

LP47 – MÉCANISMES DE LA CONDUCTION ÉLECTRIQUE DANS LES SOLIDES

20 février 2017

Benjamin Guiselin & Jolan Desné

*Oh moi, tu sais, je suis dans la bande de valence donc
niveau conduction électrique, je temporise.*
UN ÉLECTRON

Niveau : L3

Commentaires du jury

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.

Jusqu'en 2013, le titre était : *Mécanismes de la conduction électrique. Loi d'Ohm. Effet Hall. Applications.*

2009, 2010 : 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.

1997 : Il est inadmissible de laisser croire à des élèves que le modèle de Drude, si respectable et si utile soit-il, s'applique réellement aux métaux et de ne pas évoquer les limites du modèle imposées par la mécanique quantique et le principe de Pauli. La confusion entre force de Lorentz et force de Laplace n'est pas davantage admissible.

1996 : Peu de candidats réalisent que $\vec{j} = \rho \vec{v}$ est une définition de la vitesse d'ensemble $\vec{v}$ plutôt que de $\vec{j}$.

Bibliographie

- *Physique de l'état solide*, **Ahscroft** → La Bible de la matière condensée.
- *Physique des électrons dans les solides*, **Alloul** → Excellent pour une première approche de la matière condensée, tout en étant déjà presque complet.
- *Propriétés électroniques des solides*, *BUP 550*, **Guinier**, → Présentation très pédagogique et assez historique des théories de la conduction électrique.
- Guyon, Matricon et Taupin**
- *La physique par les objets du quotidien*, **Ray et Poizat** → Pour une application assez cool sur le fonctionnement du photocopieur (qui change de la jonction pn présentée ici)

Prérequis

- Mécanique du point
- Thermodynamique : théorie cinétique du gaz parfait, équilibre thermodynamique local
- Electrocinétique : diode, loi d'Ohm globale
- Electromagnétisme : densité de courant, loi d'Ohm locale
- Mécanique quantique : états, fonctions d'onde, équation de Schrödinger, atomistique, systèmes à deux niveaux.

Table des matières

1	Théorie de Drude des métaux	2
1.1	Hypothèses	2
1.2	Calcul de la conductivité électrique	3
2	Théorie de Sommerfeld des métaux	4
2.1	Principe du modèle	4
2.2	Caractérisation de l'état fondamental du système	4
2.3	Défauts du modèle	5
3	Théorie des bandes	6
3.1	Introduction et classification des solides	6
3.2	Utilisation des semi-conducteurs et un exemple : la jonction pn	7

Introduction

La physique du solide est un domaine très complexe, qui se développe encore aujourd'hui grâce aux outils de la mécanique quantique, ainsi que *via* des simulations par ordinateur. Nous allons ici nous restreindre à une présentation plutôt historique de la théorie de la conduction électrique dans les solides. Nous commencerons par aborder le cas des métaux puis nous verrons la différence qui existe avec les isolants. Enfin, nous introduirons une autre classe de matériaux très utiles d'un point de vue technologique aujourd'hui, les semi-conducteurs.

1 Théorie de Drude des métaux

1.1 Hypothèses

Drude élabore sa théorie de la conduction dans les métaux vers 1900, peu après la découverte de l'électron. L'idée de Drude est d'appliquer la théorie cinétique des gaz aux électrons de valence des atomes d'un métal. Tout ceci est basé sur le fait qu'un métal peut être vu comme un agencement d'ions positifs (chacun étant formé du noyau atomique et d'un ensemble d'électrons de cœur) baignant dans un gaz d'électrons, formé des électrons de valence qui ont été cédés par les atomes du métal (qu'on appellera également électrons de conduction, car ce sont eux qui vont participer à la conduction électrique, comme nous allons le voir sous peu).

Schéma :

On va alors définir la **densité électronique**, notée n , comme étant la densité d'électrons de valence. En notant alors N_v le nombre d'électrons de valence par atome, on obtient aisément pour un métal pur :

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

avec :

- ρ la masse volumique du métal considéré
- $\mathcal{N}_A$ le nombre d'Avogadro
- M la masse molaire du métal.

Ordre de grandeur

Pour le cuivre ou l'aluminium, on trouve par cette formule $n \sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$. A titre de comparaison, on peut estimer la densité particulière d'un gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression : $n \sim 10^{25} \text{ m}^{-3}$.

