa vitesse à un instant donné, mais qu'en mécanique quantique il est impossible d'avoir ces deux informations en même temps. Si un paramètre de position est très bien défini, c'est que le paramètre correspondant de moment n'est connu qu'avec une certaine incertitude ou vice-versa : le principe de Heisenberg affirme que le produit des erreurs incertitudes $\Delta x \cdot \Delta p_x$ est de l'ordre de h .

Nous nous intéressons au moment des divers électrons dans le métal, que nous chercherons par conséquent à définir avec la plus grande précision possible. Quant à la position, elle ne nous intéresse pas, mais nous savons tout de même que l'électron est situé dans le morceau de métal, c'est-à-dire que, par exemple, parallèlement à une

dimension \vec{x} la position de l'électron est à l'intérieur du segment L_1 . Il s'ensuivra que l'incertitude sur la composante du moment dans cette direction sera au moins $\frac{h}{L_1}$.

Il en sera de même pour les autres directions. Il est donc absurde de chercher à définir l'extrémité du vecteur p dans l'espace des moments mieux qu'en le localisant dans une cellule de volume $\frac{h^3}{V}$, V étant le volume du métal.

Nous divisons donc l'espace des moments en petits parallélépipèdes égaux, d'arêtes $\frac{h}{L_1}$, $\frac{h}{L_2}$, $\frac{h}{L_3}$ et nous repé-

rons un moment, ou un *état* de l'électron par les nombres entiers qui définissent les coordonnées de la case où se trouve l'extrémité de \vec{p} .

Il y a une autre façon d'arriver à cette fragmentation de l'espace des moments en considérant, non plus l'électron, mais l'onde associée à l'électron en mouvement. Dire que l'électron est enfermé dans ce morceau de métal, c'est dire que cette onde subit des réflexions sur les bords, et pour qu'il y ait un état stationnaire, le vecteur

d'onde (normal aux plans d'onde et de longueur $\frac{1}{\lambda}$)

doit satisfaire certaines relations : par exemple, si nous considérons les électrons se déplaçant parallèlement à la dimension L_1 , il faut que L_1 soit égal à un nombre entier

de demi-longueurs d'onde $L_1 = n_1 \frac{\lambda}{2}$. Or, d'après la

relation de de Broglie $\lambda = \frac{h}{mv}$, on trouve le même résultat

que précédemment (1) :

$$p_1 = \frac{h}{\lambda} = n_1 \frac{h}{2 L_1} \quad (9)$$

Notre statistique doit nous indiquer comment peuvent être répartis les états des électrons dans les cases possibles. *Ce qui caractérise la statistique de Fermi-Dirac, c'est que chaque case peut correspondre à deux électrons au plus, ces deux électrons différant entre eux par le spin.* Autrement dit il ne peut y avoir dans le métal que deux électrons ayant la même vitesse en grandeur et direction. Cette loi peut paraître très difficile à admettre si l'on s'en tient à l'image classique. En effet, si nous considérons deux électrons, à deux endroits du métal, on voit mal pourquoi le fait que l'un ait une certaine vitesse empêche que l'autre ait la même vitesse s'il a le même spin. Mais cette image est complètement inadéquate parce que nous n'avons pas le droit de préciser à la fois la position et la vitesse des électrons. Dans l'espace des moments auquel nous nous attachons maintenant, il faut considérer que l'électron remplit tout le métal, c'est d'ailleurs ce qui

(1) Ce facteur $\frac{1}{2}$ vient de ce que l'on considère ici des ondes stationnaires.

se passe si on le considère comme correspondant à une onde stationnaire réfléchie sur les bords du métal. Par conséquent, il y a bien dans tout le volume superposition entre les deux électrons, comme entre deux électrons d'un même atome, et le principe de la statistique de Fermi-Dirac n'est autre qu'un aspect du principe d'exclusion de Pauli qui interdit la présence dans l'atome de plus de deux électrons ayant les mêmes nombres quantiques. Rappelons que c'est ce principe de Pauli qui permet d'établir les couches électroniques K, L, M, etc... dans le tableau de Mendeleïeff, qui est un fait expérimental indubitable.

Une fois définies les cellules élémentaires dans l'espace des moments et admise la règle de la statistique de Fermi-Dirac, nous aurons à choisir les états des électrons, c'est-à-dire à choisir les cases à remplir de façon à ce que l'énergie totale soit minimale, si l'on se place au zéro absolu, c'est-à-dire en l'absence de toute excitation d'origine thermique.

Si l'on considère des électrons libres, leur énergie est

égale à l'énergie cinétique $\frac{1}{2} m v^2$, c'est-à-dire $\frac{1}{2m} p^2$.

