

LP47 - MÉCANISMES DE LA CONDUCTION ÉLECTRIQUE DANS LES SOLIDES

10 juin 2021

Deleuze Julie & Jocteur Tristan

Niveau : L3

Bibliographie

- ♣ *Physique des solides*, Ashcroft
- ♣ BUP 550 P277-335, "Propriétés électroniques des solides"

Prérequis

- Transformation quasi-statique
- Mécanique du point, Théorème de König
- Modèle cinétique du gaz parfait
- Grandeurs extensives et additives

Table des matières

1	Introduction	2
2	Modèle de Drude	2
2.1	Présentation du modèle	2
2.2	Calcul de la conductivité	3
2.3	Discussion	3
3	Le modèle de Sommerfeld	4
3.1	Caractère quantique des electrons	4
3.2	Distribution énergétique	4
3.3	Discussion	6
4	Modèle de bandes	7
4.1	Obtention des bandes	7
4.2	Interprétation	7
5	Répartition	8
6	Retours	8
6.1	Julie	8

Remarques sur les leçons précédentes

- 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. 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.

Le plan est vraiment toujours le même. Ça repose sur l'évolution historique des différents modèles, qui collent de plus en plus à l'expérience. L'an dernier un gadjo avait mis des diapos avec les bilans theorie vs exp en ajoutant chaque modèle au fur et à mesure de la leçon askip les correcteurs ont trouvé ça shiny je pense qu'il faut le faire.

1 Introduction

Je trouve ça malin de dire dès l'intro que la conduction c pas que les métaux (exemple de l'éclair dans un orage) et de se donner comme objectif d'établir une description "universelle" de la conduction électrique.

2 Modèle de Drude

2.1 Présentation du modèle

Aschcroft pour la construction du modèle, *BUP 550 p285* pour la partie expérimentale.

Trois ans après la découverte de l'électron par Thompson, Drude propose en 1900 un modèle pour expliquer la conduction dans les métaux en appliquant la théorie cinétique des gaz aux électrons du métal. Drude suppose que seuls les électrons de conduction jouent un rôle et que les électrons de valence restent passifs. On peut calculer la densité de ce gaz d'électrons :

Exemple : Dans le cuivre chaque atome apporte un électron de conduction, donc $n = N_A \frac{1 \times \rho}{M=8 \times 10^{28}} \text{ m}^{-3}$ (pour les métaux en général, l'ordre de grandeur c'est 10^{29}).

Les densités sont typiquement 10^3 fois plus grandes que celle d'un gaz parfait dans les conditions normales de pression et température, mais Drude a quand même traité les électrons comme un gaz parfait, sous les hypothèses suivantes :

- 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 , $j = nev$
- Les électrons n'interagissent pas entre eux.
- On modélise l'interaction d'un électron avec le solide par des chocs instantanés qui redistribuent aléatoirement la vitesse de l'électron. Entre les collisions, les électrons n'interagissent pas entre eux ni avec les ions. On note τ le temps moyen entre deux chocs, qu'on suppose constant.
- Les électrons sont soumis à un champ électrique E égal au champ extérieur
- Les vitesses mises en jeu sont non relativistes
- Les électrons sont classiques.
- L'équilibre thermodynamique local est assuré par le biais des chocs : les électrons sont thermalisés, on a une théorie cinétique des gaz.

Schéma collisions à faire

Utilisons ce modèle pour décrire la conduction

2.2 Calcul de la conductivité

Dans un conducteur, la loi d'Ohm (1827) donne $U = RI$. Le modèle de Drude permet de restituer cette loi, et de calculer la conductivité σ qui relie de champ électrique E appliqué et la densité volumique de courant $j = nev$ selon la loi d'Ohm locale :

$$j = \sigma E \quad (1)$$

Ashcroft p12

Étant donnée la quantité de mouvement $\langle p(t) \rangle$ moyenne (**moyenne d'ensemble!!! le temps entre collisions est déjà infinitésimal, on ne peut pas étudier le mouvement pendant dt infinitésimal si on veut un nb significatif de collisions** à l'instant t , calculons la quantité de mouvement par électron $\langle p(t+dt) \rangle$ après un intervalle de temps infinitésimal dt . Pour un électron pris au hasard deux scenari sont possibles entre t et $t+dt$:

