Mécanisme de la conduction électrique dans les solides

Niveau

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 $j = \rho v$ est une définition de la vitesse d'ensemble v, plutôt que de j. Par ailleurs, trop de candidats figurent que le modèle de Drude est une description réaliste de la réalité microscopique.

Bibliographie

—

pré-requis : la physique en entier

— Mécanique du point
— Thermodynamique : théorie cinétique du gaz parfait, équilibre thermodynamique local,
— Electrocinétique : diode, loi d'Ohm globale
— Electromagnétisme : densité de courant, loi d'Ohm locale
— Cristallographie : structure des métaux
— Équation de Maxwell
— Distribution de Fermi-Dirac

Expériences

—

Table des matières

1 Modèle de Drude **2**
1.1 Cadre et hypothèses 2
1.2 Conductivité 2
1.3 Conséquences et limites du modèle 3

2 Vers une description quantique : Modèle de Sommerfeld **3**
2.1 Modèle de Sommerfeld 3
2.2 Conséquences et limites du modèle de Sommerfeld 5

3 Modèle des bandes **6**
3.1 Bandes énergétiques 6
3.2 Description et interprétation 6

Introduction

On connaît la loi d'Ohm dans les matériaux conducteurs, sous forme intégrale $U = RI$ ou locale $\vec{j} = \sigma\vec{E}$. Ce sont des lois phénoménologiques. Au début du XX^{e}siècle, on cherche à modéliser la conduction électrique dans les métaux, et quelques modèles commencent à émerger.

1 Modèle de Drude

1.1 Cadre et hypothèses

Drude propose ce modèle en 1900. **Hypothèses**

— Les électrons de conduction sont fournis par chaque atome et délocalisés à l'échelle du métal. Les ions positifs du réseau sont fixes. Les électrons sont les seuls résponsable de la conduction et on a $\vec{\mathbf{j}} = -ne < \vec{\mathbf{v}} >$

— Pas d'interaction longue portée entre cations et électrons.

— Néanmoins, on suppose que régulièrement, les électrons entre en collision avec la maille du réseaux (ou les phonons). La vitesse des électrons est alors redistribuée aléatoirement. On supposera que ce choc arrive en même temps pour tous les électrons avec un temps moyen de choc $\tau \simeq 10^{-14}$s

— Pas de champ magnétique externe.

— Electrons non relativistes.

— On a fait l'hypothèse que $\vec{\mathbf{E}}$ est uniforme à l'échelle d'un volume mésoscopique d'électrons sinon, il faut considérer une théorie non locale. Cela se traduit par la condition $\lambda \ll l_p \simeq 10^{-8}m$ où l_p est le libre parcours moyen d'un électron.

On cherche à relier $\vec{\mathbf{j}}$ le vecteur densité de courant au champ électrique.

Quelques ordres de grandeurs : Pour du cuivre : chaque atome donne un électron de conduction. Connaissant la massevolumique $\rho = 8.9103\text{kg/m}^3$ et la masse molaire M= 63.5g/mol, on en déduit la densité d'électrons de conduction $n = 8.5.10^{28}e^-/m^3$, à comparer avec $n \simeq 10^{25}m^{-3}$ pour un gaz parfait dans les cntp. Pour un courant de 1A dans un fil de cuivre de section 1mm^2 j= $10^6 A/m^2$, $\langle v\rangle \simeq 0.1mm/s$. D'autre part, à température ambiante,$v_{th} \simeq 10^5$m/s.

1.2 Conductivité

On étudie l'évolution de la quantité de mouvement de l'électron i :

$$\vec{\mathbf{p}}_i(t + \mathrm{d}t) = \frac{\mathrm{d}t}{\tau}\vec{\mathbf{p}}^+_{i,0} + \left(1 - \frac{\mathrm{d}t}{\tau}\right)\left[\vec{\mathbf{p}}_i(t) - e\vec{\mathbf{E}}\right]$$