Hypothèses du modèle de Drude :

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 métal est supposé à l'équilibre thermodynamique local (ce qui va permettre de définir localement une température).
3. Les électrons de conduction sont supposés **libres** (ils n'interagissent pas avec les ions) et **indépendants** (ils n'interagissent pas entre-eux).
4. Les électrons subissent tout de même des collisions supposées instantanées et entraînant une variation brusque de leur vitesse. Plus précisément :

- On suppose que la probabilité de collision est de $\frac{1}{\tau}$ par unité de temps (ceci signifie que la probabilité d'avoir une collision pendant dt est $\frac{dt}{\tau}$, ou encore que τ est le temps moyen entre deux collisions).
- Après collision, l'électron acquiert une vitesse $\vec{v}_0$ de direction aléatoire et de norme donnée par la vitesse quadratique moyenne thermique locale.
- Entre deux collisions, le mouvement de l'électron est décrit par le principe fondamental de la dynamique : il sera en mouvement rectiligne et uniforme (en l'absence de champ électrique) ou en mouvement rectiligne accéléré (sinon).



On va maintenant s'intéresser à la conductivité électrique en régime stationnaire.

1.2 Calcul de la conductivité électrique

On rappelle ce qui est connu par les étudiants :

- la loi d'Ohm globale $U = RI$.
- la loi d'Ohm locale $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ où σ est la conductivité.
- la définition de la vitesse d'ensemble (ou moyenne au sens statistique) des électrons $\langle \vec{v} \rangle$ à partir de la densité de courant $\vec{j} = -ne \langle \vec{v} \rangle$ (e désigne la charge électrique élémentaire).

On va maintenant considérer un électron quelconque dans un métal et on va lui appliquer le principe fondamental de la dynamique dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen. Pour cela, on va supposer qu'à $t=0$, l'électron émerge d'une collision. Alors, à l'instant t , sa vitesse vérifie la relation ($\vec{E}$ est stationnaire) :

$$\vec{v} = \vec{v}_0 - \frac{e\vec{E}}{m}t \quad (2)$$

On va alors moyenner ceci sur l'ensemble des électrons contenus dans un volume mésoscopique dont la taille caractéristique est grande devant le libre parcours moyen des électrons (c'est-à-dire la distance parcourue entre deux chocs) et petite devant les distances caractéristiques de variation de la température et du champ électrique. Dans ce cas, on obtient :

$$\langle \vec{v} \rangle = \langle \vec{v}_0 \rangle + \langle -\frac{e\vec{E}}{m}t \rangle = \vec{0} - \frac{e\vec{E}}{m} \langle t \rangle = -\frac{e\tau}{m} \vec{E} \quad (3)$$

Ceci permet *in fine* d'obtenir l'expression de la densité volumique de courant et de retrouver la loi d'Ohm locale avec $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$:

$$\vec{j} = -ne \langle \vec{v} \rangle = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E} \quad (4)$$

Commentaires sur le modèle de Drude :

- L'intérêt du modèle de Drude est de donner une relation entre une grandeur macroscopique mesurable σ et une grandeur microscopique τ : par mesure de la conductivité (ou de la résistivité) d'un matériau, on peut remonter au temps de relaxation, comme on a pu estimer la densité électronique n .

Ordre de grandeur du temps de relaxation et du libre parcours moyen

On trouve pour le cuivre et l'aluminium $\tau \sim 10^{-14} \text{ s}$. Pour que ce soit plus parlant, on peut déterminer le libre parcours moyen $l \sim v_{\text{micro}} \tau \sim \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \tau \sim 20 \text{ \AA}$ ¹ car $v_{\text{micro}} \sim 10^5 \text{ m.s}^{-1}$.

- On peut comparer les valeurs numériques obtenues 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 $l \sim 300 \text{ \AA}$, soit un ordre de grandeur de plus que celui donné par le modèle de Drude.

1. On pourrait ici considérer que le libre parcours moyen est beaucoup plus grand que la distance interatomique, ce qui montre l'incohérence du modèle de Drude. Néanmoins, dans cette leçon, les sources de collisions n'ont pas été mentionnées, ce qui a deux avantages : s'affranchir de cette question épineuse, et pouvoir recycler ce modèle pour une éventuelle leçon future sur la diffusion électron/phonon.

↓ Cette contradiction entre modèle et expérience (pour n'en citer qu'une) nous oblige à changer de modèle pour décrire la conduction dans les métaux.

2 Théorie de Sommerfeld des métaux

2.1 Principe du modèle

On reprend les hypothèses du modèle de Drude mais on tient compte du fait que les électrons ont une nature quantique : ce sont des fermions obéissant au principe de Pauli. Pour décrire les électrons, nous n'utilisons plus le principe fondamental de la dynamique mais l'équation de Schrödinger stationnaire². Celle-ci s'écrit dans l'hypothèse d'électrons libres (pas de potentiel dans le hamiltonien) et indépendants (hypothèse permettant de découpler les équations de Schrödinger des différents électrons et de considérer la résolution du problème pour une fonction d'onde monoélectronique) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi = E\psi \quad (5)$$

↓ On va maintenant se donner des conditions aux limites pour résoudre l'équation de Schrödinger, afin in fine de déterminer l'état fondamental du système des électrons libres.

