

8°R

102623

Physique de la matière condensée

*Concepts de base
et problèmes corrigés*

Jean-Jacques Benayoun • Roger Maynard

1311401

53

Jean-Jacques Benayoun

Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier-Grenoble I

Roger Maynard

Professeur à l'Université Joseph Fourier-Grenoble I

Physique de la matière condensée

Concepts de base et problèmes corrigés

InterEditions

8° R

102623

DL-04 05 199 1- 1 3 6 7 6

Physique de la matière condensée
Cours de base et problèmes corrigés

© 1991, InterEditions, Paris.

Tous droits réservés. Aucun extrait de ce livre ne peut être reproduit, sous quelque forme ou par quelque procédé que ce soit (machine électronique, mécanique, à photocopier, à enregistrer ou tout autre) sans autorisation écrite préalable de l'Editeur.

ISBN 2-7296-0376-X



Table des matières

Avant-propos	9
1 Cohésion des solides	11
1.1 Introduction	11
1.2 Cristaux moléculaires	13
1.3 Cristaux ioniques	17
1.4 Cristaux covalents	19
1.5 Cohésion métallique	21
Problèmes	25
1.1 Energie de cohésion des cristaux de gaz rares	25
1.2 Cristal ionique linéaire	29
1.3 Energie de cohésion du chlorure de sodium	30
1.4 Dissolution du chlorure de sodium	34
1.5 Cohésion métallique	35
1.6 Etude des effets de bord sur une chaîne linéaire	38
2 Propriétés thermiques des solides	43
2.1 Rappels de physique statistique	43
2.2 La loi classique de Dulong et Petit	46
2.3 Modèle d'Einstein	47
2.4 Modes de vibration de la chaîne atomique	49
2.5 Modes harmoniques à trois dimensions	54
2.6 Approximation de Debye	59
Problèmes	62
2.1 Chaîne linéaire diatomique	62
2.2 Effets des seconds voisins pour une chaîne linéaire	66
2.3 Modes de vibration d'une chaîne ionique	68
2.4 Modes de flexion d'une chaîne atomique	71

2.5	Réseau carré	76
2.6	Densité spectrale et dilatation d'échelle	78
2.7	Vibration des structures granulaires	83
2.8	Vibrations et transport dans une fibre	86
3	Electrons libres	93
3.1	La statistique de Fermi-Dirac	93
3.2	Gaz de fermions à $T = 0$ K	96
3.3	Intégrales de Fermi	97
3.4	Chaleur spécifique d'un gaz de fermions	98
3.5	Susceptibilité de Pauli	102
	Problèmes	105
3.1	Aimantation de micro-cristallites métalliques	105
3.2	Chaleur spécifique d'un semi-métal	109
3.3	Susceptibilité de Landau	112
4	Les électrons de Bloch	117
4.1	Introduction	117
4.2	Electrons presque libres à une dimension	117
4.3	Combinaison linéaire des orbitales atomiques	121
4.4	Dynamique des électrons de Bloch	126
	Problèmes	129
4.1	Théorème de Bloch	129
4.2	Modèle de Kronig-Penney	131
4.3	Surface de Fermi pour des électrons presque libres	134
4.4	Instabilité de Peierls	137
4.5	Un modèle de la structure de bande des nouveaux supraconducteurs	143
4.6	Mouvement classique des électrons sous champ magnétique	150
4.7	Résonance cyclotron dans un semi-conducteur	155
5	Transport	159
5.1	Fonction de distribution hors d'équilibre	159
5.2	Equation de Boltzmann	160
5.3	Equation de Boltzmann pour les électrons	161
5.4	Conductibilité électrique isotherme	162
5.5	Variation en température de la conductibilité électrique	164
5.6	Conduction thermique électronique	165
5.7	Pouvoir thermoélectrique	167

