

# LC 3 : Propriétés physico-chimiques des solides

Leçon par Raphaël

**Élément imposé :** Conductivité

**Niveau :** L3 car maximum de connaissance pour aborder le cours, beaucoup de prérequis : difficile avant la L3  
Séquence péda : à la fin de la chimie des solides après les différents modèles qui nécessitent la mécanique quantique,

**Prérequis :**

- Modèle du gaz d'électron libre (L3)
- Modèle des liaisons fortes (L3)
- Théorie des bandes (structure de bandes : bandes pleines, bandes vides, masse effective) (L3)
- Cristallographie (L2)

**Difficultés :**

- Difficulté des représentation des objets étudiés
- Passage d'équations mathématiques à un sens physique
- Utilisation de différents modèles avec chacun des limites

**Séquence pédagogique**

- Autour des dopages du silicium, panneaux photovoltaïques.
- TD Exercices sur SnO<sub>2</sub> et dopage au fluor
- TP : Modélisation numérique de structures de solides avec le logiciel Crystal

**Objectifs :**

- 

Kittel, Anne Marie White, Canedoll, cours de Tanguy et Martin

## Introduction

On continue l'étude des solides et on s'intéresse aux prop phys et chim des solides, domaine porté par des gens connus : goodenough, PN en 2019.

On a vu les concept maths, maintenant, applications :

## 1 Propriétés des métaux et des isolants

### 1.1 Observations

On regarde la structure de bande du diamant : énergie en fonction de la coordonnée dans l'espace réciproque. Dans le sel, pareil : zone vide autour du niveau de Fermi.

On peut alors définir un isolant :

isolant : Matériau dont la conductivité est faible. Sa structure de bande est caractérisée par un gap de plus de 4eV.

Métal : Matériau dont la conductivité est élevée à faible température. Il présente une bande qui est non remplie.

Remarque : on peut faire le lien entre BV/BC avec la HO et la BV en chimie.

Mais conductivité pas la même dans tous les métaux. Ordres de grandeur :  $\sigma_{Ag} = 6,21 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{s}^{-1}$   $\sigma_{Cu} = 4,44 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{s}^{-1}$   $\sigma_{Au} = 3,57 \times 10^8 \Omega^{-1} \text{s}^{-1}$

Donc progression, on va essayer de le rationaliser.

## 1.2 Lien entre masse effective et conductivité

On applique le PFD à l'électron :  $m^* \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -e\vec{E}$  Donc  $m^* \frac{\delta \vec{v}}{\tau} = -e\vec{E}$

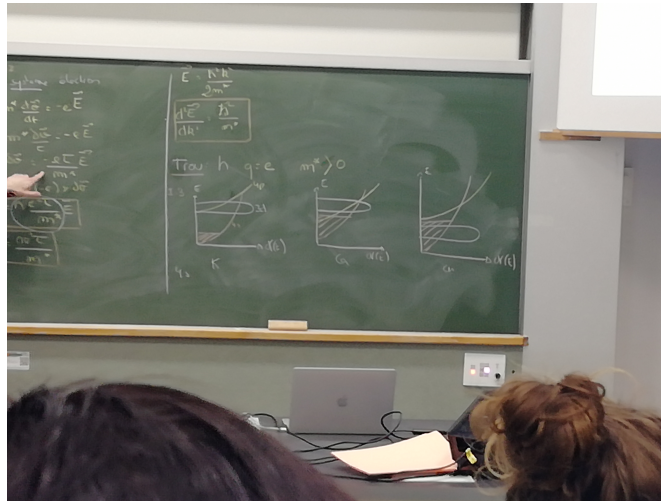
$$\delta \vec{v} = \frac{-e\tau \vec{E}}{m^*}$$

Or,  $\vec{j} = -ne\delta \vec{v} = \frac{ne^2\tau \vec{E}}{m^*}$  On peut alors définir par analogie avec la loi d'Ohm locale,  $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$  Or,  $\vec{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$

donc  $\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{m^*}$

On définit alors le trou h de charge  $q=e$  et de masse effective  $m^* > 0$ . On peut alors rationaliser l'évolution de la conductivité.

## 1.3 Évolution de la conductivité



On remarque alors que plus le rayon de courbure (dérivée seconde) est grand, plus  $m^*$  est petit, plus sigma augmente : on peut rationaliser l'ordre de conductivité des métaux. On remarque que la conductivité diminue en fonction de la température.

## 2 Matériau semi-conducteur

On observe que la conductivité AUGMENTE avec la température, pourquoi ? Regardons sa structure de bande : gap également.

### 2.1 Propriétés

Semi-conducteur : Matériau dont la conductivité est nulle à 0K et qui est caractérisée par une structure de bande présentant un "gap" de moins de 4eV.

Parallèle avec matériau isolant : pourquoi 4eV? Parce que les effets thermiques permettent la promotion d'un eV de la bande de valence à la bande de conduction.

On a alors avec la température, une bande de conduction peuplée par des électrons et une bande de valence peuplée par des trous.

On a peuplement selon la distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{-1 + \exp \frac{E - E_f}{RT}}$$

Dans les conductivité, un métal est supérieur à  $10^4$ , semi entre  $10^{-3}$  et  $10^4$  et un isolant en dessous de  $10^{-3}$

## 2.2 Dopage

On peut faire es dopage p : on substitue un atome dans la maille par un atome de valence inférieure. Ex : B->Si

On introduit donc un nouvel état vide au dessus de la bande de valence donc elle devient la nouvelle bande de conduction donc on abaisse le niveau de Fermi.

Dopage N : on met un atome de valence supérieure pour créer un niveau plein sous la bande de conduction : on augmente le niveau de Fermi.

## Conclusion

### Question :

- Différence entre le modèle des liaisons fortes et le modèle de Huckel ? Les mêmes hypothèses, un pour les solides et l'autre pour les molécules.
- Comment on définit le niveau de Fermi ? Exp : potentiel électrochimique du solide considéré. Energie du dernier état rempli à 0K. Pourquoi il y a un niveau de Fermi dans les systèmes à gap ?
- Combien représente l'énergie thermique à température ambiante ?  $25\text{meV} = 1/40\text{eV}$ .
- Modèle de Drude ? On ajoute la contribution liée au cation.
- Structure de bande : pourquoi les différentes largeurs ?  $\beta_{\sigma}^s > \beta_{\sigma}^p > \beta_{\pi}^p$  car le recouvrement est plus petit à droite.
- Distribution de Fermi-Dirac correspond à quoi ? Probabilité d'avoir un électron dans l'énergie E mais on peut se satisfaire de Boltzmann

•

Retour

•