

# LP47 – MÉCANISMES DE LA CONDUCTION ÉLECTRIQUE DANS LES SOLIDES

26 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

## Niveau : L3

- **2017** : Cette leçon ne concerne pas que la conduction dans les métaux.
- **2014** : Dans la présentation du modèle de Drude, les candidats doivent être attentifs à discuter des hypothèses du modèle, en particulier celle des électrons indépendants. Le jury se permet par ailleurs de rappeler aux candidats que les solides ne sont pas tous métalliques.
- **2009-2010** : Dans cette leçon, il est important de bien distinguer les grandeurs microscopiques et les grandeurs moyennes.
- **2008** : La conduction électrique dans les semi-conducteurs est en général présentée de manière très approximative.
- **2001** : Si l'on utilise le modèle de Drude, on s'efforcera d'en préciser les limites. Une approche probabiliste peut être envisagée. La théorie quantique de la conduction peut être évoquée.
- **1996** : Trop peu de candidats réalisent que la relation  $j = \rho v$  est une définition de la vitesse d'ensemble  $v$ , plutôt que de  $j$ . Par ailleurs, trop de candidats se figurent que le modèle de Drude est une description suffisante de la réalité microscopique.

## Bibliographie

- |   |                       |
|---|-----------------------|
| ✦ <i>Physique des solides</i> , <b>Ashcroft et Mermin</b>                 | → Tout                |
| ✦ <i>BUP 550</i>  | → Fait tout très bien |
| ✦ <i>Physique des électrons dans les solides. Tome 1.</i> , <b>Alloul</b> | → Compléments         |
| ✦ <i>Physique de l'état solide</i> , <b>Kittel</b>                        | → Théorie des bandes  |

## Prérequis

- Loi de l'électrocinétique
- Mécanique quantique ondulatoire et opératorielle
- Thermodynamique statistique (équipartition)
- Fermi-Dirac

## Expériences



## Table des matières

<b>1</b>	<b>Modèle historique de Drude</b>	<b>2</b>
1.1	Densité électronique . . . . .	2
1.2	Hypothèses . . . . .	2
1.3	Mécanisme de conduction . . . . .	3
1.4	Modèle de Drude et comportement dynamique . . . . .	4
1.5	Victoires et défaites du modèle . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Modèle de Sommerfeld</b>	<b>5</b>
2.1	Obtention du modèle . . . . .	5
2.2	Calcul de la vitesse des électrons . . . . .	5
2.3	Discussion du modèle . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Théorie des bandes</b>	<b>8</b>
3.1	Obtention des bandes . . . . .	8
3.2	Interprétation et classification des matériaux . . . . .	9
3.3	Application aux semi-conducteurs . . . . .	11

## Introduction

Usuellement on distingue clairement les matériaux conducteurs et isolant, en mettant à l'occasion de la nuance avec les semi-conducteurs. Cependant cette distinction en trois catégories ne nous renseigne pas sur les mécanisme qu'il y a derrière, seulement sur la phénoménologie. Aujourd'hui, nous allons détailler 4 modèles qui décrivent la conduction électrique à partir des lois fondamentales de la physique.

## 1 Modèle historique de Drude

⚡ LP29

Le modèle de Drude, établi en 1900 par, vous l'aurez deviné, Drude, s'applique aux métaux et plasmas, et globalement à toute matière qui a des électrons mobiles susceptibles d'être mis en mouvement par un champ électrique.

Notons également que ce modèle a été développé peu après la découverte de l'électron par Thomson en 1897.

### 1.1 Densité électronique

Dans un conducteur, on va distinguer les électrons de conduction, supposés libres, capables de se déplacer, et les électrons de valence, qui restent localisés autour du noyau. Cette description à l'époque empirique est aujourd'hui appuyée par le fait que la liaison métallique est délocalisée.

On finit par considérer un réseau cristallin d'ions, baignant dans un gaz d'électrons. On peut alors définir la densité électronique de conduction  $n$ , avec  $\rho$  la masse volumique du métal,  $\mathcal{N}_A$  le nombre d'Avogadro,  $M$  la masse molaire du métal et  $N_{\text{val}}$  le nombre d'électrons de valence par atome :

$$n = \rho \frac{\mathcal{N}_A N_{\text{val}}}{M} \quad (1)$$

**OdG**

Pour le cuivre et l'aluminium, on trouve  $n \sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$ . Comparé à la densité du gaz parfait, qui est de l'ordre de  $10^{25} \text{ m}^{-3}$ , il y a quand même un facteur 1000.

