# Chapitre 6⊡Les électrons dans les solides

Que serait notre environnement quotidien si l'on en savait moins sur le comportement des électrons dans la matière? Sans transistors nous n'aurions ni l'électronique ni l'informatique que nous connaissons sans lasers à semiconducteurs, nous n'aurions ni lecteurs de disques compacts ni télécommunications rapides, et sans supraconducteurs pas d'imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire. Pas de télévision non plus, pas de satellites, pas de téléphones portables, pas de photopiles solaires... Or, aucune de ces applications ne tient au hasard, aucune d'entre elles n'aurait vu le jour si les physiciens n'avaient pas compris ce que sont un métal, un semiconducteur, un transistor, un laser, un supraconducteur, un ordre magnétique etc.

Il est frappant de constater qu'en physique des solides, recherche fondamentale et recherche appliquée se sont enrichies l'une l'autre, pendant toute la deuxième moitié du XX<sup>e</sup> siècle. Par ailleurs, les progrès théoriques ont toujours été accompagnés de progrès parallèles d'une part en science des matériaux (invention de matériaux nouveaux, contrôle de plus en plus fin de leur élaboration) et d'autre part dans les techniques de mesure nécessaires à leur compréhension.

Les succès récents de cette physique sont tellement impressionnants qu'on hésite à imaginer qu'ils puissent être du même niveau au XXI<sup>e</sup> siècle. Après tant de découvertes révolutionnaires le temps serait-il venu simplement d'approfondir ou d'appliquer davantage En fait, nous sommes confrontés à une foule de questions fondamentales sans réponse, comme si chaque fois qu'un nouvel état de la matière était découvert, chaque fois qu'un nouvel effet physique était interprété, une exception remarquable faisait irruption, la mise au point d'une nouvelle méthode de mesure faisait apparaître une nouvelle variété de comportements inexpliqués, la fabrication d'un nouveau matériau au comportement imprévu remettait en cause le bel édifice patiemment construit, ouvrant la voie à des applications inattendues, et ainsi de suite.

Prenons un premier exemple. Certains croyaient la physique des semiconducteurs moribonde lorsque, dans les années 1970, de nouvelles méthodes d'élaboration de matériaux ont été mises au point. Ces méthodes, telles que l'«Æpitaxie par jet moléculaire☑, ont permis de faire croître les cristaux nécessaires à l'électronique à la monocouche atomique près. On a pu

réaliser ce qu'on appelle des « uits quantiques , c'est-à-dire des couches semiconductrices d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur (le nanomètre est le millionnième de millimètre), insérées entre des matériaux différents, le tout avec une précision atomique. Le confinement des électrons dans la direction perpendiculaire aux couches était tel que de nouvelles propriétés quantiques sont apparues, donnant naissance aux nouveaux types de lasers qui ont envahi les télécommunications modernes. Or, l'étude fondamentale de l'interface entre deux semiconducteurs différents a débouché sur une révolution conceptuelle. En 1980, von Klitzing a d'abord découvert que la résistance électrique de ces interfaces, qu'on appelle «⊞étérojonctions⊡, dépendait d'un champ magnétique appliqué d'une manière inattendue. Il a découvert l' « Effet Hall quantique D. Ces hétérojonctions Déussissaient pour la première fois ce que l'on n'avait jamais pu faire avec des semiconducteurs massifs injecter des charges électriques en grand nombre sans diminuer leur mobilité. Deux ans plus tard, la qualité des hétérojonctions fabriquées par Gossard aux laboratoires Bell était devenue telle qu'elle permit à Tsui et Stormer, aux mêmes laboratoires, de découvrir un état de la matière étonnant. En effet, grâce aux travaux théoriques de Laughlin, on comprit que, dans les heterojonctions de tsui et Stormer, les électrons s'associaient sous forme de particules composites qui n'appartenaient à aucune des catégories que la physique quantique connaissait jusqu'alors. Elles n'étaient ni fermions ni bosons, et simulaient l'existence de charges électriques correspondant à des fractions d'électrons, obéissant à des lois « statistiques fractionnaires s. Ainsi, poussés par les besoins de l'électronique de pointe (tous nos téléphones mobiles contiennent des détérojonctions), les progrès parallèles en sciences des matériaux et en méthodes expérimentales débouchaient sur une révolution conceptuelle en mécanique quantique. Von Klitzing en 1985, puis Tsui, Stormer et Laughlin en 1998, reçurent tous le prix Nobel.

Un autre exemple concerne les métaux et supraconducteurs. Remontons le cours du XX<sup>e</sup> siècle. La plupart des propriétés des métaux habituels ont été comprises entre 1920 et 1950, notamment grâce à Sommerfeld, Pauli, Bloch et Landau. On avait par ailleurs découvert en 1911 que la résistance électrique du mercure devenait nulle à très basse température, en dessous de quelques degrés absolus (quelques Kelvin). Par la suite, on découvrit que beaucoup d'autres métaux avaient un comportement semblable, et les travaux de Bardeen, Cooper et Schrieffer démontrèrent qu'il s'agissait, là encore, d'un nouvel état de la matière dans lequel les électrons, associés par paires, se «⊡ondensaient⊡ sous forme d'une onde macroscopique susceptible de se déplacer sans dissipation. Cet état est une manifestation de la

physique quantique, voisin de l'état superfluide de l'hélium liquide et des «dondensats de Bose-Einsteind découverts très récemment dans le rubidium et le sodium gazeux (voir le chapitre précédent). La fabrication de fils supraconducteurs à base de niobium a permis la construction d'aimants aux performances hors d'atteinte avec les bobinages conventionnels à base de cuivre.