5.7	Pouvoir thermoélectrique	167
	Problèmes	169
5.1	Conductance thermique d'une chaîne de longueur finie	169
5.2	Coefficients de transport dans un métal bidimensionnel	172
6	Introduction à la supraconductivité	175
6.1	Conductivité parfaite	175
6.2	L'effet Meissner	177
6.3	Equation de London : profondeur de pénétration du champ	178
6.4	Champs critiques : supraconducteurs de première et deuxième espèce	179
6.5	Champs critiques et énergie de condensation	180
6.6	Propriétés thermodynamiques	181
6.7	Effet tunnel	182
6.8	Longueur de cohérence	183
7	Effet de phase dans les supraconducteurs	185
7.1	Paramètre d'ordre de l'état supraconducteur	185
7.2	Le courant	186
7.3	Quantification du flux et flux piégé	187
7.4	Fluxoïde	190
7.5	Conjugaison phase - nombre de particules	191
7.6	Equations Josephson	194
	Bibliographie	199
	Index	201
	Tables de constantes	203
	Tableau périodique des éléments	204



Avant-propos

Parmi les états de la matière : gaz, liquide, solide, seuls les deux derniers sont objet d'étude de la physique de la matière condensée. Dans ces états de condensation, les atomes sont proches les uns des autres, à des distances typiques de l'ordre de l'angström, ou, comme cela doit être dit maintenant, de quelques dixièmes de nanomètres. Ici, on est bien loin de l'édifice nucléaire ou atomique. Le solide est une grosse molécule comportant 10^{23} atomes (par cm^3 environ). Cela en rend la description compliquée par le grand nombre de composants (10^{23} !) et leur proximité, qui implique une forte interaction entre eux.

La physique du solide a été un sujet d'étude tout au long du XX^e siècle. Il est remarquable que certains concepts d'une grande simplicité aient émergé de ce champ de recherche *a priori* fort complexe. Il faut citer : la notion de mode collectif de vibration des atomes d'un cristal ou encore sa version quantique appelée «phonon» ; la notion d'électrons libres (!) malgré la présence des électrons liés et des noyaux ; celle d'électrons de Bloch, diffractant sur le réseau cristallin comme des ondes lumineuses sur un réseau de diffuseurs ; l'explication tant attendue de la supraconductivité qui émerge en 1956 par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer ; la cohérence de phase de la fonction d'onde à 10^{23} électrons, en dépit des défauts et des impuretés de l'édifice cristallin.

Le corpus de cette discipline s'est constitué au cours de ce siècle : il est riche en concepts spécifiques, utiles pour comprendre les applications technologiques comme les dispositifs semi-conducteurs ; il est vivant car, aujourd'hui même, la recherche se poursuit pour comprendre les nouveaux supraconducteurs à haute température critique découverts en 1985, les matériaux nouveaux tels que les verres et les solides amorphes, les structures poreuses, les assemblées de grains, les

défauts structuraux...

C'est pour cette raison que la physique de la matière condensée a été promue discipline de formation du deuxième cycle de l'enseignement, c'est-à-dire en licence et maîtrise de physique, au même titre que la physique atomique et moléculaire, la physique nucléaire et des particules élémentaires, la physique statistique et la mécanique quantique.

Cet ouvrage a pour but de faire découvrir aux étudiants de deuxième cycle les fondements de cette discipline. Il s'agit bien de fondements, c'est-à-dire des concepts de base comme les phonons, les électrons de Bloch, la structure des bandes électroniques, et non pas les multiples champs d'application de ces concepts qui sont développés dans des ouvrages récents et approfondis comme celui de Y. Quéré sur la physique des matériaux.

Cette initiation procède en deux temps : un texte qui présente de façon concise les éléments du cours dans chaque chapitre de l'ouvrage. Puis, une seconde partie, aussi développée que la première, où le lecteur actif et courageux est invité à résoudre des problèmes. C'est cette symétrie cours-problèmes qui fait l'originalité de cet ouvrage (ainsi que, peut-être, le contenu de certains problèmes inspiré par les thèmes les plus actuels de la physique de la matière condensée). Nous aimerions que certains étudiants qui ne peuvent suivre le cursus complet d'une licence ou d'une maîtrise, puissent assimiler les idées de base de cette discipline en essayant de résoudre les problèmes proposés. Dans le contexte actuel d'allègement de l'encadrement dans les universités, cette situation «d'autodidacte» n'est pas aussi exceptionnelle qu'il y paraît aujourd'hui : elle risque fort d'intéresser une fraction notable de la population étudiante.

Les prérequis d'une lecture fructueuse de cet ouvrage portent sur la mécanique quantique et la physique statistique.