### 1.2 Hypothèses

Afin de pouvoir faire le calcul qui va suivre, il nous faut faire des hypothèses sur le comportement des électrons :

1. Malgré l'ordre de grandeur qui précède, on va supposer que les électrons de valence peuvent être décrits par la théorie cinétique du gaz parfait neutre dilué.
2. Le système est assimilé à un ensemble de  $n$  électrons par unité de volume, libres et indépendants, de charge  $-e$ , placés dans un milieu de particules ponctuelles de masse  $m$  sans interaction entre elles.
3. Le métal est supposé à l'équilibre thermodynamique local (ce qui va permettre de définir localement une température).
4. On peut décrire classiquement les électrons, c'est à dire les soumettre au principe fondamental de la dynamique.
5. Les électrons subissent des collisions. La probabilité de subir une collision entre  $t$  et  $t + dt$  est donnée par  $\frac{dt}{\tau}$ , où  $\tau$  est le temps moyen entre deux collisions consécutives, appelé également le temps de relaxation.
6. Après collision l'électron prend une vitesse de direction aléatoire et de norme qui suit la distribution de vitesses d'agitation thermique locale, de moyenne  $v_*$ , via  $\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} m_e \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m_e v_*^2 = \frac{1}{2} k_B T$ , soit  $v_* = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$

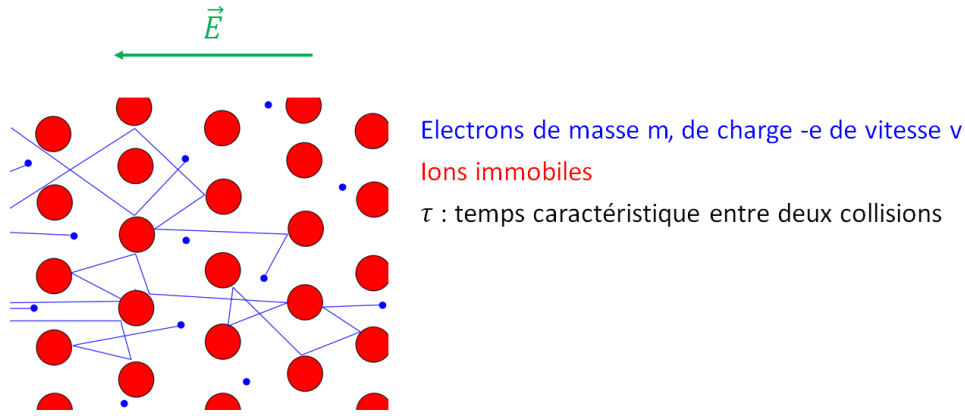


FIGURE 1 – Schématisation de la physique qui sous-tend le modèle de Drude

### 1.3 Mécanisme de conduction

Notre objectif à peine masquer c'est de justifier par la théorie la loi d'Ohm. Pour ce faire il faut trouver un lien entre  $\vec{j} = -ne \langle \vec{v} \rangle$  et le champ électrique  $\vec{E}$ . Pour se faire, nous allons faire un **bilan de quantité de mouvement** moyenne sur un électron dans un champ électrique, dans le référentiel supposé galiléen du laboratoire.

$$\langle \vec{p}(t + dt) \rangle = \mathbb{P}(\text{collision}) \times m_e \langle \vec{v}_* \rangle + (1 - \mathbb{P}(\text{collision})) \times \left( \langle \vec{p}(t) \rangle - e \vec{E} dt \right) \quad (2)$$

Sauf que si on remplace  $\mathbb{P}(\text{collision}) = \frac{dt}{\tau}$  et  $\langle \vec{v}_* \rangle = \vec{0}$  par leur expression, on a directement

$$\langle \vec{p}(t + dt) \rangle = \langle \vec{p}(t) \rangle - e \vec{E} dt - \frac{1}{\tau} \langle \vec{p}(t) \rangle dt + \frac{e}{\tau} \vec{E} dt^2 \quad (3)$$

En négligeant l'ordre 2 et en divisant par  $dt$  on obtient l'équation fondamentale du mouvement moyen des électrons :

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{p}(t) \rangle = -\frac{1}{\tau} \langle \vec{p}(t) \rangle - e \vec{E} \quad (4)$$

On peut ainsi voir l'analogie avec une force de frottement, dont le coefficient de frottement serait  $f = \frac{1}{\tau}$ . Comme dans le cas de la chute libre on va s'intéresser à la vitesse en régime stationnaire.

$$\frac{d}{dt} = 0 \Rightarrow \langle \vec{v} \rangle = -\frac{e\tau}{m_e} \vec{E} \Rightarrow \vec{j} = \frac{ne^2\tau}{m_e} \vec{E} \quad (5)$$

On trouve ainsi une expression de la conductivité en régime continu, qui est celle qui donnera la résistance une fois la relation intégrée sur tout un conducteur :

**Loi d'Ohm locale :**

$$\vec{j} = \sigma_0 \vec{E} \quad \text{en régime permanent, avec} \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (6)$$

**OdG**

Si on prend un fil conducteur de section  $S$  et de longueur  $L$ , on a  $j = \frac{I}{S}$  et  $U = EL$ , d'où  $R = \frac{L}{\sigma S}$ . On peut mesurer  $\sigma$  en mesurant  $R$ .

On en déduit  $\tau_{\text{Cu}} = 10^{-14}$  s à température ambiante.

1. lol



## Mesure de Tau

☞ La tête de Yohann

⊖ 2 minutes

Prendre une bobine de longueur et de section connue (on peut déterminer la section en connaissant la longueur et la masse de la bobine), mesurer  $R$ , remonter à  $\sigma_0$  puis à  $\tau$ .