Au début des années 1980, toute la communauté des physiciens croyait la supraconductivité comprise et admettait que, malheureusement, aucun matériau ne pouvait présenter de telles propriétés au dessus d'une température relativement basse, de l'ordre de 25 Kelvin (- 258 °C). Or en 1986, au laboratoire IBM de Zürich, Bednorz et Mueller ont découvert une classe tout a fait nouvelle de matériaux supraconducteurs, des oxydes de cuivre et de métaux de transition (lanthane, yttrium ...) dont la supraconductivité persistait jusqu'à des températures nettement plus élevées. Aujourd'hui, on connaît un oxyde de cuivre et de thallium qui est supraconducteur à 150 Kelvin, bien au-dessus de la température de l'air liquide, d'où leur nom de «Supraconducteurs à haute température critique . Comment de tels oxydes peuventils perdre toute résistance électrique, alors qu'à haute température ce sont parfois de mauvais conducteurs qui donneraient plutôt l'impression qu'ils devraient devenir isolants à froid Presque vingt ans après leur découverte, de nombreuses hypothèses ont été proposées pour expliquer le comportement de ces curieux oxydes, mais aucun consensus n'a encore pu être atteint sur une explication générale de leurs propriétés. C'est toute la physique des métaux et toute celle de la supraconductivité qui se trouvent brutalement remises en cause...Sans préjuger d'autres surprises possibles, nous allons voir maintenant plus en détails que la compréhension de la matière conductrice exige de nouveaux progrès de la physique.

# Une limite quantique de certaines lois classiques⊡boîtes et fils quantiques

Les semiconducteurs massifs, c'est-à-dire à trois dimensions, n'ont plus guère de mystères. Sous forme de films minces, donc à deux dimensions, non plus. Ces progrès ont débouché sur l'invention du transistor « effet de champ ), lequel a permis une miniaturisation de plus en plus poussée de l'électronique d'aujourd'hui. Sur nos genoux, un petit ordinateur portable pèse à peine deux kilogrammes, effectue plus d'un milliard d'opérations par seconde et possède une mémoire de plusieurs dizaines de milliards de mots. En 1960, la taille typique d'un transistor était encore proche du millimètre, donc incompatible avec de telles performances. Mais depuis, cette taille a pu être réduite de moitié tous les 18 mois, ce qui augmentait les performances, à chaque fois, d'un facteur 8. En l'an 2000, la technologie en est à 180 nanomètres de dimensions typiques pour les composants élémentaires et, comme la

tendance ne semble pas se démentir, on prévoit d'arriver aux limites quantiques du nanomètre vers 2020. En avance sur la technologie, la physique fondamentale examine donc la question du comportement de la matière conductrice à l'échelle du nanomètre : fils ultraminces et nanoboîtes suscitent un intérêt justifié.

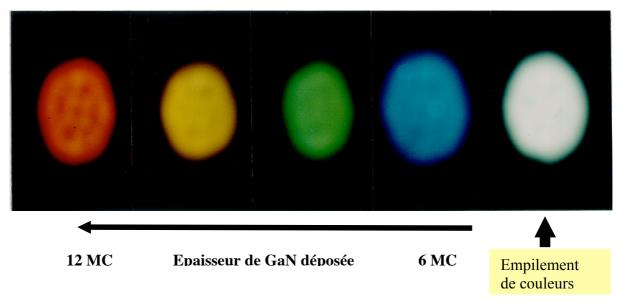


Figure 6.1. Selon l'épaisseur de la couche de nitrure de Gallium utilisée, on obtient une émission de lumière dont la couleur varie du bleu (pour 6 monocouches) au rouge (pour 12 monocouches). En empilant les couches on peut aussi produire de la lumière blanche (Document Jean Massies, CRHEA/CNRS)

A cette échelle, les collisions dites « inélastiques qui détruiraient le caractère ondulatoire des électrons sont rares ceux-ci sont donc bien représentés par des ondes stationnaires résonnant entre les murs qui les confinent. De même qu'une corde tendue vibre sous forme d'ondes stationnaires dont les fréquences possibles sont des multiples d'une fréquence fondamentale, de même les électrons d'un boîte de quelques nanomètres n'ont accès qu'à une série d'états dont les énergies possibles sont « quantifiées au lieu de varier continûment. Cette propriété est déjà mise à profit dans les quits quantiques quont l'épaisseur est ajustable entre 5 et 15 nanomètres. De même qu'un violoniste déplace son doigt pour changer la longueur vibrante de sa corde et ajuster la hauteur du son émis, de même on peut fabriquer des lasers de couleurs différentes en utilisant de telles couches dont on change l'épaisseur donc les niveaux d'énergie électroniques (Figure 6.1). De nos jours, tous les disques compacts sont lus par des lasers dont la zone active est une structure à puits quantiques.