Chapitre 1

Cohésion des solides

Ce que j'appelle cristallisation, c'est l'opération de l'esprit, qui tire de tout ce qui se présente la découverte que l'objet aimé a de nouvelles perfections.

Stendhal

1.1 Introduction

La cohésion des solides cristallins ou amorphes fait intervenir les liaisons entre constituants. Ces liaisons s'établissent le plus souvent entre paires d'atomes : liaison de Van der Waals, liaison ionique entre ions de charges opposées ou liaison covalente faisant intervenir la nature des orbitales chimiques des deux atomes comme dans le cas très simple de la molécule d'hydrogène. Le cas de la liaison métallique est plus complexe dans la mesure où l'énergie de cohésion fait appel aux électrons de conduction qui sont par nature délocalisés.

L'énergie de cohésion d'un cristal est définie comme la différence d'énergie entre l'état sublimé et dilué du matériau – les atomes sont suffisamment éloignés pour ne plus interagir – et l'état condensé. A partir de l'énergie d'interaction de paire $\phi(r_{ij})$ où r_{ij} est la distance entre l'atome i et l'atome j , on définit l'énergie de cohésion U par la relation :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}} \phi(r_{ij}) \quad (1.1)$$

Mais la stabilité du solide impose que U soit extensif, c'est-à-dire proportionnel à N . Cette propriété n'est pas apparente dans l'équation (1.1). En particulier, pour un cristal de taille finie mais macroscopique

(10^{23} atomes !), les atomes aux bords du cristal ne contribuent pas de la même manière à l'énergie de cohésion : ce sont les effets de bord responsables de l'énergie de tension superficielle. Pour négliger cet effet (voir problème 1.6) dont la contribution est dans le rapport de la surface du cristal sur son volume (en $N^{-1/3}$ ici), on introduit les conditions de périodicité : les faces opposées d'un échantillon cubique sont « collées » c'est-à-dire qu'elles sont identiques du point de vue de la topologie. Cette méthode appliquée à un segment de droite produit un anneau ou une boucle ; à deux dimensions le carré est transformé en tore alors que le cube est transformé en hypertore plongé dans un espace à 4 dimensions. L'avantage de ces conditions aux limites est que l'origine des coordonnées peut être choisie n'importe où à l'intérieur du cristal ; appelons-la 0. Dans ces conditions, on peut réécrire U sous la forme :

$$U = \frac{1}{2} N \sum_{j \neq 0} \phi(r_{0j}) \quad (1.2)$$

L'extensivité de $U - U$ proportionnel à N - est vérifiée par la propriété de décroissance rapide de $\phi(r_{0j})$ de telle sorte que la série ne produise pas de dépendance en N .

L'étude de la cohésion des solides a pour objectif d'expliquer pourquoi la matière condense dans une structure cristalline donnée. Deux situations sont possibles : soit l'on connaît le potentiel de paire comme par exemple dans le cas de la liaison ionique, alors à partir de $\phi(r_{ij})$ on calcule U en fonction de la maille du réseau a puis par dérivation la valeur d'équilibre a_0 , qui doit être comparée à la valeur mesurée ; soit le potentiel de paire n'est pas entièrement connu et l'analyse précédente permet de déterminer les paramètres de $\phi(r_{ij})$.

Les énergies de cohésion des réseaux varient de quelques centièmes d'eV à plusieurs eV par atome. Cette limite supérieure est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène (séparation de l'électron et du proton). Rappelons que l'état fondamental de l'atome d'hydrogène peut se mettre sous la forme de la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle :

$$\frac{\hbar^2}{2m a_B^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} = R - 2R = -13,6 \text{ eV} \quad (1.3)$$

où R est le symbole du Rydberg, a_B le rayon de Bohr et m la masse de l'électron.

1.2 Cristaux moléculaires

Les cristaux moléculaires les plus simples sont les cristaux de gaz rares. Ils sont constitués d'atomes à couches électroniques complètes, neutres et situés dans la dernière colonne du tableau de Mendeleev (Tableau 1.1). Ce sont des solides isolants, à température de solidification basse et transparents. Ces propriétés se retrouvent dans la plupart des cristaux moléculaires complexes.