Élément	$n (\times 10^{28} \text{ m}^{-3})$	$\rho (77 \text{ K})$	$\rho (273 \text{ K})$	$\tau (77 \text{ K})$	$\tau (273 \text{ K})$
Li	4.70	$1.04 \mu\Omega\text{cm}$	$8.55 \mu\Omega\text{cm}$	$7.3 \times 10^{-14} \text{ s}$	$0.88 \times 10^{-14} \text{ s}$
Ag	5.86	$0.3 \mu\Omega\text{cm}$	$1.51 \mu\Omega\text{cm}$	$20 \times 10^{-14} \text{ s}$	$4.0 \times 10^{-14} \text{ s}$
Zn	13.2	$1.1 \mu\Omega\text{cm}$	$5.5 \mu\Omega\text{cm}$	$2.4 \times 10^{-14} \text{ s}$	$0.49 \times 10^{-14} \text{ s}$
Fe	17.0	$0.66 \mu\Omega\text{cm}$	$8.9 \mu\Omega\text{cm}$	$3.2 \times 10^{-14} \text{ s}$	$0.24 \times 10^{-14} \text{ s}$
Cu	8.47	$0.2 \mu\Omega\text{cm}$	$1.56 \mu\Omega\text{cm}$	$21 \times 10^{-14} \text{ s}$	$2.7 \times 10^{-14} \text{ s}$

On peut calculer le **libre parcours moyen**  $\ell$  d'un électron. Il s'agit de la distance moyenne entre deux collisions,  $\ell = \tau \langle v \rangle$ . Ainsi on trouve une distance typique de l'ordre de 1 à 10 Å.

On peut aussi rappeler que la vitesse  $v_*$  est de l'ordre de  $10^6 \text{ m/s}$ , contre  $10^{-4}$  pour la vitesse de groupe. Cela est dû au caractère aléatoire de la vitesse thermique.

## 1.4 Modèle de Drude et comportement dynamique

La ☞ LP29 détaille la façon dont le modèle de Drude permet de prévoir le comportement passe-bas des matériaux conducteurs, par un habile passage en notation complexe.

## 1.5 Victoires et défaites du modèle

C'est cool parce qu'on a une expression simple de la conductivité... En plus à l'époque, ce qui a vraiment fait que ce modèle a été retenu c'est qu'il permet de retrouver la loi empirique de Wiedeman- Franz. Je pense pas qu'on ait besoin, dans le cadre de cette leçon de rentrer dans les détails de cette loi... Mais on donne quand même quelques éléments de compréhension pour les questions. On note  $\kappa$  la conductivité thermique. Son expression (non démontrée ici) est  $\kappa = \frac{1}{3} v_* c_v \ell$

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT$$

Pour un gaz d'électrons on a  $c_v = k_B T$ , et comme pour Drude  $\ell$  est indépendant de  $T$  on obtient la **loi empirique de Wiedeman-Franz** :

$$\begin{cases} \sigma \propto T^{-1/2} \\ \kappa \propto T^{1/2} \end{cases} \quad (7)$$

Par contre on peut attaquer le modèle de Drude sur de nombreux aspects... Et on va même voir que toutes ses victoires ne sont que des **coïncidences** !

Première remarque, dans la loi de WF, il y a un facteur  $L$  qui apparaît, et bien le modèle de Drude trouve un facteur 2 par rapport aux mesures expérimentales.

On ensuite peut comparer les valeurs théoriques de  $\ell$  à l'expérience car il est possible, en prenant des films métalliques toujours plus minces d'obtenir un ordre de grandeur du libre parcours moyen. En effet, quand l'épaisseur du film devient de l'ordre de ce dernier, la résistivité augmente car les chocs contre les parois se font plus fréquents et

s'ajoutent aux diffusions des électrons sur le réseau. On trouve alors  $\ell \sim 300 \text{ \AA}$ , soit un ordre de grandeur de plus que celui donné par le modèle de Drude.

Un autre problème du modèle concerne l'**équipartition de l'énergie**. En effet on a considéré que l'énergie thermique était de  $\frac{3}{2}k_B T$  par électron, sauf que la loi de Dulong et Petit annonce une capacité thermique de  $3Nk_B$ , deux fois plus haute. En même temps on se base pour DP sur les vibration du cristal, il n'empêche que les deux modèles ne concordent pas !

Enfin le dernier problème c'est que la loi de WF est une loi empirique pas tout à fait juste, et que la dépendance réelle est plus complexe.

**Bilan :** Le modèle de Drude, c'est bien, ça donne des comportements généraux, mais on peut faire mieux en prenant en compte le caractère quantique du comportement des électrons !

## 2 Modèle de Sommerfeld

➤ BUP + Ashcroft p33 + Alloul p117

### 2.1 Obtention du modèle

Puisque le modèle de Drude semble fonctionner un peu par chance, tout ne devrait pas être à jeter... On garde donc l'expression de la conductivité électrique<sup>2</sup>.

