

LP 47 – Mécanismes de la conduction électrique dans les solides

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : L3

Bibliographie

↗ *LP 47 2020*, Cléments de la Salle et Col-léaux

Prérequis

•

Expériences

☞

Table des matières

1	Le modèle classique de Drude	2
1.1	Cadre de l'étude	2
1.2	Conductivité	2
1.3	Victoires et défaites du modèle de Drude	3
2	Un premier modèle quantique, le modèle de Sommerfeld	4
2.1	Cadre de l'étude	4
2.2	Quantification	4
2.3	Victoires et défaites du modèle de Sommerfeld	5
3	La théorie des bandes	6
3.1	Obtention des bandes	6
3.2	Interprétation	8

Événement	Probabilité	$\vec{p}(t + dt)$
Choc	$\frac{dt}{\tau}$	\vec{p}_a
Libre	$1 - \frac{dt}{\tau}$	$\vec{p}(t) - e\vec{E} dt$

Tab. 1 : Évolution de la quantité de mouvement pendant un temps dt

Introduction

Dès la fin du XIX^{ème} siècle, l'étude des comportements des conducteurs est un sujet central dans la compréhension de la matière. À l'aide de différents modèles historiques, on va tenter de comprendre tout d'abord les phénomènes de conduction électrique, mais par la même occasion l'évolution et la critique d'un modèle.

1 Le modèle classique de Drude

1.1 Cadre de l'étude

L'enjeu est d'expliquer les milieux conducteurs.

Définition Un *milieu conducteur* est un milieu qui vérifie la *loi d'Ohm locale*

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (1.1)$$

où \vec{j} est la densité de courant dans le conducteurs, σ est une constante de proportionnalité appelée *conductivité* et \vec{E} est le champ électrique qu'on applique sur le système.

Il est très important de bien poser les hypothèses, et d'indiquer clairement à quel moment du calcul on en a besoin, pour finalement revenir dessus à la fin et les critiquer. Voici tout d'abord le modèle le plus simple, imaginé par Drude en 1900 pour décrire le transport électrique dans un conducteur.

1. Les électrons sont les seuls responsables du transport de l'électricité, on peut dès lors écrire que si les électrons vont à une vitesse moyenne $\langle v \rangle$ et que leur densité est n alors

$$\vec{j} = -ne \langle v \rangle. \quad (1.2)$$

2. On néglige les interactions entre électrons.
3. On modélise l'interaction d'un électron avec le solide par des chocs qui redistribuent aléatoirement la vitesse de l'électron. On note $\tau \sim 10^{-14}$ s le temps moyen entre deux chocs.
4. Les électrons sont soumis à un champ électrique \vec{E} , on ce suppose que ce champ correspond au champ appliqué, on néglige les effets diélectriques.
5. Les vitesses mises en jeu sont non-relativistes.
6. Les électrons sont classiques.
7. Il n'y a pas de gradient de température.

Faire un petit schéma avec les collisions, ça mange pas de pain.

1.2 Conductivité

On peut à présent s'attaquer au calcul. Tout d'abord, on imagine un électron ayant une quantité de mouvement \vec{p} à un instant t . Pendant l'instant dt qui suit, il y a deux possibilités, représentées dans la [Table 1](#).

C'est directement l'hypothèse 3 qui permet d'écrire les probabilités. Quant aux quantités de mouvement, elles sont données par l'hypothèse 3 et 4. La quantité de mouvement \vec{p}_a après un choc est totalement aléatoire, isotrope, donc de moyenne de nulle $\langle \vec{p}_a \rangle = \vec{0}$. On en déduit ainsi une équation pour la quantité de mouvement moyenne des électrons.

$$\langle \vec{p}(t + dt) \rangle = \frac{dt}{\tau} \vec{0} + \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) (\langle \vec{p} \rangle - e\vec{E} dt) \quad (1.3)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = -e\vec{E} - \frac{1}{\tau} \langle \vec{p} \rangle. \quad (1.4)$$

On retrouve une équation standard pour un électron soumis à un champ extérieur \vec{E} et freiné par un frottement fluide, modélisé par les chocs. Il est alors important de remarquer qu'on a directement accès à la vitesse limite des électrons

$$\langle \vec{v} \rangle_{\text{lim}} = -\frac{e\tau \vec{E}}{m_e}. \quad (1.5)$$

On a retrouvé une expression pour la conductivité, en négligeant le régime transitoire, de durée $\tau \sim 10^{-14}$ s.

$$\vec{j} = -ne \langle v \rangle_{\text{lim}} = \sigma \vec{E} \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}. \quad (1.6)$$

La moyenne est une moyenne d'ensemble sur un volume mésoscopique.

