

Partie IV: Propriétés électriques et magnétiques des matériaux

Chapitre 12

Propriétés électriques

Les propriétés électriques souvent distinguent le plus un matériau de l'autre (métal - isolant).

Les principes gouvernant les propriétés électriques sont discutés dans ce chapitre.

Métaux, isolants et semi-conducteurs: La théorie des bandes

La **résistance** au courant électrique R (Ω):

$$R = \rho \left(\frac{L}{A} \right)$$

La **résistivité** ρ (Ωm) est intrinsèque d'un matériau donné

La **conductivité électrique** σ ($\Omega^{-1} m^{-1}$) d'un matériau est l'inverse de sa résistivité:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

La conductivité électrique peut aussi être exprimée en termes de la densité de courant J ($A m^{-2}$) et du champ électrique E ($V m^{-1}$)

$$\sigma = \frac{J}{E}$$

avec une unité équivalente ($A m^{-1} V^{-1}$)

Ω : ohm; A : ampère; V : volt

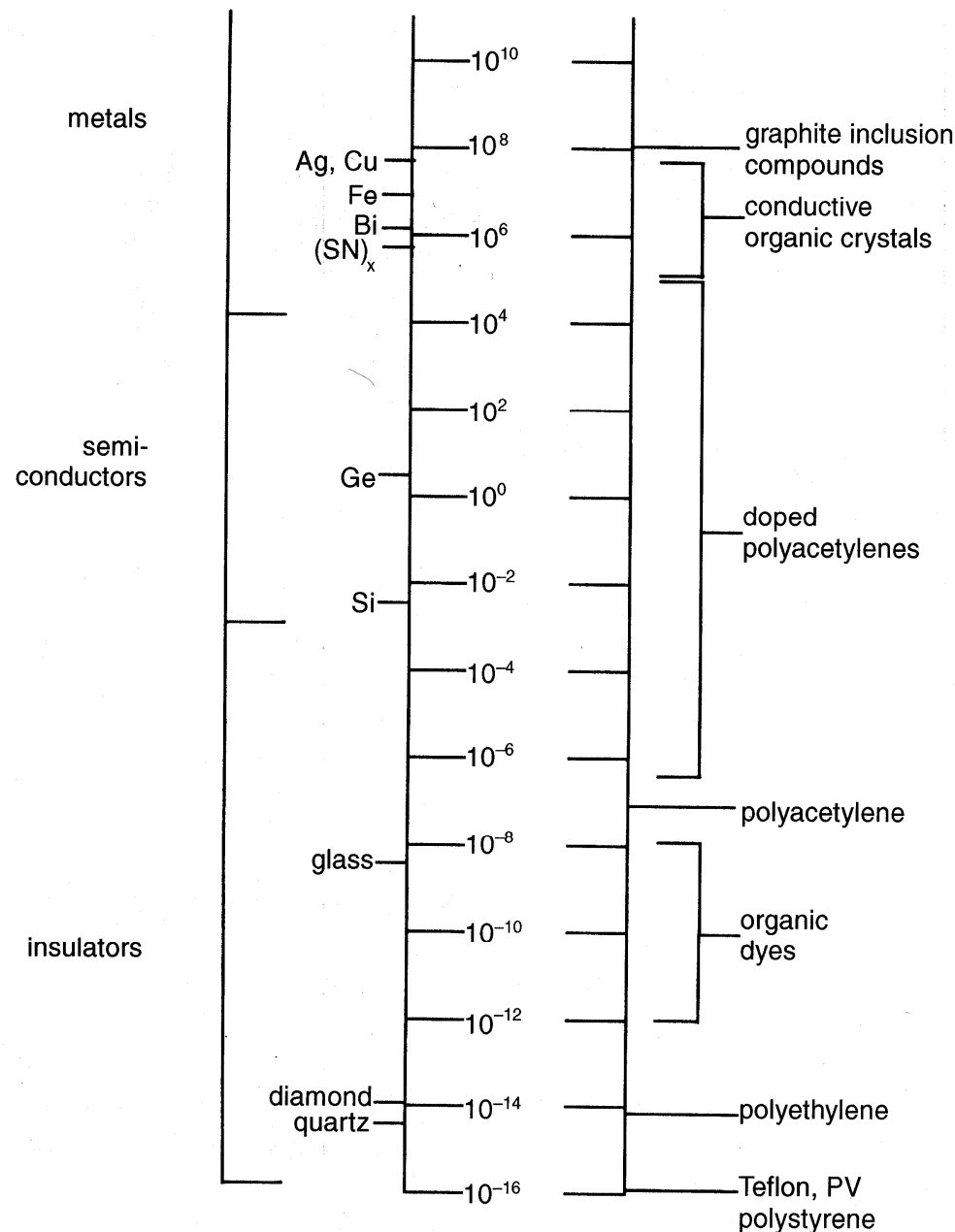
TABLE 12.1.

Electrical Resistivities, ρ , and Conductivities, σ ($=\rho^{-1}$), of Selected Materials at 25°C

| Material | $\rho / (\Omega \text{ m})$ | $\sigma / (\Omega^{-1} \text{ m}^{-1})$ |
|----------------|-----------------------------|---|
| Metals | | |
| 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 |
| Semiconductors | | |
| Ge | 0.47 | 2.1 |
| Si | 3×10^3 | 3×10^{-4} |
| Insulators | | |
| Diamond | 1×10^{14} | 1×10^{-14} |
| Quartz | 3×10^{14} | 3×10^{-15} |
| Mica | 9×10^{14} | 1×10^{-15} |

σ , Conductivity / ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)

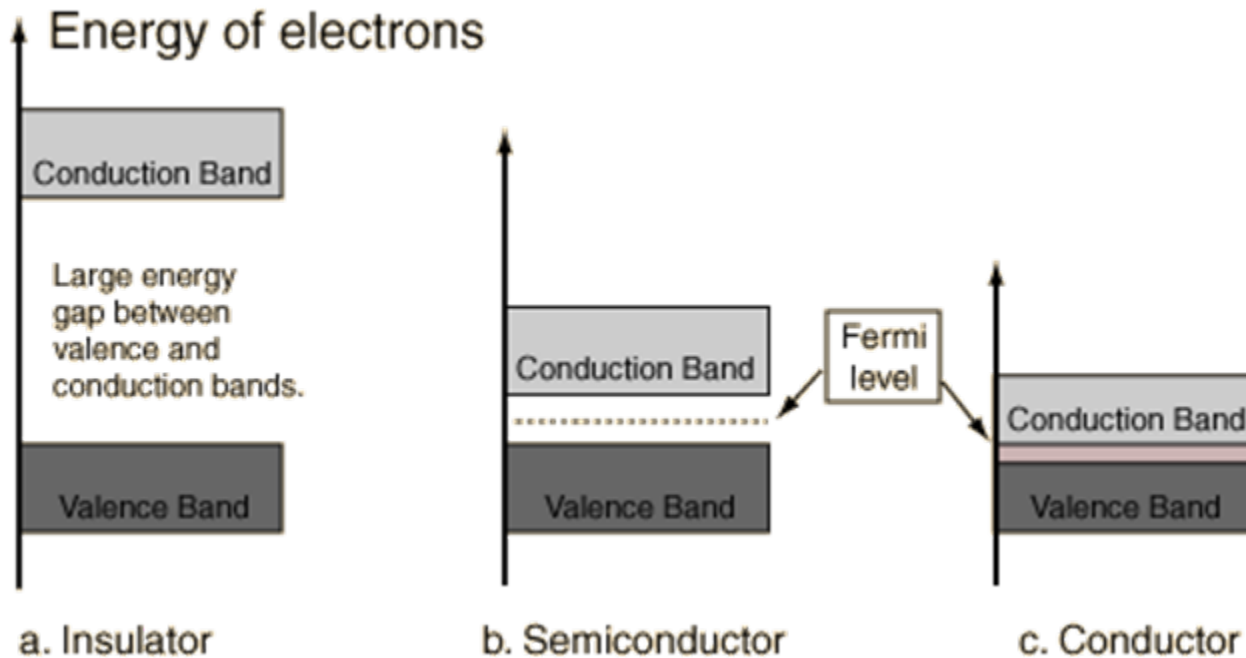
Figure 12.1. This diagram shows the wide range of electrical conductivity of common materials at room temperature.



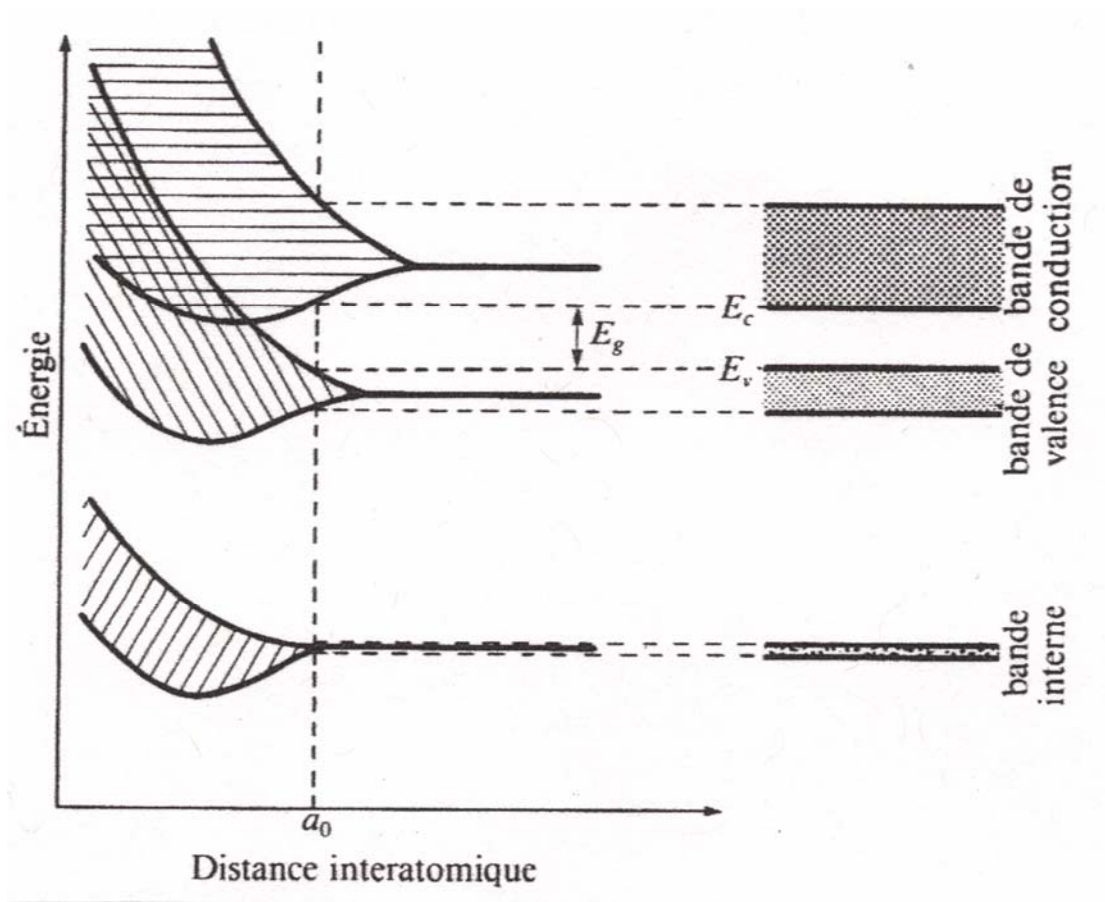
La conductivité électrique s'étend sur 22 ordres de grandeur comparativement à 6 pour la conductivité thermique.

