

LP47 – MÉCANISMES DE LA CONDUCTION ÉLECTRIQUE DANS LES SOLIDES

17 juin 2021

Oui
MR C

Nicolas Barros & Abel Feuvrier

Quand je pense à Fernande,

Georges Brassens Fernande

Niveau : L3

Commentaires du jury

Bibliographie

✦ *Oxford Solid States Basics*, **Simon**

✦ *Physique de l'état solide*, **Kittel**

✦ *Physique des solides*, **Ashcroft et Mermin**

→ ca serait cool un truc aussi bien dans tous les domaines

→ Allez il est pas mal quand même

→ Il est trop bien puis en fait c'est que les 70 premières pages qui nous intéressent

Prérequis

- Mécanique du point (pour le modèle de Drude)
- Physique statistique : distribution de Fermi-Dirac
- Electromagnétisme : densité de courant, loi d'Ohm locale
- Mécanique quantique, électrons dans une boîte

Expériences

- ☞ Un slider MB FD BE ?
- ☞ une animation cool pour les collisions de Drude ?

Table des matières

1	Modèle de Drude (1900)	2
1.1	Hypothèses	2
1.2	Expression de la conductivité	2
1.3	Résultats et limites	3
2	Modèle de Sommerfeld	3
2.1	Motivation : Description quantique des électrons	3
2.2	Hypothèses du modèle de Sommerfeld	4
2.3	Développement et apports du modèle de Sommerfeld	5
2.4	Comparaison Drude / Sommerfeld	5
2.5	Limite du modèle de Sommerfeld / des électrons libres	6
3	Modèle de Fernande	6
3.1	Modèle jouet	6
3.2	Interprétation de la conduction	6
4	Bonus	7
4.1	Compléments sur le modèle de Drude	7
4.1.1	Loi de Wiedemann-Franz	7
4.1.2	Libre parcours moyen	7

Introduction

Un matériau conducteur est un matériau où apparaît une densité de courant électrique $\vec{j}$ quand on lui applique un champ électrique $\vec{E}$. On a alors la loi d'Ohm locale (en prérequis) $\vec{j} = \gamma \vec{E}$. Comment ça marche ? Comment l'interpréter microscopiquement ?

1 Modèle de Drude (1900)

1.1 Hypothèses

Il faudra bien préciser quand on les utilise, c'est subtil et le jury nous attend sûrement dessus.

- Les électrons sont les seuls porteurs de charge responsables de la conductivité ; en notant leur densité n et leur vitesse moyenne $\langle \vec{v} \rangle$, on a $\vec{j} = -ne \langle \vec{v} \rangle$
- Les électrons n'interagissent pas entre eux.
- On modélise l'interaction des électrons avec les ions par des collisions qui redistribuent aléatoirement la quantité de mouvement des électrons. On note τ la durée moyenne entre deux chocs pour un électron donné.
- Les électrons sont soumis à un champ électrique $\vec{E}$ qu'on identifie au champ extérieur appliqué.
- Les vitesses des électrons sont non relativistes, les électrons sont non relativistes.
- Pas de gradient de température.

1.2 Expression de la conductivité

On s'intéresse à la quantité de mouvement $\vec{p}(t)$ d'un électron entre t et $t + dt$. Pendant cette petite durée dt :

- soit il y a choc ; alors la quantité de matière de l'électron devient $\vec{p}_c(t + dt)$. Ce scénario a une probabilité dt/τ de se produire.
- soit il n'y a pas choc ; alors, d'après le principe fondamental de la dynamique appliqué à l'électron, $\vec{p}(t + dt) = \vec{p}(t) - e\vec{E}dt$. Ce scénario a une probabilité $1 - dt/\tau$ de se produire.

On a donc, en faisant un "bilan" :

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

qui devient en réorganisant :

$$\frac{d\vec{p}}{dt}(t) = \frac{1}{\tau} \vec{p}_c(t) - \frac{1}{\tau} (\vec{p}(t) - e\vec{E}) \quad (2)$$

On va moyenner ce résultat (obtenu pour un électron seul) sur un volume mésoscopique. Alors, d'après l'hypothèse 3, le terme $\langle \vec{p}_c(t) \rangle$ s'annule, et on obtient :

$$\left\langle \frac{d\vec{p}}{dt} \right\rangle(t) + \frac{1}{\tau} \langle \vec{p} \rangle(t) - e\vec{E} \quad (3)$$

Donc la quantité de mouvement moyenne des électrons, après un régime transitoire de durée $\simeq \tau$, atteint une valeur constante $\langle \vec{p}_\infty \rangle = e\tau \vec{E}$.