Bien qu'on sache contrôler l'épaisseur de ces couches à l'atome près, contrôler leurs dimensions latérales avec une précision analogue est très difficile. Or il se trouve qu'une

instabilité mécanique conduit à la formation spontanée d'îlots dans certaines conditions de croissance des cristaux qui supportent ces dispositifs électroniques. Lorsqu'on fait croître par exemple de l'arséniure d'indium (InAs) sur de l'arséniure de gallium (GaAs), le cristal InAs est sous contrainte car sa maille cristalline est différente de celle du GaAs sous-jacent. Audelà de trois couches atomiques d'InAs, continuer à croître couche par couche coûterait trop d'énergie élastique, si bien que le cristal préfère développer un réseau d'îlots d'InAs, sortes de petites boîtes cristallines très minces dont les dimensions latérales font quelques dizaines de nanomètres. Ces boîtes ressemblent à de gos atomes car le mouvement des électrons y est confiné dans les trois directions de l'espace. Toutefois, contrairement aux électrons des atomes libres, ceux des boîtes quantiques sont couplés aux vibrations du réseau cristallin sous-jacent et leurs raies d'émission lumineuse sont relativement larges. L'analogie avec les atomes a donc été exagérément soulignée et ces objets demandent à être nettement mieux compris. C'est particulièrement important si l'on songe à s'en servir pour effectuer des calculs quantiques, car ceux-ci exigent une cohérence quantique que les interactions avec l'environnement détruisent. Des progrès sont en cours, et l'on vient par exemple de réussir à émettre des photons un par un avec de telles boîtes, prouesse qui pourrait s'avérer fort utile si, un jour, la cryptographie quantique venait à se développer.

Les fils unidimensionnels ne sont pas non plus sans surprises. Tout physicien est habitué, par exemple, à considérer que, dans un fil électrique, la résistance est due aux collisions que subissent les électrons soit avec des défauts variés soit entre électrons soit avec les quanta de vibration du réseau cristallin. On explique ainsi que la tension électrique U est proportionnelle au courant I qui traverse la résistance R⊡la loi d'Ohm U = RI s'applique avec une résistance proportionnelle à la longueur du fil. Mais si ce fil est un vrai conducteur unidimensionnel, c'est-à-dire un objet dont les dimensions latérales sont de l'ordre d'un seul atome, toute cette physique classique cesse d'être vraie. De même que sur une route à une seule voie un seul accident bloque complètement la circulation, alors que sur une route à deux voies, elle est simplement ralentie puisqu'un contournement des obstacles est possible, de même l'effet des collisions est beaucoup plus important dans des conducteurs unidimensionnels, que dans des fils épais. Les interactions entre électrons deviennent elles aussi critiques (Figure 6.2). Couronnée par le prix Nobel de chimie 1996, la découverte de toute une famille de nouvelles formes du carbone vient de fournir aux physiciens de nombreux systèmes conducteurs à une dimension, les «⊡anotubes□ de carbone qui sont à la fois surprenants et mystérieux.

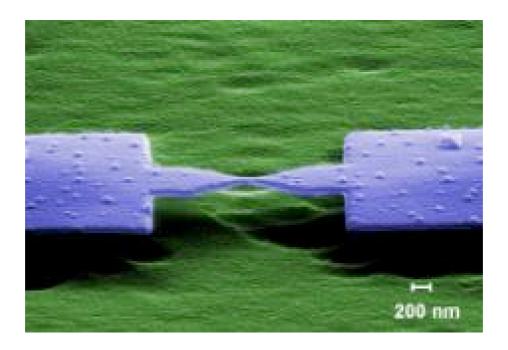


Figure 6-2: Un nanopont d'aluminium (en bleu) au dessus d'un substrat en polyimide (en vert). La longueur totale du pont est d'environ deux microns. Sa largeur et son épaisseur, à l'endroit le plus étroit, est d'environ cent nanomètres. A cette échelle, dite mésoscopique, la conduction électrique n'est pas régie par la loi d'Ohm. (Document E. Scheer, Konstanz).

Le carbone existe sous diverses formes. On connaissait le *diamant*, bien sûr, qui est un isolant électrique comme le silicium ou le germanium, mais aussi un excellent conducteur thermique ce qui pourrait s'avérer fort utile à une microélectronique dont la puissance devient telle que se posent de difficiles problèmes d'évacuation de chaleur. On connaissait aussi le *graphite*, où les atomes de carbone sont organisés en plans successifs et qui est légèrement métallique mais ne devient supraconducteur que si des électrons sont donnés à ces plans graphitiques par intercalation d'alcalins. C'est vers la fin des années 1980, par pulvérisation dans l'arc électrique produit entre deux électrodes de carbone, qu'on a découvert une série de nouvelles formes de carbone. Cet arc produit une multitude d'agrégats dont le plus stable est la molécule  $C_{60}$  qui ressemble à un ballon de football dont les coutures seraient les liaisons entre atomes, une sorte de grillage sphérique. Elle appartient à toute une famille de grillages moléculaires baptisés «faullerènes $\Box$ , du nom de l'architecte Buckminster-Fuller qui avait conçu des édifices utilisant ce type de structures.

Figure 6-3 Représentation schématique d'un nanotube de carbone. L'extrémité qui ferme le tube est une moitié de molécule C60. et contient des pentagones alors que le tube lui même est un grillage d'hexagones. A chaque nœud de ce réseau se trouve un atome de carbone. Ce tube est droit mais certains ont une structure helicoïdale (voir figure suivante) [schéma Annick Loiseau, ONERA, France).