En 1926, Fermi et Dirac introduisent la statistique de Fermi-Dirac qui régit le comportement des fermions comme les électrons. En 1927, Sommerfeld applique cette statistique aux électrons responsables de la conduction électrique dans les métaux. Les électrons sont maintenant considérés comme des particules **quantiques** mais toujours libres. Il est important de clarifier le but de cette partie : puisque  $\sigma$  garde la même forme, on cherche à mieux maîtriser le terme  $\tau$ . On cherche donc une nouvelle expression de la vitesse des électrons, en cohérence avec les valeurs de  $\tau$  et  $l$  imposées par l'expérience.

### 2.2 Calcul de la vitesse des électrons

Puisqu'on étudie maintenant l'électron confiné dans un cube de métal de volume  $V$  en tant que particule quantique, on décrit son état par la fonction d'onde  $\psi$  solution de l'équation de Schrödinger stationnaire avec potentiel nul :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(\vec{r}) = \mathcal{E}\psi(\vec{r}) \quad (8)$$

La solution de cette équation étant une onde plane, on a donc

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{d'énergie } \mathcal{E}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}$$

où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde.

Il est important de remarquer que  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  est un vecteur propre de l'opérateur impulsion  $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$  associé à la valeur propre  $\hbar\vec{k}$ , car

$$-i\hbar\vec{\nabla}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \hbar\vec{k}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Or, si une particule est dans un état propre d'un opérateur donné, la valeur définie de l'observable associée à l'opérateur est alors la valeur propre associée à cet état propre. Dans notre cas, on peut donc associer à l'électron décrit par la fonction d'onde  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  une impulsion

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

2. Et celle de la conductivité thermique, bon à savoir en cas de questions.

et donc une énergie

$$\mathcal{E}(\vec{k}) = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

En prenant des conditions aux limites périodiques dans la volume  $V = L^3$ , conditions appelées *conditions de Born-Von Karman*, on obtient

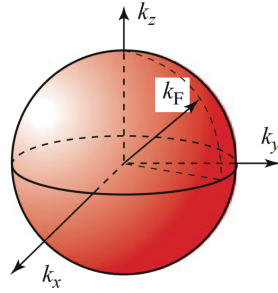
$$\begin{cases} \psi_{\vec{k}}(x + L, y, z) = \psi_{\vec{k}}(x, y, z) \\ \psi_{\vec{k}}(x, y + L, z) = \psi_{\vec{k}}(x, y, z) \\ \psi_{\vec{k}}(x, y, z + L) = \psi_{\vec{k}}(x, y, z) \end{cases} \quad (9)$$

Ces conditions imposent d'avoir  $e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1$  et donc de quantifier le vecteur d'onde :

$$k_i = \frac{2\pi}{L} a_i \quad \text{avec } i \in \{x, y, z\} \text{ et } a_i \in \mathbb{Z}$$

L'espace des  $k$  est donc constitué d'un réseau cubique de côté  $\frac{2\pi}{L}$ , donc chaque point occupe un espace  $\frac{(2\pi)^3}{L^3} = \frac{(2\pi)^3}{V}$ . Cet espace des  $k$  a ainsi une densité uniforme  $\frac{V}{(2\pi)^3}$ .

À partir de là, il est enfin possible de construire un état fondamental à  $N$  électrons. Les électrons remplissent les niveaux d'énergie par énergie croissante (principe d'Aufbau) en respectant le principe de Pauli. On part donc du niveau le plus en énergie jusqu'à atteindre le niveau d'énergie maximale  $\mathcal{E}_F$  appelée **énergie de Fermi**, à qui on associe le **vecteur d'onde de Fermi**  $k_F$  avec la relation  $\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ . Dans notre situation, l'expression de l'énergie  $\mathcal{E}_{\vec{k}}$  traduit l'isotropie du système. Puisqu'aucune direction n'est privilégiée, l'ensemble des états occupés représente donc une sphère, appelée **sphère de Fermi** de rayon  $k_F$  dans l'espace des  $k$ .



Le nombre  $N$  d'électrons dans cette sphère vaut donc<sup>3</sup>

$$N = 2 \left( \frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) g(k) = 2 \left( \frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) \times \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (10)$$

où le facteur 2 vient de la dégénérescence liée au spin des électrons. La densité volumique d'électron est ainsi

$$n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (11)$$

On a donc pu relier une grandeur macroscopique connue  $n$  à une grandeur microscopique  $k_F$  à laquelle on n'avait pas accès auparavant. À partir de cette valeur, on peut exprimer une vitesse typique des électrons  $v_F$ , appelée **vitesse de Fermi**, par l'expression

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{p_F}{m} \quad (12)$$

### Ordres de grandeur

Pour le cuivre, on a une densité électronique  $n \sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$ , on obtient donc  $k_F \sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$ . Pour un cube de volume  $V$  de côté  $L = 1 \text{ m}$ , on a  $\frac{2\pi}{L} \simeq 6 \text{ m}^{-1}$  : les états sont donc très resserrés. La vitesse de Fermi vaut pour le cuivre  $v_F \sim 10^6 \text{ m/s}$ . Une telle vitesse amène à un libre parcours moyen des électrons  $\ell \sim 10^2 \text{ Å}$ , ce qui est en accord avec l'expérience.