He	liquide sous pression nulle
Ne	→ 0,02 eV
Ar	→ 0,08 eV
Kr	→ 0,11 eV
Xe	→ 0,17 eV
Rn	

énergie de liaison
par atome

Tableau 1.1 - *Energie de liaison des cristaux de gaz rares sous pression nulle.*

Le potentiel de paire

Ces atomes ne possèdent pas de moment dipolaire permanent. Une fluctuation quantique (transition virtuelle) peut créer un moment dipolaire électrique $p_1(t)$ à un instant donné. En moyenne $\overline{p_1(t)} = 0$ mais $\overline{p_1^2(t)} \neq 0$. Ce moment dipolaire transitoire crée un champ \mathcal{E}_2 sur le site du second atome :

$$\vec{\mathcal{E}}_2 = \frac{3(\vec{p}_1 \cdot \vec{r}_{12})\vec{r}_{12} - r_{12}^2 \vec{p}_1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}^5}$$

$$\vec{\mathcal{E}}_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\vec{p}_1}{r_{12}^3} \quad \text{pour } \vec{r}_{12} // \vec{p}_1 \quad (1.4)$$

Si l'atome 2 est polarisable, le moment dipolaire induit \vec{p}_2 est donné par :

$$\vec{p}_2 = \alpha \vec{\mathcal{E}}_2 \quad (1.5)$$

où α est la polarisabilité de l'atome 2.

L'énergie d'interaction entre les deux atomes s'écrit alors (voir problème 1.1) :

$$E_{12} = -\frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}_2^2 = -\frac{2\alpha p_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r_{12}^6} \quad (1.6)$$

où le facteur $\frac{1}{2}$ provient du fait que \vec{p}_2 est un dipôle *induit*.

L'énergie d'interaction calculée par cette méthode concerne l'atome 1, l'atome 2 ne servant qu'à créer un champ électrique de réaction sur 1. Pour obtenir le potentiel de paire, il faut non seulement considérer l'énergie E_{12} mais également celle obtenue en considérant l'atome 2 comme source de la fluctuation. La symétrie 1-2 de ce problème conduit à multiplier par un facteur 2 l'expression (1.6) pour obtenir le potentiel d'interaction de paire.

Les ordres de grandeur sont obtenus par les dimensions des différents ingrédients de l'équation (1.6) :

$$\begin{aligned} [\alpha/4\pi\epsilon_0] &= \text{volume} \simeq a_B^3 \\ [p_1] &= \text{charge} \times \text{longueur} \simeq ea_B \end{aligned}$$

Pour une dimension typique de $r_{12} = 3 \text{ \AA}$ (ou $6a_B$), on trouve $E_{12} \simeq -10^{-3} \text{ eV}$. C'est l'ordre de grandeur de l'énergie d'attraction de Van der Waals dans un solide.

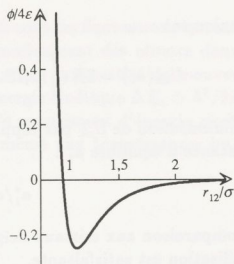
La partie répulsive du potentiel de paire a pour origine le principe d'exclusion de Pauli qui s'oppose à la présence de plusieurs électrons dans une même région d'espace : c'est le phénomène d'incompressibilité des nuages électroniques. Cette répulsion est assez bien reproduite par un terme en $(r_{12})^{-12}$ ou par une fonction exponentielle.

En regroupant les parties attractives et répulsives, le potentiel de paire s'écrit :

$$\phi(r_{12}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^6 \right] \quad (1.7)$$

Sous cette forme, ce potentiel 6-12 ou de Lennard-Jones est paramétré par σ et ϵ (Fig. 1.1). Ces paramètres sont ajustés aux mesures de paramètre cristallin et de constante élastique de ces cristaux aux basses températures.

Fig. 1.1 - Potentiel de Lennard-Jones 6 - 12.



L'énergie de cohésion s'écrit, grâce aux conditions de périodicité :

$$U = \frac{1}{2} N \sum_{j \neq 0} \phi(r_{0j})$$

Pour un cristal cubique à faces centrées (cfc), représenté sur la figure 1.2, de paramètre de maille a , la distance entre premiers voisins est $a_1 = a/\sqrt{2}$. Alors :

$$\begin{array}{ll} r_{01} = a_1 & z_1 = 12 \\ r_{02} = a_1\sqrt{2} & z_2 = 6 \\ r_{03} = a_1\sqrt{3} & z_3 = 24 \\ \vdots & \vdots \end{array}$$

où z_i est le nombre de voisins d'ordre i .

