

27 juin 2020

LP47 - Mécanismes de la conduction électrique dans les solides

Gauthier Legrand et Francis Pagaud

27 juin 2020

Bibliographie

- BUP numéro 550 (1) Pages 277-335, "Propriétés électroniques des solides" http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=14164
- Physique des solides, **Ashcroft**
- Physique de l'état solide, **Kittel**
- Physique des électrons dans les solides, **Alloul**
- Chimie tout en un PC-PC, **Fosset** (Dunod) activité documentaire de la théorie des bandes à la fin du chapitre 7 (page 511)

Pré-requis :

- Mécanique du point (pour le modèle de Drude)
- Physique statistique : distribution de Fermi-Dirac
-

Table des matières

1	Modèle de Drude	2
1.1	Présentation du modèle	2
1.2	Expression de la conductivité	3
1.3	Discussion	4
2	Modèle de Sommerfeld	4
2.1	Caractère quantique des électrons	4
2.2	Distribution énergétique des électrons	5
2.3	Réponse à un champ électrique	5

3 Théorie des bandes	6
3.1 Prise en compte des ions du cristal	6
3.2 Interprétation	6
Remarques générales : je pense qu'il ne faut pas donner une trop grande place à la loi de Wiedeman Franz pour avoir le temps de bien parler des semi-conducteur	
Reste à faire	

Commentaires du jury

2015

Introduction

Sens commun : les électrons conduisent. Mais c'est quoi la conduction électrique ?

Conduction électrique : Transport de charges électriques dans un milieu, sous l'action d'un champ électrique externe.

Mais c'est pas que les métaux ! une capacité peut claquer.

Problématique : Qu'est-ce qui se passe ?

1 Modèle de Drude

1.1 Présentation du modèle

Source : BUP + Ashcroft chapitre 1

Faire odg n pour le cuivre : on suppose que chaque atome apporte 11 (?) électrons de valence : $n = 8,5 \times 10^{28} \text{m}^{-3}$ donc le volume disponible pour chaque électron est $V_d = 1/n = 1,2 \times 10^{-29} \text{m}^3$ à comparer au volume d'un électron $V_e = \frac{4\pi}{3} r_e^3 = 4,2 \times 10^{-45} \text{m}^3$ donc l'hypothèse du gaz parfait semble valide (attention le GP c'est les interactions qui sont négligeables, on s'en fiche un peu de la densité en fait, même si bien sûr les deux sont liés). Le Ashcroft conclut différemment : $\frac{r_s}{a_0} \sim 3$, donc les interactions avec les ions semblent importantes... L'hypothèse du GP est forte, mais c'est une première étude !

- Pas d'effet de bords.
- Ions fixes avec électrons de coeur + électrons de conduction.
-
- Interactions entre les électrons de valence (entre eux et avec les ions du cristal) sont négligées : électrons indépendant et électrons libres.
- entre les chocs les électrons de valence suivent le PFD (non relativiste).
- chocs instantanés (chocs entre électrons et ions du cristal sont les seuls pris en compte car les chocs électrons-électrons sont beaucoup plus rares). **attention c'est hyper simplifié ce modèle : il faudrait plutôt considérer qu'il y a un mécanisme de diffusion des électrons sur les ions et que nous on le représente pas ces chocs**