Ce qui nous intéresse c'est une grandeur moyenne aussi on considère :

$$\langle p\rangle\,(t) = \frac{1}{N}\sum_i p_i(t)$$

C'est une moyenne d'ensemble. Or comme on a supposé la répartition des vitesse après le choc aléatoire, on a : $\sum_i p^+_{i,0} = \vec{\mathbf{0}}$ On en déduit que l'équation se réécrit :

$$< p(t + \mathrm{d}t) >= \left(1 - \frac{\mathrm{d}t}{\tau}\right)\left[\langle p\rangle\,(t) - e\vec{\mathbf{E}}\right] \implies \frac{\partial}{\partial t} < p >= -eE - \frac{1}{\tau} < p >$$

On voit donc que les chocs des électrons sont en fait modélisés par des frottements visqueux par ce modèle.

C'est une équation du premier ordre qui nous permet d'avoir la vitesse limite pour $t \gg \tau$:

$$< \vec{\mathbf{v}}_{lim} >= -\frac{e\tau}{m}\vec{\mathbf{E}}$$

Finalement on a donc :

$$j = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{\mathbf{E}} = \sigma\vec{\mathbf{E}}$$

ODG : $\tau \approx 1 \times 10^{-14}\,\mathrm{s}$. On l'interpète comme le temps moyen entre 2 chocs sur le réseau de cations. Pour le cuivre, $n \approx 1 \times 10^{29}\,\mathrm{m}^{-3}$, $\sigma_0 \approx 6 \times 10^7\,\mathrm{S/m}$.

Semi conducteur : $n \approx 1 \times 10^{23}\,\mathrm{m}^{-3}$, $\sigma_0 \approx 10^{-6}$ à $1 \times 10^4\,\mathrm{S/m}$.

1.3 Conséquences et limites du modèle

La valeur de la conductivité obtenue à partir du modèle de Drude est proche de la valeur expérimentale pour le cuivre ou l'argent.

	Cuivre	Argent
σ_{Drude} $(\mathrm{S \cdot m^{-1}})$	2×10^7	1.6×10^7
σ_{exp} $(\mathrm{S \cdot m^{-1}})$	6.0×10^7	6.3×10^7

Loi de Wiedmann-Franz : Ce modèle permet aussi de retrouver la loi de Wiedmann-Franz :

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \mathcal{L}T$$

(κ : conductivité thermique).

En effet,

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{ne^2}{m}\frac{l}{v_0}$$

avec le libre parcours moyen l et la vitesse moyenne v_0. En supposant que les électrons forment un gaz thermalisé à l'équilibre se comportant comme des particules classiques, $v_0 = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$.

Un modèle cinétique (lien cliquable) de la conductivité thermique dans les matériaux donne la relation $\kappa = \frac{1}{3}v_0^2 c_v \tau = \frac{1}{3}v_0 c_v l$. Pour la capacité thermqiue par particule, on reprend le modèle classique qui donne la loi de Dulong et Petit : $c_v \approx \frac{3}{2}nk_B$.

En remettant tout cela ensemble, on obtient

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2}\frac{k_B^2}{e^2}T \propto T$$

Drude obtient la valeur $\mathcal{L} = 1.12 \times 10^{-8}\,\mathrm{W \cdot \Omega \cdot K^{-2}}$. C'est remarquablement proche de la valeur réelle, $2.44 \times 10^{-8}\,\mathrm{W \cdot \Omega \cdot K^{-}}$ à un facteur 2 près.

Mais... le modèle de Drude possède un gros défaut. On peut estimer la valeur du libre parcours moyen, à partir de $\tau = 1 \times 10^{-14}\,\mathrm{s}$ et la valeur de v_0 obtenue avec le théorème d'équipartition de l'énergie : $1 \times 10^6\,\mathrm{m/s}$. Le libre parcours moyen obtenue est alors $l = \tau v_0 \approx 1\,\text{Å}$.

Or, ce libre parcours moyen est mesurable : on considère une plaque conductrice dont on mesure la conductivité en fonction de l'épaisseur. Lorsque la plaque atteint une centaine Angström, on note une grande différence : c'est qu'on a atteint le libre parcours moyen de l'électron dans le métal.

Par un heureux hasard, Drude trouve avec son modèle une vitesse et un libre parcours moyen 100 fois trop élevés, ce qui lui permet de trouver une valeur raisonnable de τ.