On trouve :

$$\begin{aligned} \sum_{j \neq 0} \left(\frac{a_1}{r_{0j}} \right)^{12} &= 12 + \frac{6}{(\sqrt{2})^{12}} + \frac{24}{(\sqrt{3})^{12}} + \dots \\ &= 12,13188\dots \\ \sum_{j \neq 0} \left(\frac{a_1}{r_{0j}} \right)^6 &= 12 + \frac{6}{(\sqrt{2})^6} + \frac{24}{(\sqrt{3})^6} + \dots \\ &= 14,45392\dots \end{aligned}$$

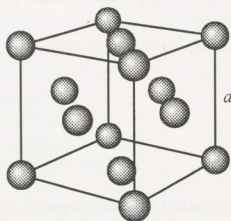


Fig. 1.2 - Maille cubique à faces centrées.

et finalement :

$$U_{\text{cfc}}(a_1) = 2N\epsilon \left[12,13... \left(\frac{\sigma}{a_1} \right)^{12} - 14,45... \left(\frac{\sigma}{a_1} \right)^6 \right]$$

La minimisation de U_{cfc} par rapport à a_1 donne une relation entre σ et la distance d'équilibre a_1^* :

$$a_1^*/\sigma = 1,09$$

La comparaison aux cristaux de gaz rares (Tableau 1.2) montre que la modélisation est satisfaisante.

	Ne	Ar	Kr	Xe
a_1^*/σ	1,14	1,11	1,10	1,09

Tableau 1.2 - Distance, en unités de σ , entre plus proches voisins, à pression nulle, pour les cristaux de gaz rares.

La compressibilité isotherme à $T = 0$ K s'écrit :

$$\frac{1}{\chi_0} = -V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T=0\text{K}}$$

$$\text{Or } p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T=0\text{K}} \implies \frac{1}{\chi_0} = V \left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{T=0\text{K}}$$

La constante de compression hydrostatique (en anglais *bulk modulus*), $1/\chi_0$, s'exprime par la dérivée seconde de U .

Dans le cas du cristal cubique cfc, on peut exprimer simplement U en fonction de V puisque $V = Na^3/4$, avec a maille du cristal cubique cfc. Ainsi $U = A/V^4 - B/V^2$ et on en déduit χ_0 :

$$\frac{1}{\chi_0} = \frac{8A}{V^5} \simeq 75,4 \frac{\epsilon}{\sigma^3}$$

Corrections quantiques

On observe que Ne est moins bien décrit par le modèle 6-12. Encore plus spectaculaire est le cas de l'hélium qui ne cristallise pas du tout à la

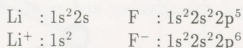
pression normale, même à $T = 0$ K. Ce sont les fluctuations quantiques qui empêchent la solidification. Le confinement des atomes dans des cavités de taille a produit une fluctuation de quantité de mouvement $\Delta p \simeq \hbar/a$ et donc une fluctuation d'énergie cinétique $\Delta E_c \simeq \hbar^2/2Ma^2$, typiquement de l'ordre de 10^{-4} eV. Ce supplément d'énergie cinétique est suffisant pour liquéfier l'hélium, même aux températures les plus basses.

1.3 Cristaux ioniques

Les caractéristiques principales de ces cristaux sont :

- états ioniques à couche saturée,
- haute température de cristallisation,
- bonne perfection cristalline, non vitrifiable,
- isolants et transparents.

Les cristaux ioniques sont constitués exclusivement d'ions positifs et négatifs. Ces ions proviennent d'éléments fortement électropositifs comme les métaux alcalins et alcalino-terreux et d'éléments fortement électronégatifs comme les halogènes, l'oxygène ou le soufre (Tableau 1.3). Par exemple, dans le fluorure de lithium, les ions ont la configuration électronique suivante, déduite de celle des atomes neutres correspondants :



Li	F	Be	O
Na	Cl	Mg	S
K	Br	Ca	Se
Rb	I	Sr	Te
Cs		Ba	
Ia	VIIa	IIa	VIa

Tableau 1.3 - Extrait du tableau périodique des éléments composant les cristaux ioniques, Ia - VIIa et IIa - VIa.