- De ce mécanisme de diffusion découle un temps typique de relaxation τ . Dans le modèle des chocs cela représente la proba par unité de temps d'avoir un choc. Ce temps est supposé constant.
- équilibre thermodynamique local assuré par le biais des chocs : les électrons sont thermalisés, on a une théorie cinétique des gaz.
- attention on fait des moyennes d'ensemble pas des moyennes temporelles! Donc le pfd on l'applique à un électron et ensuite on fait une moyenne sur un volume mésoscopique contenant un très grand nombre d'électrons. Si on veut parler de moyenne temporelle, il faut préciser sur quel temps T on fait la moyenne. Ici, on veut étudier l'évolution d'un électron pendant un temps dt : il faut donc que le temps T sur lequel on moyenne soit largement plus petit que le temps dt sur lequel on étudie l'évolution de la grandeur moyennée, i.e. il faut $T \ll dt$. Sachant que cet électron subit des collisions dont le temps caractéristique est τ , la moyenne doit être prise sur un nombre significatif de collisions pour que la moyenne prenne en compte et lisse l'aléatoire des collisions : il faut donc que le temps de moyenne T soit grand devant le temps caractéristique de collision τ , soit $\tau \ll T$. Ainsi, on impose nécessairement $\tau \ll dt$. Le temps dt ne peut donc pas être considéré comme infinitésimal, et on ne peut donc pas obtenir de cette manière l'équation d'évolution des moyennes temporelles concernant un seul électron. Les moyennes qu'on considère sont des moyennes d'ensemble au sens statistique du terme. Un système contenant un très grand nombre de particules est décrit par un état macroscopique, mais cet état macroscopique peut correspondre à un très grand nombre d'états microscopiques. On considère donc que les variables macroscopiques sont des moyennes prises sur l'ensemble des différents états microscopiques correspondant à l'état macroscopique observé (appelé ensemble de Gibbs). Cette moyenne d'ensemble n'a bien sûr de sens que pour un système macroscopique ou mésoscopique. La vitesse moyenne qu'on calcule est ainsi la moyenne des vitesses des électrons dans un volume mésoscopique, mais comme cette quantité est une grandeur macroscopique, on la détermine en tant que moyenne d'ensemble au sens statistique.

1.2 Expression de la conductivité

Soit on fait le calcul à partir du PFD et des chocs

$$\vec{p}(t + dt) = \underbrace{\left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) \vec{p}(t)}_{\text{pas de choc}} + \underbrace{\left(\frac{dt}{\tau}\right) \vec{u}}_{\text{choc}} + \underbrace{(-e) \vec{E} dt}_{\text{force exercée}}$$

Donc en valeur moyenne on trouve, sachant que $\langle \vec{u} \rangle = \vec{0}$

$$\frac{d \langle \vec{p} \rangle}{dt} = \frac{1}{\tau} \langle \vec{p} \rangle - e \vec{E}$$

Puis en regardant ce qu'il se passe dans le régime stationnaire on trouve le résultat.

Cette approche permet de discuter les aspects fréquentiels en passant dans le domaine de Fourier (dans l'équation non stationnaire). Le cas stationnaire correspond en effet au cas de fréquence nulle.

Soit on fait le raisonnement à partir d'un choc qui a eu lieu en t_0 : $\vec{v}(t = t_0 + t_1) = \vec{v}(t_0) - \frac{e}{m_e} \vec{E} t_1$

Donc en valeur moyenne on a $\langle \vec{v}(t) \rangle = -\frac{e\tau}{m_e} \vec{E}$ car $\langle t_1 \rangle = \tau$ est la valeur moyenne du temps entre deux chocs et la vitesse $\vec{v}(t_0)$ est la vitesse juste après le choc qui est de direction aléatoire.

Validité du modèle on trouve $\tau = \frac{m_e \sigma}{ne^2} = 10^{-14}$ s donc c'est court mais pas absurde, et même justifié par le libre parcours moyen $l_{pm} = v_0 \tau$ avec v_0 donné par l'équipartition $\simeq 10^5$ m/s donc un $l_{pm} \simeq 1 - 10 \text{ \AA}$ (30 pour le cuivre) qui est l'odg de la distance interatomique dans le cristal. En fait on se trompe sur l_{pm} et sur v_0 mais le rapport τ est du bon odg : le modèle des chocs est faux c'est un phénomène de diffusion (au sens collision)

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

ne densité de charge, e/m_e mobilité et τ temps pendant lequel il y a déplacement en ligne droite.

m_e et e sont des constantes universelles, donc $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}$ ne dépend que de τ et n

Transition : Ce modèle est tout de même simpliste

1.3 Discussion

Source : BUP page 289 + Ashcroft fin du chapitre 1

Pour le cuivre, on fait l'A.N., et on trouve τ et l_{pm}

On a $\sigma \propto \tau = \frac{l_{pm}}{v} \propto 1/\sqrt{T}$ ce qui n'est pas vrai expérimentalement.

