

LC-3 Propriétés physico-chimiques des solides

| Élément imposé – Conductivité

Introduction Pédagogique

| Niveau : L3

Pré-requis

- Introduction à la chimie quantique : équation de Schrodinger, Hamiltonien. **L2-L3**
- Mathématiques : séries usuelles, manipulations algébriques, utilisations des opérateurs **L3**
- Théorie des bandes, structure des bandes **L3**
- Modèle du gaz d'électrons libres **L3**
- Modèle des liaisons fortes **L3**
- Cristallographie **L3**
- Modèle des orbitales vides/pleines/trous **L3**

Difficultés

- Difficultés à se représenter les objets manipulés.
- Passage des équations mathématiques à un sens chimique.
- Utilisation des équations mathématiques et calculs.
- Utilisation de différents modèles abstraits avec chacun des limites à leur utilisation.

| **Objectifs** – Préparer le terrain pour une étude plus poussée de certains solides. Avoir une approche théorique de la conductivité. Comprendre des phénomènes macroscopique à l'échelle de l'atome. Faire des correspondances avec les notions vues en chimie orbitale

Applications

- **Activité documentaire** : Autour du dopage de silicium, approche des panneaux solaires.
- **TD** : Exercice autour de SnO_2 et de son dopage.
- **Activités informatiques** : Calcul de structures de bandes à partir de données cristallographiques et modélisation des dopages. Détermination du gap de certains semi-conducteurs.

Introduction

L'expérience montre qu'il est primordial de savoir corréler la structure des solides et leurs propriétés physiques si l'on veut être capable de concevoir de nouveaux matériaux plus performants. On peut voir cela avec l'apparition de nouveaux matériaux techniques pour des applications technologiques : smartphone, informatique, énergie ...

Cette étude a été poussée par des Chimistes et Physiciens comme par exemple J. Goodenough et ensuite Hoffman que vous devez déjà connaître. Ce dernier a en partie fait le lien entre l'approche développée par les chimistes les orbitales et le côté cristallin ce que vous avez pu voir dans le cours précédent avec la théorie des liaisons fortes et des orbitales cristallines.

On va s'intéresser à la structure des bandes. Ce cours va permettre d'aborder par la suite des exemples concrets avec une grosse partie : les panneaux solaires. C'est vraiment l'objectif du cours, d'introduire les outils pour une meilleure compréhension.

Métal : En chimie, les métaux sont des matériaux dont les atomes sont unis par des liaisons métalliques (liaison chimique résultant de l'action d'un fluide d'électrons délocalisés unissant des atomes ionisés positivement). Il s'agit de corps simples ou d'alliages le plus souvent durs, opaques, brillants, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

1 Propriétés des métaux et des isolants

1 Observations des structures de bandes

Le cours dernier, nous avons vu la construction des diagrammes de bandes. Néanmoins, je ne vous avais pas présenté d'exemples concrets. J'ai préparé plusieurs exemples :

Insérer la structure de bandes à la fois de métaux et d'isolants (diamant etc).

Pour le diamant on trouve un ordre de grandeur de 5,7 eV ce qui est environ attendu par simulation.

J'ai choisi dans ces exemples de ne discuter uniquement que de deux cas. Vous avez sûrement remarqué qu'il manque une catégorie pourtant bien connue : les semi-conducteurs qu'on verra par la suite.

Définition – Métal : Corps dont la structure électronique comporte même à une température nulle une bande partiellement remplie par les électrons. Ceux-ci sont alors mobiles et peuvent conduire le courant électrique, lorsqu'on applique un champ magnétique

Définition – Isolant : Milieu dont la conductivité électrique est faible. La structure électronique est constituée de bandes pleines et de bandes vides, la dernière bande pleine étant séparée de la première bande vide par une énergie supérieure à l'énergie thermique moyenne (3-4 eV).

Ordre de grandeur de conductivité :

Il n'y a pas grand chose de dire de plus sur les isolants, néanmoins si on regarde les métaux, on observe des disparités importantes de conductivité au sein de ce groupe.

Comment peut on rationaliser tout cela ?