En utilisant l'hypothèse 1, on retrouve alors la loi d'Ohm locale :

$$\langle \vec{j} \rangle = \sigma \vec{E} \quad \text{avec } \sigma = -\frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (4)$$

Application numérique : pour les métaux on a $n \simeq 10^{28} \text{ m}^{-3}$ et $\sigma \simeq 10^7 \text{ S/m}$, d'où $\tau \simeq 10^{-14} \text{ s}$.

1.3 Résultats et limites

On obtient une expression simple de la conductivité! Et en plus on vérifie la loi de Wiedemann-Franz (voir annexe).

Mais ce modèle ne donne pas la bonne dépendance de σ en température. Expérimentalement, on observe $\sigma \propto 1/T$, alors que le modèle donne $\sigma \propto 1/\sqrt{T}$. (Selon le timing, on peut passer tout de suite à la partie suivante ou donner le raisonnement suivant.)

Pour obtenir la dépendance en T de la conductivité, on va chercher la dépendance de τ en T , en l'exprimant à partir de paramètres microscopiques.

On introduit le libre parcours moyen l d'un électron et sa vitesse moyenne v . On a alors (en ordre de grandeur) $\tau = l/v$. Le libre parcours moyen est indépendant de la température¹ et la vitesse est donnée par l'équipartition de l'énergie (en effet, un calcul d'ordre de grandeur montre que la vitesse de dérive des électrons, due au champ électrique, est très petite devant la vitesse due à l'agitation thermique); on a donc $v = \sqrt{3k_B T/m_e}$, ce qui donne bien $\sigma \propto 1/\sqrt{T}$.

Donc il va falloir revenir sur certaines hypothèses... Un rapide calcul nous donne que la distance entre atomes de métal vaut $n^{-1/3} \simeq 10^{-10} \text{ m}$ et que la longueur d'onde de De Broglie associée vaut $\lambda = \frac{h}{mv} \simeq 10^{-10} \text{ m}$ aussi. Donc un traitement quantique s'impose! Plus précisément, on va prendre en compte la nature fermionique des électrons.

2 Modèle de Sommerfeld

Sommerfeld a été nommé au prix nobel 81 fois. Il ne l'a jamais eu. On serait en 2015 j'aurais fais une blague sur DiCaprio mais ça marche plus.

Intro : Simon chapitre 4

Historiquement, le modèle de Drude découle de la découverte de l'électron par Thomson en 1896, ainsi que de la théorie cinétique des gaz de Maxwell et Boltzmann quelques décennies plus tôt. Cependant, la découverte du principe d'exclusion de Pauli en 1925 fit réaliser à plusieurs, dont Sommerfeld, que la nature quantique des électrons - et donc la statistique appropriée- devait être prise en compte.

2.1 Motivation : Description quantique des électrons

On peut calculer la longueur d'onde de de Broglie thermique et constater que c'est du même ordre que la distance typique électron-électron. On peut estimer la longueur d'onde de de Broglie par $\lambda_{DB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e k_B T}}$. Application numérique. On obtient de l'ordre de quelques angstroms, alors que dans un cristal -d'un métal par exemple- la distance inter-atomique est de l'ordre de l'angstrom. Problème : ça se recouvre!