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

$$\langle \mathbf{p}(t+dt) \rangle = \frac{dt}{\tau} \mathbf{0} + \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) (\langle \mathbf{p}(t) \rangle - e\mathbf{E}dt) \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle = -e\mathbf{E} - \frac{1}{\tau} \langle \mathbf{p} \rangle \quad (3)$$

La contribution des électrons qui ont subi une collision dans l'intervalle allant de t à $t+dt$ est seulement de l'ordre de $(dt)^2$. En effet, ces électrons constituent une fraction $\frac{dt}{\tau}$ du nombre total d'électrons. De plus, étant donné que la direction de la vitesse électronique (et de la quantité de mouvement) est distribuée de façon aléatoire immédiatement après chaque collision, la contribution de chacun de ces électrons à $\langle \mathbf{p}(t+dt) \rangle$ résulte uniquement de leur quantité de mouvement provenant de la force f depuis la collision précédente. Cette dernière contribution est acquise pendant un temps non supérieur à dt , et est donc de l'ordre de $f(t)dt$.

Ce résultat montre que l'effet des collisions individuelles est d'introduire un terme d'amortissement dans l'équation du mouvement des électrons. On accède directement à la vitesse en régime permanent :

$$\langle \mathbf{v} \rangle_{lim} = -\frac{e\tau\mathbf{E}}{m_e} \quad (4)$$

et on peut en déduire une expression de la conductivité :

$$\mathbf{j} = -ne\langle \mathbf{v} \rangle_{lim} = \sigma\mathbf{E} \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (6)$$

2.3 Discussion

BUP p289, Ashcroft p26

Le modèle de Drude présente l'avantage de fournir une expression simple de la conductivité, vérifiée dans le cas de certains métaux comme le cuivre et l'argent. Cependant il échoue à reproduire certains des résultats expérimentaux : toujours avec l'exemple du cuivre, σ est une grandeur accessible expérimentalement : $\sigma = 6 \times 10^7 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Avec n calculé plus tôt, on peut en déduire une valeur de τ : $\tau = 10^{-14}$ s. On peut aussi calculer une vitesse limite pour une densité volumique de courant de 1 A/mm^2 : $\langle v \rangle = \frac{j}{ne} \simeq 10^{-4} \text{ m/s}$. On peut calculer un libre parcours moyen λ , que l'on peut tester expérimentalement (mesure de la conductivité de films métalliques de plus en plus fins). Attention, la vitesse limite de Drude est faible devant la vitesse d'agitation thermique : $v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}} \simeq 10^5 \text{ m/s}$ à T ambiante. Cette dernière n'a aucun rôle dans la conduction mais c'est elle qui faut prendre en compte dans le calcul du libre parcours moyen. On trouve alors : $\lambda \simeq 1 \text{ \AA}$ ce qui est plausible puisque cela correspond à l'ordre de grandeur de la distance interatomique. Malheureusement pour le cuivre l'expérience donne $\lambda = 450 \text{ \AA}$.

De plus, l'expérience montre que pour les métaux $\sigma \propto \frac{1}{T}$ **courbe** ce que ne restitue pas le modèle de Drude puisqu'avec la vitesse d'agitation thermique et un libre parcours moyen indépendant de T (car dur aux collisions avec un réseau immobile) $\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$

Ça ne colle pas, les succès du modèle de Drude n'étaient que des coïncidences. Il va falloir faire plus fin.

3 Le modèle de Sommerfeld

Ashcroft Ch. 2

3.1 Caractère quantique des électrons

Le développement du modèle de Drude traite les électrons comme un gaz parfait de particules classiques. Or comme on l'a déjà mis en exergue, les électrons sont des objets quantiques. Ce traitement classique est-il donc justifié? Pour répondre à cette question, nous allons calculer la longueur d'onde thermique de De Broglie λ associé à notre système et la comparer à la distance moyenne d séparant les électrons. Pour cela, on considère un morceau de cuivre ($n = 8.10^{28} \text{ m}^{-3}$) à température ambiante $T = 300\text{K}$. On a alors :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_e k_B T}} = 4 \text{ \AA} \quad d \sim n^{-1/3} = 2 \text{ \AA} \quad (7)$$

Les deux longueurs sont comparables et donc on ne peut pas négliger les effets quantiques dans ce problème. C'est avec cette idée que Sommerfeld a décidé de reprendre le modèle de Drude en faisant intervenir le caractère quantique des électrons.