Or, pour placer N électrons, nous avons besoin de $\frac{N}{2}$ cases. Nous avons donc à occuper les $\frac{N}{2}$ cases les plus

proches de l'origine pour avoir les moments minimaux. Nous devons donc atteindre une valeur de p_m telle que

la sphère de rayon p_m de volume $\frac{4}{3} \pi p_m^3$ contienne $\frac{N}{2}$ cel-

lules de volume $\frac{h^3}{V}$. D'où l'équation :

$$\frac{4}{3} \pi p_m^3 = \frac{N}{2} \frac{h^3}{V}$$

$$p_m^3 = \frac{3 N}{8 \pi} h^3 \left(\frac{N}{V} \right) \quad (10)$$

Remarquons qu'il n'intervient plus que le rapport $\frac{N}{V}$,

c'est-à-dire la densité des électrons libres et que, comme il était nécessaire, les dimensions du métal ont disparu.

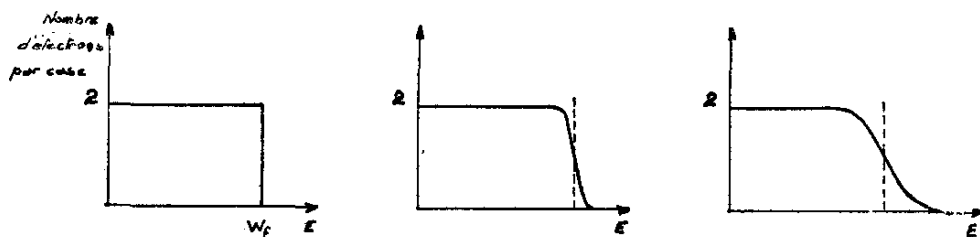
Considérons par exemple le cuivre pour lequel
 $6,06 \cdot 10^{23}$
 $= \frac{\quad}{7}$ (V en cm³), l'énergie maximale sera

$$E_m = \frac{1}{2m} p_m^2 = 4,3 \text{ eV}$$

Un calcul simple montre que l'énergie moyenne est

$$E = \frac{3}{5} E_m = 2,6 \text{ eV}$$

C'est une énergie très considérable en comparaison des énergies intervenant dans la théorie cinétique des gaz ; en effet, d'après la statistique de Boltzman, à la température ordinaire, l'énergie moyenne kT est égale à 0,06 eV. On pourrait dire aussi que l'énergie moyenne au zéro absolu, d'après la statistique de Fermi, correspond à une température du métal de 10.000°K pour la statistique de



Au zéro absolu. A basse température. A haute température.

Fig. 2. — Répartition des électrons dans un métal d'après la statistique de Fermi-Dirac à différentes températures.

Boltzman, c'est-à-dire à une température où tous les métaux sont volatilisés.

La surface qui, dans l'espace des moments, renferme tous les états occupés et laisse à l'extérieur les états possibles mais non occupés des électrons, s'appelle *surface de Fermi*. E_m est l'énergie de Fermi.

Ceci est vrai au zéro absolu. Si on se trouve à une température T , à cause de leur agitation thermique, les électrons n'occupent pas seulement les cases les plus profondes dans l'échelle des énergies, certains sont promus à une case plus éloignée du centre et naturellement laissent derrière eux une case libre. Autrement dit, à une température T , au lieu d'avoir une chute brusque du nombre d'états par case de 2 à 0 quand on passe à travers la surface de Fermi, il y a une frange dans laquelle la densité d'occupation passe progressivement de 2 à 0. La

statistique de Fermi donne pour la probabilité d'occupation la formule suivante :

$$f = \frac{1}{e^{(W-W_F)/kT} + 1} \quad (11)$$

W est l'énergie de Fermi. On vérifiera facilement à partir de (11) que quand T croît à partir de 0, on passe progressivement par les courbes représentées sur la figure 2.

Plus la température est élevée et plus la frange est large, elle a une largeur de l'ordre de kT , c'est-à-dire qu'aux températures ordinaires elle est bien plus petite que le rayon de la surface de Fermi.

Cette statistique nous permet de comprendre pourquoi il n'y a pas de chaleur spécifique électronique. En gros, on peut dire que l'agitation des électrons est indépendante de la température. Elle ne croît que très peu à cause de la modification de la surface de Fermi, mais d'une façon à peu près négligeable par rapport à l'énergie moyenne au zéro, alors que pour la statistique de Boltzman au contraire, l'énergie moyenne était proportionnelle à la température absolue. Cette différence fondamentale justifie l'emploi de la statistique de Fermi pour les électrons libres des métaux.

