LP47 : Mécanismes de la conduction électrique dans les solides

21 juin 2019

Clémentine Rouvière & Corentin Pacary

Placement :

L3

Commentaires du jury

- **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 = ρv 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

- ✍ *Physique des solides*, **Ashcroft et Mermin** ⟶ Tout
- ✍ *BUP 550* ⟶ Fait tout très bien
- ✍ *Physique des électrons dans les solides. Tome 1.*, **Alloul** ⟶ Compléments
- ✍ *Physique de l'état solide*, **Kittel** ⟶ Théorie des bandes

Prérequis

- ➢ Mécanique du point
- ➢ Thermodynamique (modèle cinétique des gaz, équilibre thermodynamique)
- ➢ Mécanique Quantique (équation de Schrödinger, état, fonction d'onde)
- ➢ Electromagnétisme (densité de courant, loi d'Ohm locale)
- ➢ Crisallographie

Expériences

- ☕ Exp 1
- ☕ Exp 2

Table des matières

1 Le modèle de Drude **3**
- 1.1 Hypothèses fondamentales . . . 3
- 1.2 Mécanisme de conduction . . . 3
- 1.3 Discussion . . . 4

2 Vers une théorie quantique **4**
- 2.1 Théorie de Sommerfeld . . . 4
- 2.2 La théorie des bandes . . . 5
- 2.3 Phénoménologie . . . 5

3 Commentaires **8**

4 Questions **9**

Introduction

De manière commune, on définit les conducteurs et les isolants comme les matériau qui conduisent ou non l'électricité. Pour les conducteurs, on a utilisé la loi d'Ohm U=RI et sa forme locale $\vec{j} = \sigma\vec{E}$ qui sont des lois phénoménologiques. On va construire des modèles microscopiques, en suivant une approche plutôt historique, pour expliquer les propriétés de conduction dans les matériau conducteurs.

1 Le modèle de Drude

1.1 Hypothèses fondamentales

✍ Ashcroft p.2

Ce modèle fut développé peu après la découverte de l'électron en 1897 par Thomson. En effet, dans un conducteur, on va distinguer les électrons de conduction qui sont supposés libres et les électrons de valence qui restent localisés autour du noyau. Cette description, plus naturelle pour les métaux (liaison métallique = délocalisée), revient donc à considérer des ions positifs fixes sur les noeuds d'un réseau cristallin, et un gaz d'électrons entre ces ions. On peut alors définir la densité électronique de conduction : $n = \frac{\rho \mathcal{N}_A N_{valence}}{M}$ et on trouve typiquement $10^{28}\,\mathrm{m}^{-3}$ soit 1000 fois plus que pour un gaz parfait dans les CNTP.

Hypothèses

- En dehors des collisions, les électrons sont supposés libres (pas d'interaction avec les ions) et indépendants (n'interagissent pas entre eux)
- Le métal est supposé à l'équilibre thermodynamique local (ce qui va permettre de définir localement une température).
- On peut appliquer la théorie cinétique des gaz aux électrons
- 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 $\simeq v_0$ 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).

Maintenant que l'on a posé les hypothèses, on va s'intéresser à la conduction en elle-même.

1.2 Mécanisme de conduction

✍ Ashcroft p.7

On applique une différence de potentiel correspondant un champ $\vec{E}$. Les électrons possèdent par l'agitation thermique une vitesse initiale $\vec{v_0}$ de direction aléatoire et telle que $< v^2 >= \frac{3k_BT}{m_e}$ mais de moyenne $< \vec{v_0} >= 0$. Lorsqu'un courant traverse le conducteur, on définit la vitesse d'ensemble des électrons : $\vec{j} = n(-e) < \vec{v} >$. La vitesse des électrons à tout instant est notée $\vec{v}$. Si on applique le PFD à un électron entre deux collisions, on obtient :

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{-e}{m_e}\vec{E} \tag{1}$$

Donc entre deux collisions, $\vec{v} = \vec{v_0} - \frac{e}{m_e}\vec{E}t$ et alors

$$< \vec{v} > =< \vec{v_0} > -\frac{e}{m_e}\vec{E} < t > \tag{2}$$

$$= \frac{-e\tau}{m_e}\vec{E} \tag{3}$$

Et finalement, $\vec{j} = -ne < \vec{v} >= \frac{ne^2\tau}{m_e}\vec{E} = \sigma\vec{E}$. On obtient donc une expression de la conductivité.
Pour justifier $< t >= \tau$, voir Alloul p.113