La modification essentielle (l'unique d'ailleurs) que Sommerfeld a apporté au modèle, c'est que les électrons n'ont plus des vitesses données par la distribution classique de Maxwell-Boltzmann

$$f_B(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} \quad (8)$$

mais par celle de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{\exp \frac{E-\mu}{k_B T} + 1} \quad (9)$$

Programme Python : On voit que ces distributions sont très différentes, notamment FD est limité à une occupation de 1, ce qui reflète le caractère fermionique des électrons. Plus particulièrement, à basse température, la distribution de Fermi-Dirac tend vers un palier tel que tous les états sont occupés avec une probabilité de 1 pour $E < \mu$ et sont vides avec une probabilité de 0 pour $E > \mu$. μ correspond donc à l'énergie du dernier état occupé, que l'on appelle énergie de Fermi et que l'on note E_F .

On comprend alors comment cette simple modification peut bouleverser les résultats du modèles

3.2 Distribution énergétique

On considère un gaz d'électrons de densité volumique n , confiné dans un volume V par l'attraction du réseau cationique. Pour simplifier le problème, on considère le volume comme un cube de côté L tel que $V = L^3$. En dehors du confinement, les électrons sont supposés libres et obéissent donc à l'équation de Schrödinger suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} (\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (10)$$

On sait que les solutions de cette équation sont des ondes planes telles que :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \mathcal{E}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (11)$$

Le facteur $\frac{1}{\sqrt{V}}$ permettant la normalisation de la fonction d'onde. Reste alors appliquer les conditions aux limites, on les choisit périodiques (c'est une porte ouverte aux questions, pourquoi périodique et pas rigide, il faut savoir répondre). On a alors :

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z + L) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x + L, y, z) &= \psi(x, y, z) \end{aligned} \quad (12)$$

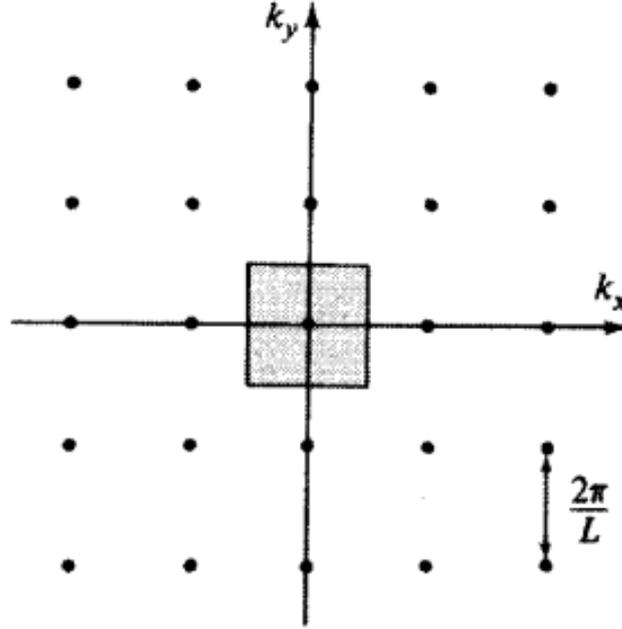
Soit, en injectant la forme d'onde plane, cela implique :

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \quad (13)$$

soit finalement :

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad n_x, n_y, n_z \text{ entiers} \quad (14)$$

Les conditions aux limites quantifie donc le vecteur d'onde associé à la solution.



Si l'on se place dans l'espace réciproque, cela signifie que chaque état représenté par un vecteur d'onde \vec{k} occupe un volume Ω de l'espace réciproque :

$$\Omega = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \quad (15)$$

Chaque état représenté par un vecteur d'onde \vec{k} étant dégénéré deux fois du fait du spin électronique, on peut définir la densité d'état dans l'espace réciproque $g(\vec{k})$. Celle-ci permet de relier le nombre d'états $d\eta$ contenus dans une variations $d\vec{k}$ du volume de l'espace réciproque selon :

$$d\eta = g(\vec{k})d\vec{k} \quad (16)$$

et ici :

$$g(\vec{k}) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \quad (17)$$

On peut alors à partir de là calculer le nombre total d'électrons N en utilisant la distribution de Fermi-Dirac précédemment introduite :

$$N = \int_0^\infty d\eta f(E) \quad (18)$$

En se plaçant à température nulle, $f(E) = 1$ pour $E < E_F$ et $f(E) = 0$ sinon donc on a, en définissant $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$

$$N = \int_0^{E_F} d\eta = \int_0^{k_F} \frac{2V}{(2\pi)^3} d\vec{k} = \int_0^{k_F} \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V k_F^3}{3\pi^2} \quad (19)$$

soit finalement :