Option safe : Parler du libre parcours moyen + courbe expérimentale du BUP. Ou bien de la mesure de la vitesse d'agitation qui ne marche pas.

Transition : Il faut en effet considérer la nature quantique des électrons

2 Modèle de Sommerfeld

2.1 Caractère quantique des électrons

Source : Ashcroft chapitre 2

Calcul longueur d'onde de de Broglie par rapport à la taille typique entre les électrons (qui est en fait aussi la distance entre les électrons et les ions du cristal en odg), en supposant que le calcul classique fonctionne pour utiliser le théorème d'équipartition :

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3m_e k_B T}} \simeq 6,2 \text{ \AA} \text{ (pour } T = 300\text{K)} \text{ à comparer avec } r_S = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \simeq 1,4 \text{ \AA}$$

La mécanique quantique est donc à prendre en compte dans ce problème. Il faut de plus considérer leur caractère fermionique

Python tracer la statistique en fonction de la température (à comparer à la statistique de Maxwell-Boltzmann prise en compte pour le modèle de Drude)

Transition : Voyons les conséquences du caractère quantique

2.2 Distribution énergétique des électrons

Source : Ashcroft chapitre 2

On cherche à connaître la distribution en énergie des électrons car l'énergie est liée à l'impulsion selon $E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e}$

On raisonne à température nulle. On prend la fonction d'onde d'un électron $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ avec $\vec{k}$ (avec $V = L^3$) discretisé par les conditions aux limites périodiques : $\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$. Le volume élémentaire d'un état dans l'espace de $\vec{k}$ est donc $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$

Au tableau ou sur slide ? faire le schéma avec les états d'énergie maximale donnée dans l'espace de $\vec{k}$ dont la frontière tend vers un cercle quand E_{max} est suffisamment grande. Faut bien garder en tête qu'on considère un bout de métal macroscopique

On définit alors le vecteur d'onde de Fermi $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ tel que (facteur 2 pour le spin) $\frac{4\pi}{3} k_F^3 \times 2 \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = N$ et l'énergie de Fermi. Pour le cuivre on trouve $v_F = 1,6 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, qui est donc 10-100 fois plus grande que la vitesse thermique classique

On voit sur le dessin que la distribution est isotrope : il n'y a pas d'impulsion privilégiée donc pas de mouvement d'ensemble des électrons. De plus, on retrouve Fermi-Dirac !

Transition : Que se passe-t-il quand on impose un champ $\vec{E}$ à tous ces électrons ?

2.3 Réponse à un champ électrique

Source : Kittel page 138 + Ashcroft chapitre 2 et p.265

Dessin de la sphère déplacée, ce qui se comprend via le modèle de Drude (hé oui, on est toujours sur Drude).

Les électrons au coeur ne servent à rien, donc les électrons de conduction sont à v_F . On peut en déduire le libre parcours moyen et voir que ça colle mieux.

On peut aussi discuter la formule (où $\frac{\partial}{\partial \vec{k}} = \vec{\nabla}_{\vec{k}}$). On remarque que la relation de dispersion est très importante. Le calcul suivant vient de Ashcroft p.265

$$\vec{j} = (-e) \iiint \frac{d^3 \vec{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}}$$

Limites du modèle : (Ashcroft ch. 3) On ne tient pas compte des interactions électrons/ions dans ce modèle (les électrons sont libres), alors qu'un rapide ordre de gran-

deur montre que l'énergie typique d'interaction est de l'ordre de l'énergie de Fermi :
$$\epsilon \simeq \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_S} \simeq (r_S ???)$$

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 même que l'existence des semi-conducteurs.