2 Vers une description quantique : Modèle de Sommerfeld

2.1 Modèle de Sommerfeld

Comme le modèle de Drude donne de bon résultat concernat les conductivité, on garde l'expression de la conductivité. Cependant, on remarque que la longueur d'onde de de Broglie des électrons est plus grande que la distance entre atome : longueur d'onde de De Broglie à température ambiante 300 K :$\lambda = h/p = h/\sqrt{2mek_BT} = 7.6 \times 10^{-9}\,\mathrm{m}$ contre la distance inter-électrons $d = 1/n^3 = 5 \times 10^{-10}\,\mathrm{m}$

Il faut donc envisager un traitement quantique : ce sont des fermions répondant à la distribution de Fermi Dirac :

Les hypothèses

— Electrons libres et indépendants

— Les électron sont confiné dans une boite de taille $L \times L \times L$ périodiques (l'idée est que si la taille de la boite est suffisament grande ca ne changera rien).

— On fait l'approximation continue (la distance interatomique est très faible devant l'échelle de la boite) pas besoin si on ne fait pas l'intégral avec la distribution de Fermi

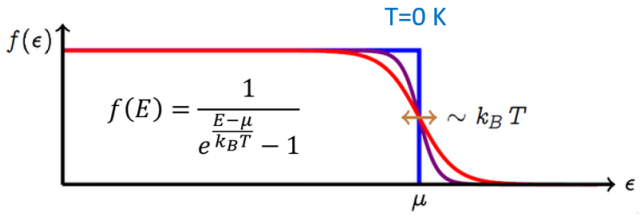

FIGURE 1 – *Distribution de Fermi*

— On étudie l'état fondamental

Comme on suppose les électrons indépendants, on va considéré un seul électron. Sa fonction d'onde suit l'équation de Schrodinger, comme on considère le potentiel (nulle et) indépendant du temps on s'intéresse à l'équation aux valeur propre de l'équation de Schrodinger indépendante du temps (on cherche les solutions stationnaires).

$$H\psi(\vec{\mathbf{r}}) = E\psi \implies -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}\psi = E\psi$$

Les solutions de cette équation sont des ondes planes :

$$\psi_{\vec{\mathbf{k}}}(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{\mathbf{k}}\vec{\mathbf{r}}} \quad \text{avec} \quad E(\vec{\mathbf{k}}) = \frac{\hbar^2 \vec{\mathbf{k}}^2}{2m}$$

Avec nos conditions aux limites périodique dites de Born Von Karman :

$$\begin{aligned}
\psi_{\vec{\mathbf{k}}}(x+L,y,z) &= \psi_{\vec{\mathbf{k}}}(x,y,z) \\
\psi_{\vec{\mathbf{k}}}(x,y+L,z) &= \psi_{\vec{\mathbf{k}}}(x,y,z) \\
\psi_{\vec{\mathbf{k}}}(x,y,z+L) &= \psi_{\vec{\mathbf{k}}}(x,y,z)
\end{aligned}$$

Ceci quantifie les vecteurs d'ondes possible :

$$\vec{\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{L}\begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}$$

On a donc pavé l'éspace de vecteurs d'onde par des petits cube de volumes : $\frac{(2\pi)^3}{V}$.

On a donc les vecteurs d'onde accéssibles par chaque électrons indépendant. Maintenant on met tous les électrons ensemble. On doit respecter le principe de Fermi, donc deux électrons ne peuvent être dans le même état. On remplit donc les différents vecteurs d'ondes avec nos N électrons en commençant pas les niveaux d'énergie les plus bas. L'énergie du plus haut niveau rempli à température nulle pour le métal considéré est alors : $E_f = \frac{\hbar^2 \vec{\mathbf{k}}_f^2}{2m}$ Avec k_f définit telle que :

$$N = \underbrace{2}_{\text{spin}} \qquad \underbrace{\left(\frac{4}{3}\pi k_f^3\right)}_{\text{Volume d'une boule de rayon } k_f} \qquad \underbrace{\left(\frac{V}{(2\pi)^3}\right)}_{\text{Volume de la maille}}$$

Ici ce calcul tien la route car on se place à température nulle (en effet sinon il faut tenir compte de la distribution de Fermi. Mais ici à température nulle c'est simplement une marche.