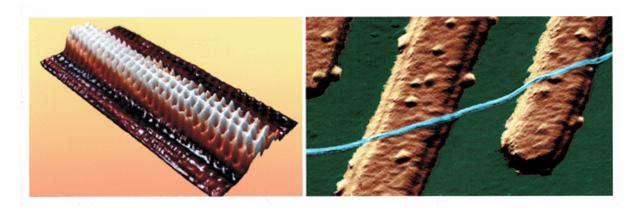


Figure 6-4. A gauche, image d'un nanotube de carbone hélicoïdal obtenue avec un microscope à effet tunnel. A droite, un nanotube de carbone déposé sur deux électrodes de platine, elles-mêmes déposées sur un substrat en silice pla distance entre deux électrodes est de 0,2 microns (images Dees Dekker, Delft).

Ces molécules ont pu être dissoutes dans du toluène, puis cristallisées. L'insertion d'alcalins, qui donnent des électrons, permet de charger les boules de  $C_{60}$  et de produire ainsi des cristaux qui sont métalliques et même supraconducteurs (le composé  $K_3C_{60}$  par exemple). L'étude de monocouches de  $C_{60}$ , les particularités de l'état métallique, l'existence de composés isolants de type  $A_nC_{60}$  avec n=1, 2 ou 4, et celle de certains composés magnétiques, la nécessaire considération des modes de déformation des cages sphériques  $C_{60}$ , posent de nombreux problèmes non résolus. On songe même à utiliser ces molécules surprenantes comme vecteurs de médicaments.

Aussi intéressants que soient ces fullerènes, les nanotubes de carbone, qui sont des composés voisins, semblent encore plus prometteurs (Figures 6.3 et 6.4). Il s'agit de feuillets de graphite, sortes de grillages de carbone enroulés en cylindres dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre et la longueur de quelques microns. Les nanotubes à un seul feuillet ne présentent que deux orbitales électroniques délocalisées pouvant participer à la conduction électrique le long du tube. Leur grande qualité cristalline, alliée à une forte rigidité, en font l'un des rares - sinon le seul - fil conducteur quasiment unidimensionnel.

Eh bien, ces fils moléculaires n'obéissent pas à la loi d'Ohm!

Les propriétés de ces fils sont très complexes. Certaines expériences ont montré que les interactions entre électrons tendaient à les rendre isolants à basse température. Mais ces expériences posent des problèmes de contacts électriques difficiles, or on ne peut pas aisément séparer la physique du tube de celle des contacts. D'autres expériences effectuées sur des faisceaux de nanotubes à un seul feuillet, montés sur contacts d'or, ont au contraire permis d'observer que les nanotubes, loin de devenir isolants à basse température, deviennent supraconducteurs au voisinage de 0.3 Kelvin. Cet état supraconducteur n'est observé que si l'échantillon dépasse une longueur caractéristique de l'ordre supraconducteur, mais on ne sait pas encore bien ce qui se passe dans un tube individuel. L'existence d'une supraconductivité intrinsèque aux tubes individuels, c'est-à-dire indépendante des contacts, semble néanmoins démontrée, et cela suggère, contrairement aux expériences à plus haute température, la présence d'interactions attractives entre électrons dans les nanotubes. Il devient enfin possible d'étudier la supraconductivité dans la limite unidimensionnelle.

Par ailleurs, la conduction de la chaleur à une dimension pose, elle aussi, des problèmes de physique fondamentale qu'on tente actuellement de résoudre. Enfin, plusieurs applications potentielles des nanotubes sont actuellement à l'étude, depuis la fabrication de câbles ayant une bien meilleure résistance mécanique que l'acier, jusqu'à la l'insertion de cestils moléculaires dans les circuits intégrés. L'une des applications qui devrait prochainement atteindre le stade commercial est la fabrication d'écrans plats utilisant les propriétés d'émission électronique de nanotubes arrangés sous forme de tapis brosses.

Mais en fait, le problème des métaux à une dimension est évidemment plus vaste et se pose depuis plus longtemps que celui des nanotubes de carbone. En 1979 en particulier, la découverte de la supraconductivité de la matière organique dans les «Bels de Bechgaard, des solides moléculaires conducteurs fruits d'une collaboration entre chimistes danois et physiciens du solide français, avait en effet alerté la communauté scientifique sur la nécessité d'aller au-delà de la description des métaux par Landau. C'est même dès les années 1950 que Tomonaga et Luttinger avaient montré que la description de Landau ne pouvait s'appliquer à des systèmes à une seule dimension. Dans un métal ordinaire, chaque électron est habillé d'interactions avec son environnement et devient une excitation collective que Landau avait appelée une «Quasi-particule de Fermi. Cette quasi-particule transporte non seulement une charge électrique mais aussi un petit moment magnétique provenant de sa liberté à tourner sur elle-même (son «Spin). Mais, dans la description que fait Luttinger d'un métal à une seule

dimension, le spin et la charge sont séparés Aussi surprenant que ce modèle puisse paraître, il semble confirmé par l'étude des sels de Bechgaard. Ces sels sont des chaînes de grosses molécules organiques conductrices à base de carbone et de sélénium (Se<sub>4</sub>C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>), qui sont séparées par des colonnes d'ions inorganiques dont le rôle est uniquement de rendre les molécules organiques chargées, donc susceptibles de conduire un courant électrique. Les propriétés de ces matériaux dépendent de la répulsion entre électrons à l'intérieur des chaînes, mais aussi du couplage entre celles-ci. Or, selon l'amplitude de ces différents effets, le matériau peut être un semiconducteur, un isolant ou un métal, lequel peut être soit du type Luttinger à une dimension soit du type Landau à trois dimensions dans le domaine des basses températures.