1.3 Victoires et défaites du modèle de Drude

Ce modèle prédit une expression simple de la conductivité. De plus, il a été retenu car il permet de retrouver la loi empirique de Wiedeman-Franz. Pas besoin de rentrer dans les détails de la loi dans la leçon mais énonçons quelques éléments de compréhension pour les questions. La loi s'écrit

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L, \quad \text{avec} \quad L = 2,44 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega^2 \text{ K}^{-1}, \quad (1.7)$$

où κ est la conductivité thermique. On peut montrer que son expression est

$$\kappa = \frac{1}{3} v_0 c_v l, \quad (1.8)$$

avec pour un gaz d'électrons $c_v = \frac{3}{2} n k_B$ et l le libre parcours moyen. Ainsi, puisque dans le modèle de Drude, l ne dépend pas de T on retrouve la loi empirique de Wiedeman-Franz ($v = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$)

$$\begin{cases} \sigma \propto \frac{1}{\sqrt{T}} \\ \kappa \propto \sqrt{T} \end{cases} \implies \frac{\kappa}{\sigma} \propto T \quad (1.9)$$

On peut toutefois critiquer le modèle de Drude et on va se rendre compte que ces victoires sont des coïncidences. Le paramètre τ est un peu une boîte noire, on sait qu'il est relié au libre parcours moyen l par la relation

$$\tau = \frac{l}{v_0}. \quad (1.10)$$

On y accède empiriquement par la définition de la conductivité. Connaissant $n \sim 8 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$ pour des ions monovalents par exemples et σ on remonte à τ et Drude trouve 10^{-14} s. Dans le modèle de Drude, l devrait être de l'ordre de quelques Å et la vitesse des électrons $v_0 = \frac{l}{\tau}$ est due à l'excitation thermique

$$\frac{1}{2} m_e \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \implies v_0 \propto \sqrt{T}. \quad (1.11)$$

Ainsi $v_0 \sim 10^5 \text{ m s}^{-1}$. On vient pourtant de dire que la vitesse est due au champ électrique! En fait, la vitesse thermique est de moyenne nulle donc elle ne nous intéresse pas dans la conduction électrique. Par contre, à l'échelle microscopique, c'est elle qui domine car la vitesse de migration est typiquement 10^{-4} m s^{-1} . C'est elle qu'on prend en compte dans le calcul du libre parcours moyen. Le modèle de Drude prédit alors un libre parcours moyen $l \sim 1 \text{ Å}$, une conductivité électrique en $\frac{1}{\sqrt{T}}$ et une conductivité thermique en \sqrt{T} .

Mais empiriquement on peut accéder au libre parcours moyen en diminuant progressivement l'épaisseur du conducteur. La valeur obtenue est de l'ordre de 100 Å donc un gros ordre de grandeur de plus que prévu. Cependant le modèle de Drude se trompe aussi sur la vitesse donc ça compense et on obtient le bon libre temps de vol.

Pour ce qui est de la loi de Wiedeman-Franz, on verra également que sa vérification est totalement fortuite car on observe plutôt que κ est indépendant de T et $\sigma \propto \frac{1}{T}$!

Le modèle de Drude retrouve la loi de Wiedeman-Franz mais à un facteur 2 près. Coup de chance car il surestime c_v d'un facteur 100 et sous estime l'énergie cinétique d'un facteur 100.