3. Calculs fait dans l'annexe.

Élément chimique	$n$ ( $\times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ )	$\epsilon_F$ (en eV)	$T_F$ ( $\times 10^4 \text{ K}$ )	$k_F$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$v_F$ ( $\times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ )	$l$ (en $\text{\AA}$ )
Cu	8,49	7,04	8,17	1,36	1,57	893,33
Zn	13,13	9,42	10,93	1,57	1,82	189,28
Ag	5,86	5,50	6,38	1,20	1,39	121,21
Cd	9,26	7,47	8,66	1,40	1,62	196,02
Au	5,90	5,53	6,42	1,20	1,39	785,35

## 2.3 Discussion du modèle

La contribution principale de Sommerfeld a été d'appliquer la statistique de Fermi-Dirac à des électrons, ce qui peut paraître normal actuellement mais ça n'a pas été décisif. Une réussite majeure du modèle de Sommerfeld a été de retrouver la valeur du libre parcours moyen mesurée expérimentalement, ce que le modèle de Drude n'était pas capable de faire.

L'expression de la conductivité n'a pas changée, on a toujours

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} = \frac{ne^2\ell}{m_ev_F}$$

avec  $v_F$  la vitesse de Fermi, qui est cette fois indépendante de  $T$  et donc  $\sigma$  est indépendante de  $T$  avec ce modèle.

On peut également réexprimer la capacité calorifique  $c_v$  pour obtenir  $c_v = \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right) nk_B$ , ce qui permet d'obtenir l'expression de la conductivité thermique  $\kappa$  pour un gaz de fermions.

Le rapport  $\frac{\kappa}{\sigma T}$  peut ainsi être réévaluée, et on retrouve la loi de Wiedemann-Franz

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$$

On retrouve donc la valeur expérimentale sans avoir le facteur 2 parasite du modèle de Drude.

	Drude	Sommerfeld
Conductivité électrique	$\sigma = \frac{ne^2\ell}{m_ev_*}$ $v_* = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ $\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$	$\sigma = \frac{ne^2\ell}{m_ev_F}$ $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ $\sigma$ indépendante de $T$
Conductivité thermique	$\kappa = \frac{1}{3} v_* c_v \ell$ $c_v = \frac{3}{2} nk_B$ $\kappa \propto \sqrt{T}$	$\kappa = \frac{1}{3} v_F c'_v \ell$ $c_v = \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right) nk_B$ $\kappa \propto T$
Loi de Wiedemann-Franz	$\frac{\kappa}{\sigma T} = \text{cste}$	$\frac{\kappa}{\sigma T} = \text{cste}$

On peut énoncer tout de même quelques limitations du modèle de Sommerfeld :

- On ne tient pas compte des interactions électrons/ions dans ce modèle (les électrons sont libres), alors qu'un rapide ordre de grandeur montre que l'énergie typique d'interaction est de l'ordre de l'énergie de Fermi.
- On n'explique toujours pas pourquoi certains matériaux sont conducteurs, alors que d'autres sont isolants. Par exemple, le bore est un isolant alors que l'aluminium juste en-dessous dans la classification périodique est conducteur. De même, le carbone graphite est conducteur, alors que le carbone diamant est isolant.
- De plus, on n'explique pas non plus la dépendance en  $\frac{1}{T}$  de la conductivité électrique observée expérimentalement et introduite *ad hoc* à travers le terme empirique  $\tau$ .

## 3 Théorie des bandes

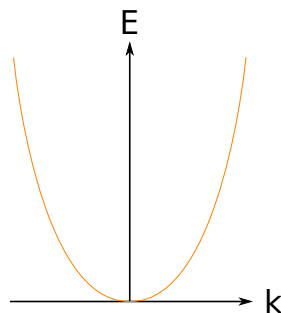
### 3.1 Obtention des bandes

Le problème de ces deux modèles est qu'ils ne considèrent des gaz parfaits d'électrons, et ne prennent à aucun moment en compte la structure du solide, en particulier sa structure périodique. Dans cette partie, on va décrire avec les mains ce qu'il se passe pour un réseau 1D afin de voir la conséquence de la périodicité. On ne remet en cause que le caractère libre des électrons, et non pas leur caractère indépendant. La théorie des bandes peut être abordée de plusieurs manières.