La conductivité électrique est liée au mouvement relativement indépendant des électrons, alors que la conductivité thermique nécessite l'action collective des phonons.

Théorie des bandes



Comportement en conduction électrique s'explique par l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction (la largeur de la bande interdite).



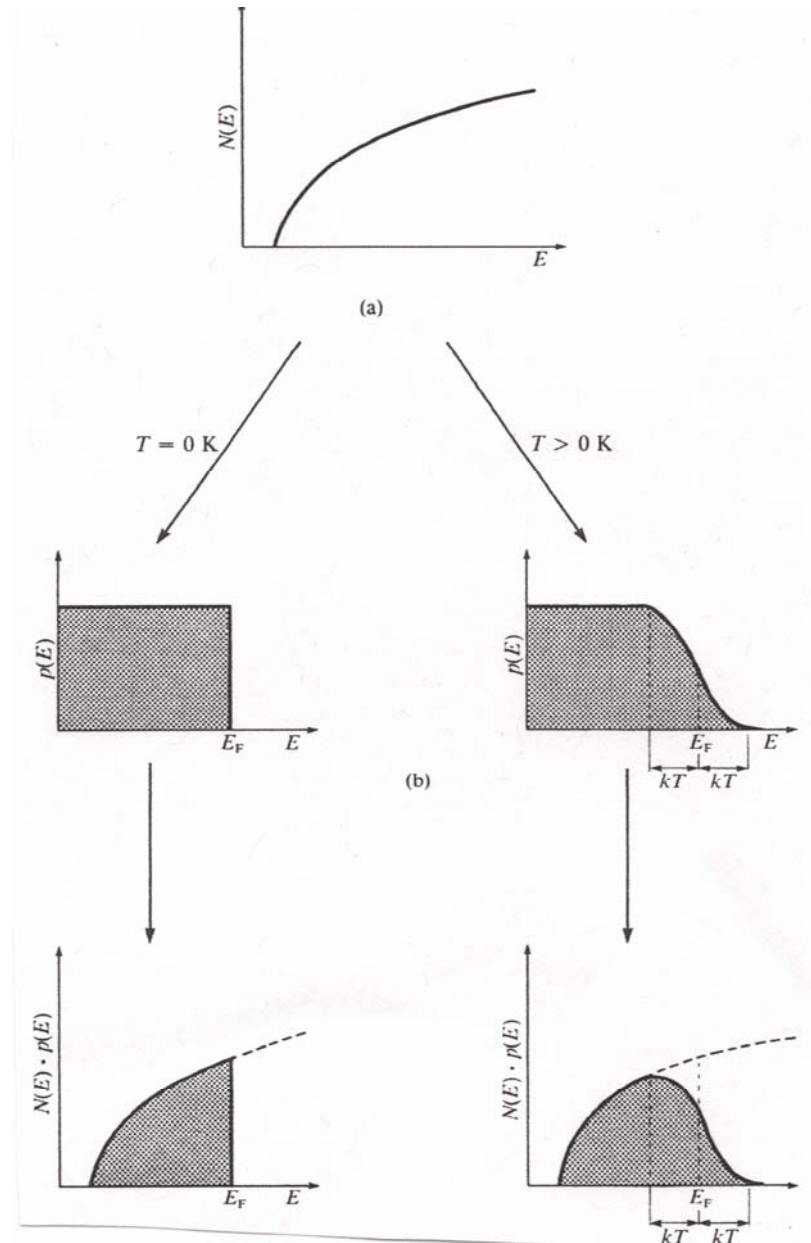
Bandes de niveaux d'énergie dans les phases condensées.

Variation de la densité d'états d'énergie:

Probabilité d'occupation pour un état ayant l'énergie E selon la fonction de distribution de Fermi:

$$P(E) = 1/[e^{(E-E_F)/KT} + 1]$$

Variation de la population d'états d'énergie:



Métaux

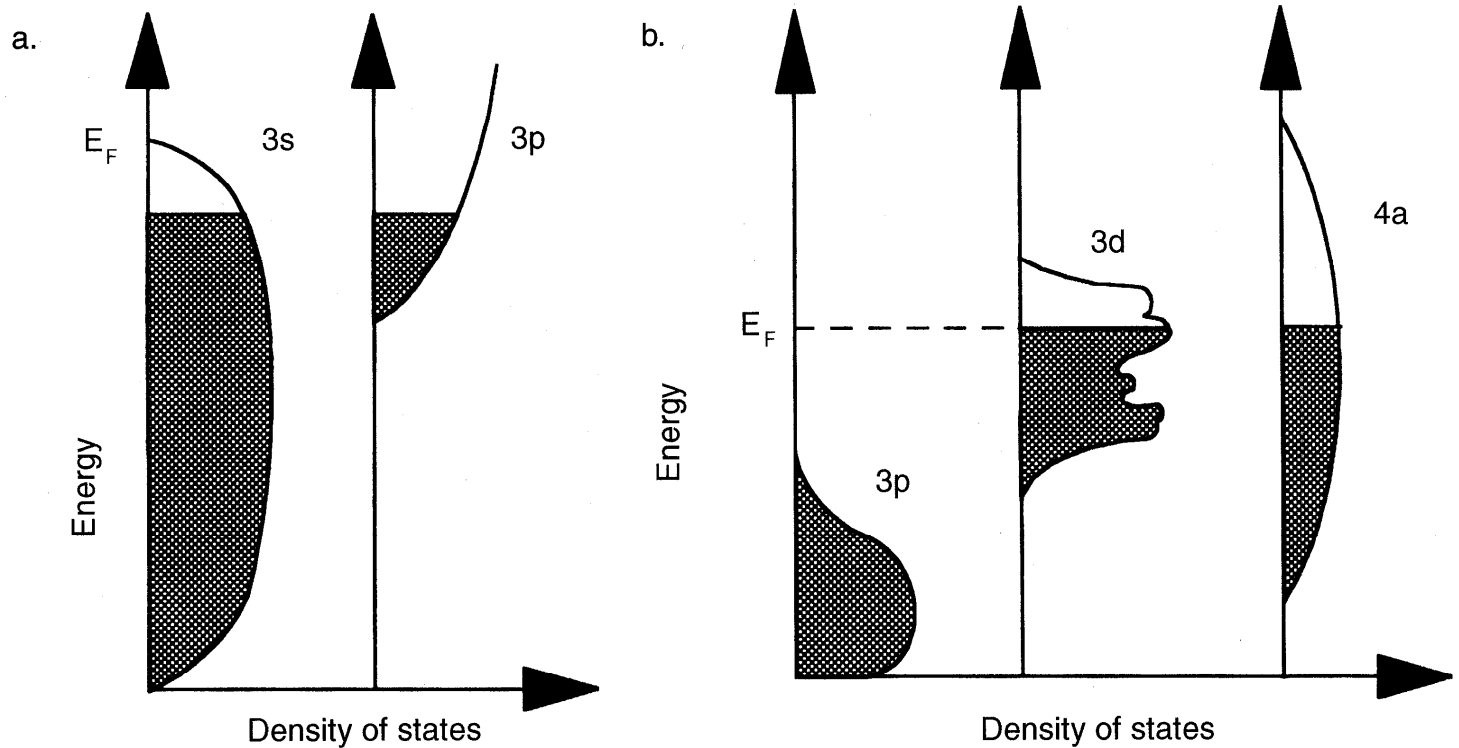


Figure 12.2. Electronic energy levels for metals. E_F is the Fermi energy. The shaded areas represent the filled energy levels, and bands below the valence bands are omitted. In both cases, energy levels are available immediately above the filled bands, and this is what gives rise to metallic properties. (a) Energy bands of magnesium showing the overlap in energy between the 3s band and the 3p band. E_F represents the energy at which the probability of occupation is one-half, i.e., the highest energy level that would be occupied if the 3p band were empty. (b) Energy bands of cobalt showing the overlap of the energy range of the 3d and 4s bands.

Un continuum de niveaux d'énergie électronique (bande), avec des niveaux inoccupés immédiatement au-dessus des niveaux occupés les plus élevés (pas d'écart). L'excitation des électrons à toutes les températures > 0 K, et la présence des électrons excités (libres) facilite la conduction du courant électrique.