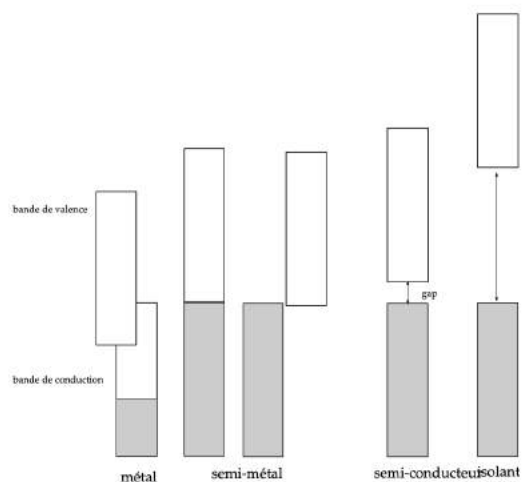


Figure 1 – Allure schématique des bandes

Material	$\rho/\Omega \text{ m}$	$\sigma/\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$
<i>Metals</i>		
Ag	1.61×10^{-8}	6.21×10^7
Cu	1.69×10^{-8}	5.92×10^7
Au	2.26×10^{-8}	4.44×10^7
Al	2.83×10^{-8}	3.53×10^7
Ni	7.24×10^{-8}	1.38×10^7
Hg	9.58×10^{-7}	1.04×10^6
<i>Semiconductors</i>		
Ge	0.47	2.1
Si	3×10^3	3×10^{-4}
<i>Insulators</i>		
Diamond	1×10^{14}	1×10^{-14}
Quartz	3×10^{14}	3×10^{-15}
Mica	9×10^{14}	1×10^{-15}

Source: *Supramolecular Chemistry: An Introduction*, F. Vögtle, John Wiley & Sons, 1991, Hoboken, NJ.

Figure 2 – Tableau de conductivité

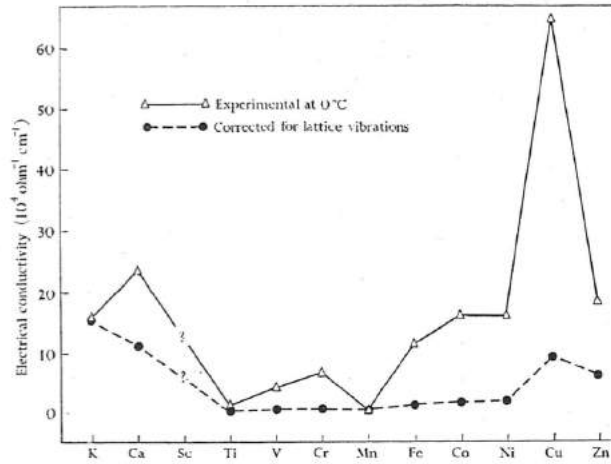


Figure 3.18 – Évolution de la conductivité pour différents métaux de la troisième ligne. La courbe noire correspond aux effets purement électroniques.

Figure 3

2 Concept de masse réduite

Le lien entre structure de bande et propriétés conductrices est très important. On essaye de faire le lien.

Avec un modèle classique de l'électron, on peut obtenir une expression de la conductivité :

$$\vec{F} = -e\vec{E} = m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} \quad (1)$$

$$-e\vec{E} = m^* \frac{\delta\vec{v}}{\tau} = \hbar \frac{\delta\vec{k}}{\tau} \quad (2)$$

$$\delta\vec{v} = -\frac{-e\tau}{m^*} \vec{E} \Rightarrow \vec{j} = n(-e)\delta\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \vec{E}$$

On trouve dans cette dernière expression l'expression de la conductivité.

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (3)$$

On peut également définir la mobilité qui est une valeur intrinsèque au métal. La conductivité dépend du nombre d'électron donc peut bouger, si par exemple il y a des dopages.

Arrêtons nous rapidement sur ce résultat. En effet, nous avons parlé dans le cours précédent du cas des bandes pleines et des bandes non pleines et montré théoriquement leurs énergies. Nous en avons déduit que pour une bande presque vide, on a $m^* > 0$ et que dans le cas d'une bande pleine on avait $m^* < 0$. Or si on prend le calcul précédent avec $m^* < 0$: cela signifierait que $\delta\vec{v}$ est dans le même sens que $\vec{E}$ or la force est dans le sens opposé à $\vec{E}$, cela induit alors une incohérence qui nécessite l'introduction d'une nouvelle particule : le trou (particule fictive). C'est une particule donc la charge est l'opposée de celle d'un électron.