Revenons maintenant à la conductibilité des métaux ; est-ce que pour le moment la statistique de Fermi nous permet de résoudre le problème du calcul de la conductibilité ? A priori, il ne saurait en être question puisque nous avons pris comme modèle des électrons dans une boîte en considérant qu'ils y étaient libres, c'est-à-dire que nous avons considéré que le potentiel était constant à l'intérieur de la boîte, autrement dit que tout se passait comme s'il n'y avait pas d'ions. On ne saurait donc espérer calculer à partir de ce modèle la résistivité qui dépend évidemment de la nature du métal. Il faut donc aller plus loin et tenir compte de l'existence des ions qui constituent la masse du métal et nous en arrivons à ce problème : Calculer les états possibles des électrons qui se déplacent dans un cristal métallique constitué par des ions régulièrement rangés.

Ce problème, qui paraît très compliqué, est en réalité soluble par la remarque fondamentale que, quelle que soit la nature des ions, du fait de leur arrangement régulier ils produisent un champ électrique, et un potentiel, qui est *périodique* avec les périodes du réseau cristallin. On trouve pour l'électron des états quantifiés caractérisés comme dans le cas de l'électron libre par le vecteur d'onde \vec{k} . Rappelons que le vecteur d'onde \vec{k} a comme

module $\frac{1}{\lambda}$ (et qu'il est égal à $\frac{p}{h}$ d'après la formule de

de Broglie). Chaque état correspond à une onde stationnaire, l'électron se propageant librement parmi les ions. La différence avec le cas de l'électron libre, c'est que l'énergie de cet état n'est plus simplement reliée par une loi para-

bolique au nombre d'onde k ($E = \frac{h^2 k^2}{2m}$) mais a une

variation bien plus compliquée. Il y a des valeurs critiques du vecteur k pour lesquelles cette énergie subit une brusque discontinuité : elles correspondent aux ondes électroniques qui sont susceptibles de se réfléchir sur les plans cristallins, comme le font les ondes des rayons X d'après la loi de Bragg. Il s'ensuit que les énergies correspondant aux états possibles des électrons dans les métaux sont groupées en *bandes* et, entre deux bandes successives, il y a un intervalle d'énergie qui ne correspond

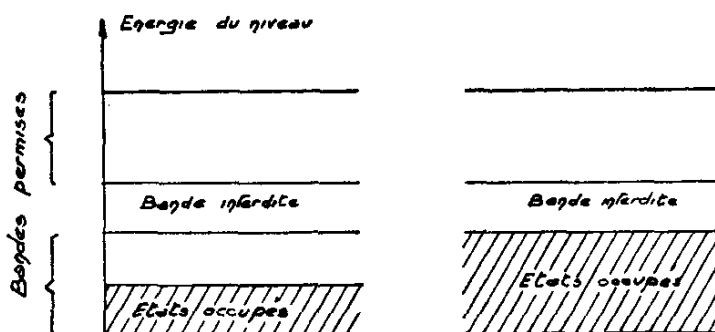


Fig. 3. — Schéma de la répartition des niveaux électroniques dans la théorie des bandes.

à aucune onde possible dans le métal ce sont les *bandes interdites*. On montre que la première bande comprend un nombre d'états égal au nombre d'atomes, c'est-à-dire qu'on peut en saturer tous les états avec deux électrons par atome (figure 3).

Considérons le cas d'un métal alcalin, ou du cuivre ou de l'argent, qui n'ont qu'un électron de valence par atome, *la moitié seulement des états de la 1^{re} bande seront remplis*, ceux naturellement correspondant aux moindres énergies. Comme dans le cas des électrons libres, dans l'espace des moments les cases occupées seront groupées à l'intérieur d'une surface à peu près sphérique, dite surface de Fermi. On reste loin des énergies de la limite de la première bande, pour lesquelles des perturbations sont dues au potentiel périodique du réseau. Cette surface de Fermi sera nette seulement au zéro absolu

sinon elle sera remplacée par une frange de largeur croissant avec la température.