A la différence des cristaux moléculaires, l'attraction a pour origine les forces coulombiennes qui s'exercent entre charges de signe opposé :

$$\phi_{\text{att}} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \simeq \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} \frac{1}{6} = \frac{-2R}{6} \simeq -4 \text{ eV}$$

C'est l'ordre de grandeur des énergies de cohésion de ces cristaux. La partie répulsive, quant à elle, est inchangée.

Le potentiel de paire s'écrit alors :

$$\phi(r_{12}) = \lambda e^{-r_{12}/\rho} - \frac{\pm e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

La structure cristalline est souvent du type cubique centré où l'alternance des charges est réalisée dans la maille élémentaire (Fig. 1.3 et 1.4).

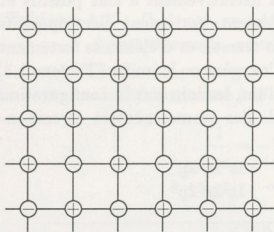


Fig. 1.3 - Réseau carré d'ions alternativement positif et négatif.

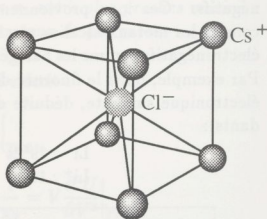


Fig. 1.4 - Structure du chlorure de césium.

L'énergie de cohésion peut s'écrire :

$$U = \frac{N}{2} \sum_{j \neq 0} \left(\lambda e^{-r_{0j}/\rho} - \frac{\epsilon_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{0j}} \right)$$

où $\epsilon_j = \pm 1$ suivant la nature de l'ion.

On peut exprimer la partie attractive du potentiel à l'aide d'une seule constante multiplicative du potentiel coulombien entre premiers voisins, appelée constante de Madelung, qui ne dépend que de la nature du réseau cristallin (voir problèmes 1.2 et 1.3). Dans la mesure où l'énergie

de répulsion est à très courte portée, on peut négliger sa contribution au-delà des premiers voisins :

$$U = \frac{N}{2} \left(\lambda z_1 e^{-r_{01}/\rho} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{01}} \right)$$

1.4 Cristaux covalents

Les matériaux les plus covalents se trouvent dans la quatrième colonne du tableau périodique : C, Si, Ge, Sn. Ces cristaux ont des énergies de cohésion élevées (plusieurs eV/atome). Ils sont isolants ou semi-conducteurs et peuvent vitrifier facilement. Leur structure électronique est basée sur le phénomène d'hybridation des orbitales atomiques qui est à l'origine des bandes électroniques. Le cas le plus simple d'hybridation est la formation de la molécule d'hydrogène qui est décrit en détail dans le cours de physique atomique et moléculaire. Résumons en quelques lignes le résultat principal.

Le problème de la molécule d'hydrogène peut être traité simplement en supposant que la fonction d'onde de l'orbitale moléculaire est la combinaison linéaire des fonctions d'onde des orbitales atomiques :

$$\Psi^\pm = (\Psi_1 \pm \Psi_2)/\sqrt{2}$$

La combinaison Ψ^+ introduit une densité électronique entre les noyaux, comme le montre la valeur non nulle de Ψ^+ à mi-distance entre les noyaux (Fig. 1.5).

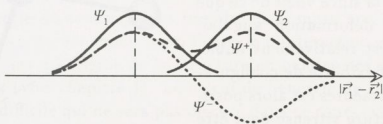
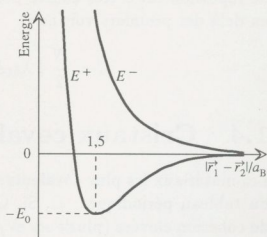


Fig. 1.5 - Orbitales atomiques en traits pleins. Orbitales moléculaires liante (tiretée) et antiliante (en pointillé).

L'énergie E^+ , associée à cette combinaison appelée *liante*, est représentée en fonction de la distance relative entre les noyaux sur la figure 1.6. Elle est toujours inférieure à l'énergie, E^- , de la combinaison *antiliante* Ψ^- . La valeur minimale, $-E_0$, de cette énergie E^+ est compatible avec l'énergie de cohésion des cristaux covalents (Tableau 1.4).