2 Un premier modèle quantique, le modèle de Sommerfeld

2.1 Cadre de l'étude

Le modèle de Drude semble fonctionner quelque peu ainsi tout n'est pas à jeter. On garde ainsi l'expression de la conductivité (et également celle de κ la conductivité électrique mais ça on le dit pas à l'oral). On introduit le fait qu'il est nécessaire de prendre en compte le caractère quantique des électrons car la longueur d'onde thermique de De Broglie est du même ordre de grandeur que la distance interatomique.

En 1926 Fermi et Dirac introduisent la statistique de Fermi Dirac qui régit le comportement fermionique des électrons. En 1927, Sommerfeld applique cette statistique aux électrons responsables de la conduction électrique dans les métaux. Les électrons sont toujours considérés comme des particules libres mais on considère désormais leur caractère quantique.

Clarifions le but de cette partie : puisque σ garde la même forme, on va chercher à un peu mieux maîtriser le terme τ . On cherche donc une nouvelle expression de la vitesse des électrons en cohérence avec les valeurs de τ et l imposés par l'expérience.

2.2 Quantification

On considère donc un électron libre et quantique dans un volume $V = L^3$.

Vu qu'un électron est quantique, il vérifie notamment l'équation de Schrödinger stationnaire avec un potentiel nul (car libre) :

$$\mathcal{H}\psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}) \quad (2.2)$$

La solution est une onde plane :

$$\psi_{vak}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \quad \varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.3)$$

Avec \vec{k} le vecteur d'onde. Il est intéressant de remarquer que $\psi_{vak}(\vec{r})$ est vecteur propre de l'opérateur impulsion $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ car on a :

$$-i\hbar\nabla\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) = \hbar\vec{k}\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \quad (2.4)$$

Ainsi la valeur observable de $\psi_{vak}(\vec{r})$ est la valeur propre de \vec{p} . On associe donc une impulsion à un électron dans le niveau $\psi_{vak}(\vec{r})$:

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (2.5)$$

On peut donc réécrire l'énergie :

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \quad (2.6)$$

Étudions maintenant l'influence des conditions aux limites de ce volume $V = L^3$. On prendra des conditions aux limites périodiques dites conditions aux limites de Born Von Karman :

$$\psi_{vak}(x, y, z + L) = \psi_{vak}(x, y, z) \quad (2.7)$$

$$\psi_{vak}(x, y + L, z) = \psi_{vak}(x, y, z) \quad (2.8)$$

$$\psi_{vak}(x + L, y, z) = \psi_{vak}(x, y, z) \quad (2.9)$$

Cela impose notamment $\exp(ik_x L) = \exp(ik_y L) = \exp(ik_z L) = 1$ d'où la quantification du vecteur d'onde :

$$k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L}n_{x,y,z} \quad \text{avec } n_{x,y,z} \in \mathbb{N} \quad (2.10)$$

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

$$g(k) = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (2.11)$$

Nous pouvons maintenant construire un état fondamental à N électrons. Les électrons respectent le principe de Pauli donc remplissent les niveaux d'énergie, de l'état d'énergie le plus bas jusqu'à un état d'énergie ε_F dite énergie de Fermi et associée à un vecteur d'onde de Fermi k_F , tel que $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$. Par isotropie du système aucune direction n'est

privilegiée et l'ensemble des états occupés représente donc, dans l'espace des k , une sphère de rayon k_F . On a donc une expression du nombre N d'électrons :

$$N = 2 \left(\frac{4}{30\pi k_F^3} \right) \left(\frac{V}{8\pi^3} \right) \quad (2.12)$$

Et ainsi on en déduit $n = \frac{N}{V}$:

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (2.13)$$

Ici encore on a réussi à relier une grandeur macroscopique n à une grandeur microscopique k_F . On peut alors exprimer k_F juste avec n qui est connu. On peut ainsi exprimer une vitesse typique des électrons, dite vitesse de Fermi $v_F = p_F/m$:

$$v_F = \frac{\hbar}{m} k_F \quad (2.14)$$

On peut justifier le fait que l'on prends k_F en imaginant un déplacement infinitésimal de la sphère : seuls les atomes aux bords sont responsables de la conduction.