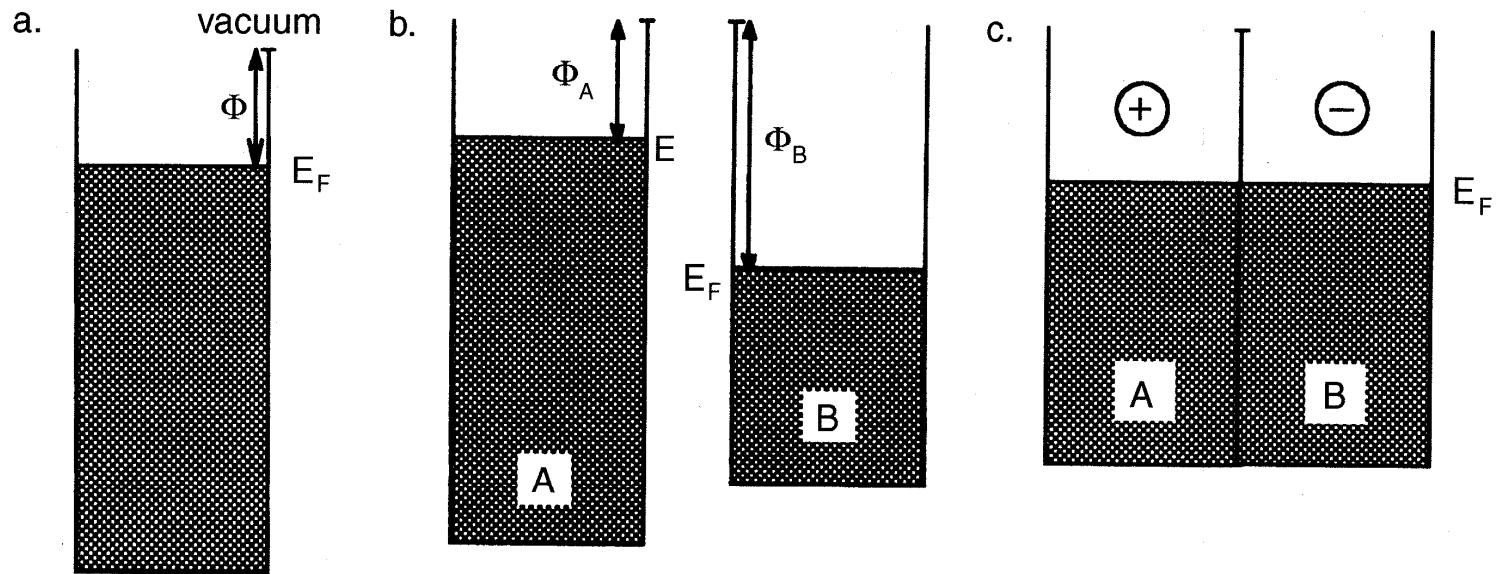


Figure 12.3. (a) The work function, Φ , for a metal is defined as the minimum energy required to remove an electron to vacuum far from the atom. (b) Different metals, shown here as A and B, would have different work functions. (c) Dissimilar metals, when placed in contact with each other, equalize their Fermi energies, giving a contact potential, shown here as an electrical field.

Un potentiel de contact se produit entre deux métaux ayant différentes fonctions de travail.

Semi-conducteurs

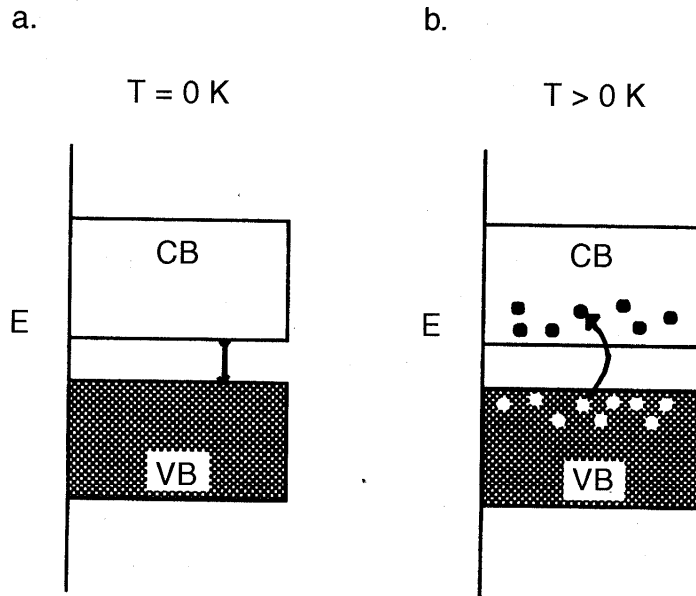


Figure 12.4. The energy bands of a semiconductor at (a) $T = 0 \text{ K}$ and (b) $T > 0 \text{ K}$. Thermal energy can cause some slight population of the conduction band of a semiconductor, and this gives it a nonzero (but low) electrical conductivity.

Un écart existe entre la bande de valence et la bande de conduction. Il y a cependant une petite population des électrons excités dans la bande de conduction à $T > 0 \text{ K}$, ce qui est à l'origine de la faible conductivité électrique.

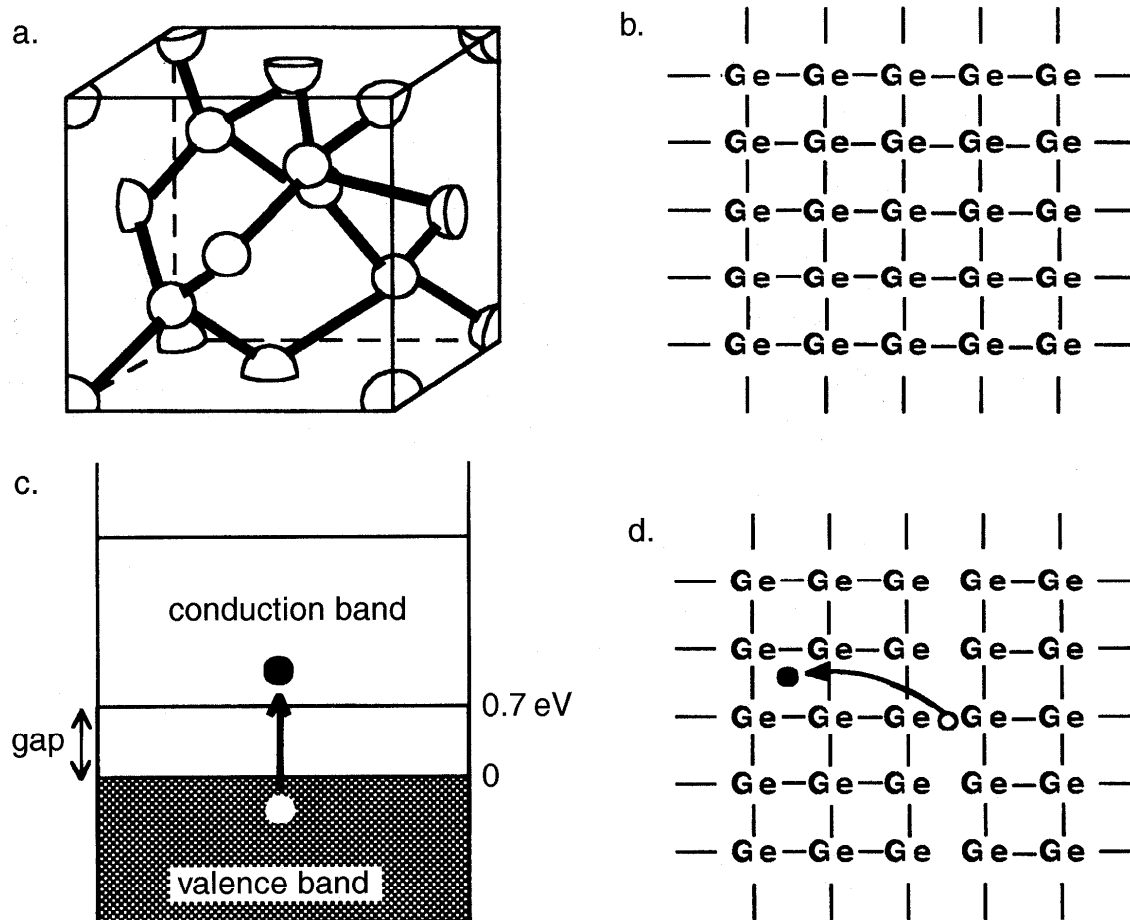
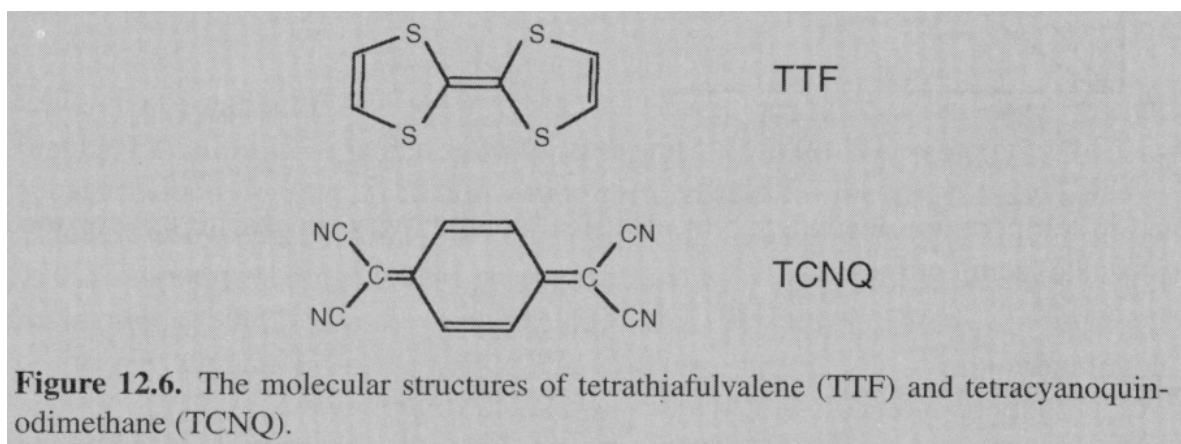


Figure 12.5. The semiconductor germanium. (a) The crystal structure showing tetrahedral bonding among Ge atoms. (b) A schematic two-dimensional representation of the bonding in Ge. (c) A look at the energy level diagram of Ge, showing the formation of a “hole” (absence of electron) in the valence band and an electron in the conduction band. This electron has been promoted from the valence band to the conduction band by thermal energy. (d) An electron-hole pair in Ge.

Exemple du germanium

Polymères conducteurs: Polymères π -conjugués (semi-conducteurs) dopés (états d'énergie dans la bande interdite). Ex. polyacétylène dopé.

Conducteurs uni-dimensionnels: Conductivité électrique dans une direction. Ex. complexe TTF-TCNQ, délocalisation des électrons le long de la colonne d'empilement.