En l'absence de champ électrique, le courant en chaque point du métal est nul, en dépit de la grande mobilité des électrons. En effet, à cause de la symétrie de la surface de Fermi, il y a autant d'électrons traversant tout élément de surface dans un sens et dans le sens opposé. Mais si on applique un champ électrique au métal, il peut se produire un courant. En effet, sous l'influence de ce champ, qui tend à augmenter leur moment cinétique dans la direction du champ, les électrons occupent des cases vides de façon que la surface de Fermi est translatée dans la direction du champ appliqué; la surface **qui** enferme les états possibles est ainsi déformée et n'est plus centrosymétrique, donc le courant peut être différent de zéro. La cause de cette conductibilité réside dans la modification des états occupés, donc à l'existence de cases vides dans la première bande. *On arrive à l'idée fondamentale que tout conducteur est un corps dont la bande d'états possibles n'est pas complètement occupée.*

Est-ce que nous pourrions maintenant calculer la résistivité du métal ? Nous avons vu que, même dans le cristal encombré de ces ions positifs, une onde électronique pouvait se propager et correspondre à un état stationnaire. C'est donc que l'électron peut se propager dans le métal sans être ni dévié ni absorbé, c'est-à-dire sans rencontrer aucune résistance, et on arrive à ce résultat que le métal serait infiniment conducteur.

Comment donc expliquer la résistivité des métaux réels ? La raison en est que le métal réel n'a pas la structure rigoureusement périodique du cristal idéal, cette propagation de l'onde sans perte d'énergie n'est possible que si le champ électrique est rigoureusement périodique : d'où l'idée que *la résistivité du métal est due aux défauts de périodicité du champ électrostatique interne*, c'est-à-dire aux irrégularités de positions des atomes.

C'est ce résultat de la théorie quantique électronique des métaux que nous retiendrons et dont nous développerons les conséquences parce que, sans revenir aux calculs et aux théories complexes qui lui ont donné naissance, nous sommes en possession d'une idée très simple qui va nous servir de guide et d'explication à de nombreux phénomènes.

D'abord les irrégularités que l'on rencontre dans le réseau de tout métal, même le plus pur, sont dues à l'agitation thermique des atomes. Cette résistance va donc croître avec la température et un calcul, d'ailleurs très complexe, montre que la résistivité est en première approximation *proportionnelle* à la température absolue.

C'est exactement le résultat de l'expérience que la théorie simple des électrons libres n'avait pu justifier. Cette variation de la résistance des métaux avec la température est indiquée dans tous les cours élémentaires. Mais si l'on écrit, comme il est d'usage de le faire.

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha t) \quad (12)$$

en se servant de la température centigrade, cela n'exprime rien qu'une loi empirique, il n'est pas étonnant qu'elle soit linéaire en première approximation. Il faut en plus que l'élève se rappelle la valeur du coefficient, α . Généralement, on lui dit que α est très voisin du coefficient de dilatation des gaz et l'élève se demande pourquoi il y a une relation entre la variation de la résistivité avec la température et la dilatation d'un gaz. Au contraire, si on dit que la résistance est proportionnelle à la température absolue, c'est un *fait physique* et non une donnée numérique à retenir. De plus, l'élève déduit directement que la résistance d'un métal s'annule à la température du zéro absolu, ce qui n'est pas évident d'après la loi linéaire (12). On peut ajouter alors que pour certains métaux, dits supraconducteurs, la résistivité tombe à zéro avant le zéro absolu, à quelques degrés Kelvin. La supraconductivité, dont la théorie a progressé de façon remarquable au cours des dernières années, est un phénomène qui ne peut pas être expliqué de façon simple : on ne peut que le signaler.

L'idée que la résistivité d'un métal est due aux imperfections de structure peut être appliquée dans bien d'autres cas. Par exemple, on comprend immédiatement que, pour que la résistance d'un métal soit aussi faible que possible, il faut que celui-ci soit très pur, car tous les atomes d'impuretés introduits produisent des distorsions du réseau cristallin ; d'où la nécessité, par exemple, de l'usage du cuivre électrolytique pour les conducteurs. Au contraire, si l'on cherche un métal résistant, il est nécessaire d'avoir recours à un alliage. Dans l'alliage les atomes de nature différente donnent naissance à des distorsions dans le réseau. C'est le cas de tous les métaux utilisés pour faire des rhéostats ou des résistances chauffantes.

La conductibilité d'un corps repose sur l'existence d'électrons libres. Nous avons d'abord simplement admis que dans le métal il y avait des électrons libres, tandis que dans les isolants ioniques ou covalents ils étaient liés. On peut reprendre cette distinction entre isolants et conducteurs et la rattacher à la théorie des électrons dans le solide, ou théorie des bandes. Nous avons déjà dit que dans le cas d'un métal alcalin ou monovalent, le nombre

des états possibles pour les électrons dans la première bande est égal à deux par atome. Or, il n'y en a qu'un à loger, donc la moitié des états seront inoccupés. Comme il y a des cases libres que l'électron peut occuper sous l'influence de l'accélération due au champ électrique, la surface de Fermi est déformée.