La variété des comportements de ces solides organiques est telle que, malgré une intense activité de recherche expérimentale et théorique, certains de leurs états ne sont pas entièrement compris aujourd'hui. C'est particulièrement vrai de leur supraconductivité bien qu'elle ait été observée depuis plus de vingt ans. Comme on le sait, l'apparition de la supraconductivité exige l'association des électrons en «Paires de Cooper. Dans la plupart des supraconducteurs, on a pu démontrer que la force attractive qui les apparie à basse température provient de l'interaction des électrons avec le réseau cristallin, lequel se déforme légèrement lorsqu'ils s'y déplacent. C'est donc une attraction d'origine élastique. Or dans ces sels, la proximité des états supraconducteurs et magnétiques laisse penser que cette force pourrait être très différente, d'origine magnétique. De fait, on vient de découvrir que cette question du couplage se pose dans une tout autre catégorie de nouveaux matériaux, les oxydes de cuivre mentionnés au début de ce chapitre et qu'il nous faut maintenant considérer.

# Isolant, magnétique ou supraconducteur□ les oxydes métalliques remettent en cause la théorie des métaux et des supraconducteurs

En 1986, la découverte des oxydes supraconducteurs (Figure 6.5) a donc provoqué un véritable séisme dans la communauté internationale des physiciens des solides. L'événement déclencha une véritable «Quête du Graal en laissant espérer la découverte d'un supraconducteur à température ambiante, c'est-à-dire une révolution technologique majeure. Même si cette quête ne semble pas aboutir, du moins en ces premieres annes 2000, les applications de ces nouveaux matériaux supraconducteurs sont d'ores et déjà importantes. Pourtant, quinze ans après leur découverte, ils posent un véritable défi à la physique

théorique pour quoi une supraconductivité à si haute température Comment comprendre les propriétés magnétiques et l'état métallique étrange qu'on y observe



Fig. 15. Au dessus d'une pastille en oxyde de cuivre, yttrium et baryum (YbaCuO) refroidie à 77 K grâce à de l'azote liquide, un aimant permanent de 50 mm de diamètre lévite spontanément. C'est une conséquence de la supraconductivité de cet oxyde de cuivre qui en fait un diamagnétique parfait, c'est-à-dire un matériau qui exclut tout champ magnétique (photographie du groupe de Robert Tournier, Laboratoire de cristallographie Grenoble)

Les théoriciens se heurtent à deux difficultés majeures d'une part, les électrons de ces matériaux sont en interactions fortes des sorte que l'approche à la Landau ne suffit plus pon a besoin de forger de nouveaux outils théoriques pour les décrire. D'autre part il est aujourd'hui clair que de nombreux états possibles sont accessibles car, bien que très différents les uns des autres, ils ont des énergies voisines. En somme, non seulement le calcul est difficile mais, en plus, la conclusion est très sensible à la précision du résultat. Certes, face à ce véritable défi, les chercheurs bénéficient de méthodes théoriques nouvelles (la théorie de la fonctionnelle de densité qui a valu son prix Nobel à Kohn en 1998, les simulations numériques de Carr et Parinello...) ainsi que d'ordinateurs d'une puissance sans cesse accrue. On constate cependant qu'aucun consensus n'a été atteint pour l'instant. On peut imaginer qu'un jour on pourra concevoir ces matériaux avec l'assistance d'ordinateurs en fonction des applications que l'on désire. Ce n'est pas encore le cas.

On sait bien que deux électrons, c'est-à-dire deux charges négatives, se repoussent à cause de la loi de Coulomb. Pour obtenir des paires, il faut qu'apparaisse une interaction attractive plus forte que la répulsion de Coulomb. Ces considérations simples conduisent généralement à considérer que le magnétisme est incompatible avec la supraconductivité. En effet, dans la plupart des matériaux magnétiques, l'existence d'une forte aimantation est due à une répulsion coulombienne qui repousse les électrons sur des orbitales particulières. Par ailleurs, l'une des propriétés principales des supraconducteurs est d'exclure tout champ magnétique, ce sont des diamagnétiques parfaits. Avec la découverte de certains matériaux dits «② fermions lourds puis de ces oxydes de cuivre, on admet pourtant aujourd'hui que magnétisme et supraconducivité ne sont pas forcément antagonistes. Pire si l'on peut dire, on considère aujourd'hui que l'attraction responsable de la formation des paires dans ces nouveaux supraconducteurs pourrait avoir une origine magnétique, donc très différente de l'attraction élastique présente dans les supraconducteurs conventionnels.