Isolants

Un grand écart entre la bande de valence et la bande de conduction.
L'énergie thermique nécessaire pour exciter les électrons est suffisante pour fondre le solide (valences covalentes et ioniques).

La dépendance en température de la conductivité électrique

Métaux

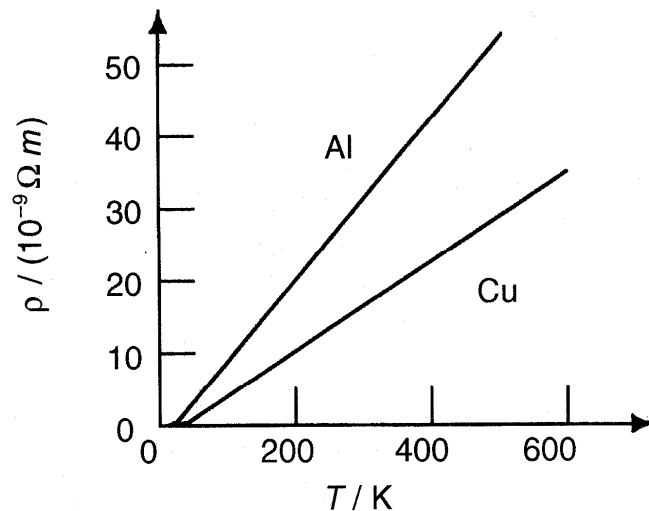


Figure 12.7. Resistivity as a function of temperature for two typical metals, aluminum and copper.

Quand la température augmente, le mouvement thermique des atomes augmente, ce qui a pour effet de diffuser davantage les électrons de conduction, de diminuer leur libre parcours moyen et ainsi d'abaisser leur capacité de transporter les charges électriques. Par conséquent, la résistivité augmente et la conductivité électrique diminue.

La loi de Wiedemann-Franz: Une relation entre la conductivité thermique et la conductivité électrique des métaux

La conductivité thermique des électrons:

$$\kappa = \frac{1}{3} \gamma T v \lambda$$

Pour N électrons:

$$\gamma = \pi^2 N k^2 / 2 E_F$$

La conductivité électrique:

$$\sigma = N e^2 \lambda / m v_F$$

Il en résulte:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2}$$

Le rapport est une constante: $2.45 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$

Semi-conducteurs

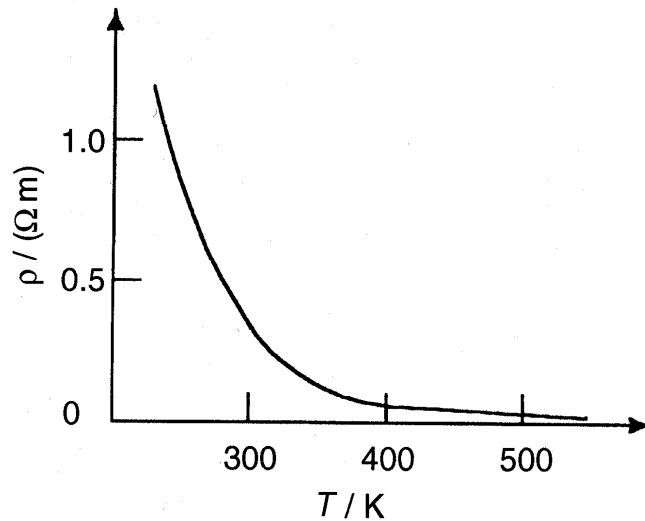


Figure 12.8. The electrical resistivity of pure germanium as a function of temperature.

Quand la température augmente, la population des électrons qui passent à la bande de conduction augmente. C'est l'effet dominant qui conduit à l'augmentation de la conductivité électrique.

La probabilité d'avoir un électron libre ayant l'énergie E :

$$P(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

Une forme réarrangée:

$$P(E) = \frac{e^{-(E-E_F)/kT}}{1 + e^{-(E-E_F)/kT}}$$

Pour $|E-E_F|/kT \ll 1$ (près de E_F):

$$P(E) = \frac{1}{2} e^{-(E-E_F)/kT}$$

Appliquer la distribution de Boltzmann dans ce cas, E le plus probable pour électrons libres est $E_F + 0.5E_g$ et E moyenne est E_F

$$n(E) \propto e^{-(E-\bar{E})/kT}$$

Il s'en suit:

$$n(E) \propto e^{-E_g/2kT}$$

La conductivité électrique est proportionnelle au nombre d'électrons libres.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT}$$

Propriétés des semi-conducteurs extrinsèques (dopés)

L'ajout contrôlé d'une impureté dans un semi-conducteur pur (intrinsèque) peut augmenter la conductivité électrique.

Type-n: Porteurs de charges sont les électrons (charges négatives)

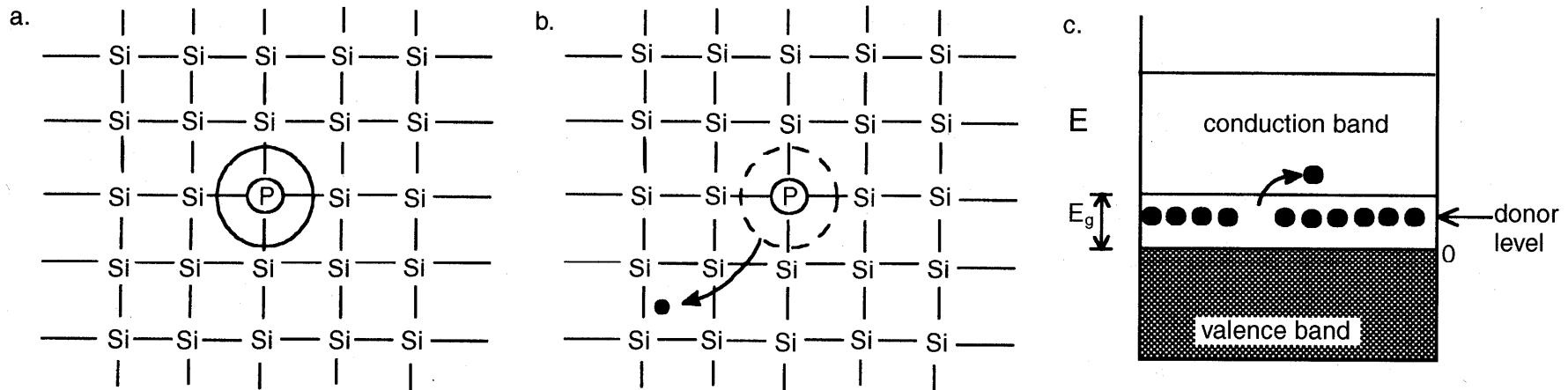


Figure 12.10. An n-type extrinsic semiconductor. (a) P substitutes for Si in a lattice. (b) The extra electron of P (compared with Si) can be donated to the conduction band to carry electrical charge. (c) The band model showing the donor level in the band gap.

Silicium (4 électrons de valence) dopé par phosphore (5 électrons de valence): les électrons extra créent un niveau énergétique localisé donneur dans la bande interdite, lequel donne les électrons libres à la bande de conduction plus facilement à cause de l'écart réduit.

Type-p: Porteurs de charges sont les trous (charges positives)

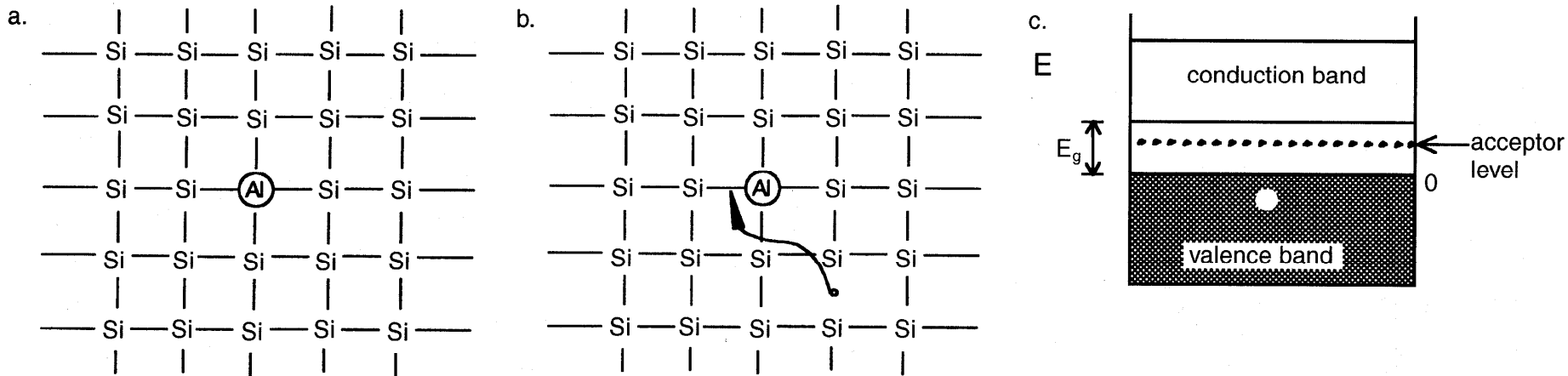


Figure 12.11. A p-type extrinsic semiconductor. (a) Al substitutes for Si in a lattice. (b) The missing electron of Al (compared with Si) can accept an electron from the valence band, thus leaving an electron hole in the valence band that can act as an electrical charge carrier. (c) The band model showing the acceptor level in the band gap and a hole in the valence band.

Silicium dopé par aluminium (3 électrons de valence): la déficience en électrons crée un niveau localisé accepteur dans la bande interdite, lequel accepte les électrons de la bande de valence et crée des trous libres (charges positives).

Dispositifs électriques utilisant semi-conducteurs extrinsèques

Jonction- p,n et diode semi-conductrice

Un semi-conducteur de type-n en contact avec un semi-conducteur de type-p est un dispositif ayant la propriété de rectification.