Mais pour que ce processus soit possible, il faut encore qu'il y ait des places libres dans cette zone. Supposons au contraire que la première bande qui, dans l'espace des moments correspond à ce qu'on appelle la zone de Brillouin, soit complètement occupée, toutes les cases contiennent les deux électrons qu'elles peuvent loger. Dans ce cas encore les états sont centrosymétriques ; il n'y a pas de courant en l'absence de champ. Appliquons un champ électrique : pour qu'il y ait modification de l'état global des électrons, il faudrait que certains d'entre eux puissent quitter leur zone pour aller dans un état compris dans une des zones suivantes ; mais ceci nécessite le franchissement de la barrière constituée par la bande d'énergie interdite. Or, si cette bande d'énergie interdite est grande, l'électron ne peut pas acquérir une énergie suffisante pour la franchir. Par conséquent quel que soit le champ appliqué, les électrons gardent dans leur ensemble exactement la même configuration du point de vue de leur quantité de mouvements qu'il y ait champ ou non : *le courant total sera toujours nul*. Dans cette conception, l'isolant est un solide dans lequel *les électrons de valence occupent complètement la bande dans laquelle ils sont situés*, tandis que pour qu'il y ait conduction il faut que cette bande soit incomplète.

Le cas typique du conducteur est le métal monovalent. le cas typique de l'isolant est le carbone diamant, dans lequel l'intervalle entre la première et la seconde bande dans l'échelle des énergies est de 7 eV. Le métal bivalent possède deux électrons de valence, c'est-à-dire de quoi remplir complètement la première bande ; il est néanmoins conducteur car la situation est plus complexe. Du point de vue du minimum de l'énergie, il est plus avantageux que certains électrons soient dans la seconde bande laissant ainsi des vides dans la première, ce qui donne la possibilité à certains électrons de la première bande et aux électrons de la seconde d'être mobiles. Néanmoins, le nombre d'électrons libres sera plus faible et, de fait, on constate que les métaux bivalents sont moins bons conducteurs que les monovalents. De même, pour les autres métaux, dits de transition (fer, nickel, ...), le système des bandes est bien plus complexe et on peut expliquer pourquoi leur conductibilité est plus faible.

On voit combien sont différentes les deux images que

nous avons données des conducteurs et isolants. D'autre part, suivant la conception classique, nous considérons l'électron individuel et localisé : dans le métal, les électrons sont mobiles et peuvent être mis en mouvement par un champ extérieur ; dans l'isolant, d'autre part, ils sont liés par des forces considérables à l'atome ou aux atomes auxquels ils appartiennent. L'autre conception, dérivée de la mécanique ondulatoire, ne permet pas de localiser les électrons ; dans un isolant comme dans un conducteur, l'électron est représenté par une onde qui parcourt tout le cristal. Un électron donné est caractérisé par sa quantité de mouvement et son énergie, mais sa position est complètement indéterminée. On ne peut donc plus ici parler d'électrons libres ou d'électrons liés puisque les uns et les autres peuvent se déplacer dans le réseau. Conductibilité et non conductibilité sont déterminées par la position des états occupés par rapport aux bandes d'énergies permises. Cette conception, évidemment plus abstraite, peut dans certains cas n'être pas indispensable et il ne faut pas toujours négliger les « visualisations » de l'électron, lié ou libre. En tout cas, ces deux conceptions ne sont pas contradictoires, mais complémentaires, car d'après les principes de la physique quantique, on ne peut simultanément considérer position et vitesse d'un électron.

Mais la théorie des bandes trouve sa justification principale dans l'explication des propriétés des semiconducteurs, pour laquelle elle est pratiquement indispensable : toute une nouvelle technique est sortie de l'abstraite théorie des électrons dans les solides. Un semiconducteur tel le germanium ou le silicium est un isolant d'après la définition que nous avons donnée, c'est-à-dire que ses électrons de valence occupent complètement la bande des énergies permises. Mais, ce qui caractérise le semiconducteur, c'est que la largeur de la bande interdite qui sépare la bande pleine de la première bande vide est faible, alors que dans le cas des isolants elle est considérable. Par exemple, pour le germanium elle est de l'ordre de 0,7 eV, tandis que pour le diamant elle est de l'ordre de 7 eV.