2.2 Caractérisation de l'état fondamental du système

Schéma :

On va se donner un métal sous forme d'une boîte cubique de côté L , de volume $V = L^3$ et des conditions aux limites périodiques pour la fonction d'onde. En effet, on sait que la forme du système ainsi que les conditions aux limites n'ont pas vraiment d'importance pour la description énergétique du système si on se place à la limite thermodynamique (nombre macroscopique d'électrons).

$$\begin{aligned}\psi(x, y, z + L) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x + L, y, z) &= \psi(x, y, z)\end{aligned}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger, avec ces conditions aux limites donne alors :

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \text{ avec } E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \\ \vec{k} &= \frac{2\pi}{L} \vec{n} \text{ avec } \vec{n} = n_x \vec{e}_x + n_y \vec{e}_y + n_z \vec{e}_z \in \mathbb{Z}^3\end{aligned}$$

². On cherche les états stationnaires car par la suite, on voudra faire de la statistique, d'où la nécessité de déterminer les états d'énergie fixée de l'espace de Hilbert

On peut schématiser la situation à deux dimensions, pour montrer que dans l'espace des états (ou espace des $\vec{k}$), le système est décrit par un réseau cubique dont le paramètre de maille vaut $\frac{2\pi}{L}$ et dont le volume de la maille primitive vaut $\frac{8\pi^3}{V}$. Ceci permet alors d'en déduire la densité dans l'espace des états $\rho_k = \frac{V}{8\pi^3}$.

Une petite place pour un nouveau schéma :

Petit ordre de grandeur sur les caractéristiques de l'espace des états :

$k_{\text{typique}} \sim 10^9 \text{ m}^{-1}$ (on a choisi ici comme valeur typique de vecteur d'onde le vecteur d'onde de Fermi, voir juste après) tandis que $\frac{2\pi}{L} \sim 6 \text{ m}^{-1}$. Par conséquent, les états sont très resserrés, on peut passer à la limite continue.

Maintenant qu'on a la structure des états, on peut effectivement décrire le fondamental du système des électrons : ils remplissent les niveaux par énergie croissante en respectant le principe d'exclusion de Pauli. Par isotropie de l'expression de l'énergie des électrons, cela signifie que l'ensemble des états occupés est une boule dont le rayon vaut k_F le vecteur d'onde de Fermi, qu'on détermine en utilisant le fait que le nombre d'états à l'intérieur de la boule doit être égal à $\frac{N}{2}$ où N est le nombre d'électrons (le facteur 1/2 provenant de la dégénérescence du spin). On tire donc l'expression de k_F :

$$\frac{N}{2} = \frac{4}{3} \pi k_F^3 \frac{V}{8\pi^3} \Leftrightarrow k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (6)$$

Comme dans le modèle de Drude, on a trouvé une relation entre une grandeur microscopique k_F et une grandeur macroscopique n , c'est ce qui a permis de déterminer l'ordre de grandeur présenté ci-dessus. De plus, à partir de k_F , on peut déterminer une vitesse typique des électrons, appelée vitesse de Fermi, $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$.

Ordres de grandeur et corrections du modèle de Drude :

On trouve pour l'aluminium ou le cuivre $v_F \sim 10^6 \text{ m.s}^{-1}$, soit un ordre de grandeur de plus que dans le modèle de Drude. Ceci amène donc à un libre parcours moyen des électrons de l'ordre de $10^2 \text{ \AA}$ en accord avec l'expérience (Youpi!).

↓ *Nuançons tout de même cet engouement soudain pour le modèle de Sommerfeld, tous les problèmes ne sont pas résolus.*

2.3 Défauts du modèle

On peut énoncer tout de même quelques limitations du modèle de Sommerfeld (on se restreindra ici à seulement 2 exemples) :

1. 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.
2. 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.

Pour répondre à ces deux limitations, on passe à une autre théorie (plus actuelle), mais présentée de manière plus qualitative³ : la théorie des bandes.