3 Théorie des bandes

3.1 Prise en compte des ions du cristal

Source : Ashcroft chapitres 8 et 9 + Kittel chapitre 7 + BUP partie IV page 306

Sur slide L'approche du Dunod avec un découpage des orbitales en bandes me paraît plus pédagogique et plus juste. présenter le potentiel périodique et ses conséquences : théorème de Bloch (pour une démo cf https://en.wikipedia.org/wiki/Bloch_wave ou Ashcroft chapitre 8)

On décompose alors les ondes qui se propagent dans le métal en somme d'onde stationnaires pour lesquels les positions des ions du cristal sont soit des noeuds soit des ventres.

Cela fait apparaître la structure en bande.

Transition : voyons ce que ça change

3.2 Interprétation

Source : Kittel chapitre 7 C'est une partie tampon, faudra choisir de quoi on parle

Le but est de faire une étude à travers les graphes de la théorie de bandes pour prédire le comportement des solides. On présente les métaux, les isolants, et des graphes de densité d'états, faut en trouver. On peut boucler sur le condo qui claqué.

Après si on est chauds on parle de trous.

Conclusion

Récap.

Ouvertures possibles : Les phonons, Wiedemann-Franz https://en.wikipedia.org/wiki/Wiedemann%E2%80%93Franz_law

Commentaires pendant la prépa aux oraux

- On peut mesurer le libre parcours moyen en diminuant progressivement l'épaisseur du conducteur (BUP page 290)
- "Au cours des collisions, qui sont des choses non élastiques, l'électron perd son énergie excédentaire et la communique au réseau : c'est l'effet Joule."

- Certains problèmes restent néanmoins mal résolus : en particulier, pourquoi les électrons voient-ils si peu le réseau, ou en d'autres termes, comment comprendre que l'interaction entre les ions et les électrons est-elle si faible ? La première réponse a été donnée par Bloch, il y a 40 ans ; parlant en termes de fonction d'onde de l'électron, on dit que celle-ci « s'ajuste » sur le potentiel régulier dû aux ions positifs du réseau. Cette interprétation conduit bien à une conductivité infinie du réseau mais elle explique mal le fait que, lorsqu'il n'y a plus de réseau, c'est-à-dire après la fusion, la conductivité électrique varie relativement peu : elle chute à 13 fusion d'un facteur 2 ou 3 seulement
- Mesurer la vitesse de Fermi expérimentalement : https://en.wikipedia.org/wiki/Angle-resolved_photoemission_spectroscopy

Questions

Par rapport aux CL stationnaires pour décomposer sur des ondes stationnaires

- La loi d'Ohm reste-t-elle toujours valable en régime variable ? Conséquence ?
- Pourquoi considérer qu'après le choc l'électron a une vitesse nulle ?
- Signification de la distribution de Fermi Dirac ?
- Comment définir un fermion à un élève ? Particularités d'un gaz de Fermion ?
- Appliquer une statistique de Maxwell-Boltzmann aux électrons revient-il à les assimiler à un gaz parfait ?
- Est-il légitime de négliger les interactions électromagnétiques entre les particules dans un métal ?
- En mécanique quantique, les électrons doivent ils être considérés comme des particules ?
- Supraconducteur ? La loi d'Ohm est-elle encore valable ? Loi équivalente pour les supraconducteurs ?
- Pour illustrer l'effet Hall, vous avez pris un conducteur long dans le sens du courant et étroit dans l'autre sens (un rectangle quoi). Si on fait cela dans l'autre sens en prenant quelque chose de très long pour pas avoir d'accumulation de charges et très court dans le sens du courant pour que les électrons soit absorbés de suite, qu'est-ce qui se passe ? Quel est cet effet ? Effet Hall quantique ?
- Soudures de la sonde de Hall qui ne sont pas forcément en face, comment on fait ? Comment le constructeur fait-il pour corriger ce problème ? Vous avez un bouton réglage du zéro sur le dispositif, il sert à quoi ?
- Quelle est la vitesse dans le modèle de Drude ? Et dans l'effet Hall ?
- Les électrons subissent des collisions, avec quoi se produisent-elles dans un monocristal parfait ?
- Comment peut-on mesurer le temps de relaxation τ ?
- Connaissez-vous l'ordre de grandeur de la magnétorésistance pour un conducteur ou un semiconducteur ?
- Pouvez-vous donner un ordre de grandeur pour le gap du Si ?
- Que veut dire conduction par des trous ?