Voyons les conséquences de la faible valeur de la largeur de la bande interdite. La première est le comportement du semiconducteur vis-à-vis de la température. A très basse température, l'énergie d'excitation des électrons à la limite de la bande pleine reste faible vis-à-vis de la largeur de la bande interdite ; ils ne peuvent donc pas la franchir en nombre notable et le semiconducteur est un bon isolant. Quand la température s'élève, l'énergie de vibration thermique, qui est de l'ordre de kT , devient comparable à la largeur de la bande interdite. Il

s'ensuit que par agitation thermique certains électrons de la bande pleine peuvent sauter dans la bande vide, dite de conduction, où ils fonctionnent comme des électrons métalliques. En même temps, ils laissent par leur départ des trous dans la bande de valence qui n'est pas totalement pleine et qui, de ce fait, permet une certaine conductibilité ; c'est ce qu'on appelle la conductibilité intrinsèque du semiconducteur pur. On voit qu'elle doit être proportionnelle au nombre d'électrons libérés, c'est-

à-dire à $\exp. \left(- \frac{k T}{W} \right)$, si W est l'intervalle entre les

bandes. Pour le semiconducteur, la résistivité décroît avec la température suivant une loi exponentielle.

C'est donc tout à fait différent de ce qui se passe avec le métal, mais les phénomènes sont tout autres. Dans le cas du métal, le nombre d'électrons libres, susceptibles de transporter le courant, est indépendant de la température, et la température n'a pour effet que de rendre leurs mouvements plus difficiles. Au contraire, dans le semiconducteur, c'est la température qui libère les électrons, et l'influence des imperfections du réseau, dues à l'agitation thermique, est négligeable vis-à-vis de cet accroissement des électrons libres qui suit la loi exponentielle.

Il existe d'autres possibilités pour rendre conducteurs les semiconducteurs : tout ce qui permet aux électrons de valence de sauter dans la bande de conduction. Par exemple, l'absorption d'énergie lumineuse : un photon absorbé peut provoquer le saut d'un électron : on en conclut que sous l'influence d'une illumination le semiconducteur peut devenir conducteur. C'est ce qu'on appelle la *photoconductivité*.

D'autre part, même à très basse température, c'est-à-dire quand il n'y a pratiquement pas d'électrons libérés par l'agitation thermique, un semiconducteur peut être rendu moins résistant par l'adjonction d'impuretés : c'est la conductibilité *extrinsèque*, qui est à la base des techniques d'emploi actuel du semiconducteur. Supposons que dans le silicium pur on introduise certains atomes qui soient susceptibles de se substituer aux atomes de silicium dans le réseau cristallin du silicium pur ; soit par exemple des atomes d'arsenic (figure 4). L'arsenic a cinq électrons de valence, c'est-à-dire un de plus que le silicium. Quatre de ces électrons de valence vont pouvoir être associés aux quatre liaisons qui joignent l'atome à ses propres voisins dans le réseau du silicium (c'est le même que le réseau du carbone diamant). Il reste donc un électron en trop, tandis que l'ensemble du noyau de

Si : Si : Si

.. .. \cdot_e ..

Si : As : Si

..

Si : Si : Si

Si : Si : Si

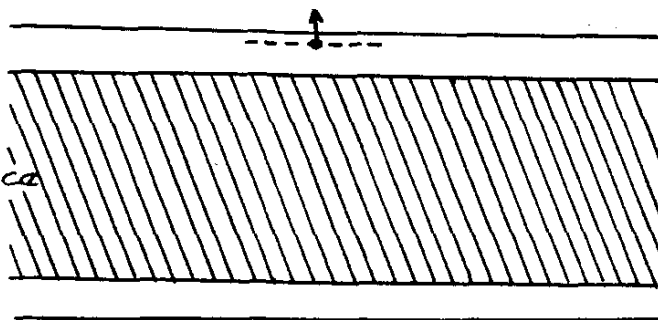
.. $\cdot \square$..

Si : Al : Si

..

Si : Si : Si

Bande de conduction



Bande de conduction

Bande de valence

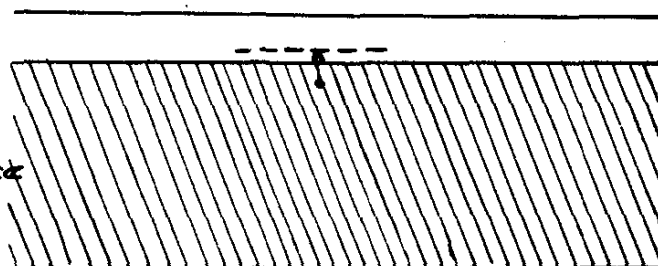


Fig. 4 et 5. — Constitution du silicium de types *n* et *p*.
 a) Structure atomique et schéma des liaisons électroniques.
 (En fait, les quatre voisins sont en position tétraédrique.)
 b) Schéma des bandes avec les niveaux supplémentaires
 d'un atome donneur (type *n*) ou accepteur (type *p*)