On en déduit également $n = \frac{N}{V} = \frac{k_f^3}{3\pi^2}$ Donc en connsaissant n on peut remonter à k_f. Or les électrons qui vont participer à la conduction sont les électrons qui sont sur les bords de la sphère de fermi. Aussi la vitesse typique des électrons qui participe à la conduction est la vitesse de Fermi :

$$v_f = \frac{p_f}{m} = \frac{\hbar k_f}{m}$$

Justifions nos hypothèses :

— Avec $n \simeq 10^{28} m^{-3}$,on peut alors estimer $k_f \simeq 10^9 m^{-1} \gg 2\pi/L \simeq 10 m^{-1}$ donc les états sont resserrés, la limite continue est justifiée.(si on utilise fermi dirac.

Element chimique	n (en 10^{28} m^{-3})	ϵ_F (en eV)	T_F (en 10^4K)	k_F (en Å^{-1})	v_F (en 10^6 m.s^{-1})	l (en Å)
Cu	8,49	7,04	8,17	1,36	1,57	893,33
Zn	13,13	9,42	10,93	1,57	1,82	189,28
Ag	5,86	5,50	6,38	1,20	1,39	121,21
Cd	9,26	7,47	8,66	1,40	1,62	196,02
Au	5,90	5,53	6,42	1,20	1,39	785,35

FIGURE 2 – *Ordre de grandeur*

— A température ambiante $T \ll T_f$ donc le remplissage proposé à $T = 0$K est valable : la distribution de Fermi-Dirac ressemble bien à une marche

Remarque : La température de Fermi n'a rien à voir avec la température réelle du gaz d'électrons. On l'utilise comme un point de repère, un ordre de grandeur dans l'échelle des températures. Ici le fait que $T \ll T_f$ indique que le comportement des électrons dans les solides est quantique.

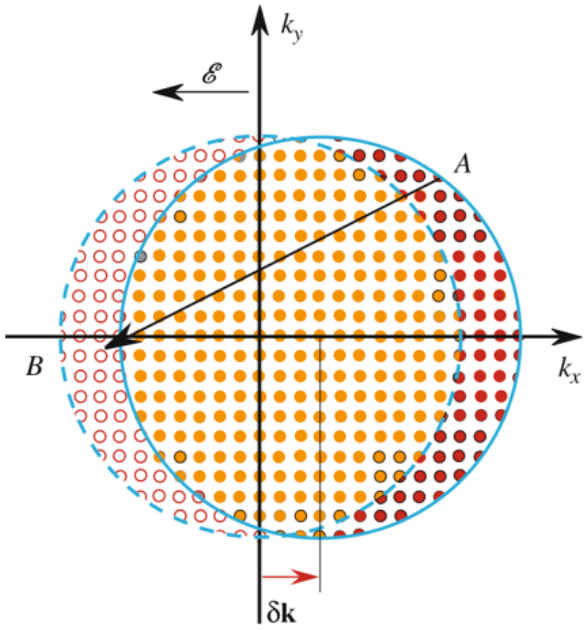

FIGURE 3 – *sphère de fermi, si on est chaud, on explique qu'un champ E se modélise dans l'espace de k par une translation de la sphère de fermi, carF* $= -eE = \hbar\frac{\partial k}{\partial t}$ *ceci se traduit par une vitesse dans l'espace réelle, c'est la vitesse des électrons qui font le courant*

2.2 Conséquences et limites du modèle de Sommerfeld

Le modèle de Sommerfeld permet de retrouver non seulement la loi de Wiedeman-Franz mais aussi le bon ordre degrandeur pour la vitesse et le libre parcours moyen. La valeur de la conductivité thermique ne change pas. Néanmoinsles dépendances en température ne sont plus les mêmes que pour le modèle de Drude, qui ne sont toujours pas lesdépendances attendues expérimentalement !