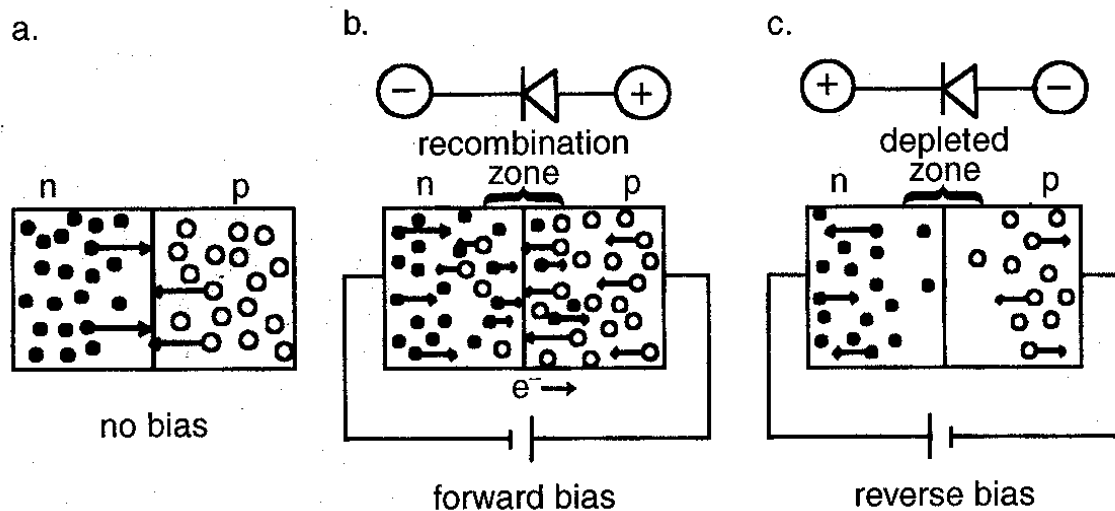


Figure 12.12. A p,n-junction showing rectification. Electrons are shown as ● and holes as ○. (a) With no field (no bias) there is a small net flow of negative charge due to electron-hole annihilation at the interface. (b) With a forward bias, there is net electron flow from left to right. (c) With a reverse bias, extrinsic conductivity as in (b) disappears and only a small amount of intrinsic electrical conductivity as in (a) remains.

Une conductivité électrique intrinsèque existe pour une jonction- p,n . En appliquant un champ électrique, dépendant de la polarisation (directe ou inverse), l'écoulement du courant électrique traversant la jonction est permis ou essentiellement arrêté, contrairement aux métaux pour lesquels l'inversion du champ change seulement la direction du courant, mais pas son ampleur.

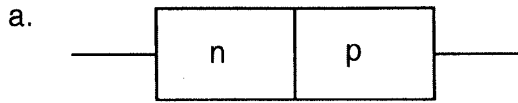


Figure 12.13. (a) A diode and (b) its electrical schematic symbol.

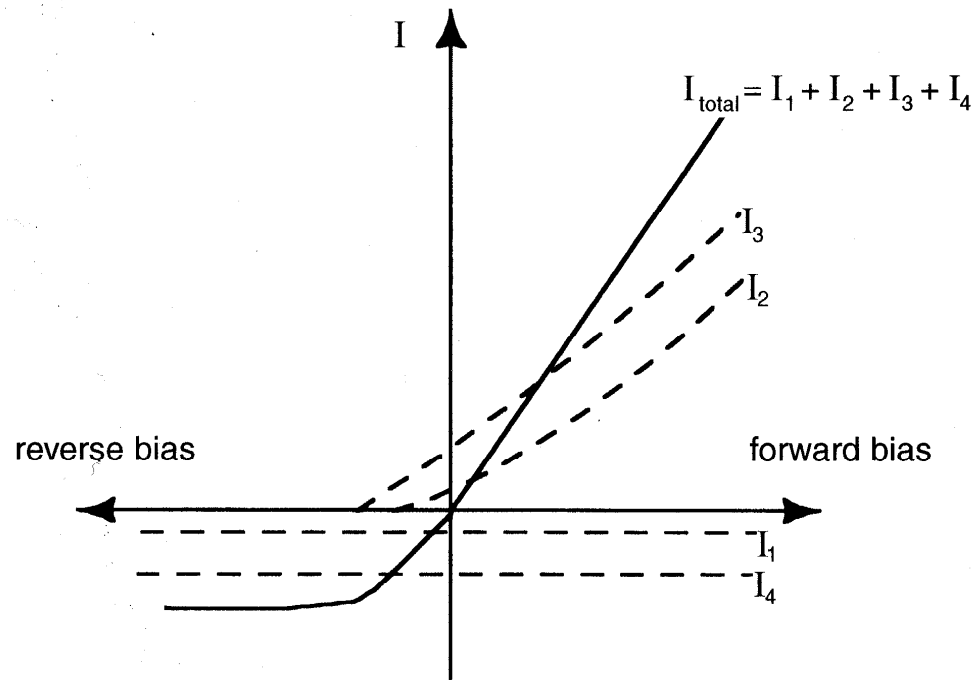
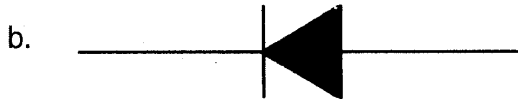


Figure 12.14. The total current, I_{total} , in a p,n-junction diode as a function of bias. Also shown are the contributions to the current: I_1 , due to mobile electrons in the $p \rightarrow n$ direction; I_2 , due to mobile electrons in the $n \rightarrow p$ direction; I_3 , due to mobile holes in the $p \rightarrow n$ direction; I_4 , due to mobile holes in the $n \rightarrow p$ direction.

Principe de rectification: dans la partie n , les porteurs majoritaires sont les électrons et les porteurs minoritaires sont les trous, alors que c'est l'inverse dans la partie p . Leurs réactions à la polarisation directe (forward bias) et à la polarisation inversée (reverse bias) déterminent le comportement **I - V** .

Comprendre les propriétés d'une jonction-p,n en terme de la distribution électronique:

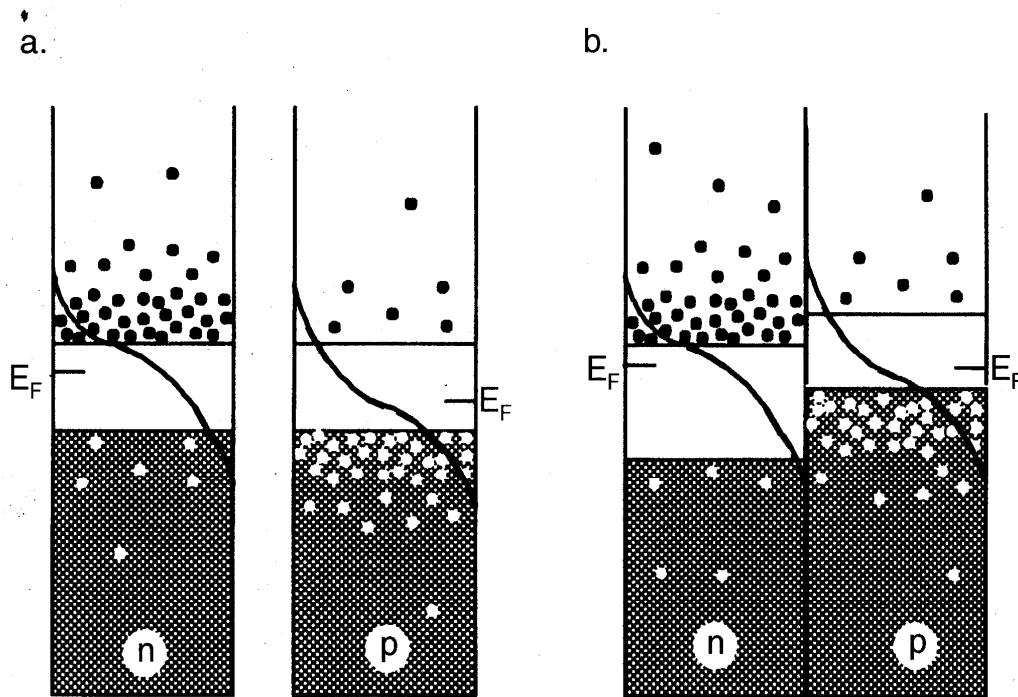


Figure 12.15. Electronic distributions for n-type semiconductors and p-type semiconductors (a) when they are separated and (b) when they are adjacent [showing the shift to equal Fermi energies, defined as the energy at which $P(E) = 1/2$].

n: E_F augmente
p: E_F diminue

En contact, les bandes interdites des parties *n* et *p* se déplacent pour égaliser leur E_F , ce qui crée un potentiel de contact (différentes fonctions de travail) et le mouvement des électrons de la bande de conduction du semi-conducteur *n* vers la bande de valence du semi-conducteur *p*.

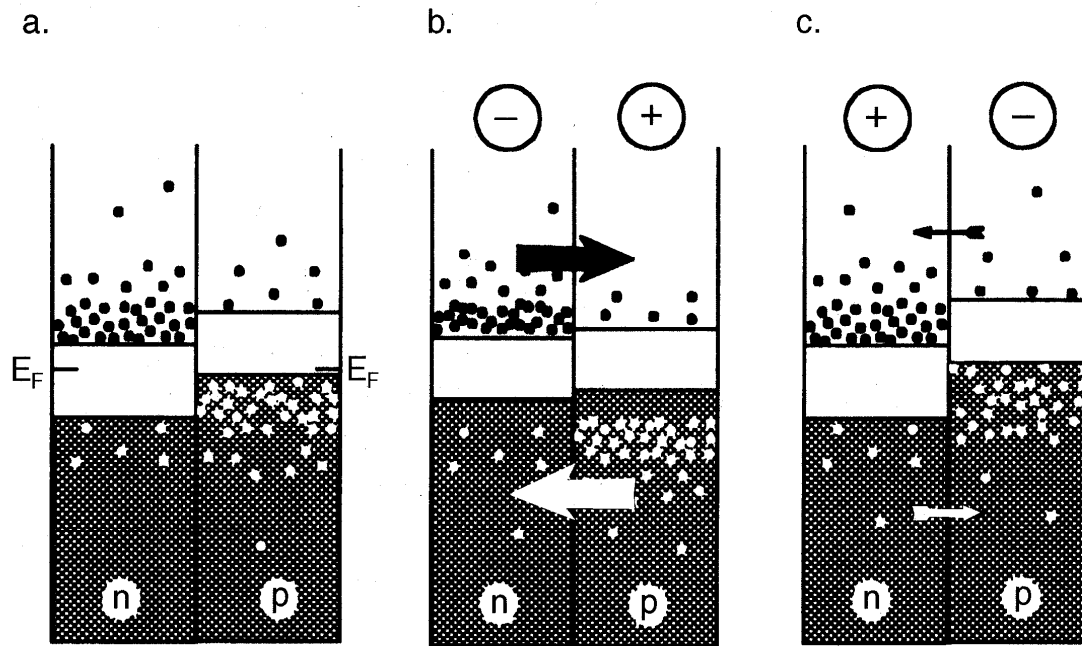


Figure 12.16. Electronic distributions for a p,n-junction (a) with no bias; (b) with a forward bias (giving carriers in both the valence band and the conduction band), and (c) with a reverse bias (giving only a few carriers).