l'arsenic, entouré de ses électrons moins un, possède une charge positive $+e$. L'électron de valence supplémentaire va tourner autour de cette charge positive mais il lui est lié par une énergie assez faible si bien qu'il pourra facilement en être arraché. Une petite excitation thermique, c'est-à-dire même à basse température, suffira pour libérer cet électron qui peut alors se déplacer dans le réseau et donc servir de porteur de courant. L'introduction ainsi d'une impureté pentavalente fournit des électrons libres : cette conductibilité, due à des électrons libérés, est dite de *type n* (négatif). Ce phénomène peut aussi être expliqué à partir de la théorie des bandes. Nous considérons que l'électron supplémentaire de l'atome d'arsenic est dans un état qui correspond à une énergie un peu inférieure à l'énergie minimum de la bande de conduction, n'en étant séparée que par quelques centièmes d'eV. C'est donc de ce niveau intermédiaire, situé dans la bande interdite, qu'il va pouvoir sauter très facilement dans la bande de conduction, où il jouera le rôle d'un électron métallique.

Il existe un phénomène symétrique quand on introduit dans le silicium une impureté trivalente, par exemple le gallium ou l'aluminium (figure 5), auquel il manque un électron pour que l'atome substitué au silicium soit lié de façon normale à ses voisins. Ce manque d'électron est ce qu'on appelle un trou positif. Comme, dans le cas précédent, l'électron supplémentaire était faiblement lié à l'atome d'arsenic, de même le trou positif est faiblement lié à l'atome d'aluminium. Un des électrons de valence voisins pourra sauter de sa place dans ce trou vacant et laisser ainsi un trou dans un des atomes voisins. Le trou peut se propager dans le réseau du silicium et de cette propagation résultera une conductibilité, qu'on dit de *type p* (positif). Ce phénomène ne peut se représenter de façon correcte que d'après la théorie des bandes. L'introduction de l'atome trivalent a créé un état vide, puisqu'il n'y a que trois électrons au lieu de quatre, à un niveau d'énergie juste un peu au-dessus du sommet de la bande pleine de valence. C'est ce niveau que va pouvoir occuper un électron sautant par excitation thermique de la bande de valence, cet électron laisse un trou inoccupé dans cette bande de valence.

L'existence de ces trous dans la bande pleine permet une certaine conductibilité, mais pour comprendre ce qui se passe, il faut un peu approfondir le comportement des électrons de la bande de valence. L'existence même des bandes provient de ce que l'électron se déplace, non pas dans le vide, mais dans le champ électrostatique périodique dû à la présence des ions positifs du réseau

cristallin. Supposons qu'un tel électron soit soumis à une force extérieure \vec{F} , on admet aisément que, à cause de l'existence du potentiel dans lequel il se déplace, il ne prenne pas une accélération donnée simplement par $\vec{F} = m\vec{\gamma}$: l'accélération qu'il prend est de la forme $\vec{F} = m^*\vec{\gamma}$, où m^* est appelé la masse effective de l'électron. Cette masse effective est très voisine de la masse de l'électron pour les états des électrons situés à la partie inférieure de la bande, c'est-à-dire correspondant aux énergies les plus faibles. Par contre, pour les états situés au voisinage de la limite supérieure, m^* est non seulement différent de m mais encore de signe opposé à la masse normale de l'électron : la masse effective est négative. Cela veut dire par exemple que, sous l'influence d'une force \vec{F} , l'électron prend une accélération de sens opposé à \vec{F} , ceci étant dû à l'interaction avec le champ électrostatique qui, pour ces électrons-là, est particulièrement considérable.

Considérons maintenant un semiconducteur dont la bande de valence est pleine, à l'exception d'un trou à la partie supérieure de celle-ci. Nous ne changerons rien si nous supposons que nous ajoutons une paire de particules dont les charges soient opposées et dont les masses effectives soient également opposées. Nous ajoutons donc : 1/ l'électron manquant de charge $-e$, à masse effective négative, ce qui complète la bande, 2/ une particule de masse positive et de charge positive $+e$. Or, pour la conductibilité, la bande complète, nous le savons, n'a aucune influence. Donc il reste seulement cette particule positive qui, ayant une masse positive, voisine de celle d'électron, se comporte donc à peu près comme une particule positive libre. C'est ce qu'on appelle le « trou positif » qui explique la conductibilité par suite d'un manque d'électrons dans une bande presque pleine.