Fig. 1.6 - *Energie de la combinaison liante, E^+ et antiliante, E^- .*



La structure cristalline des cristaux covalents dépend beaucoup de la nature des orbitales de valence.

Pour des orbitales p, la tendance est de former des réseaux cubiques simples qui sont instables (instabilité de Peierls) et se déforment en réseau quadratique.

Les orbitales atomiques du carbone sp^3 produisent une répartition de charges électroniques favorables à la structure tétraédrique, le carbone étant situé au centre du tétraèdre.

Ainsi, le réseau du diamant est construit à partir de liaisons covalentes qui forment une structure tétraédrique (Fig. 1.7).

La vitrification des oxydes minéraux comme la silice vient de ce que l'énergie de déformation angulaire Si-O-Si est relativement faible. Une grande flexibilité de configuration entre tétraèdres est alors possible. La structure vitreuse peut être décrite comme un réseau aléatoire de tétraèdres SiO_4 , chaque oxygène effectuant un pont entre deux tétraèdres voisins.

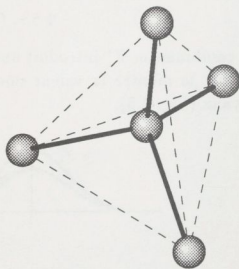


Fig. 1.7 - *Maille tétraédrique du diamant.*

Les chaînes carbonées sont structurées à partir des liaisons covalentes entre carbone. Comme la coordination entre atomes vaut 2, elles ont des conformations en forme de pelotes plus ou moins désordonnées. C'est tout un domaine de la physique qui s'est développé à partir de

1950 et qui ne peut être traité dans ce cours.

	H-H	C-C	Si-Si	Ge-Ge
E_0 (eV)	4,5	3,6	1,8	1,6

Tableau 1.4 - *Energie des liaisons chimiques de covalence.*

1.5 Cohésion métallique

La description la plus simple d'un métal est celle du «jellium» dans lequel les ions sont assimilés à des charges ponctuelles situées aux nœuds d'un réseau et où les électrons de conduction forment une «gelée» dans tout le réseau. Les interactions répulsives entre les ions sont écrantées par les électrons de conduction et, de plus, la délocalisation des électrons dans le cristal diminue considérablement leur énergie cinétique. Ces deux effets favorisent la cohésion. Friedel a montré que le potentiel de paire entre deux ions obéit à une loi du type :

$$V(r_1 - r_2) \propto \frac{\cos 2k_F |r_1 - r_2|}{|r_1 - r_2|^3}$$

où k_F représente le vecteur d'onde de Fermi des électrons de conduction (voir chapitre 3). La présence de k_F dans la formule montre que tout le gaz des électrons de conduction est à l'origine de cette interaction. Mais l'énergie de cohésion doit prendre en compte non seulement les interactions entre ions mais aussi l'énergie d'interaction entre électrons et ions qui est à l'origine de la structure en bandes des électrons dans les métaux (voir chapitre 4). Le calcul de l'énergie de cohésion est un problème difficile qui ne sera pas discuté dans ce cours (voir *Solid State Physics* par Ashcroft et Mermin).

Une modélisation simplifiée de cette situation complexe consiste à assimiler les atomes «métalliques» (le comportement métallique provient du comportement collectif des électrons !) à des billes qui n'ont pour seule interaction que leur répulsion mutuelle. Encore plus simple, les atomes «métalliques» ne sont plus que des billes incompressibles (modèle de «cœur dur»). La structuration de ces atomes-billes en réseaux du type cfc ou hc se comprend aisément : c'est la compacité

maximale de l'empilement des billes qui doit être satisfaite avant tout. Il est surprenant que le modèle des billes décrivent bien la plupart des métaux. Le cas des amorphes métalliques est aussi très intéressant : ces matériaux peuvent être fabriqués au moyen de trempe extrêmement rapide à partir de leur point de fusion (plusieurs millions de degrés par seconde !). L'amorphe métallique a une structure qui ressemble beaucoup à celle d'un sac de billes empilées au hasard et secoué pour obtenir la compacité maximale ; toutefois, cette compacité, définie comme le rapport entre le volume occupé par les billes et le volume du sac, n'est pas aussi élevée que celle des cristaux.

