

La conductivité électrique

On se propose d'étudier la conductivité électrique de certains matériaux comme un semi-conducteur intrinsèque (i.e. sans impuretés) ou un métal conducteur.

Ces matériaux sont des solides cristallins possédant des électrons libres piégés dans le cristal.

I Préliminaires

On peut modéliser un solide comme un réseau d'atomes disposés selon un motif périodique infini. Certains électrons de ces atomes sont délocalisés, c'est-à-dire qu'ils sont mis en commun par les atomes formant le solide pour créer les différentes liaisons qui forment la structure cristalline. Les électrons ainsi libérés de leurs atomes, mais prisonniers du solide, se retrouvent soumis à un potentiel dont la période spatiale est celle du réseau cristallin.

Si le solide est isotrope on peut étudier chaque direction de façon indépendante. Pour chacune de ces directions, la fonction d'onde ψ_E d'un électron d'énergie E et de masse m_e est solution de l'équation de Schrödinger stationnaire

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi_\varepsilon}{dx^2}(x) + V(x)\psi_\varepsilon(x) = \varepsilon\psi_\varepsilon(x) \quad x \in \mathbb{R} \quad (1)$$

où $V(x)$ est donc une fonction périodique et $\psi_\varepsilon(x)$ à valeurs dans \mathbb{C} . La théorie de Floquet-Bloch permet alors de montrer que :

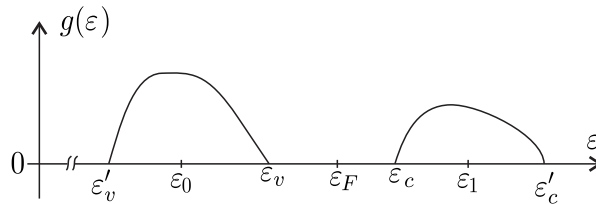
- Il existe une borne inférieure en énergie $\varepsilon_{\min} \in \mathbb{R}$ telle qu'il existe des intervalles de valeurs de $\varepsilon \geq \varepsilon_{\min}$ telles que $\psi_\varepsilon(x)$ est une solution bornée de (1).
- L'ensemble des valeurs de ε pour lesquelles (1) n'admet pas de solution bornée est constitué de l'intervalle $]-\infty, \varepsilon_{\min}[$ ainsi que d'une famille d'intervalles ouverts disjoints.

- – 1. Evaluer un ordre de grandeur (en électrons par mètre cube) de la densité volumique n_e d'électrons libres dans un solide dans lequel chaque atome du réseau cristallin met en commun un électron avec ses voisins.
- – 2. Décrire par un schéma qualitatif la structure de l'ensemble des valeurs possibles pour l'énergie d'un électron libre dans un cristal.
- – 3. Rappeler la définition de l'énergie de Fermi d'un gaz d'électron libres.
- – 4. Les électrons sont des fermions de spin 1/2 indiscernables et soumis au principe d'exclusion de Pauli qui interdit à 2 électrons distincts d'être dans le même état quantique. Déterminer le nombre W_i de possibilités distinctes pour répartir n_i électrons chacun d'énergie ε_i dans g_i cellules correspondant à des états quantiques différents. En déduire le nombre de complexions W pour un ensemble de N électrons répartis sur une collection discrète de niveaux d'énergie.

- – 5. On suppose que $g_i > n_i \gg 1$. Déterminer la distribution d'équilibre à la température T de ces électrons si leur nombre $N = \sum_i n_i$ et leur énergie interne $U = \sum_i n_i \varepsilon_i$ sont conservés. On admettra que la contrainte de conservation de l'énergie conduit à identifier $\beta = (kT)^{-1}$.
Comment s'appelle cette distribution ?
Quand et par qui a-t-elle été découverte ?
- – 6. Dans la limite d'un gaz faiblement dégénéré on a $n_i/g_i \ll 1$. En déduire dans ce cas l'expression de la distribution de ces électrons en faisant apparaître la fonction de partition $Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$.

II Les semi-conducteurs

Dans les semi-conducteurs la densité d'états électroniques $g(\varepsilon)$ au voisinage de l'énergie de Fermi est de la forme suivante.