Il faut surtout prendre garde de ne pas assimiler ce trou positif à un électron positif, comme on en rencontre dans certaines désintégrations nucléaires. Les propriétés de ce trou positif sont la conséquence du mouvement des électrons dans le champ électrostatique cristallin. Cette conception résout un paradoxe que l'expérience de Hall avait posé aux théoriciens.

L'effet Hall consiste en ceci : Supposons que dans une barre métallique on fasse passer un courant et que latéralement on place deux électrodes reliées à un voltmètre sensible. Si les deux électrodes sont sur une même équipotentielle, la différence de potentiel sera nulle. Sans changer la disposition des électrodes, on place l'ensemble

du conducteur dans un champ magnétique perpendiculaire à la direction du courant et l'on constate que, entre les électrodes, existe une différence de potentiel. On en rend compte par les forces de Laplace subies par les porteurs de courant et l'on calcule que la différence de potentiel de Hall change de signe si l'on considère un même courant dû aux déplacements dans deux directions opposées de particules de signes opposés. Or, pour la plupart des métaux alcalins, cuivre, etc..., le sens et la grandeur de l'effet Hall observé sont bien compatibles avec l'hypothèse que les porteurs de courant sont les électrons de valence, le nombre de porteurs étant approximativement égal au nombre d'atomes. Mais pour d'autres métaux, comme le zinc, on trouve un effet Hall de sens opposé, c'est-à-dire comme si le courant résultait du mouvement de charges positives. Or, ce ne peut être les ions puisque le passage du courant entraînerait un déplacement de matière, et l'on ne connaissait que les électrons négatifs. Maintenant on sait que ce qui produit le courant dans ce cas, ce sont les trous positifs que nous avons introduits d'après la théorie des bandes.

Dans le cas des semiconducteurs, les mesures de l'effet Hall permettent de mesurer le nombre de porteurs positifs et de porteurs négatifs. Un silicium pur à haute température (conductibilité intrinsèque) a autant de porteurs négatifs que de porteurs positifs, trous et électrons, puisque chaque électron libéré laisse un trou dans la bande d'où il sort. Par contre, les siliciums chargés d'impureté, ou comme on dit *dopés*, sont tantôt dopés négativement par des impuretés pentavalentes (les porteurs sont des électrons), ou tantôt dopés positivement par des impuretés trivalentes (les porteurs sont des trous). Ces deux types de silicium (ou germanium), *n* ou *p*, sont les matériaux qui sont à la base de toutes les techniques d'emploi des semiconducteurs pour la production de diodes pour redresser le courant ou de transistors qui ont un rôle semblable à celui d'une lampe électronique à trois électrodes. Mais nous n'entrerons pas dans la description du fonctionnement de ces dispositifs.

Nous voudrions pour terminer insister sur deux points qui sont particulièrement bien mis en évidence par le développement des nouvelles techniques des semiconducteurs. D'abord c'est un exemple, et il en est d'autres, que les progrès récents de l'électronique sont dus, non pas à des perfectionnements de circuit, comme cela avait été le cas des années de l'avant guerre, mais à la découverte de nouveaux matériaux solides.

Le second point, c'est que les découvertes des transistors, comme celles des autres matériaux de l'électronique

du solide, ne sont pas le résultat de recherches empiriques, mais sont la conséquence du développement d'idées théoriques. Quand on considère un transistor, constitué par une petite pastille de 2 mm. de diamètre et de quelques centièmes de mm. d'épaisseur en silicium ou germanium, à laquelle sont soudés quelques fils, et quand on songe que tout est dû à l'introduction en des places bien déterminées d'impuretés dans des proportions de quelques milliardièmes, on conçoit tout de suite qu'il était impossible d'arriver à un tel appareil par simple chance, même par un empirisme éclairé. La découverte de ces propriétés n'a pu être réalisée que par le développement patient des idées sur la conductibilité des métaux, dont nous avons esquissé les premiers développements dans ce qui précède. Mais il ne faudrait pas croire d'un autre côté que les théories qui ont permis de découvrir le transistor sont à un stade de perfectionnement tel qu'elles puissent expliquer tous les phénomènes et qu'elles puissent totalement définir un procédé de fabrication. Il y a encore dans la fabrication des transistors d'innombrables tours de main qui n'ont pas d'autres origines que des observations accidentelles. Ces deux faits démontrent bien le rôle que jouent actuellement les théories de la physique du solide. Elles sont un guide pour les recherches, elles ont été capables de faire naître de nouvelles techniques, mais nous sommes loin d'être en possession des connaissances qui nous permettraient de maîtriser la matière à l'état solide, familière à tout le monde, utilisée constamment par tous, mais encore pleine de mystères.