On doit donc utiliser une statistique quantique adaptée aux électrons -et je dirais même aux fermions-, la statistique de Fermi-Dirac/

Pour un système d'électrons libres (cad sans interactions entre eux, sans interaction avec les impuretés ou le cristal ou quoi que ce soit) d'électrons au potentiel chimique μ , la probabilité de trouver un état propre d'énergie E est donnée par

$$n_{FD}(\beta(E - \mu)) = \frac{1}{e^{\beta(E - \mu)} + 1} \quad (5)$$

1. beaucoup de choses sous le tapis, voir annexe

Remarque Mangeolle sur les statistiques

Attention aussi, il faut savoir que toutes les statistiques (MB, FD, BE) finissent par coïncider à la limite des hautes énergies ; il faut donc pouvoir dire pourquoi les électrons de haute énergie ne sont pas ceux qui nous intéressent, en même temps qu'on explique pourquoi ceux des profondeurs de la mer de Fermi ne nous intéressent pas non plus. Pour cela, il faut absolument montrer ce qui se passe si on ajoute un potentiel électrique : le potentiel chimique n'est plus ϵ_F mais $\epsilon_F + eV$, donc la « marche » de FD se décale vers la droite (pour $V > 0$) et les seuls électrons donc la population change sont ceux qui sont autour de μ . C'est là une chose qui manquait à la leçon de Boris : on voit comment les électrons peuplent le métal à l'équilibre, et on ne parle pas vraiment de la conduction finalement : comment on voit que les électrons bougent ? Ci-dessus on le voit de façon un peu détournée : s'il y a plus d'électrons dans la mer de Fermi là où $V > 0$ et moins là où $V < 0$, c'est bien qu'à un moment les électrons se sont déplacés du bas vers le haut potentiel, mais on ne connaît pas vraiment la dynamique

On peut maintenant faire joujou avec des graphes selon la température.



Faire Joujou avec un slider

fermivsboltzmann.py

⊖ 1 min

Quelques trucs à dire :

- Equivalence des deux distributions à hautes énergies
- Grand écart à basses températures
- à $T=0$, FD se résume à un échelon. La limite entre $n=1$ et $n=0$ se trouvant à $T=0$ pour $\epsilon = \mu$ -Important pour la suite.

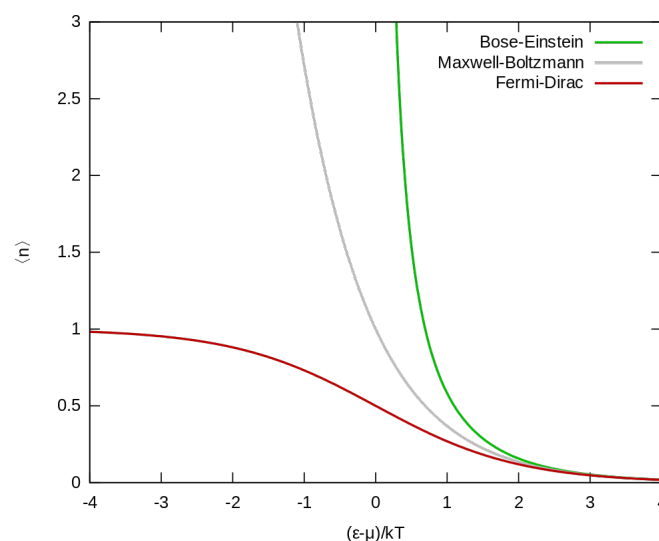


FIGURE 1 – On va faire joujou avec python. Source wiki

2.2 Hypothèses du modèle de Sommerfeld

Comme l'a si bien dit Pascal Wang : Résumé de l'approche de Sommerfeld L'approche de Sommerfeld revient à changer la distribution des vitesses des électrons, supposée de type Maxwell-Boltzmann par Drude, par la distribution quantique de Fermi-Dirac. L'énergie caractéristique est alors l'énergie de Fermi et non plus kBT . Finalement, la théorie de Sommerfeld ne change pas grand chose aux propriétés de conduction, mais plutôt aux propriétés thermodynamiques.

La théorie de Sommerfeld va reposer sur plusieurs approximations

- Approximation des électrons libres : les ions métalliques jouent un rôle mineur
- Les interactions des électrons entre eux sont ignorées.

- Confinement : les électrons . Confinement Les électrons sont confinés dans une enceinte de taille $L \times L \times L$. Dans la limite L infini, le détail de la forme de l'enceinte importe peu. De plus, l'enceinte est choisie de façon à vérifier le passage au continu (taille caractéristique très grande devant $(1/n)^{-3/2}$)
- Basse température, état fondamental On étudie l'état fondamental. Cela revient à supposer que $T = 0K$: la distribution de Fermi-Dirac est une marche.