Loi de Wiedmann-Franz :

La vitesse des électrons dans le modèle de Sommerfeld est de $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$. La capacité thermique doit être calculée dans le modèle du gaz de fermions. Des calculs dont le développement n'est pas présenté ici donnent :

$$c_v = \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{k_B T}{E_F}\right) n k_B$$

On peut comprendre ce résultat en considérant que l'approt énergétique du à une augmetation de temérature est

proprtionnel à l'énergie apporté (k_bT) et au nombre d'électrons suceptible d'accepter cette énergie $g(E)\mathrm{d}E \propto k_bT$ avec la forme de Fermi. Donc $E \propto T^2$ et $C_v \propto T$

On peut alors calculer $\kappa = \frac{1}{3} v_F c_v l = ...$

On calcule alors :

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 2.44 \times 10^8\,\mathrm{W}\cdot\Omega\cdot\mathrm{K}^{-2}$$

qui est bien la valeur obtenue expérimentalement.

Interactions avec les cations : on a considéré les électrons libres, mais l'énergie d'interaction est de l'ordre de l'énergie de Fermi : $e^2/(4\pi\epsilon_0 n^{1/3}) \approx 3.5$eV, contre 5eV pour le niveau de Fermi.

Dépendance de la conductivité : on a trouvé σ indépendante de la température, alors que expérimentalement, $\sigma \propto 1/T$

Surtout, 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. L'existence des semi-conducteurs est elle aussi pas expliquée.

> **Ce modèle semi-classique fonctionne partiellement, et donne des résultats corrects. Cependant, on ne différencie pas les matériaux conducteurs et isolants. De plus, l'alliance entre mécanique classique (formule de Drude) et mécanique quantique est discutable.**

3 Modèle des bandes

Dans cette partie, on considère toujours les électrons indépendants, mais on remet en cause leur liberté. Ils évoluent dans un potentiel périodique à cause du réseau cristallin.

BUP

3.1 Bandes énergétiques

On considère un modèle de solide à 1D pour simplifier. Le théorème de Bloch stipule que, le potentiel étant périodique de pas a, les fonctions d'ondes le sont aussi, et donc les énergies sont périodiques de période $n2\pi/a, n \in \mathbb{N}$. Pour une approche énervée type matière condensée, cf le cours en pdf.

Origine de la structure de bandes : On part du modèle des électrons libres : la relation de dispersion s'écrit pour eux : $E = \hbar^2 k^2/2m$, qui donne des paraboles dans l'espace (k, E). On représente les électrons comme des ondes progressives. A cause des ions du réseau, l'onde est diffusée. Tant que la longueur d'onde de de Broglie des électrons est très différente de $2a$ (c'est-à-dire, que $k_{DB} = \frac{2\pi}{\lambda_{DB}}$ est différent de π/a), les interférences entre les ondes diffusées ne sont pas constructives. Le rôle du réseau est négligeable. En revanche, lorsque le vecteur d'onde de de Broglie est proche de π/a, donc à la limite de la zone de Brillouin, le rôle du réseau est prépondérant : les interférences sont constructives.

Pour résoudre le problème, on considère que si les ondes réfléchies sont en phase, elles forment des ondes stationnaires, dont la vitesse de propagation est nulle. Cela se traduit par une vitesse de groupe nulle. Or, $v_g = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} = (1/\hbar)\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k} = 0$: c'est un extremum de $E(k)$.

2 ondes stationnaires peuvent exister dans une zone, comme montré sur la figure 5.

On voit qu'une onde stationnaire a une densité de présence élevée au dessus des ions, là ou le potentiel électrique est élevé. L'électron est plus stable à cet endroit. A l'inverse, l'autre onde a une densité de présence nulle à cet endroit : ça correspond à une énergie plus élevée, car la position de l'électron est instable à cet endroit. On sent que les 2 ondes ont des énergies différentes, et donc qu'il y a 2 bandes d'énergies à prendre en compte, l'une avec un maximum et l'autre avec un minimum. Ces bandes représentent des niveaux d'énergie d'électrons et vont être occupées par des électrons. comme les électrons sont des fermions, leur nombre dans chaque bande est fini.