Découverte dans le mercure en 1911, la supraconductivité conventionnelle n'avait été comprise par Bardeen, Cooper et Schrieffer qu'en 1957, un demi-siècle plus tard. La compréhension de la supraconductivité des oxydes prendra-t-elle aussi longtemps Bien que des progrès indéniables aient été accomplis – on sait par exemple que la symétrie des paires ressemble davantage à celle d'un trèfle à quatre feuilles qu'à celle d'une sphère comme dans les supraconducteurs conventionnels - nul ne sait vraiment aujourd'hui quand un consensus sera vraiment atteint.

L'état supraconducteur est loin d'être le seul à résister aux efforts des chercheurs. Des modifications mineures du contenu en oxygène de ces matériaux suffisent à détruire la supraconductivité. Ce ne sont pas du tout des conducteurs conventionnels. Dans un métal, la chaleur spécifique est proportionnelle à la température et la susceptibilité magnétique est indépendante de la température, ce que Landau a bien compris en traitant ses quasi-particules comme un gaz dilué. Mais rien de tout cela ne tient lorsqu'on passe aux oxydes de cuivre. Faudra-t-il abandonner le concept de quasi-particule Des méthodes permettant de traiter les électrons fortement corrélés sont en cours d'élaboration mais n'ont pas encore abouti. Non moins difficile à comprendre est la formation possible de paires au-dessus de la température où apparaît la supraconductivité. Il est possible aussi que des paires de spins antiparallèles forment des « quides de spins aux propriétés complètement nouvelles. Certains composés s'organisent en bandes alternativement chargées et magnétiques... Toutes ces propriétés étranges ont profondément bouleversé la physique des électrons dans les solides.

La multiplicité des questions nouvelles est à la fois la conséquence et l'origine de progrès considérables dans les méthodes expérimentales d'étude de cette matière diffusion de neutrons, réflectance optique, mesures fines de transport (résistivité électrique, effet Hall, pouvoir thermoélectrique...). La spectroscopie de photoémission résolue en angle est particulièrement utile. Elle a bénéficié de l'avènement des sources intenses de rayonnement synchrotron qui ont par ailleurs de multiples applications en chimie, biologie, pharmacie, etc. c'est-à-dire bien au delà des frontières de la physique. C'est une méthode privilégiée pour accéder aux propriétés des particules individuelles (masse effective, énergie, durée de vie...).

Inventé par Binnig et Rohrer dans le même laboratoire IBM de Zurich en 1979 et prix Nobel 1986, le microscope à effet tunnel permet d'étudier avec une précision auparavant impensable les impuretés qui détruisent la supraconductivité, la structure interne des tourbillons qui permettent la pénétration quantifiée d'un champ magnétique dans certains supraconducteurs, les interférences entre quasi-particules, etc. La qualité des cristaux a elle aussi été considérablement améliorée. L'élaboration de nouveaux composés qui n'existent pas dans la nature joue un rôle moteur dans ce domaine. Sans une collaboration fructueuse entre physiciens et chimistes des solides, on n'en serait pas là.

Qu'ils soient théoriques ou technologiques, les défis actuels pourraient certainement suffire à attirer l'attention des chercheurs. Une multitude d'applications potentielles ne gâche évidemment pas ce tableau général. On sait en effet que sans bobinages supraconducteurs, on ne saurait pas construire les aimants nécessaires à la «Enésonance magnétique nucléaire Dans de la magnétique nucléaire de la magnétique nuc moderne. Or cette technique est devenue indispensable, non seulement en imagerie médicale (les scanners IRM) mais aussi dans l'industrie chimique, pharmaceutique et agro-alimentaire. De même, il serait impensable, sans aimants supraconducteurs, de construire les grands accélérateurs de particules modernes ou les sources de rayonnement synchrotron dont les biologistes ne peuvent plus se passer pour comprendre la structure de leurs molécules. Les nouveaux supraconducteurs à haute température servent déjà à fabriquer des filtres hyperfréquence dans les satellites de surveillance militaire et surtout dans les relais de téléphonie mobile. Si l'on savait mieux en faire des fils souples, nul doute qu'on s'en servirait aussi pour construire des moteurs sans pertes ou pour faire léviter des trains... Enfin, la manière très particulière dont certains supraconducteurs laissent pénétrer un champ magnétique est déjà mise à profit pour l'élaboration de magnétomètres quantiques, les SQUID. Or ces SQUID ont une sensibilité telle qu'ils permettent par exemple la mesure de l'activité du cerveau On peut aujourd'hui suivre l'activité cérébrale grâce à des

supraconducteurs conventionnels et la fabrication de SQUID à partir de ces supraconducteurs à haute température pourrait améliorer la sensibilité de ces méthodes d'étude des mécanismes de la pensée. On voit donc à quel point recherche fondamentale et recherche appliquée vont de pair en ce domaine, à quel point recherche en physique fondamentale, en sciences des matériaux et en méthodes expérimentales sont liées. C'est non moins vrai de la «Spintroniques, le dernier exemple dans ce chapitre.

### L'intrusion du magnétisme quantique dans l'électronique

L'électronique s'est d'abord développée en agissant uniquement sur la charge des électrons. Plus récemment, on a cherché à utiliser leur spin, c'est-à-dire leur magnétisme quantique, afin d'agir sur le transport des charges électriques. Un nouveau domaine s'est ainsi développé, celui de l'électronique de spin, ou «Spintronique, à la frontière du magnétisme et de l'électronique.