Un point intéressant à cela, est que dans le cas d'une bande quasi pleine, la conductivité est assurée par des trous alors que dans une bande presque vide elle est assurée par des électrons. C'est ce qu'on appelle la symétrie électron trous.

Exemple de la goutte d'huile

En appliquant un résultat du modèle du gaz d'électrons libres. En utilisant des états proches du niveau de Fermi (pour pouvoir l'utiliser) :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (4)$$

Ce qui nous donne :

$$\frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m^*} \quad (5)$$

Et finalement :

$$\frac{d^2 E}{dk^2} \times \frac{1}{\hbar^2} = \frac{1}{m^*}$$

Ce qui est très intéressant ici. On a un lien qui est fait naturellement entre la conductivité, la masse effective et la courbure de la courbe. Ce qu'on peut noter c'est que si on a une augmentation de la courbure, donc une bande qui est large, on a une diminution de la masse effective et donc une augmentation de la conductivité. Ce résultat va nous être particulièrement intéressant pour comparer différents métaux et comprendre justement le tableau présenté ci-avant.

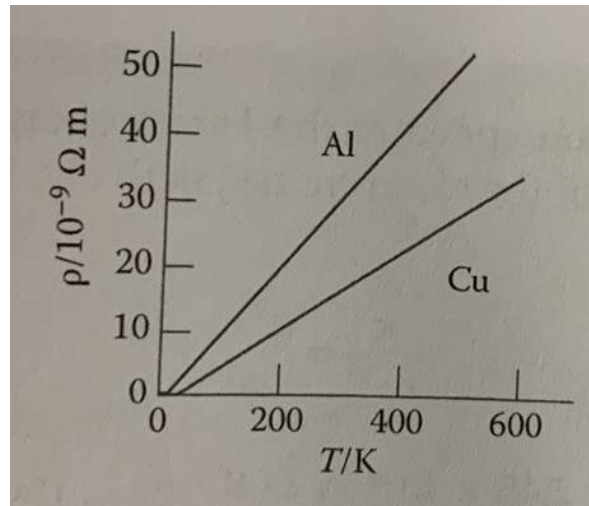


Figure 4 – Résistivité de l'aluminium et du cuivre en fonction de T

3 Évolution de la conductivité des métaux

On remet le tableau avec les différents métaux.

On re-utilise ici les résultats que nous avons montré dans le cadre du modèle des orbitales cristallines.

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos(ka) \quad (6)$$

On a donc :

$$m^* = \hbar^2 \frac{1}{-2a^2 B^2 \cos(ka)} \quad (7)$$

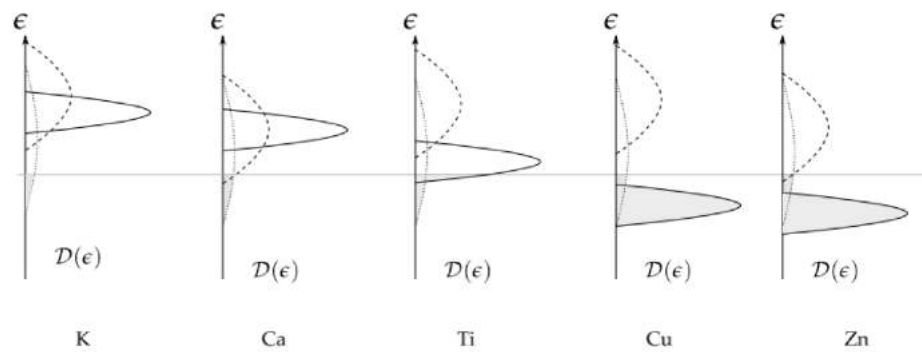


Figure 5 – Contribution des orbitales à la structure de bandes. On trace E en fonction de la DOS.

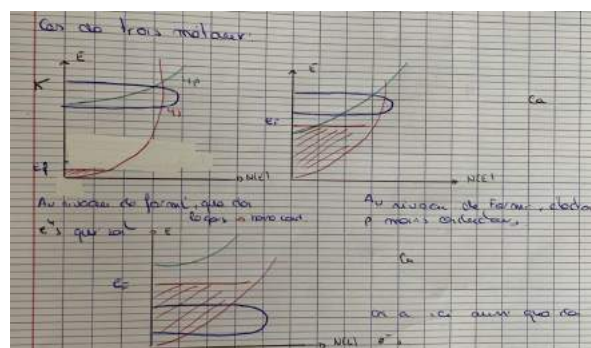


Figure 6 – Schémas qui seront fait au tableau

On trace alors trois cas au tableau. Et on discute autour de cela. De la conductivité des métaux.