3.2 Description et interprétation

Phénoménologie des bandes : La bande de valence est la plus haute en énergie, la bande de conduction la plus basse. On va justifier ces termes.

MAtériaux conducteurs : les matériaux conducteurs ont une bande de conduction partiellement remplie. Lors de l'application d'un champ électrique, les électrons peuvent se déplacer en bloc, la valeur moyenne de k devient

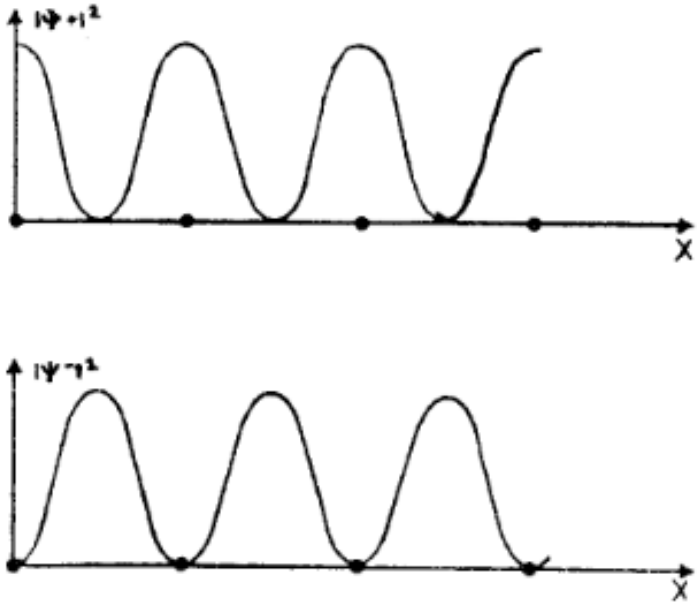

FIGURE 4 – *2 ondes stationnaires différentes résultant de la réflexion*

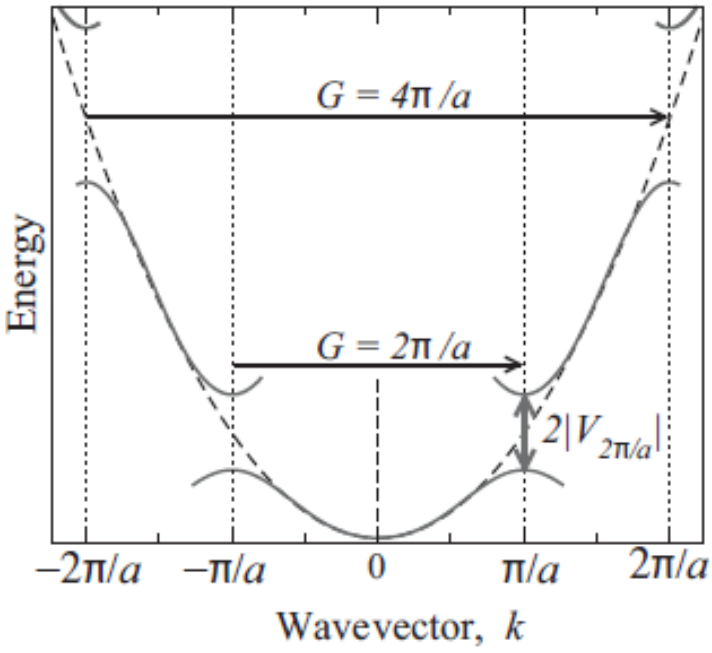

FIGURE 5 – *structure de bande électrons quasi libres*

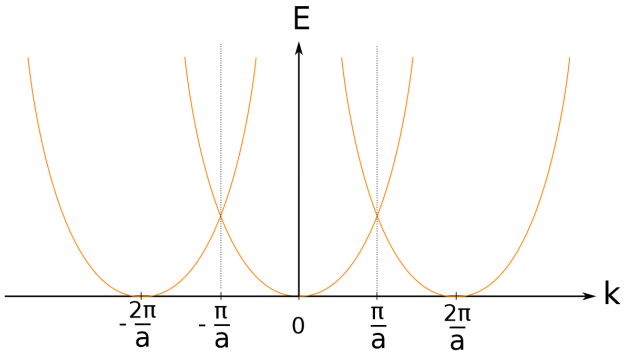

FIGURE 6 – *Schéma des zones de Brillouin.*

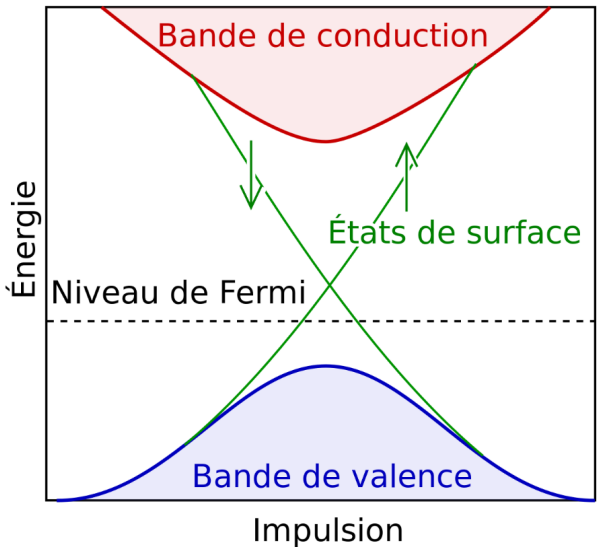

FIGURE 7 – *Représentation des bandes d'énergie.*

non nulle (voir figure 8) et donc le courant se met à circuler. c'est le cas des éléments alcalins, alcalino-terreux et de tous les métaux.

Matériaux isolants : si la bande de valence est pleine, elle ne participe pas à la conduction (voir figure 8). La bande de conduction étant vide, il ne peut y avoir de courant.