1.3 Discussion

✍ Ashcroft p.9 et BUP p.291

Intérêt du modèle = nous donne une expression de la conductivité, ce qui représente une relation entre une grandeur macroscopique mesurable σ et une grandeur microscopique τ caractéristiques du matériau. OdG pour le cuivre, on trouve $\tau \simeq 10^{-14}\,\mathrm{s}$

On calcule alors le libre parcours moyen $\ell = v_0\tau \simeq 20\,\text{Å}$. Ce libre parcours moyen vaut plusieurs distances interatomiques, c'est donc que les électrons dans les métaux sont relativement libres.

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. (✍ voir BUP p.290) 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 $\ell \simeq 300\,\text{Å}$, soit un ordre de grandeur de plus que celui donné par le modèle de Drude.

Un autre problème de ce modèle est de considérer l'équipartition de l'énergie pour les électrons, ce qui suppose des particules classiques et $U =< \frac{1}{2}mv_0^2 >= \frac{3}{2}k_BT$ de la théorie cinétique des gaz, ce qui donnerait une capacité thermique $C = \frac{3}{2}Nk_B$ ce qui est deux fois plus faible que la capacité attendue à température ambiante par la loi de Dulong et Petit (donnée dès 1819 et qui est due aux vibrations du cristal, pas aux électrons, leur contribution est en fait 100 fois plus petite).

⬇ *Tout ceci motive la révision du modèle de Drude, pour prendre en compte le caractère quantique des électrons*

2 Vers une théorie quantique

2.1 Théorie de Sommerfeld

✍ BUP et Ashcroft p.33 ou Alloul p.117

Je le fais complètement, mais on peut faire un résumé rapide : il faut passer en quantique, l'énergie caractéristique est alors l'énergie de Fermi et plus k_BT, il faut bien voir que la théorie de Sommerfeld ne change pas grand chose aux propriétés de conduction, cela change surtout le vitesse des électrons et on peut interpréter les collisions comme des collisions sur les défauts (les phonons en vrai) et plus les sur les ions.

Les électrons sont maintenant reconnus comme des fermions, qui respectent la distribution de Fermi-Dirac. De plus, les électrons sont des objets quantiques, leur évolution est donnée par l'équation de Schrödinger stationnaire [1]. On considère toujours les électrons comme libres et indépendants, donc

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi = E\Psi \tag{4}$$

De plus, les électrons sont confinés dans un cube de métal de coté L, et ils sont libres donc il est raisonnable de les décrire par une onde plane et des conditions périodiques $\Psi = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ et $\Psi(x+L) = \Psi(x)$.

Les conditions aux limites donnent $k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L}n_{x,y,z}$, l'énergie d'un électron est alors $E = \frac{\hbar^2k^2}{2m}$. L'espace des cas est donc constitué d'un réseau cubique de coté $\frac{2\pi}{L}$, un état occupe donc un volume $\frac{8\pi^3}{V}$ soit une densité d'état $\rho_F = \frac{V}{8\pi^3}$.

Considérons qu'il y a N particules dans le volume du métal, à T=0K, d'après la distribution de Fermi-Dirac, les états sont remplis (avec une dégénérescence de 2 pour le spin) jusqu'à ce que le dernier électrons soit placé, et ait une énergie E_F dite énergie de Fermi, à laquelle correspond un vecteur d'onde k_F. Autrement dit, les électrons 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, que l'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 kF :

$$\frac{N}{2} = \frac{4\pi k_F^3}{3}\frac{V}{8\pi^3} \leftrightarrow k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \tag{5}$$

Comme dans le modèle de Drude, on a trouvé une relation entre une grandeur microscopique kF et une grandeur macroscopique n. De plus, à partir de kF , on peut déterminer une vitesse typique des électrons, appelée vitesse de Fermi.

On peut alors faire un ordre de grandeur : $v_F = \frac{\hbar k_F}{m_e}$, ce qui donne un libre parcours moyen $\ell = v_F\tau \simeq 100\,\text{Å}$ (ce qui est le résultat expérimental !) [2].