Une influence très importante que l'on a pas mentionné pour l'instant c'est celle de la température. En effet, une augmentation de la température a une influence négative sur la conductivité des métaux. En effet, on a une augmentation des collisions ce qui diminue la conductivité. La température a tendance à activer les phonons, ce qui engendre des collisions avec le réseau cationique. Ceci est particulièrement important car c'est une caractéristique des métaux et c'est en partie avec cela qu'on les différenciera des semi-conducteurs.

Nous avons beaucoup pour l'instant parlé des métaux qui sont particulièrement importants pour notamment conduire le courant : fil de cuivre, d'or etc. Néanmoins ce n'est pas tout.

2 Les semis-conducteurs

Très importants dans nos sociétés. 1ère découverte du phénomène sans vraiment l'expliquer 1833 par Faraday. Il observe des matériaux dont la conductivité ne diminue pas avec la température. Phénomène que nous pourrions expliquer plus tard. Théorie moderne des semi-conducteurs : 1931 Alan Herries Wilson. Première production industrielle : 1951 Herbert Mataré. De nos jours partout. Question qui vous brûle les lèvres : qu'est-ce qu'un semi-conducteur.

1 Principes et applications

On montre la structure de bande d'un semi-conducteur. On essaye de faire la structure de bande de Si.

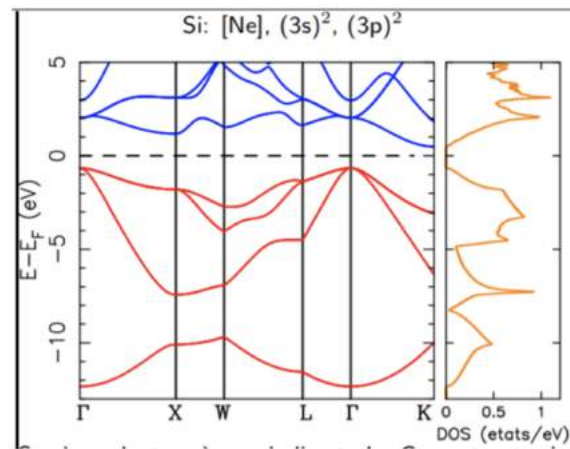


Figure 7 – Diagramme de Bande du silicium

Définition – Semi-conducteur : Matériau dont la structure électronique à température nulle est constituée d'une bande de conduction vide et d'une bande de valence totalement occupée, ces deux étant séparées par une bande interdite dont la valeur est faible.

L'énergie séparant les deux bandes est faible si bien qu'une proportion non négligeable d'électrons peut passer dans la bande de conduction. Cette probabilité suit la distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp((E - E_f)/RT)} \quad (8)$$

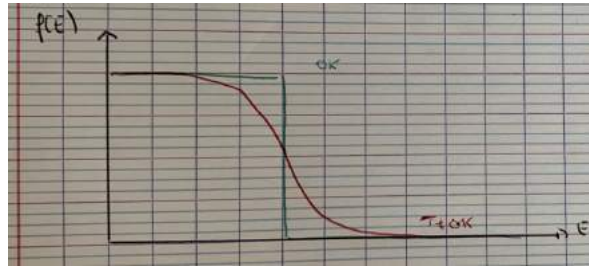


Figure 8 – Schéma à faire sur le tableau

A côté du premier schéma, on fait un autre avec des électrons qui passent d'une bande à l'autre.

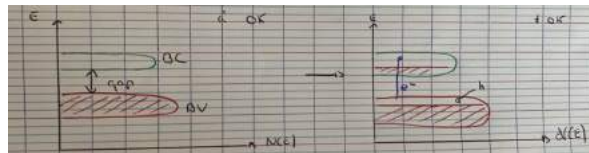


Figure 9 – Schéma à faire sur le tableau

La conductivité dans la bande de conduction est assurée par les électrons tandis que celle dans la bande de valence est assurée par les trous. Dans ce cas, on comprend donc bien pourquoi on a une augmentation de la conductivité avec la température.