Chaque fois qu'un programme est chargé depuis le disque dur d'un ordinateur, c'est aujourd'hui un effet de spintronique, appelé «III hagnétorésistance géante des multicouches magnétiques (en anglais *Giant Magnetoresistance* ou GMR), qui est utilisé. Une multicouche magnétique est un empilement de couches ultrafines (quelques plans atomiques) de deux métaux, un métal magnétique comme le fer et un métal non-magnétique comme le chrome (Fig. 4). Dans une telle multicouche, les aimantations de deux couches de fer voisines s'orientent spontanément dans des directions opposées. Cependant, l'application d'un champ magnétique aligne ces aimantations de sorte que ce basculement d'une configuration «Intiparallèle vers une configuration «Intiparallèle divise par 2 ou 3 la résistance électrique de la multicouche. On appelle «Inagnétorésistance la variation de la résistance électrique d'un conducteur en fonction du champ magnétique: la magnétorésistance des multicouches, à cause de son amplitude extrêmement élevée, a été appelée «Igéante par les auteurs de la découverte dans un laboratoire de l'université d'Orsay. Grâce à cet effet, on peut détecter des variations très petites de champ magnétique, il a donc été rapidement appliqué à la réalisation de capteurs et de têtes de lecture.

Grâce à la sensibilité des têtes de lecture GMR, on a pu diminuer considérablement la taille des inscriptions magnétiques sur les disques durs et d'augmenter la densité d'information stockée. De grands effets de magnétorésistance sont obtenus lorsque les électrons dont le spin

est orienté dans une ceretaine direction circulent beaucoup plus facilement que les autres. Comme cela n'a lieu que si la distance entre couches successives n'excède pas la distance moyenne entre collisions des électrons, on comprend que la GMR n'ait pu être découverte que lorsqu'on a su maîtriser la fabrication des couches à l'atome près.

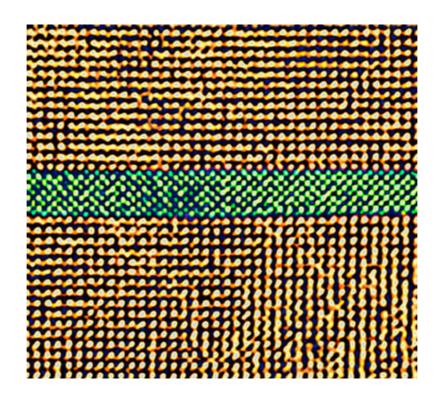


Fig.6-6. Image en Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution  $\Box$  d'une hétérostructure  $La_{0.7}$   $Sr_{0.3}$   $MnO_3/SrTiO_3/La_{0.7}$   $Sr_{0.3}$   $MnO_3$  déposée par ablation laser pour la réalisation d'une jonction tunnel. On distingue les rangées d'atomes de la structure cristalline qui sont espacées de 3,9 Å = 0,39 nm. L'épaisseur de la couche de SrTiO3 qui constitue la barrière tunnel est de 22 Å.

Mais l'électronique de spin s'est maintenant étendue bien au-delà du domaine des multicouches magnétiques. On utilise aujourd'hui l'influence du spin dans d'autres nanostructures artificielles comme des «Çibnctions tunnel ou des « Ilanocontacts qui combinent métaux, isolants et semiconducteurs.

Une jonction tunnel magnétique est une hétérostructure formée de deux couches de matériaux ferromagnétiques qui sont comme deux électrodes séparées par une barrière isolante. Cette barrière est suffisamment fine pour autoriser les électrons à passer au travers par « Effet tunnel , un effet quantique qui est une autre conséquence de la nature ondulatoire des

électrons. De même que pour la magnétorésistance géante des multicouches, la résistance électrique d'une telle jonction tunnel varie fortement lorsque l'orientation relative des aimantations des deux électrodes magnétiques s'inverse. L'amplitude de cet effet tunnel magnétique dépend de l'aimantation des électrodes.

Pour des alliages de métaux ferromagnétiques comme le cobalt ou le fer et une barrière isolante d'alumine ou d'oxyde de magnésium, on obtient une variation de la résistance d'environ 40 % entre les configurations parallèle et anti-parallèle. A très basse température, en utilisant une barrière isolante centrale en titanate de strontium (SrTiO<sub>3</sub>) et deux couches magnétiques d'oxyde de manganèse La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>, on a pu obtenir une résistance 20 fois plus élevée dans la configuration magnétique antiparallèle (Figure 6.6). La découverte de matériaux qui auraient des propriétés semblables à température ambiante est un enjeu important pour l'avenir.

De nombreuses applications des jonctions tunnel magnétiques sont actuellement en développement. Pour la lecture de disques et bandes magnétiques et pour divers types de capteurs, elles prendront sans doute le relais des multicouches. Pour d'autres applications, il est important de réduire leur taille à quelques dixièmes de micron grâce aux techniques actuelles de lithographie. On tente particulièrement de mettre au point des mémoires d'accès rapide pour ordinateur (*Magnetic Random Access Memory* ou MRAM). Ces MRAM devraient permettre d'atteindre les densités et les vitesses des mémoires actuelles à semiconducteurs tout en présentant l'avantage d'être permanentes.