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (20)$$

On a donc finalement relié la grandeur macroscopique n à la grandeur microscopique k_F . Cette grandeur microscopique définit le rayon d'une sphère contenant tous les états à un électron occupés, appelée sphère de Fermi ou plus généralement surface de Fermi. A partir de k_F , on peut calculer la vitesse de Fermi v_F associée aux états de plus haute énergie :

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} \quad (21)$$

Pour le cuivre, on a alors un nouveau libre parcours moyen associé :

$$l = v_F \tau \sim 100 \text{ \AA} \quad (22)$$

Cette fois la théorie colle avec l'expérience! Une interrogation subsiste tout de même, pourquoi prendre k_F pour faire le calcul du libre parcours moyen et pas n'importe quel vecteur d'onde contenu dans la sphère de Fermi? En fait seuls les électrons au bord de la sphère participent effectivement à la conduction.

En effet, si on reprend le modèle d'électrons soumis à un champ \vec{E} et à une force de frottement visqueux on a :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - \frac{m}{\tau} \vec{v} \quad (23)$$

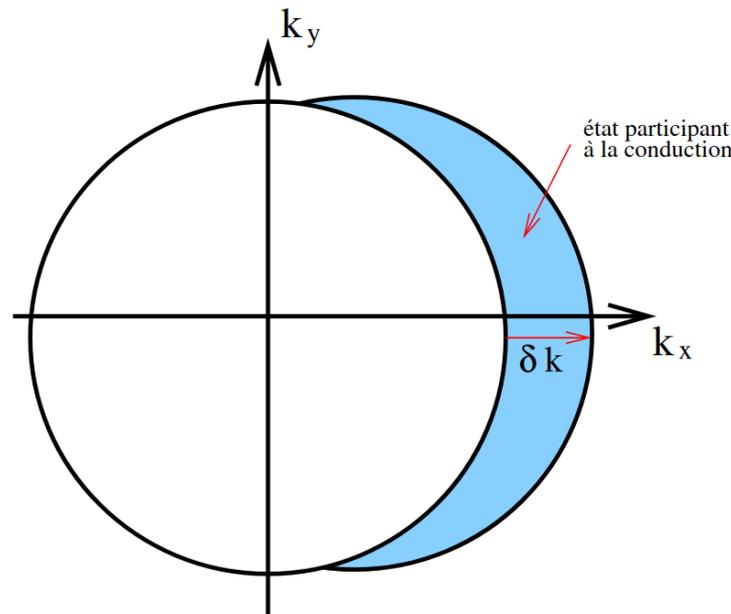
et donc :

$$\vec{v} = -e\vec{E}\tau/m + Ce^{-t/\tau} \quad (24)$$

Pour $t \gg \tau$ on a donc :

$$\vec{v} = -e\vec{E}\tau/m \quad (25)$$

Cela correspond à un déplacement en bloc de $\delta\vec{k} = -e\vec{E}\tau/\hbar$.



On voit donc bien que seuls les états en bord de sphère participent à la conduction. (faire une AN de k_F et δk pour le cuivre et un certain champ ou c'est too much juste pour ça?)

3.3 Discussion

L'approche semi-classique de Sommerfeld permet donc de retrouver un libre parcours moyen théorique cohérent avec l'expérience en tenant compte du caractère quantique, plus particulièrement fermionique, des électrons. Toutefois, ce modèle reste tout de même très limité par son approximation d'électrons libres. Par exemple, il ne permet pas d'expliquer pourquoi certains matériaux comme le diamant sont isolants alors que le cuivre est conducteur. La différence est pourtant frappante : la conductivité d'un métal peut atteindre $10^{12} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ et celle d'un isolant $10^{-20} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Cette gamme de 10^{-32} est la plus grande disparité existant dans les propriétés des solides. Pour expliquer cela il faut prendre en compte l'interaction des électrons avec le réseau cationique...