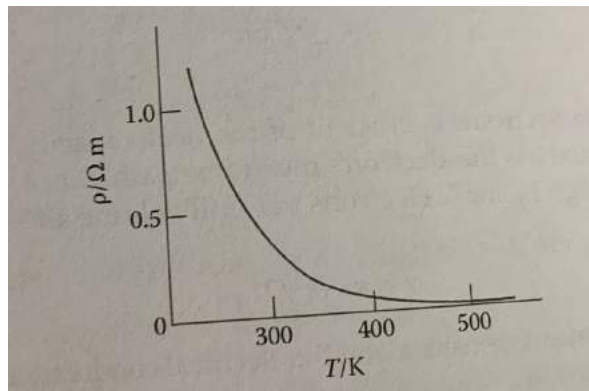


Figure 10 – Evolution de la résistivité du germanium en fonction de la température

En récapitulant, on peut avoir une classification des matériaux :

2 Dopages

Un des grands intérêts des semi-conducteurs est la possibilité de contrôle qu'offre leur structure électronique. En effet, la concentration en élément va beaucoup affecter la conductivité du matériau. Il y a deux grands types de dopage que nous allons aborder qualitativement.

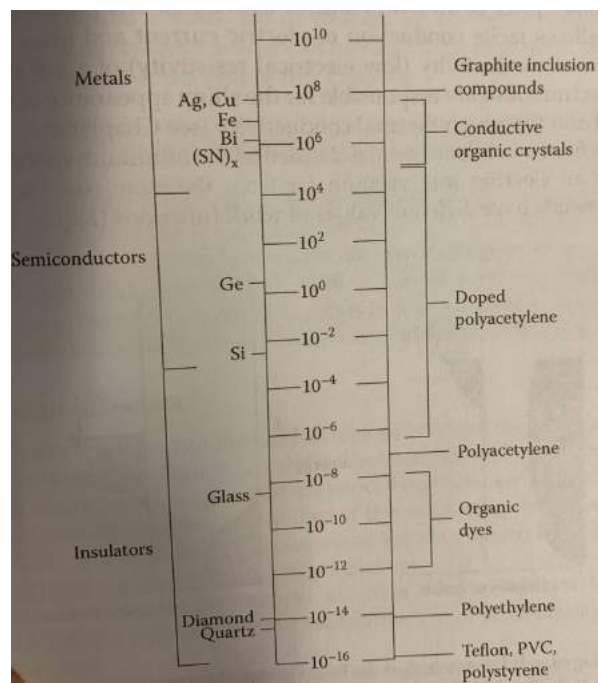


Figure 11 – Echelle de conductivité des matériaux

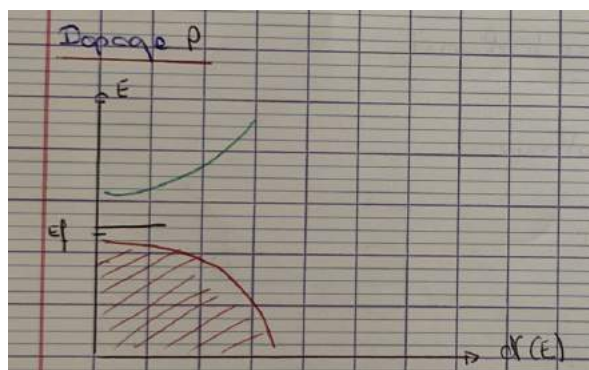


Figure 12 – Caption

3 Dopage P

On substitue un atome par un atome de valence inférieure. Par exemple on va remplacer du silicium par du bore. Cela va entraîner la formation d'un état vide proche de la BV. Le niveau de fermi est alors par définition plus proche de la BV.

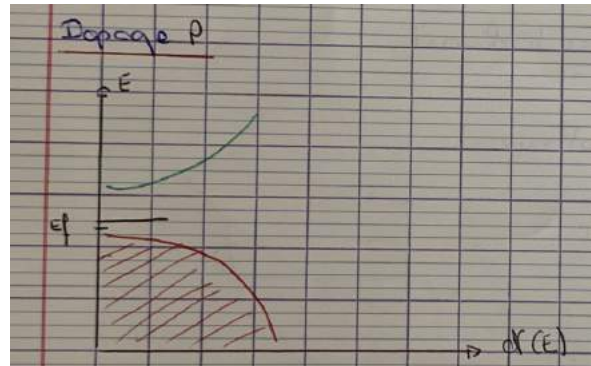


Figure 13 – Dopage P

4 Dopage N

A l'inverse ici, on substitue un atome par un atome de valence supérieure par exemple le phosphore pour un silicium. On a formation d'un état rempli un électron plus haut donc le niveau de Fermi est plus haut que dans l'autre cas et donc plus proche de la BC.