Le domaine de l'électronique de spin s'élargit dans de nombreuses autres directions. Certaines expériences prouvent, par exemple, qu'un courant permet de renverser l'aimantation, un effet très intéressant pour la commande de dispositifs ou pour l'écriture magnétique. Prédite chez IBM en 1996, cette possibilité a maintenant été confirmée à Cornell et à Orsay. Les intensités de courant nécessaires pour renverser le moment magnétique d'un élément sont d'autant plus petites que celui-ci est petit, de telle sorte que le processus devrait être rentable pour la commutation de microdispositifs d'électronique de spin, par exemple de mémoires magnétiques. Pour de tels microdispositifs, la commutation par transfert de spin pourrait supplanter bientôt la commutation par champ magnétique extérieur qui dépense inutilement de l'énergie dans un grand volume et qui, de plus, est difficile à focaliser sur un élément particulier. On remarquera aussi que le renversement d'un moment magnétique local par injection de spins correspond à un nouveau concept qui inverse le rôle de l'aimantation Et du courant : c'était un changement de configuration d'aimantation qui créait une variation

de courant, alors que c'est maintenant un courant ou une variation de courant qui crée un changement de configuration d'aimantation. Cette possibilité d'aller-retour entre courant et aimantation ouvre de nouvelles perspectives d'applications.

Les structures associant matériaux magnétiques et semiconducteurs devraient permettre de combiner des fonctions d'électronique de spin, d'électronique habituelle et d'optoélectronique dans une même hétérostructure, dite « Dybride D. On peut, par exemple, imaginer des microprocesseurs reprogrammables à volonté par modification de la configuration de leurs composantes magnétiques. Le but des structures hybrides est d'obtenir des composants combinant des fonctions de stockage permanent d'information, de calcul et de communication sur une même puce. Jusqu'à présent cependant, les progrès on été assez lents dans ce domaine de l'électronique avec semiconducteurs. D'où viennent les difficultés Injecter des spins dans un semiconducteur est un premier problème difficile, mais on sait maintenant que l'injection est efficace si on introduit une jonction tunnel précisement adaptée à l'interface entre métal et semiconducteur. Une autre solution consiste à contourner l'obstacle en élaborant des semiconducteurs ferromagnétiques. Ainsi l'arséniure de gallium GaAs devient ferromagnétique quand on le dope avec du manganèse. Toutefois GaMnAs n'est ferromagnétique qu'en dessous de 110 Kon cherche donc d'autres semiconducteurs qui seraient ferromagnétiques à température ambiante. Une piste prometteuse est celle des nitrures de gallium ou d'oxyde de zinc.

Enfin, savoir injecter des spins dans une boîte quantique, mélanger les états de spin de deux boîtes voisines et détecter l'état de spin d'un système de boîtes sont des préalables indispensables si l'on veut utiliser de tels dispositifs pour construire un jour un ordinateur quantique. C'est une autre direction de recherche aux enjeux importants pour l'électronique de spin de demain.

L'objet de ce chapitre n'était pas de dresser un tableau exhaustif de l'état de ce vaste domaine de la physique qu'est la physique des électrons dans les solides. Nous avons laissé de côté, par exemple, les semiconducteurs ferromagnétiques, les courants permanents dans des anneaux conducteurs de petite taille et les effets d'interférences qu'on y observe, la possibilité éventuelle de fabriquer des transistors organiques, l'avenir des diodes et lasers à base de nitrures, le blocage du transport des électrons dans des nanocircuits conducteurs, l' effet Josephson \(\pa\) de nombreuses études de la transition entre comportement quantique et

comportement classique en fonction de la température, etc. Les quelques exemples que nous avons choisis montrent à quel point cette physique est vivante. Ils montrent aussi que, plus que tout autre domaine de la recherche, la⊞hysique des solides□progresse selon une dialectique subtile entre compréhension fondamentale, expérimentation scientifique et applications technologiques.

# Pour en savoir plus⊡

### A- Vulgarisation

- a. C. Weisbuch «□ Comment les révolutions de l'information et des communications ont-elles été possibles□ Les semi-conducteurs□, UTLS, Qu'est-ce que l'Univers□, 730 (Odile Jacob, Paris, 2001)
- b. C. Dekker «☐ arbon nanotubes as molecular wires☐, Physics Today 52, 22 (1999)☐ sur ce sujet, voir aussi le numéro de juin 2000 de «☐ hysics World☐.
- c. Le numéro spécial de Science 288, avril 2000 contient des articles sur la supraconductivité et les corrélations entre électrons
- d. G. Prinz, « Magnneto-electronics Science 282, 1660, 1998.

## B- Enseignement scientifique niveau 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cycle universitaire:

N.D. Ashcroft et N.D. Mermin, «□ a Physique des solides□, EDP Sciences, Paris 2002 (ISBN 2868835775)

#### *C*- *Niveau recherche*□

- a. D. Bimberg, M. Grundmann et N.N. Ledentov, «Quantum dots heterostructures, John Wiley and sons, Chichester (1999)
- b. S. Maekawa et T. Shinjo, "Spin dependent transport in magnetic nanostructures", (Taylor&Francis, 2002).
- c. A. Barthélémy, A. Fert and F. Petroff, "Giant magnetoresistance in magnetic multilayers", Handbook of Magnetic Materials, Vol 12, p.1 (Elsevier 1999)
- d. R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, « Physical properties of carbon nanotubes □, Imperial college Press (1998).