En présence d'un champ électrique

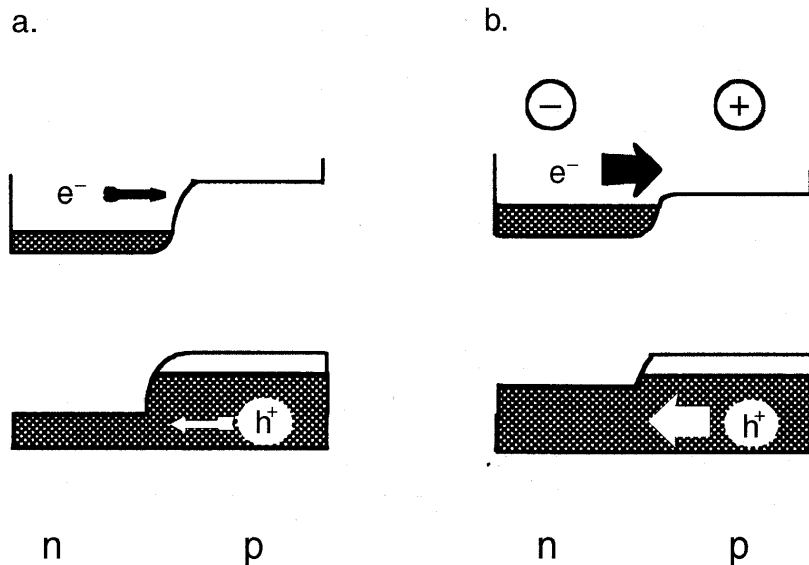
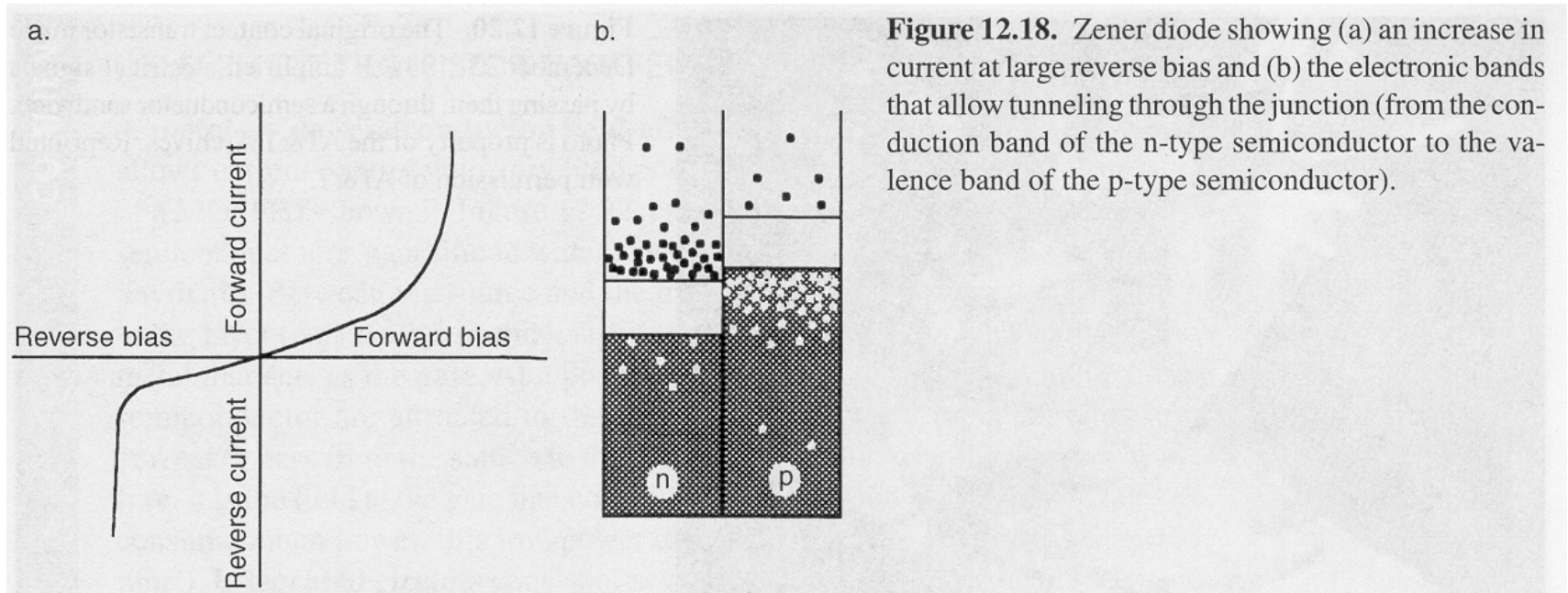


Figure 12.17. Electronic distributions of a p,n-junction (a) without bias and (b) with forward bias.

Cette propriété de rectification peut être utilisée pour transformer un courant alternatif en courant direct.

Effet de Zener: Une forte augmentation du courant à une polarisation inversée (tension négative) élevée



L'énergie cinétique des électrons et des trous traversant la jonction est devenue suffisamment grande pour ioniser le semi-conducteur (arracher des électrons de valence et les faire passer dans la bande de conduction).

Transistor

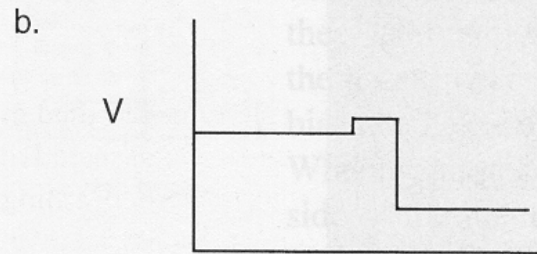
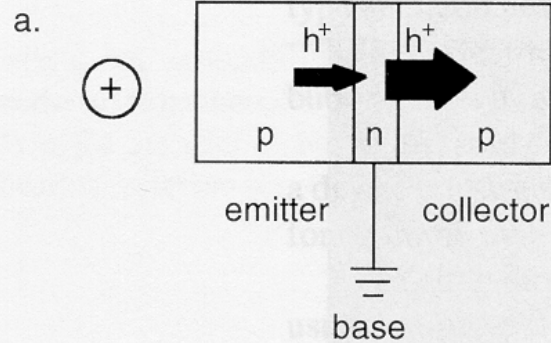


Figure 12.21. (a) A schematic view of a transistor. The p,n,p-device acts to amplify the current. (b) The corresponding voltage, V , across the transistor.

La jonction gauche est polarisée directement et la jonction droite est polarisée inversement. Les trous qui traversent la partie n (très mince) sont attirés par le pôle négatif, ce qui augmente le courant. L'écoulement des trous à travers la jonction gauche est contrôlé par la différence de potentiel entre l'émetteur et la base (négatif), ce qui modifie le courant amplifié reçu par le connecteur.

Un transistor est composé de deux jonctions, *p-n-p* ou *n-p-n*, et agit pour amplifier la tension.

Transistor à effet de champ

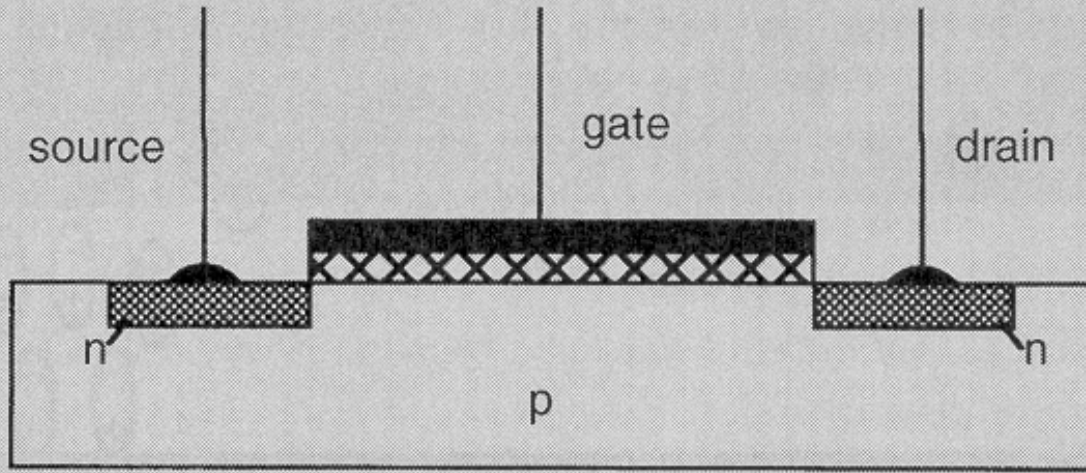


Figure 12.22. A field-effect transistor consists of an n-type source and n-type drain in a p-type wafer that is coated with an insulator and a metal. When a field is applied to the metal a gate controls the current between the source and the drain.

Lorsqu'une tension positive est appliquée par l'électrode de la grille, les électrons injectés par l'électrode de la source sont attirés vers la surface de la tranche de silicium et les trous sont repoussés, ce qui permet aux électrons de passer par le canal et d'être accueillis par l'électrode du drain.