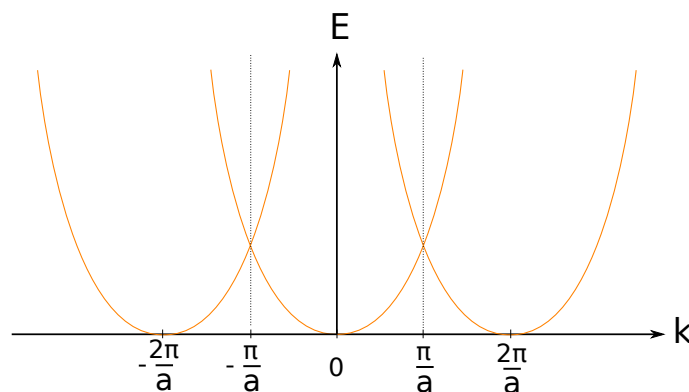
#### • Première approche : $\blacktriangle$ BUP 550

Une première méthode consiste à partir des électrons libres et de construire un modèle perturbé ayant des électrons quasi-libres. On a vu que l'énergie d'un électron libre était

$$\mathcal{E}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

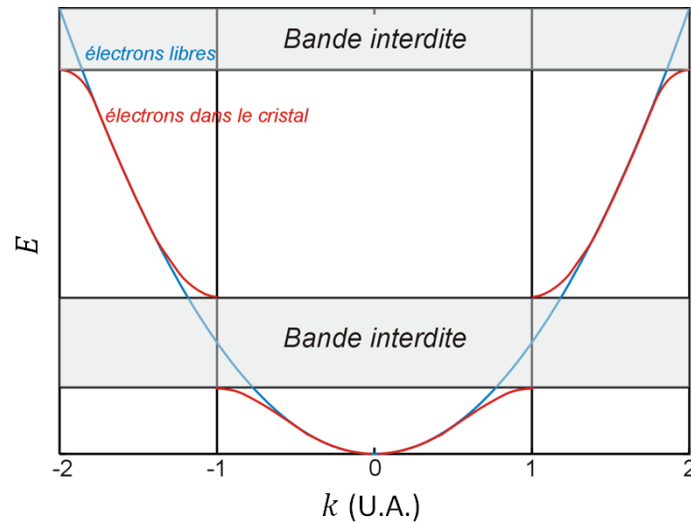


Considérons un réseau unidimensionnel périodique de pas  $a$ . Le théorème de Bloch nous permet d'affirmer que l'on retrouve cette périodicité dans l'espace réciproque et donc que  $\mathcal{E}(k) = \mathcal{E}\left(k + n\frac{2\pi}{a}\right)$  avec  $n$  un entier et  $k$  le vecteur d'onde de l'onde associée à l'électron. On peut donc se restreindre à l'intervalle  $k \in \left[-\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a}\right]$  (*i.e.* la première zone de Brillouin) et les énergies possibles sont, avant perturbation, le résultats d'une convolution entre  $\mathcal{E}(k)$  et un peigne de Dirac.





Lorsque  $k \sim 0$ , la longueur d'onde de l'onde associée à l'électron est grande devant le pas du réseau et les ondelettes diffusées par le réseau n'interfèrent pas avec cette onde de manière constructive. Dans ce cas, le réseau n'influe quasiment pas sur le mouvement de l'électron. Cependant, lorsqu'on s'approche des bords de la zone (*i.e.*  $k \sim \frac{\pi}{a}$ ), ces interférences deviennent constructives et le réseau a une influence non-négligeable sur le mouvement de l'électron, et notamment les énergies sont modifiées aux bords :



Cette perturbation résulte en une levée de dégénérescence et donc en une discontinuité de l'énergie dans la distribution  $\mathcal{E}(k)$ . On constate alors l'apparition d'une bande interdite d'énergie (un "gap") pour laquelle il n'existe pas d'OPPH associée à l'électron qui soit solution du problème. Les énergies accessibles ne sont plus un continuum et on forme des **bandes d'énergie**.

#### • Seconde approche :

On peut également considérer le solide comme un molécule géante où chaque atome est relié à son voisin par un ressort. On sait que lorsque deux oscillateurs harmoniques sont en contact, on observe une levée de dégénérescence et l'apparition de niveaux d'énergie correspondant aux énergies propres (état symétrique et état antisymétrique). Ainsi, quand on a  $\mathcal{N}_A = 6 \times 10^{23}$  oscillateurs en contact, on aura autant de niveaux d'énergie qui seront séparés par une quantité d'énergie suffisamment faible pour qu'on considère avoir des **bandes d'énergie** dans lesquelles on a une distribution continue de niveaux.

#### Remarque :

L'approche des liaisons fortes suppose que les électrons restent localisés autour de l'atome, donc leur fonction d'onde ne se recouvre qu'avec les plus proches voisins. Dans le formalisme des fonctions de Bloch, ça se traduit par l'apparition d'un terme perturbatif non diagonal dans le hamiltonien du système qui mène à la levée de dégénérescence des niveaux. Ici, le terme perturbatif est l'attraction d'un électron dans la sphère d'influence des ions voisins.