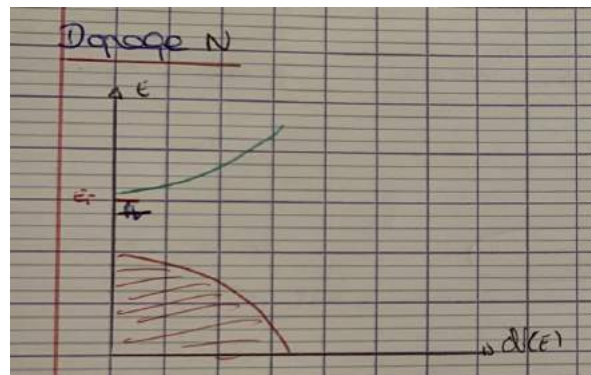


Figure 14 – Dopage N

5 Liaisons PN et application

On peut mettre à profit ces différents dopages pour former des liaisons que l'on appelle PN. Ces liaisons PN sont particulièrement importantes parce qu'elles sont à la base des DEL ainsi que des transistors ce qui permet finalement de créer des portes logiques à la base de l'informatique tel qu'on le connaît.

Conclusion

Durant cette leçon nous avons discuté des différentes propriétés de conduction des différents matériaux. En développant l'exemple des semi-conducteurs nous avons exhibés des propriétés de contrôle intéressantes. J'espère également avoir montré que ces notions très abstraites peuvent avoir des répercussions très concrètes. Notamment très utile dans l'informatique, et comme vous le verrez en activité documentaire l'utilisation de ces propriétés dans la production d'énergie avec les panneaux solaires. Nous verrons dans le prochain cours d'autres propriétés tel que par exemple les propriétés optiques de ces matériaux.

Questions :

- Peux-tu expliquer la structure de bande du diamant ? (affichée dans le diapo)
- Qu'est ce que c'est la zone de Brillouin ?
- Où est la densité d'énergie dans le diagramme ? Lien DOS/Diagramme de bande ?
- Comment est défini le niveau de Fermi ? *A température nulle, l'énergie du dernier niveau occupé.*
- Pourquoi y a-t-il un niveau de Fermi dans les systèmes que tu as évoqué ?
- Combien d'eV représente la température ambiante ? OdG ? $1/40e$ d'eV
- Définition IUPAC d'un métal ? *Corps ayant une conductivité élevée et pour lequel la conductivité diminue avec la température.*
- Réexpliquer le modèle de Drude de manière plus claire. Pourquoi utiliser le modèle de Drude ici ?
- Possible de redessiner le diagramme de bande du Cuivre ? *Il faut remplir les bandes en entier en dessous du niveau de Fermi.*
- Dans ce diagramme les bandes s et p sont complètes ?
- Comment expliquer qualitativement la différence d'extension en énergie des bandes s et p ? *Dans le modèle des liaisons fortes on ne peut pas parler du recouvrement mais indirectement cela est du à un terme d'interaction entre orbitales dans le hamiltonien. Ce terme est du au fait que les orbitales s soient plus diffuses.*
- Distribution de Fermi correspond à la distribution de quoi ? *Correspond à la probabilité d'avoir un électron dans un niveau d'énergie donné.*
- Possible de reprendre la discussion autour du dopage ?
- Possible un corps pur qui serait un semi-conducteur de type P ou N ? Quel type de défaut serait nécessaire ?
- Théorie des bandes avant la définition des métaux, isolant et semi-conducteurs ?
- Comment tu fais le lien entre la DOS et les bandes pour les élèves ?
- Pour le TP avec Crystal Diagramme de Bandes ou DOS ?
- Avec ce TP possible de faire un lien avec la conductivité ?

3 Remarques :

- Départ un peu abrupte avec toute la théorie en pré-requis.
- Pas de présentation de mise en équation par le candidat.
- Indiquer la température pour les conductivités.
- Attention à ne pas confondre énergie et champ électrique
- Dans un cours en français peut être appeler un trou t et pas h
- Attention à ne pas confondre conductivité et résistivité (diapo 11 mal titré)
- Applications intéressantes : Panneau solaire et vitres auto-nettoyantes