3 Théorie des bandes

3.1 Introduction et classification des solides

Il est connu dans les systèmes à deux niveaux que l'ajout d'une perturbation (terme non diagonal dans le hamiltonien) conduit à une levée de dégénérescence entre les niveaux. Ici, le terme perturbatif représente l'attraction d'un électron dans la sphère d'influence des ions voisins (dans une approche de type liaisons fortes). Ainsi, si on représente l'énergie des niveaux dans un métal en fonction de l'inverse de la distance entre ions, on obtient la courbe suivante (car plus cette distance diminue, plus le terme de couplage hors-diagonal dans le hamiltonien augmente) :

On voit donc apparaître les bandes. Plus précisément, on se rend compte que les niveaux électroniques accessibles dans un solide forment des *continua* (appelés bandes permises) séparés par des bandes interdites (ou encore gaps selon la dénomination anglo-saxonne). On va alors définir deux bandes importantes :

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

En fonction du remplissage de cette dernière, on va pouvoir définir différents types de comportements⁴ :

On tire de cette analyse qualitative que :

- Les **conducteurs** seront les matériaux présentant une bande de conduction partiellement remplie, ceci permettra à un champ électrique, aussi peu intense soit-il, de transmettre une impulsion aux électrons et donc de les exciter sur des niveaux voisins.
- Les autres (tels que leur bande de conduction est vide) n'auront pas de propriétés de conduction "oufissimes". Néanmoins, pour être plus quantitatif, il faut comparer la largeur de la bande interdite (appelée énergie de gap E_g) à l'énergie typique d'agitation thermique à température ambiante $k_B T_{amb} \sim 25 meV$. Ceci permettra de distinguer les **semi-conducteurs** ($E_g < 2eV \sim 100 k_B T_{amb}$) et les **isolants** ($E_g > 2eV$).

3. On pourrait faire un traitement un peu plus quantitatif et faire sortir les bandes du théorème de Bloch sur les fonctions d'onde dans un potentiel périodique, après c'est une question de goût, de choix et de temps.

4. Je vous laisse là encore faire le dessin, oui je sais je vous exploite.

Quelques exemples pour rendre le propos plus proche de la réalité :

- Conducteurs : alcalins, alcalino-terreux et de manière générale tous les métaux.
- Semi-conducteurs : silicium ($E_g \sim 1.12\text{eV}$) ou germanium ($E_g \sim 0.67\text{eV}$).
- Isolants : diamant ($E_g \sim$) ou le sel de cuisine NaCl ($E_g \sim$)

Les semi-conducteurs sont très utilisés d'un point de vue technologique, essayons de détailler d'avantage leur fonctionnement.

3.2 Utilisation des semi-conducteurs et un exemple : la jonction pn

On va considérer pour un semi-conducteur la démarche du dopage pour augmenter sa conductivité à température ambiante⁵. Pour cela, on peut considérer deux types de dopage :

- le **dopage n** : on va insérer dans le réseau de silicium des atomes de phosphore, 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.⁶
- le **dopage p** : on fait pareil mais avec des atomes de bore ou d'aluminium qui ont un électron de valence de moins que le silicium. 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).

Amélioration de la conductivité par le dopage :

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^{-1} dans le cas non dopé à 10^4S.m^{-1} dans le cas dopé.

On a maintenant tout pour expliquer le principe d'une jonction pn, d'abord non polarisée puis polarisée, et de montrer que ceci crée une diode, dipole électrocinétique bien connu des étudiants, et très utile pour faire du redressement de tension par exemple. 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 -.
- Caractéristique de la diode en convention récepteur : $I = I_0 \left(\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right)$ avec V le potentiel imposé à la jonction et s'ajoutant au potentiel déjà présent dans la zone de charge d'espace.

5. Tous les concepts seront ici détaillés sur l'exemple du silicium (le plus utilisé de nos jours) mais facilement transposables à tous les autres, en jetant un petit coup d'œil à la classification périodique des éléments.

6. Attention, cette présentation est volontairement simplifiée, il faudrait *a priori* recalculer la structure électronique, constater qu'on crée des niveaux juste sous la bande de conduction, ce qui revient à diminuer fortement l'énergie de gap, mais cela ferait un peu trop à expliquer dans le temps imparti.

Conclusions

On a présenté au cours de cette leçon deux modèles historiques ainsi que la théorie des bandes, ce qui nous a permis de comprendre certains aspects de la conduction électrique dans les solides. Néanmoins, certaines questions restent sans réponse, par exemple, aucun des modèles présentés n'explique la diminution de la conductivité des métaux quand la température augmente. Il faudrait pour cela tenir compte des vibrations du réseau cristallin, ou encore de la diffusion électron/phonon, mais ceci sera l'objectif d'une prochaine leçon (par exemple pour traiter les aspects microscopiques des capacités calorifiques des solides, voir LP 44).

Commentaires (Bonne nuit surtout !)