On adopte un modèle simplifié dans lequel tous les électrons de valence (resp. de conduction) dont l'énergie est potentiellement dans l'intervalle $[\varepsilon_v, \varepsilon'_v]$ (resp. $[\varepsilon'_c, \varepsilon_c]$) sont comptabilisés comme ayant une énergie ε_0 (resp. ε_1). Le semi-conducteur est ainsi assimilé à un système à 2 niveaux d'énergie que l'on supposera de même dégénérescence $g = g_0 = g_1$. On introduit le gap $\gamma = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$. On note N le nombre d'électrons se trouvant dans l'état de valence d'énergie ε_0 au zéro absolu, à cette température le nombre d'électrons se trouvant dans l'état de conduction d'énergie ε_1 est nul. On suppose enfin que $N = g$ représente également le nombre total d'électrons considérés.

II.A Traitement classique

On fait l'hypothèse que les électrons sont dans des états faiblement dégénérés : on se place donc dans la statistique de Maxwell-Boltzmann.

- – 7. Déterminer les nombres moyens d'électrons N_0 et N_1 qui, à l'équilibre à la température T , se trouvent respectivement dans l'état de valence et dans l'état de conduction. On exprimera N_0 et N_1 uniquement en fonction de N , γ et $\beta = (kT)^{-1}$, on vérifiera la cohérence du modèle si $T \rightarrow 0$ K.
- – 8. Déterminer l'énergie interne U contenue dans le semi-conducteur à l'équilibre, on exprimera U en fonction de N , ε_0 , γ et β .
Tracer la courbe $U(x)$ avec $x = T/\theta$ et $\gamma = k\theta$.

II.B Traitement quantique

On ne fait plus l'hypothèse du gaz faiblement dégénéré. On note μ le potentiel chimique des électrons considérés.

- – 9. Donner les nombres moyens d'électrons N_0 et N_1 qui, à l'équilibre à la température T , se trouvent respectivement dans l'état de valence et dans l'état de conduction.

□ – 10. En posant $x = \exp(-\beta\mu)$, $a = \exp(\beta\varepsilon_0)$ et $b = \exp(\beta\varepsilon_1)$ déterminer la relation entre x , a et b .

En déduire que dans ce modèle le potentiel chimique des électrons ne dépend pas de la température.

En déduire l'expression de l'énergie de Fermi ε_F des électrons en fonction de ε_0 et ε_1 puis comparer les résultats obtenus avec les résultats classiques.

La conductivité électrique σ d'un semi-conducteur est assurée par les N_1 électrons ayant l'énergie de conduction et les $P_1 = N - N_0 = N_1$ trous laissés vacants dans l'état de valence par ces électrons. Elle s'écrit $\sigma = en_1(\mu_e + \mu_t)$ où $n_1 = N_1/V$, $e = 1.6 \cdot 10^{-9}\text{C}$ est la charge de l'électron et μ_e (resp. μ_t) la mobilité des électrons (resp. des trous) dans le cristal constituant le semi-conducteur. La mobilité d'un porteur de charge (électron, trou, ion, etc.) dans un conducteur ou un semi-conducteur est la quantité qui relie sa vitesse moyenne (ou limite) \vec{v}_ℓ au champ électrique \vec{E} qui est à l'origine de son mouvement via la relation $\vec{v}_\ell = \mu\vec{E}$. Dans le modèle de Drude on caractérise l'effet du milieu dans lequel se déplace ce porteur de charge par une force de frottement proportionnelle à sa vitesse $\vec{F} = -\Gamma\vec{v}$ avec $\Gamma > 0$. Ce coefficient est donné par le rapport de la masse effective m^* du porteur de charge dans le milieu par le temps de vol τ correspondant à la durée moyenne entre deux interactions (collisions) successives entre le porteur de charge et le milieu considéré.

□ – 11. Montrer que dans le modèle de Drude on peut exprimer la mobilité en fonction de la masse effective m^* du porteur de charge dans le milieu, de sa charge q et du temps de vol τ .

Dans quelle mesure la mobilité dépend-elle de la température ?

On suppose dorénavant que la mobilité des électrons et des trous est indépendante de la température. Pour le silicium on mesure $\mu_e = 0,16 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\mu_t = 0,04 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et un gap $\gamma = 1 \text{ eV}$.

□ – 12. Montrer qu'à température ambiante, et tant que le silicium reste solide, on peut écrire sa conductivité sous la forme $\sigma = \sigma_0 e^{-T_0/T}$. On exprimera σ_0 et T_0 en fonction des données du problème.