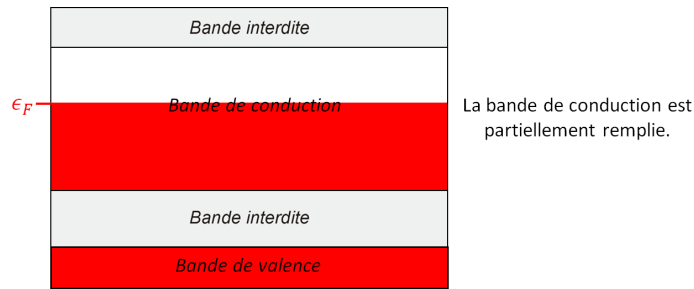
## 3.2 Interprétation et classification des matériaux

On est donc arrivé à la conclusion que les niveaux électroniques accessibles formaient des bandes permises séparées par des bandes interdites. Parmi ces bandes permises, on distingue 2 bandes particulièrement importantes :

- **la bande de valence** : il s'agit de la bande *entièrement remplie* la plus haute en énergie ;
- **la bande de conduction** : il s'agit de la bande juste au-dessus de la bande de valence.

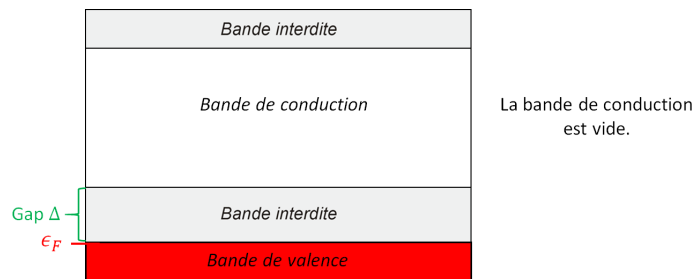
Le remplissage de la bande de conduction va déterminer le comportement du matériau :

- les **conducteurs** sont les matériaux pour lesquels la bande de conduction est partiellement remplie, *i.e.* pour lesquels le niveau d'énergie  $\mathcal{E}_F$  est au milieu d'une bande. L'application d'un champ électrique même peu intense permet de déplacer les électrons au dessus du niveau de Fermi sans aucun problème. Pour les métaux conducteurs, la bande de conduction est à moitié remplie.



*Exemples : l'hydrogène, les alcalins, les métaux dont le nombre d'électrons de valence est impair.*

- les **isolants** sont les matériaux pour lesquels la bande de conduction est totalement vide, *i.e.* pour lesquels le niveau d'énergie  $\mathcal{E}_F$  est le dernier niveau d'une bande. L'application d'un champ électrique ne pourra donc pas déplacer les électrons au dessus du niveau de Fermi à cause du gap énergétique (gap  $\gtrsim 0.2$  eV).



*Exemples : les alcalino-terreux.*

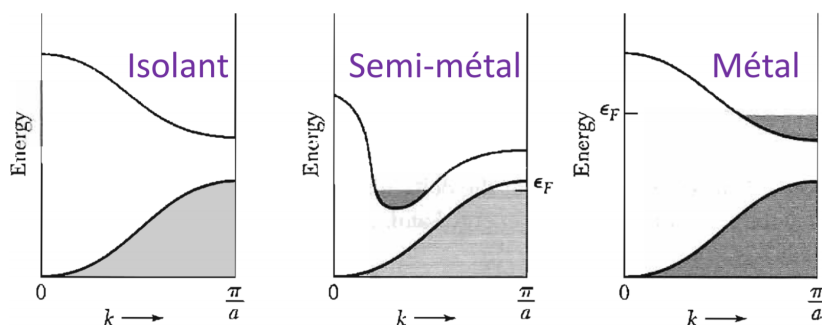
À température non-nulle, d'autres comportements apparaissent :

- les **semi-métaux** sont les matériaux dont la bande de conduction recouvre partiellement la partie supérieure de la bande de valence. Il y a donc une population non négligeable de cette bande menant à de la conduction. Puisque celle-ci peut être indirecte, il faut être à température non nulle.

*Exemples : arsenic ( $n_e = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), antimoine, bismuth ( $n_e = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ), ...*

- les **semi-conducteurs** sont les matériaux dont la bande d'énergie interdite est suffisamment faible ( $\lesssim 1$  eV) pour qu'à température ambiante, la distribution de Fermi-Dirac permette un recouvrement non négligeable à partir de la bande de valence menant à une densité électronique faible ( $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) mais qui a la particularité d'augmenter avec la température. Ce sont donc des isolants à  $T = 0$  K.

*Exemples : silicium, germanium...*



### 3.3 Application aux semi-conducteurs

Pour augmenter la conductivité à température ambiante d'un semi-conducteur, on peut le doper. Pour cela, on considère deux types de dopage :

- **le dopage n** : on insère dans le réseau des atomes d'un autre élément qui ont un électron de valence de plus que les atomes de silicium. On met donc à disposition dans le cristal des électrons supplémentaires, non impliqués dans la formation des liaisons et étant libres de conduire le courant. Ces électrons supplémentaires vont alors peupler la bande de conduction.

*Exemple : on ajoute des atomes de phosphore dans un réseau de silicium.*

- **le dopage p** : on fait pareil mais avec des atomes qui ont un électron de valence de moins. Ainsi, on crée des places vacantes dans la bande de valence, ce qui permet d'exciter les électrons de la bande de valence et donc de conduire le courant. On peut également interpréter cela en disant que des trous (quasi-particules de charge  $+e$ ) conduisent le courant dans la bande de valence (d'où le nom du dopage d'ailleurs).