1. On cherche des états stationnaires car quand on fera de la statistique, il nous faut une densité d'état dans l'espace des énergies donc pour des énergies fixées

2. On peut aussi voir que un k typique vaut $10^9 m^{-1}$ alors que $\frac{2\pi}{L} \simeq 10m^{-1}$. Les états sont donc très resseérés et on peut bien passer à la limite continue.

Limitations : -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 même que l'existence des semi-conducteurs.

Les limitations de ces deux modèles montrent les limites de l'hypothèse des électrons libres (✍ Ashcroft p.68), il faut alors avoir recours à une théorie plus actuelle mais que l'on va présenter de manière plus succincte : La théorie de bandes.

2.2 La théorie des bandes

✍ Kittel p.159 et en complément : Ashcroft p.179, Alloul p.23 et p.116 et BUP p.307
Remarque : Dans cette partie on ne remet en cause que l'hypothèse électron libres, pas électrons indépendants.

La théorie des bandes peut être abordée à partir de plusieurs méthodes : on peut considérer le solide comme une molécule géante, et on sait que lorsque l'on met deux oscillateur identiques en contact, il y a une levée de dégénérescence et la création de deux niveaux correspondant aux énergies propres (approche ✍ Alloul p.23). En mettant N_A oscillateur en contact, on crée les bandes d'énergie. C'est l'approche des liaisons fortes qui suppose que les électrons restent localisés autour de leur noyau (on considère que leur fonction d'onde n'a des recouvrement et donc d'interaction qu'avec les atomes plus proches voisins). Cela requiert les fonctions de Bloch donc on ne fera pas ça, sauf si on a vraiment vraiment le temps (chapitre 9 et 11 de Ashcroft), avec les mains : 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).

Une autre consiste plutôt de partir de ce qu'on a, c'est à dire des électrons libres et de construire un modèle perturbé, des électrons quasi-libres. Si on suppose les électrons libres, on a $E \propto k^2$. Or les électrons quasi-libres sont toujours représenté par des ondes planes progressives. Néanmoins, chaque atome du réseau va diffuser partiellement l'onde considérée[3]. Tant que la longueur d'onde de l'onde sera différente du pas du réseau, ma superposition des ondes réfléchies ne sera pas constructive et le réseau n'aura que peu d'influence sur sur la dynamique des électrons. Lorsque λ est proche de a, il apparaît un phénomène d'interférences et le rôle du réseau devient prépondérant. Pour $k = \frac{2\pi}{a}$, les ondes réfléchies sont en phase et on obtient donc des ondes stationnaires dont la vitesse de propagation est donc nulle. Cela revient à éviter le croisement des puits de potentiels des électrons autour des atomes (voir ✍ BUP p.314). On obtient donc deux bandes d'énergie séparées par une bande interdite.

Il existe encore d'autres méthodes pour obtenir cette structure. Finalement, la structure de bandes est caractéristique d'un matériau, c'est elle qui va déterminer si celui-ci est un conducteur, un isolant ou même un semi-conducteur. On peut alors faire la phénoménologie des différents matériaux existants.

2.3 Phénoménologie

✍ BUP p.316 et Ashcroft p.443
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 comportements. 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 bonnes propriétés de conduction. Néanmoins, pour être plus quantitatif, il faut comparer la largeur de la bande interdite (appelée énergie de gap Eg) à l'énergie typique d'agitation thermique à température ambiante $k_B T_{amb} = 25meV$. Ceci permettra de distinguer les semi-conducteurs ($Eg < 2eV \simeq 100 k_B T_{amb}$) et les isolants (Eg > 2eV).

3. c'est comme une particule sur un puit de potentiel si E>V0

Conclusion

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).

Préparation

1)

Materiel

exp

- Truc

3 Commentaires

4 Questions

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 règlage 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 tau ?

Connaissez-vous l'ordre de grandeur de la magnétorésistance pour un conducteur ou un semi-conducteur ?

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).
Hyp des collisions car on ne se donne aucun modèle.

Différences de conductivité entre Cuivre, Carbone, Verre,...

Autre limite du modèle de Drude Mauvais dépendance en température.

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
Par rapport aux CL stationnnaires pour décomposer sur des ondes stationnaires

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