- Comment évolue la conductivité molaire ionique en fonction de la taille de l'ion ?
- Si on considérait les électrons dans le métal comme un gaz, comment peut-on évaluer leur vitesse ?
- A l'époque de Drude, est-ce qu'on connaissait le noyau ? Non, Drude a fait l'hypothèse de l'existence d'un corps positif immobile pour compenser la charge des e. Quelles sont les hypothèses les plus fortes/osées du modèle de Drude ? GP : en réalité, il peut y avoir des interactions entre électrons et densité très importante des électrons.(donner l'OdG).
- Différences de conductivité entre Cuivre, Carbone, Verre,...
- Autre victoire du modèle de Drude La conductivité est proportionnelle à T
- CL quand écrit le thm de Bloch ? CL périodiques pour décomposer sur des ondes progressives, cohérent pour un phénomène de conduction
- Est-ce que tu peux justifier que le potentiel atomique est traité comme une perturbation ? Ecrantage par les autres électrons
- Remplissage des bandes : tu l'as fait à T nulle, est-ce qu'à T ambiante, ça change beaucoup ? On remplit une bande de largeur kT qui est très petite devant l'énergie de Fermi, donc effet négligeable.
- Différence modèle de Sommerfeld et modèle de Drude ? On passe d'une vision classique à une vision quantique de l'électron mais Sommerfeld garde quand même le modèle de Drude.
- Comportement d'un métal avec la température ? D'un semi-conducteur ? Métal : la conductivité diminue avec la température (l'agitation thermique prend le dessus et donc on augmente le nombre de phonons), à basse température, on ne peut pas négliger les interactions avec les défauts ce qui limite la conductivité. Semi-conducteur : la conductivité augmente quand la température augmente car on peuple plus la bande de conduction (c'est pourquoi les semi-conducteurs étaient intrigant)
- Conductivité pour les supraconducteurs ? Résistivité qui chute à zéro en-dessous d'une température critique
- Analogie supra en méca flu ? Les superfluides : aucune viscosité. Supra : les électrons se déplacent sans collision. Superfluide : les particules de fluide se déplacent sans frottement

Passage entre binôme 21/05

- Drude : moyenne statistique après un choc, c'est quel régime stationnaire dont on parle ?
- Loi d'ohm en variable ?
- Rayon de Bohr pour donner des odg
- Comment mesurer le l_{pm} ? Dans cette expérience quelle hypothèse est plus valide dans le modèle de Drude ?
- Qu'est-ce que ça implique l'équilibre thermo local ? Thermalisation après chaque choc
- Pourquoi le modèle de Drude ne redonne pas la bonne dépendance en température ? :

- bien dire que Sommerfeld ne corrige pas ça (dans ce cas il n'y a pas de dépendance)
- Pourquoi c'est la vitesse de Fermi la vitesse à prendre en compte ?
 - Transition I/ vers II/ : quelle hypothèse ça remet en question de devoir considérer le gaz quantique ?
 - Qu'est-ce qu'il se passe si on est anisotrope ? Exemple ?
 - Rupture d'isotropie quand on applique un champ électrique dans une direction ?
 - Statistique de Fermi-Dirac : 1926
 - CL ? Ça change quoi si on prend des CL dures plutôt que périodiques ?
 - Dépendance du l_{pm} avec la température ?
 - Pour Sommerfeld : $\hbar \vec{k}(t) = \vec{p}(t)$ puis faire le PFD comme avec Drude