OdG :

L'énergie de Fermi est telle qu'on a généralement une température de Fermi de l'ordre de 10 000 K ($\varepsilon_F = k_B T_F$). Cela correspond à une vitesse de Fermi de l'ordre de 1×10^6 m/s

2.3 Victoires et défaits du modèle de Sommerfeld

Tout d'abord la contribution principale de Sommerfeld a été d'appliquer la statistique de Fermi Dirac à des électrons, cela peut paraître logique actuellement mais ce pas a été décisif.

Une réussite majeure du modèle de Sommerfeld a été de retrouver la valeur du libre parcours moyen l mesuré expérimentalement. On multiplie l par 10 et on atteint bien la centaine d'Angström.

On remarque que σ reste le même que dans le modèle de Drüde car les nouvelles hypothèses de Sommerfeld ne changent en rien son expression (toujours un gaz d'électrons libres). On a toujours :

$$\sigma = \frac{ne^2 l}{m_e v_0} = \frac{ne^2 \tau}{l} \quad (2.15)$$

On a ici $v_0 = \frac{\hbar}{m} k_F$ qui est indépendant de la température ! Ainsi la conductivité est toujours indépendante de la température ce qui est en désaccord avec les mesures expérimentales et la loi de Nernst Einstein qui montre que σ est empiriquement en $1/T$.

De même on reprends l'expression de κ , il faut trouver l'expression de c_v dans le gaz de fermions. On trouve :

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} n k_B \quad (2.16)$$

d'où on peut tirer l'expression de κ dans un gaz de fermions. On peut alors exprimer le rapport $\frac{\kappa}{\sigma T}$ et on retrouve :

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^{-2} \quad (2.17)$$

On retrouve ici la valeur obtenue expérimentalement.

Pour finir sur la loi de Wiedeman-Franz on remarque que passer d'électrons classiques à des électrons fermioniques modifie la valeur de c_v et permet de revenir à une valeur comparable à celle mesurée expérimentalement.

Mais ce modèle n'est pas parfait : comme on l'a dit on trouve une conductivité indépendante de la température ce qui est faux expérimentalement. Si on veut la retrouver il faut l'injecter de manière *ad hoc* dans τ ce qui n'est pas incroyable. De plus, notre modèle ne permet toujours pas de comprendre la présence de matériaux isolants.

Drude

Sommerfeld

$$\begin{aligned}
 \sigma &= \frac{ne^2}{m} \tau = \frac{ne^2}{m} \frac{l}{v_0} & \sigma &\propto \frac{1}{\sqrt{T}} \quad \mathbf{1} \\
 &\propto \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \frac{\hbar k_F}{m} \\
 \kappa &= \frac{1}{3} v_0^2 c_v \tau = \frac{1}{3} v_0 c_v l & \kappa &\propto \sqrt{T} \quad \mathbf{T} \\
 &\frac{3}{2} n k_B \quad \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) n k_B
 \end{aligned}$$

$\frac{\kappa}{\sigma} \propto T$

Fig. 1 : Drude VS Sommerfeld

↓

Il faut donc remettre en cause une de nos hypothèses : pour l'instant on a toujours considéré un gaz parfait d'électrons et on n'a pas utilisé la structure cristalline de la matière...

3 La théorie des bandes

3.1 Obtention des bandes

Le problème de ces deux modèles est qu'ils 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, pas leur caractère indépendant.

L'énergie d'un électron libre est

$$\mathcal{E}_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{3.1}$$

On considère un réseau 1D, de pas a . Le théorème de Bloch permet de remarquer que les énergies sont les mêmes pour k et $k + 2\pi/a$ (périodicité dans l'espace réciproque). Ceci permet de se restreindre à $k \in [-\pi/a; \pi/a]$. Ainsi les énergies possibles sont, avant perturbation, \mathcal{E}_0 convoluée par un peigne de Dirac, illustré en [Figure 2](#)

Quand $k \sim 0$, la longueur d'onde cristalline (attention k n'est plus le vecteur d'onde des électrons) est grande devant a . Le mouvement libre est donc peu modifié. Par contre, en approchant des bords π/a on a des interférences