On a observé récemment que le sac de billes comportait des noyaux de 12 atomes appelés *icosaédres* (Fig. 1.8) qui, localement, forment un ensemble de haute densité. La distance entre les centres des deux sphères voisines en contact avec l'atome central est 5% plus grande que le diamètre des billes. Bien que cet arrangement icosaédrique soit très favorable au principe de compacité maximale, il ne peut pas s'établir dans tout le matériau. En effet, l'arrangement local des atomes est incompatible avec l'arrangement périodique à longue distance car il a une symétrie locale d'ordre 5. Ainsi, à partir d'un noyau icosaédrique, l'amorphe est condamné à se désordonner à longue distance...

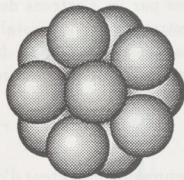


Fig. 1.8 - *Icosaédre*.

Des théories récentes ont pu montrer que cet arrangement pouvait produire un réseau cristallin dans des espaces courbes (par exemple, le pavage pentagonal d'une sphère est possible alors que le pavage du plan avec ce motif n'est pas possible). Ainsi, un amorphe métallique serait un cristal dans un espace courbe (hyperbolique) à quatre dimensions et des défauts spécifiques comme les disinclinaisons pourraient décourber ces cristaux et les projeter dans notre espace euclidien...

La situation des quasi-cristaux découverts récemment dans les alliages de Al_6Mn relève de ces considérations. On a observé dans ces alliages des diagrammes de diffraction de Bragg présentant une symétrie d'ordre 5 ou 10, incompatible avec la nature cristalline de ces matériaux

Jean-Jacques Benayoun • Roger Maynard

Physique de la matière condensée

Concepts de base et problèmes corrigés

L'étude de la matière condensée est un domaine majeur de la physique, qui s'est développé surtout après la Seconde Guerre mondiale et qui a été à l'origine d'un nombre considérable d'applications faisant partie de notre environnement technologique quotidien. C'est le cas, par exemple, des dispositifs semi-conducteurs. La physique de la matière condensée possède un corpus de concepts spécifiques (phonons, électrons de Bloch, structure de bande électronique, supraconductivité...) qui sont indispensables à la compréhension et à la fabrication des matériaux nouveaux.

Cet ouvrage a pour but de faire découvrir les fondements de cette discipline aux étudiants de deuxième cycle de physique, aux élèves-ingénieurs de deuxième et troisième années, ainsi qu'aux professionnels désireux de se recycler dans ce domaine. Pour cela, dans chaque chapitre les auteurs procèdent en deux temps : d'abord un texte présentant de façon concise les éléments du cours, puis une seconde partie, aussi développée que la première, où le lecteur courageux est invité à résoudre des problèmes.

Les utilisateurs de cet ouvrage y trouveront donc une approche équilibrée entre cours et problèmes, ainsi que des applications directement inspirées des thèmes les plus actuels de la physique de la matière condensée.

Jean-Jacques Benayoun est Maître de Conférences et Roger Maynard Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble.



9 782729 603762



InterEditions

BIBLIOTHEQUE NATIONALE DE FRANCE



3 7502 00452 120 1

61 2275 8

Participant d'une démarche de transmission de fictions ou de savoirs rendus difficiles d'accès par le temps, cette édition numérique redonne vie à une œuvre existant jusqu'alors uniquement sur un support imprimé, conformément à la loi n° 2012-287 du 1^{er} mars 2012 relative à l'exploitation des Livres Indisponibles du XX^e siècle.

Cette édition numérique a été réalisée à partir d'un support physique parfois ancien conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal. Elle peut donc reproduire, au-delà du texte lui-même, des éléments propres à l'exemplaire qui a servi à la numérisation.

Cette édition numérique a été fabriquée par la société FeniXX au format PDF.

La couverture reproduit celle du livre original conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal.

*

La société FeniXX diffuse cette édition numérique en accord avec l'éditeur du livre original, qui dispose d'une licence exclusive confiée par la Sofia – Société Française des Intérêts des Auteurs de l'Écrit – dans le cadre de la loi n° 2012-287 du 1^{er} mars 2012.

Avec le soutien du