2.3 Développement et apports du modèle de Sommerfeld

Ici tout se trouve dans le 4.1 du Simon. Beaucoup plus fluide, utilise explicitement Fermi-Dirac

Vous avez pu voir dans un cours de mécanique quantique qu'en considérons des électrons dans une boîte de volume $V = L^3$, à l'aide de conditions aux frontières de la forme $\psi(x+L) = \psi(x)$, on a pu montrer que les vecteurs d'ondes k étaient quantifiés, et que les fonction d'onde planes avaient comme énergie :

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6)$$

De plus, de part la définition de la probabilité n_F , pour obtenir le nombre total d'électron N de notre système, il suffit de sommer sur les k ainsi quantifiés les probabilité de trouver un électron pour chaque k .

$$N = 2 \sum_k n_F(\epsilon(k) - \mu) \quad (7)$$

Où le facteur 2 vient du fait que pour chaque vecteur d'onde k , on a deux spins possible pour l'électron. Cependant d'après nos hypothèses (on peut les numéroté ce sera classe pour montrer qu'on les utilise toutes), on peut passer au continu. On transforme la somme en intégrale, par la technique classique

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk n_F(\epsilon(k) - \mu) \quad (8)$$

On garde ça en tête. Maintenant on va définir un concept fort utile, l'énergie de Fermi.

L'énergie de fermi E_F est le potentiel chimique à température nulle.

A cette énergie, on peut faire correspondre un vecteur d'onde ainsi qu'une vitesse (vous l'aurez deviné... de Fermi).

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \text{ et } v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$$

Remarque sur l'énergie de Fermi

On verra ça avec les bandes. Mais c'est pas forcément l'énergie de l'état occupé de plus haute énergie. A température nulle, E_F se trouve pile entre HO et BV

Vous vous rappelez quand on a joué avec la température pour les différentes statistiques quantiques? On a vu que n_F se réduisait à une fonction échelon, un bon heaviside, à $E = \mu$. Mais à $T=0$, μ c'est E_F ! On peut donc considérablement simplifier notre expression de N ! Il suffit d'intégrer les k en s'arrêtant à k_F , et sur tout ce domaine n_F vaut 1.

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk \quad (9)$$

Attention tous mes k d'avant c'était des vecteurs, où des normes de vecteurs parfois, c'est le zbeul mais pg tu sais qui est quoi.

Cette dernière intégrale, c'est juste le volume d'une sphère de rayon k_F . En posant $n = N/V$ -c'est bien de bosser en intensif, c'est parfait on a :

$$E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m} \quad (10)$$

2.4 Comparaison Drude / Sommerfeld

Source : Chapitre 4 OSSB, Paragraphe 2.3 Yohann Faure, Paragraphe 2.3 Cléments

On vient d'obtenir une vitesse caractéristique des électrons de conduction v_F à l'aide de l'application de la statistique de FD au gaz d'électrons. ODG : environ 10^6 m/s. La définition de la conductivité ne change pas, mais elle ne dépend plus de la température à présent -voir expression de E_F .

Et Wiedemann-Franz dans tout ça? Et bien la capacité calorifique du gaz d'électrons change également! Ce n'est pas dans le cadre de cette leçon, mais on peut à présent comparer les deux modèles :

	Drude	Sommerfeld
Conductivité électrique	$\sigma = \frac{ne^2\ell}{m_e v_*}$ $v_* = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ $\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$	$\sigma = \frac{ne^2\ell}{m_e v_F}$ $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ σ indépendante de T
Conductivité thermique	$\kappa = \frac{1}{3} v_* c_v \ell$ $c_v = \frac{3}{2} n k_B$ $\kappa \propto \sqrt{T}$	$\kappa = \frac{1}{3} v_F c'_v \ell$ $c_v = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\mathcal{E}_F} \right) n k_B$ $\kappa \propto T$
Loi de Wiedemann-Franz	$\frac{\kappa}{\sigma T} = \text{cste}$	$\frac{\kappa}{\sigma T} = \text{cste}$

FIGURE 2 – Source YohannFfaure : Tableaux à refaire avant les oraux pour projeter sur slide, mais très cool