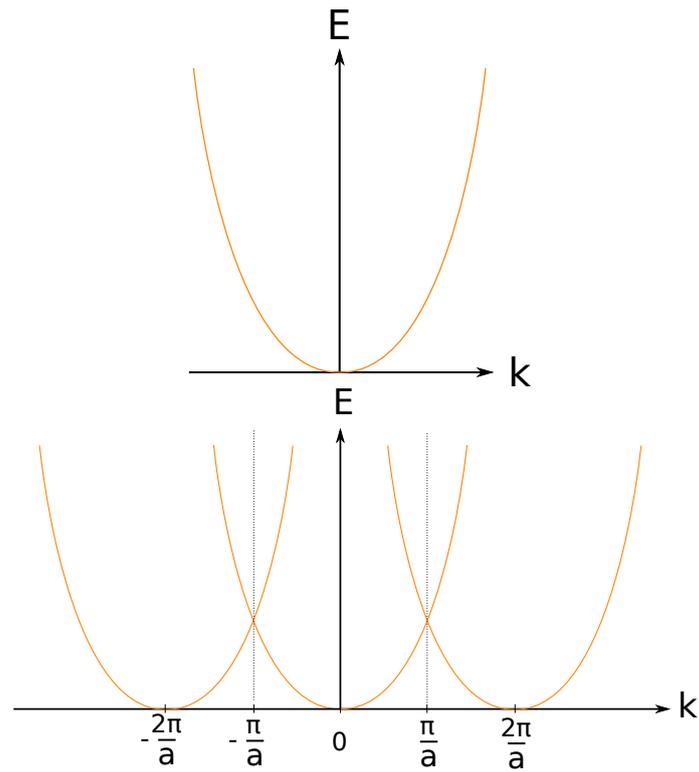


Fig. 2 : Énergie d'un électron dans un cristal

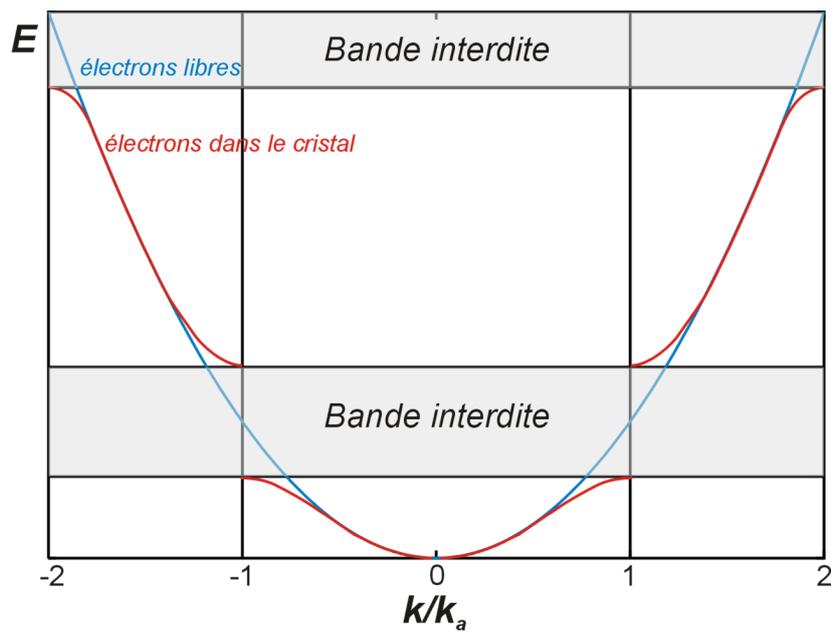


Fig. 3 : Structure de bande

qui apparaissent, le réseau ne joue plus un rôle négligeable et doit être pris en compte. Il y a levée de dégénérescence et les énergies sont légèrement modifiées aux bords.

Cela se traduit par l'apparition d'un gap énergétique, les énergies accessibles ne forment plus un continuum, il y a des bandes d'énergie, comme le montre la **Figure 3**.