Un dispositif de refroidissement

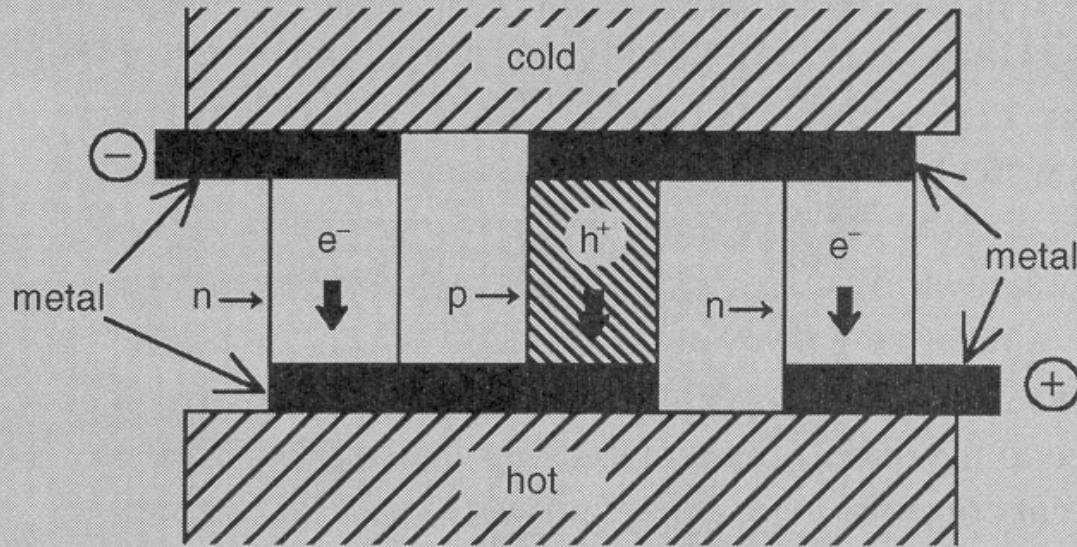


Figure 12.23. A schematic view of a Peltier cooling device. As current flows through the device, electrons in the n-semiconductor and holes in the p-semiconductor carry heat away from the upper surface, making it cooler than the lower surface. If the direction of the current is reversed, the flow of the electrons and holes is reversed, and so is the flow of heat. In a working Peltier cooler there would be a number of banks of n- and p-type semiconductors similar to that shown here.

Une propriété thermoélectrique

Diélectriques

Un diélectrique est un isolant électrique qui réduit la force électrostatique entre deux charges.

Placé dans un condensateur à plaques parallèles, un diélectrique augmente la capacité électrique du condensateur C (la quantité de charges stockée dans une plaque Q par unité de tension appliquée V) par:

$$\epsilon = \frac{C}{C_0}.$$

ϵ est la constante diélectrique et C_0 est la capacité dans le vide.

TABLE 12.2.

Dielectric Constants for Selected Materials at $T = 300$ K (unless specified otherwise)

| Material | ϵ^a |
|------------------|----------------|
| <i>n</i> -Hexane | 1.89 |
| CCl_4 | 2.23 |
| Benzene | 2.28 |
| Diamond | 5.7 |
| AgNO_3 | 9.0 |
| Ge | 16 |
| Ethanol | 24.3 |
| Methanol | 32.6 |
| BaO | 34 |
| Water | 78.54 |
| Ice Ih | 99 (at 243 K) |
| Ice VI | 193 (at 243 K) |
| PbZrO_3 | 200 (at 400 K) |

^a Note that ϵ is dimensionless.

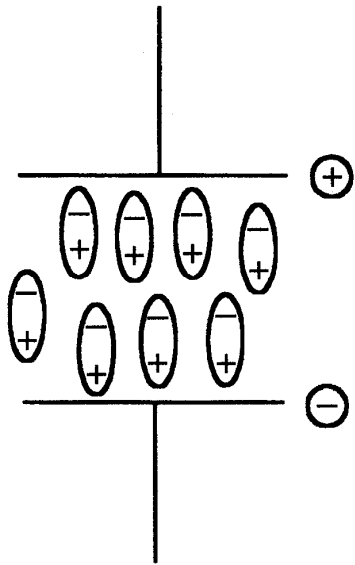


Figure 12.24. The dipoles of a dielectric material tend to align themselves between the plates of a capacitor. This opposes the applied electric field, so that the capacitance increases with the presence of the dielectric relative to the absence of a dielectric.

Sous l'effet du champ électrique appliqué au condensateur, les molécules du diélectrique sont polarisées, la polarisation étant définie comme le moment dipolaire induit par unité de volume.

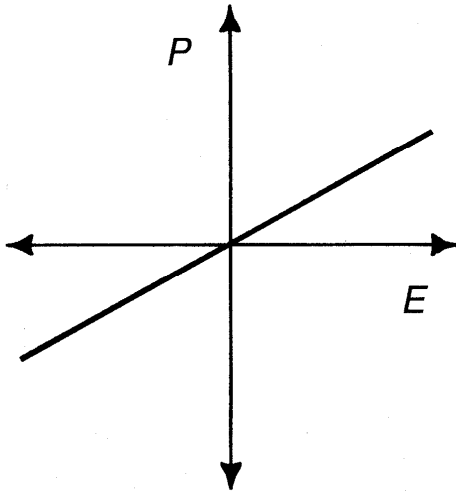
Les dipôles électriques induits s'alignent avec le champ électrique et créent un champ opposé à celui appliqué, réduisant ainsi la tension.

Étant donné que:

$$C \propto \frac{1}{V}$$

la capacité augmente avec la présence du diélectrique.

a.



b.

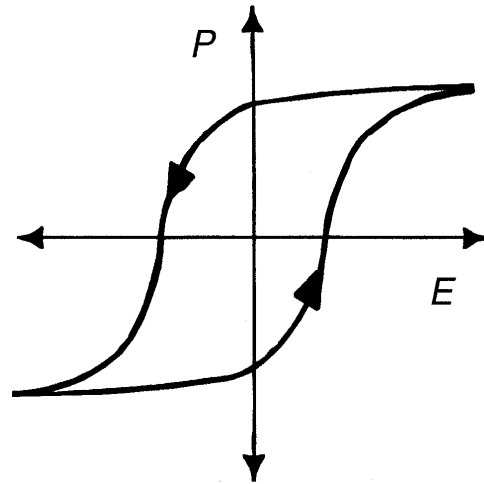
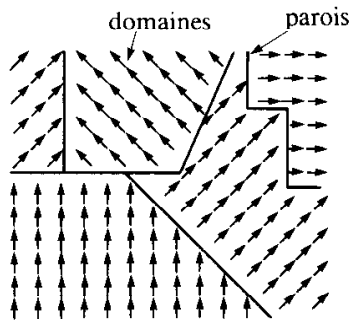


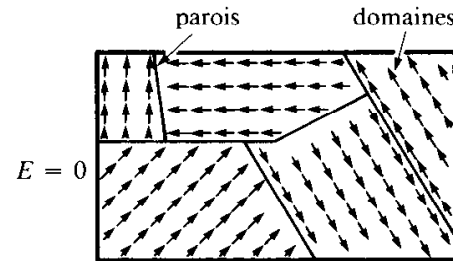
Figure 12.25. Polarization, P , as a function of electric field, E , for two types of materials: (a) a normal dielectric, showing zero polarization in zero field; (b) a ferroelectric material at $T < T_c$ showing spontaneous polarization even in the absence of an electric field, and also showing hysteresis.

Variation de la polarisation en fonction du champ électrique pour un diélectrique normal et un matériau ferroélectrique (présence d'une boucle d'hystérésis).

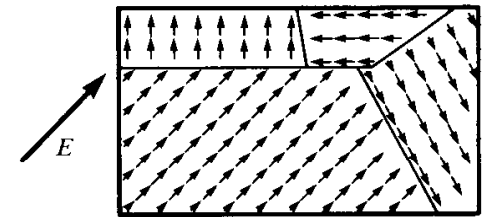
Polarisation des domaines dans un matériau ferroélectrique



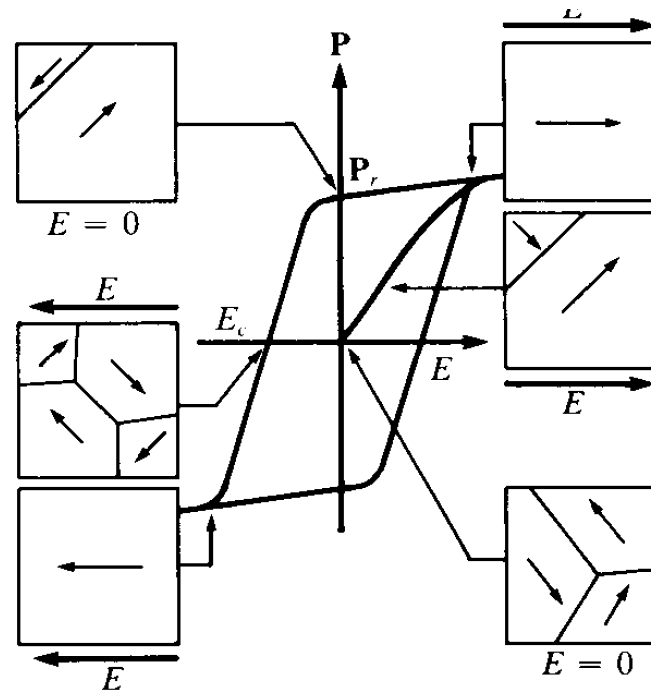
(a)



(b)



(c)