2.5 Limite du modèle de Sommerfeld / des électrons libres

Cette sous partie sert davantage de transition. Regarder le paragraphe 4.5 du OOSB ou le Chapitre 3 du Ashcroft, et en choisir un. En vrac :

- Comment établir le nombre d'électrons de valence par atome ? Pourquoi est-ce 1 pour le cuivre et 2 pour le fer ? cf tableau 1.1 du Ashcroft.
- Quid des isolants ?
- L'interaction electron-electron ne semble pas si négligeable (cf calculs odg). Il a fallu que Landau mette les mains dans le cambouis pour avancer là dessus.
-

3 Modèle de Fernande

➤ OOSB <3

3.1 Modèle jouet

Pour affiner encore notre modèle, on va encore revenir sur une hypothèse du modèle de Drude : celle qui concerne l'interaction avec le milieu. Jusqu'ici, on n'a rien précisé sur la nature de ce milieu ; en particulier, on n'a pas utilisé la structure périodique des solides. On va se pencher dessus maintenant, grâce à un modèle simple.

On considère le cas d'un solide 1D dont les atomes sont espacés d'une distance a (schéma au tableau). Cette périodicité dans l'espace donne une périodicité dans l'espace des phases (distance $\Delta k = 2\pi/a$). Résultat, sur le graphe $E = f(k)$, on se retrouve avec des paraboles à intervalle régulier. En particulier, ces paraboles se croisent pour $k = (n + \frac{1}{2})\frac{2\pi}{a}$.

Or elles ne peuvent pas se croiser (parce que fermions je crois, faut que je vérifie). Autour de ces points, on doit donc prendre en compte le potentiel des ions en tant que perturbation. On laisse les matheux faire le calcul, et on se retrouve avec une structure de bandes.

3.2 Interprétation de la conduction

k_F est en-dessous de la bande interdite : it's free real estate

k_F est dans la bande interdite : sad reacts only
 k_F est au-dessus de la bande interdite : stonks

Conclusion

<https://www.youtube.com/watch?v=NPaHlp7Wwlg>

4 Bonus

4.1 Compléments sur le modèle de Drüde

4.1.1 Loi de Wiedemann-Franz

La loi de Wiedemann-Franz (1853) est une loi qui lie la température T , la conductivité électrique σ et la conductivité thermique κ d'un métal, selon la relation :

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad (11)$$

où $L = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ est appelée constante de Lorenz ou rapport de Wiedemann-Franz.

Qualitativement, cette loi traduit que dans les métaux, les transferts de chaleur et le courant reposent tous les deux sur le mouvement des (mêmes) électrons. Pour une explication plus approfondie (pas forcément ultra utile mais on sait jamais) voir Wikipédia ou Landau 10.

Drüde trouve $\sigma \propto 1/\sqrt{T}$ et $\kappa \propto \sqrt{T}$, alors qu'empiriquement on trouve plutôt $\sigma \propto 1/T$ et κ indépendante de T .

En fait Drude arrive à avoir Wiedemann-Franz grâce à deux erreurs d'un facteur 100 qui se compensent : la chaleur spécifique utilisée dans le calcul est bien trop petite, mais la vitesse des électrons mesurées l'est également. Ça vient du fait qu'on a utilisé un gros $c_v = \frac{3}{2}k_B$ qui ne marche pas vraiment expérimentalement. Là où on voit bien que ça déconne, c'est dans l'étude de l'effet Peltier : le facteur 100 ne se fait plus compenser, gros écart Drude/ Théorie.

4.1.2 Libre parcours moyen

Le plus gros truc mis sous le tapis dans la leçon est l'indépendance du libre parcours moyen l des électrons par rapport à la température. Une explication est trouvable à la page 16 du Ashcroft.

Historiquement, Drüde a estimé $l \simeq 10^0 \text{ Å}$ (distance inter-atomes), mais les valeurs expérimentales donnent 10^2 Å (cf BUP 550). Sauf que de l'autre côté, le bonhomme s'est aussi planté de deux ordres de grandeur sur la vitesse, ce qui lui a fait retrouver le bon ordre de grandeur pour τ . Balèze.

La lecture des deux premiers chapitres du Ashcroft ainsi que les rapports de Léo Mangeolle devraient suffir à contrer toutes les questions - sauf celles de Léo Mangeolle.