III Modèle de Debye pour les métaux

Dans les métaux conducteurs le nombre de porteur de charges ayant une énergie permettant d'assurer la conduction impose de prendre en compte l'influence de la vibration du réseau cristallin sur leur mobilité. On peut modéliser cette agitation à l'aide de la théorie de Debye.

Dans les métaux la résistivité électrique (inverse de la conductivité) est le résultat de l'interactions entre les électrons libres et les phonons dus aux vibrations du réseau cristallin.

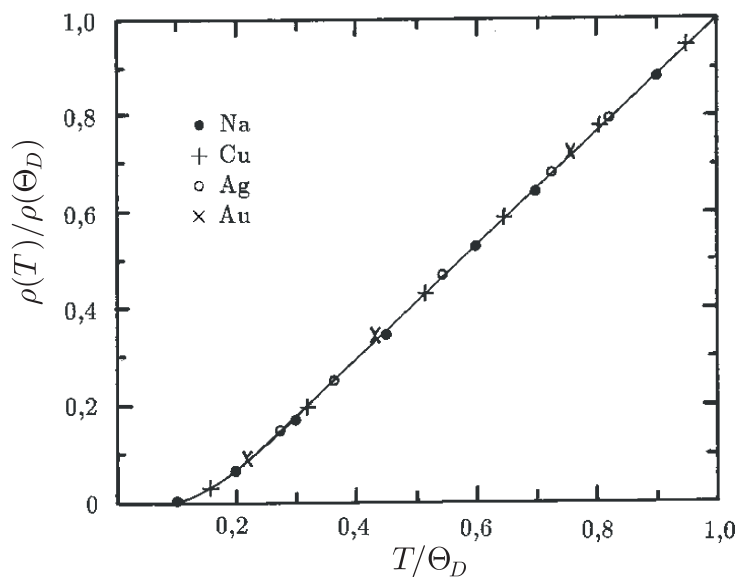
Les phonons en question sont des bosons dont le nombre n'est pas déterminé et dont l'énergie est donnée par la relation $\varepsilon = pc$ ou p désigne leur impulsion et c la vitesse du son dans le solide considéré. Cette relation n'est valable que dans la limite $p < p_D$ où p_D désigne l'impulsion de Debye qui représente l'impulsion maximale possible pour un phonon. Les phonons sont associés aux modes de vibration des N sites du réseau cristallin.

Dans un solide on considère qu'il y a n_i phonons dans l'état d'énergie ε_i de dégénérescence g_i . L'énergie totale U est donnée par la relation $U = \sum_i n_i \varepsilon_i$, le nombre total de phonons n'est pas conservé contrairement au nombre total de modes de vibration qui est fixé par la relation $3N = \sum_i g_i$ car il y a 3 modes de vibration par site du réseau cristallin.

□ – 13. Déterminer l'expression du nombre moyen de phonon n_i dans l'état d'énergie ε_i correspondant au maximum de l'entropie sous la seule contrainte de la conservation de l'énergie U . On admettra que le multiplicateur de Lagrange β introduit par cette contrainte est relié à la température d'équilibre T par la relation $\beta = (kT)^{-1}$

- – 14. En utilisant la contrainte introduite par le nombre total de modes de vibration et en passant à la limite continue, déterminer l'expression de la température de Debye $\Theta_D = \varepsilon_D/k = p_D c/k$. On donnera l'expression de Θ_D en fonction des constantes de Planck h et de Boltzmann k , du volume V occupé par le solide, du nombre N de sites du réseau cristallin constituant le solide et de la vitesse c du son dans ce dernier.

On donne quelques propriétés expérimentales de certains métaux qui reflètent la tendance générale.



ρ : résistivité électrique

Θ_D : Température de Debye

Métal	Na	Cu	Ag	Au
Θ_D [K]	202	310	220	185
$\rho(\Theta_D)$ [$10^{-8} \Omega \cdot m$]	2,3	1,8	1,2	1,3

Figure 1: Données et courbes tirées de l'article G.K White and S.B. Woods, Philos. Trans. R. Soc. London A. N° 995, vol. 251, p. 273-302 ,1959

- – 15. Quelles remarques vous inspire cette figure ?

IV Conclusion

- – 16. Discuter le comportement de la conductivité électrique en fonction de la température dans un semi-conducteur et dans un conducteur.