*Exemple : on ajoute des atomes de bore ou d'aluminium dans un réseau de silicium.*

#### Ordre de grandeur

On peut constater en regardant des données expérimentales que le dopage améliore effectivement la conductivité, par exemple pour le silicium celle-ci peut passer de  $10^{-4}$  S/m dans le cas non dopé à  $10^4$  S/m dans le cas dopé.

On peut alors expliquer si on le souhaite le principe d'une jonction PN, d'abord non polarisée puis polarisée, et de montrer que ceci crée une diode qui est par exemple très utile pour faire du redressement de tension. En vrac, on insiste sur les concepts suivants :

- Flux d'électrons du dopé n au dopé p (flux de recombinaison).
- Flux d'électrons du dopé p au dopé n (flux de génération ou flux inverse) qui équilibre le flux de recombinaison quand la jonction n'est pas polarisée et qui est dû à l'apparition d'une zone (zone de charge d'espace) dans laquelle la densité volumique de charges est non nulle, ce qui crée un champ électrique, lui-même responsable de ce flux de génération.
- Jonction polarisée en inverse : on augmente la hauteur du gap car la différence de potentiel imposée va dans le même sens que celle déjà présente dans la zone de charge d'espace, donc on défavorise le courant de recombinaison, alors que le courant de génération est inchangé et peu dépendant du potentiel imposé à la jonction, le courant électrique résultant est dirigé de la borne + vers la borne - et il est très faible.
- Jonction polarisée en direct : on diminue la hauteur du gap car la différence de potentiel imposée va dans le sens opposé à celle déjà présente dans la zone de charge d'espace, on favorise ainsi le courant de recombinaison qui augmente avec le potentiel appliqué et qui domine largement le courant de génération. On obtient alors un fort courant de la borne + vers la borne -.
- La caractéristique de la diode en convention récepteur est

$$I = I_0 \left[ \exp \left( \frac{eU}{k_B T} \right) - 1 \right]$$

avec  $U$  le potentiel imposé à la jonction et s'ajoutant au potentiel déjà présent dans la zone de charge d'espace. On voit donc qu'on peut assez facilement contrôler un courant unidirectionnel via cette caractéristique exponentielle.

## (Partie qui en fait fait doublon) Première description quantique de l'électron

On a oublié le caractère fermionique des électrons, qui va se manifester lorsque leur comportement ondulatoire ne peut plus être négligé. Il faudra donc revenir à posteriori sur cette hypothèse pour comprendre son importance.

### Distribution statistique

Ceci est un prérequis, parce que le temps va vite nous manquer.

La statistique de Fermi-Dirac a été introduite en 1926 par Enrico Fermi et Paul Dirac. En 1927 elle fut appliquée aux électrons dans un métal par Arnold Sommerfeld. Statistiquement, le nombre  $n(\epsilon)$  de particules dans l'état d'énergie  $\epsilon$  est donné par la formule suivante, où  $g$  est la dégénérescence de ce niveau et  $\mu$  le potentiel chimique

$$n(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (13)$$

### Mer de Fermi

On considère un gaz de  $N$  électrons dans une boîte cubique de volume  $V$ . L'équation de Shrödinger donne des solutions en ondes planes pour lesquelles les conditions aux limites imposent la quantification du vecteur d'onde.

$$\psi(\vec{r}) = V^{-1/2} e^{\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{avec} \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \in \frac{2\pi}{L} \mathbb{Z}^3 \quad (14)$$

On a alors la densité d'états suivante, en considérant un  $\times 2$  pour le spin :

$$\begin{aligned} g(k)dk &= \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} 4\pi k^2 dk \times 2 = g(E)dE \\ \iff g(E)dE &= g(k)dk = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk \end{aligned} \quad (15)$$

Or  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ , donc

$$\begin{aligned} g(e) \frac{\hbar^2}{m_e} k dk &= \frac{V}{\pi^2} k^2 dk \\ g(E) &= \frac{mV k}{\pi^2 \hbar^2} \end{aligned} \quad (16)$$

Entre  $E$  et  $E + dE$  il y a un nombre  $g(E)$  d'états disponibles pour les électrons :

$$g(E) = \frac{\sqrt{2Em_e^{3/2}}}{\pi^2 \hbar^3} V \quad (17)$$

Ainsi on doit avoir à **température nulle** tous les états de plus basse énergie occupés, et cela doit nous donner le nombre d'électrons en tout car ce sont des fermions. On nomme l'énergie la plus haute occupée **l'énergie de Fermi**, notée  $\epsilon_F$

$$N = \int_0^{+\infty} g(E) dE = \int_0^{\epsilon_F} \frac{\sqrt{2Em_e}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} V dE \quad (18)$$

Ainsi on a directement  $\epsilon_F = \frac{(3n\pi^2 \hbar^3)^{2/3}}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ , avec  $k_F = (3n\pi^2)^{1/3}$  le vecteur d'onde de Fermi.