3.2 Interprétation

Puisque les électrons sont des fermions, on remplit les états par ordre croissant d'énergie. Il y a alors plusieurs cas possibles :

- Conducteur : Le dernier niveau occupé (niveau de Fermi) est dans une bande. L'application d'un champ électrique va avoir pour effet de déplacer les électrons de Fermi sans aucune différence avec les modèles précédents.
- Isolant : Le niveau de Fermi est le dernier niveau de la bande : alors un champ électrique ne pourra plus faire bouger les électrons!

On peut voir les choses de deux façons **Figure 4** et **Figure 5**.

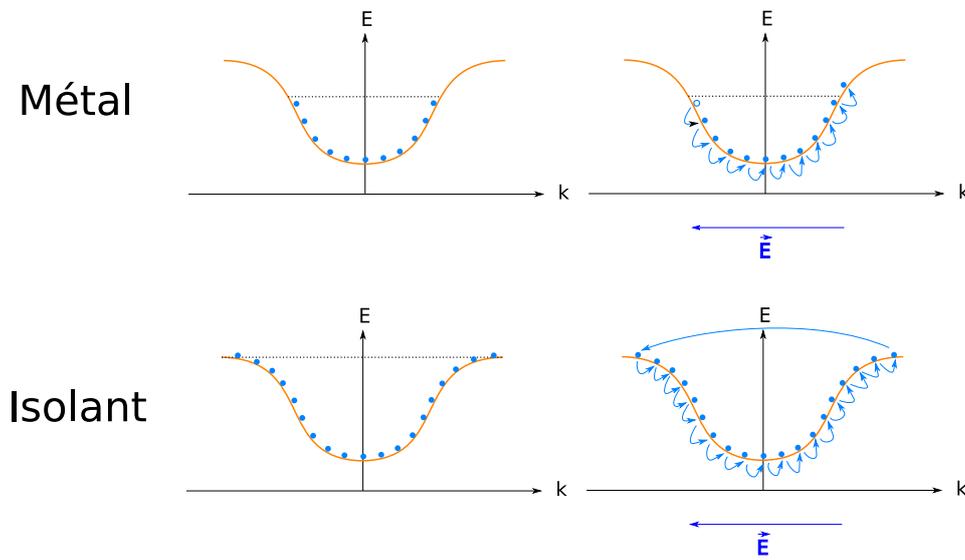


Fig. 4 : Les électrons sont accélérés donc voient leur impulsion $\hbar\vec{k}$ augmenter. Ceci implique un courant global dans le métal. Dans un isolant l'état final est le même que l'état initial, il n'y a pas de courant créé

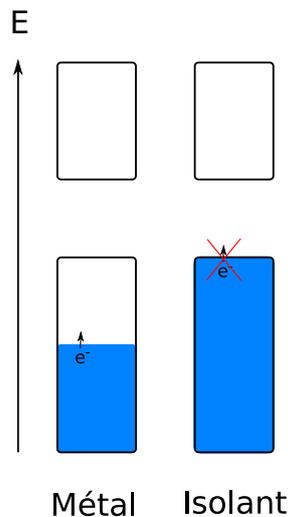


Fig. 5 : Les électrons accélérés gagnent un peu d'énergie et peuvent alors bouger dans le réseau. Ceci laisse place à un trou qui est rebouché par mouvement successifs d'électrons. Ainsi le gain en énergie implique un mouvement global et donc l'existence d'un courant. Dans le cas d'un isolant, aucun électron ne peut gagner d'énergie.

Conclusion

Aujourd'hui on a vu les modèles successifs de la conduction électrique dans les solides. Le modèle classique de Drude permettait de voir les mécanismes en jeu, mais ne prenait pas en compte le caractère quantique des électrons. C'est ce qu'a fait Sommerfeld, ce qui a amélioré le modèle. Cependant il fallait prendre en compte le réseau cristallin, c'est la théorie des bandes qui permet notamment de mettre en lumière des bandes interdites, expliquant l'existence d'isolants et de conducteurs.

L'écart en énergie entre la bande pleine et la bande suivante, qu'on nomme généralement gap est importante car si elle est assez faible, on qualifie les matériaux de semi-conducteurs, matériaux d'une importance capitale dans toute l'électronique moderne.