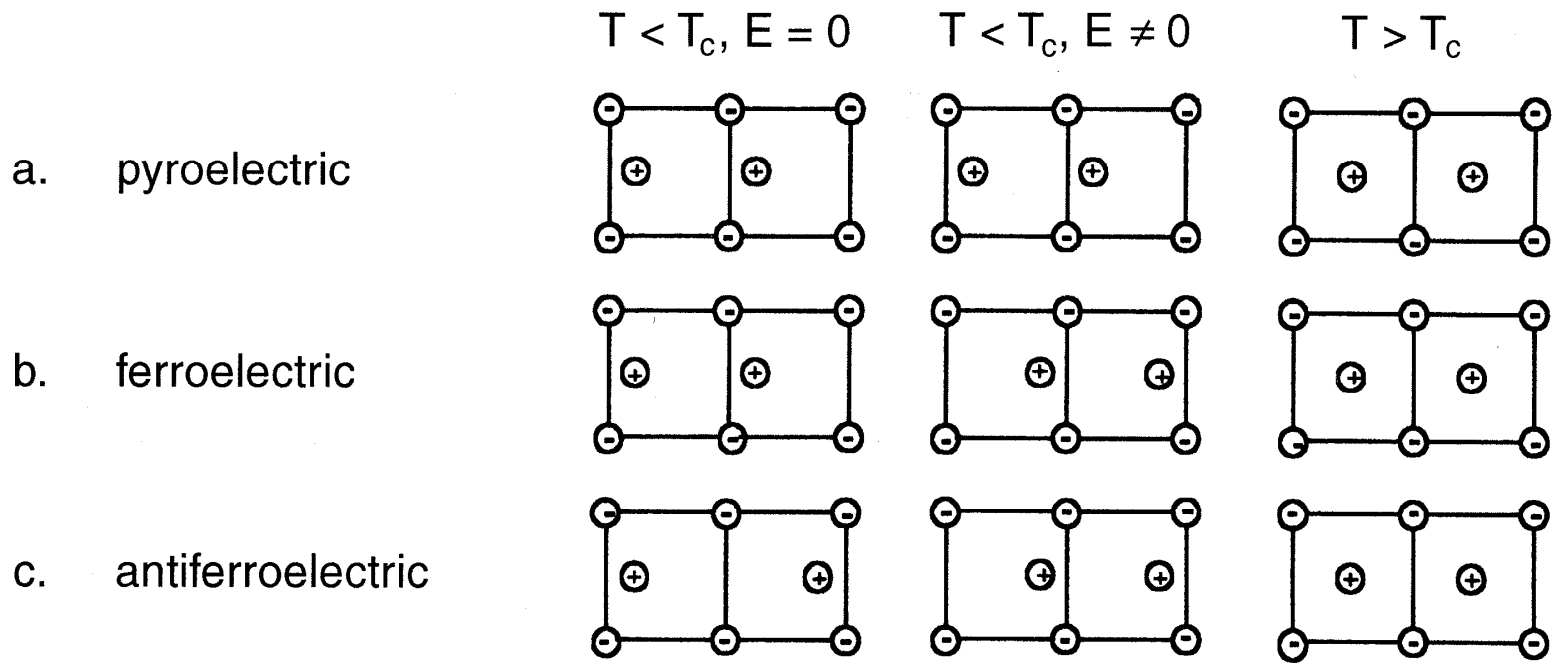


Figure 12.26. Schematic representations of structures of solids, all of which are paraelectric at temperatures in excess of T_c : (a) pyroelectric, showing a net spontaneous polarization even in the absence of an electric field; (b) ferroelectric, showing a net spontaneous polarization that can be reversed by application of an electric field; (c) antiferroelectric, showing microscopic ferroelectric regions that are exactly balanced by regions with the opposite polarity, so that there is no net polarization in the absence of a field, but polarization can be induced by the application of an electric field.

Solides **pyroélectriques** et **ferroélectriques** possèdent une polarisation spontanée en absence d'un champ électrique.

Solides **antiferroélectriques** contiennent des régions ferroélectriques microscopiques qui sont balancées exactement.

Dans tous les cas, à $T > T_c$, l'énergie thermique amène une structure plus symétrique aux solides, la polarisation spontanée est disparue.

TABLE 12.3.

Some Ferroelectric and Antiferroelectric Materials and Their Transition Temperatures

| Material | T_c/K |
|-----------------------------------|------------------------|
| Ferroelectric | |
| K_2SeO_4 | 93 |
| $SrTiO_3$ | 110 |
| KH_2PO_4 | 123 |
| Thiourea | 169 |
| KD_2PO_4 | 213 |
| $BaTiO_3$ | 408 |
| $NaNO_2$ | 436 |
| $BaMF_4$ (M = Mn, Ni, Zn, Mg, Co) | FE at all temperatures |
| Antiferroelectric | |
| $NH_4H_2PO_4$ | 148 |
| NaOD | 153 |
| KOH | 227 |
| $ND_4D_2PO_4$ | 242 |
| KOD | 253 |
| $PbZrO_3$ | 506 |
| WO_3 | 1010 |

Supraconductivité

Pour un matériau supraconducteur, en-dessous d'une température critique, sa résistivité est nulle, présentant aucune résistance à un courant électrique.

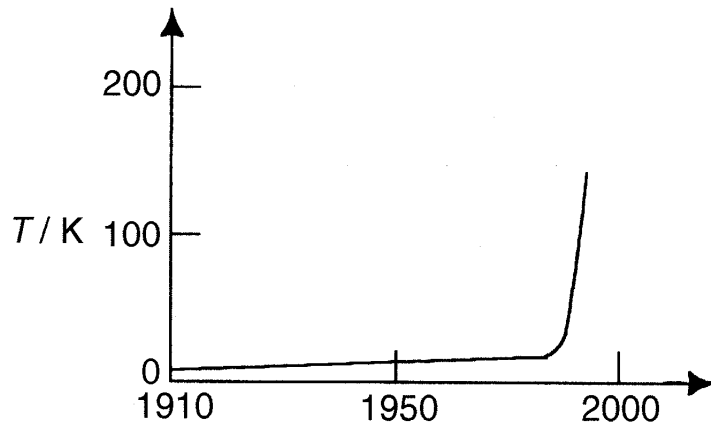


Figure 12.28. The highest known superconducting transition temperature as a function of year.

$T_c < 20$ K avant les années 90, l'utilisation du hélium liquide (4.2 K) est nécessaire. Supraconducteurs avec $T_c > 77$ K sont maintenant obtenus, l'azote liquide (77 K) est suffisant pour le refroidissement.

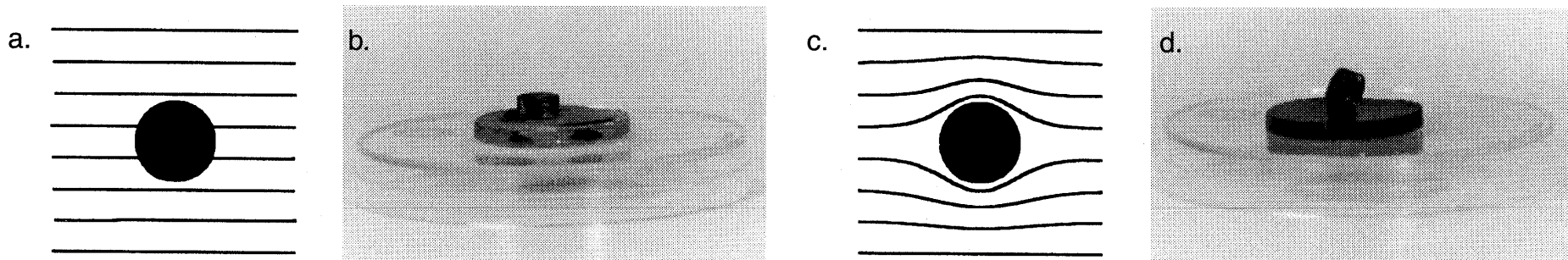


Figure 12.29. (a) A magnetic field can penetrate a material when it is not in its superconducting state. (b) In its normal state, a superconducting material (the lower black pellet is a 1–2–3 superconductor material in its normal state) is penetrated by the magnetic field of the magnet (the upper, smaller pellet), and the magnet rests on the 1–2–3 pellet. (c) In the superconducting state, the external magnetic field is repelled. This is an example of the Meissner effect. (d) The Meissner effect causes levitation of the magnet above a 1–2–3 superconductor at the boiling point of liquid nitrogen, $T = 77$ K, which is below the superconducting transition temperature for the pellet.

Lévitación d'un aimant au dessus d'un supraconducteur type 1-2-3
($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-y}$: oxydes d'yttrium, baryum et cuivre, avec $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$)

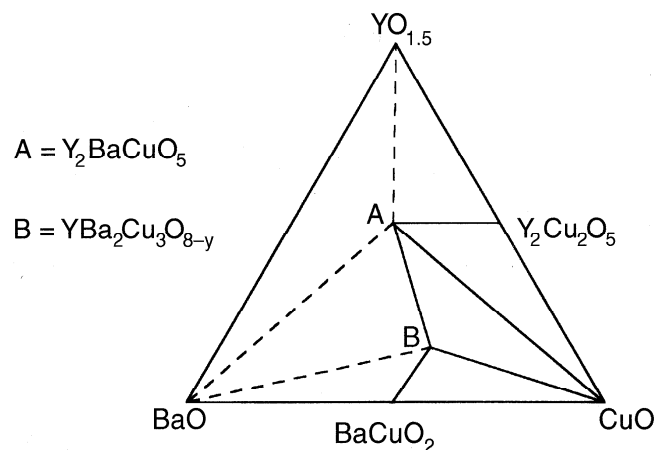


Figure 12.30. The $\text{YO}_{1.5}/\text{BaO}/\text{CuO}$ ternary phase diagram at 1000°C .

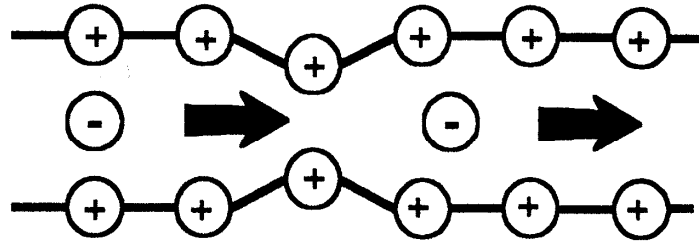


Figure 12.31. A schematic view of BCS superconducting theory. The electrons travel in pairs, one of each spin. As the first electron moves through the lattice, the cations (positively charged ions) are attracted to it, and this deforms the lattice somewhat. The electric field from the deformation attracts the second electron, which then moves with little effort. An analogue to the BCS motion is that the first person to push through a busy subway station makes a path along which a second person can saunter with little resistance.

La théorie BCS (Bardeen, Cooper et Schrieffer) explique le comportement supraconducteur à très basses températures par un mécanisme de couplage électron-phonon: les électrons se déplacent en paire de spin opposé (paire de Cooper) et n'entre plus en collision avec les ions du réseau. Le passage du premier électron déforme légèrement le réseau (phonon) et crée un gradient de potentiel qui facilite le passage de l'autre électron sans aucune restriction.

Cependant, la théorie BCS ne peut expliquer la supraconductivité à hautes températures.