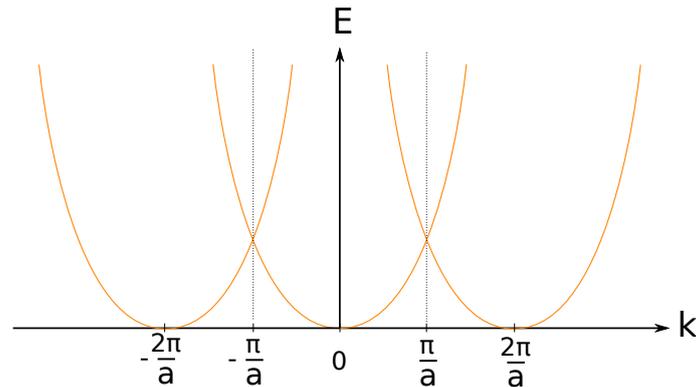
4 Modèle de bandes

4.1 Obtention des bandes

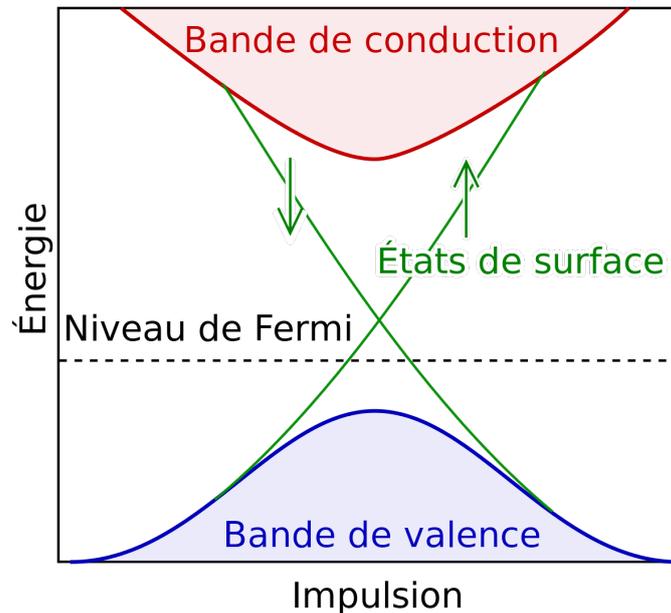
Les calculs précédents ont utilisé l'hypothèse que les niveaux d'énergie étaient répartis de manière continue. C'est vrai dans le cas des électrons libres, mais si les électrons interagissent avec un réseau périodique il apparaît des zones d'énergies permises et interdites appelées bandes. Pour simplifier, on va se placer dans le cas d'un réseau en 1 dimension donné par une chaîne atomique périodique de pas a .

Le théorème de Bloch dit que dans un potentiel périodique, une particule peut être décrite par une onde de vecteur d'onde k et que les énergies sont périodiques en k , de période $\frac{2\pi}{a}$.

En traçant l'énergie des électrons libres dans ce réseau, on obtient le graphe suivant :



On constate qu'au bord de la zone de Brillouin, les énergies sont dégénérées. Les électrons interagissent donc entre eux (en termes d'ondes il y a interférence) ce qui entraîne une levée de dégénérescence :



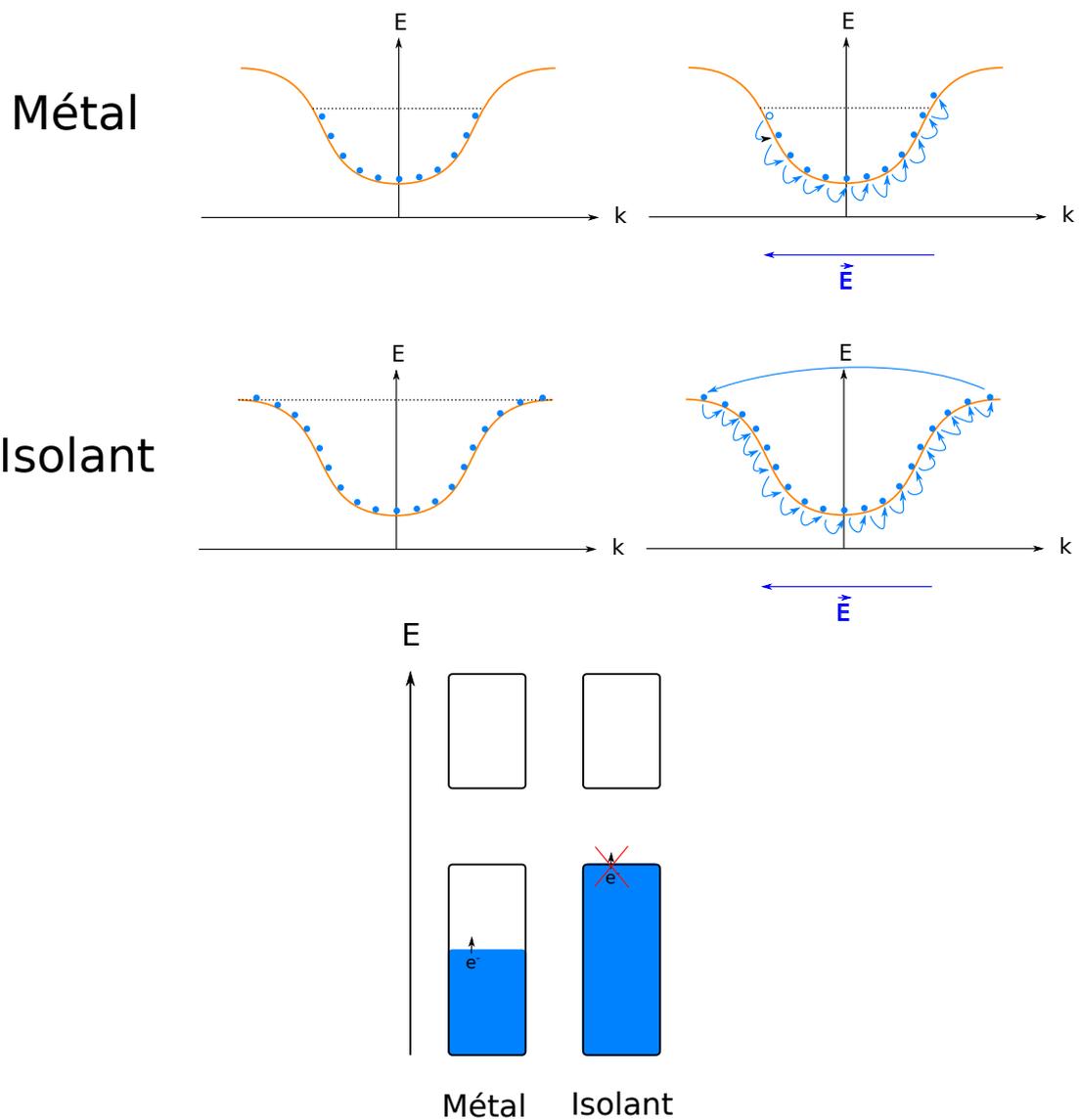
Il apparaît un domaine d'énergie interdit aux électrons, et des domaines accessibles.

On a une autre manière de voir cette apparition de bandes : pour un atome d'hydrogène, les niveaux d'énergies sont quantifiés. Lorsqu'on en ajoute un autre, les niveaux sont dédoublés avec une légère dégénérescence. À chaque fois qu'on rajoute un atome, on crée de nouveaux niveaux légèrement dégénérés, et donc au cas limite où ce nombre est très grand 10^{23} , les niveaux d'énergies accessibles sont des bandes continues séparées par des gap.

<http://toutestquantique.fr/metaux/> (video cool pour expliquer ça) ;

4.2 Interprétation

Deux cas sont possibles :



Conclusion

Ouverture sur les phonons parce qu'on peut pas en parler dans la leçon niveau L3 et que c'est ce qu'il faut pour bien décrire l'interaction electron réseau.

5 Répartition

Julie fait Drude et Tristan fait Sommerfeld + bandes

6 Retours

- T'as pas fini ton premier tiret mais j'imagine que c'est l'expression de la densité de courant.
- J'ai pas bien compris comment ils mesuraient le libre parcours moyen expérimentalement ?
- Je dirais pas zone de Brillouin à l'oral perso parce que ça supposerait une petite réintroduction du terme je pense.

6.1 Julie

-