Matériaux semi-conducteurs : Il existe des matériaux pour lesquels le gap énergétique est faible, inférieur à 2eV. Si à température nulle, aucun électron n'occupe la bande de valence, la température ambiante suffit à exciter quelques électrons qui peuvent conduire. La conductivité augmente avec la température (contrairement aux métaux) et dépend du gap énergétique (le nombre d'électrons dans la bande de valence est en e^{E_{gap}/k_BT}). ODG : Silicium : $E_{gap} = 1.12$ EV, germanium : 0.67eV.

Conclusion

On a présenté dans cette leçon un suivi des différents modèles utilisés pour décrire la conduction, dans un ordre historique. Bien que simpliste, le modèle de Drude garde son intérêt pour sa simplicité et en tant que premier modèle de la conduction avec des résultats raisonnables.

Ouverture sur les phonons ? Les semi-conducteurs et leurs applications ?

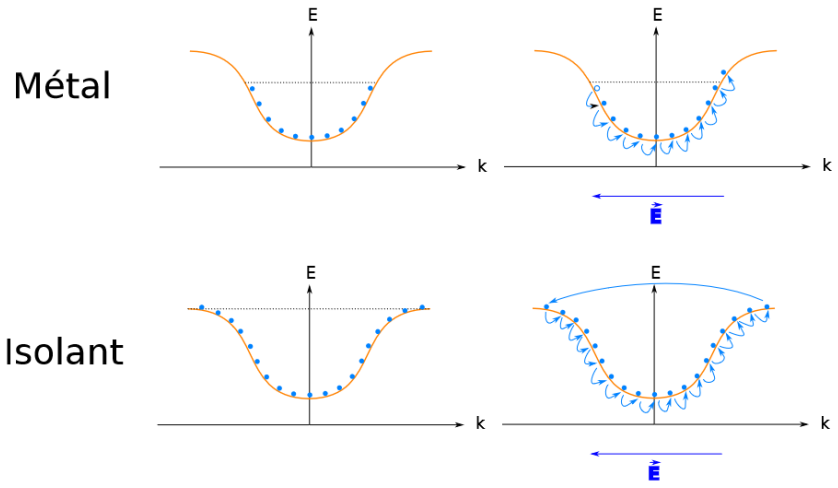

FIGURE 8 – *Comparaison des cas d'un métal et d'un isolant.*

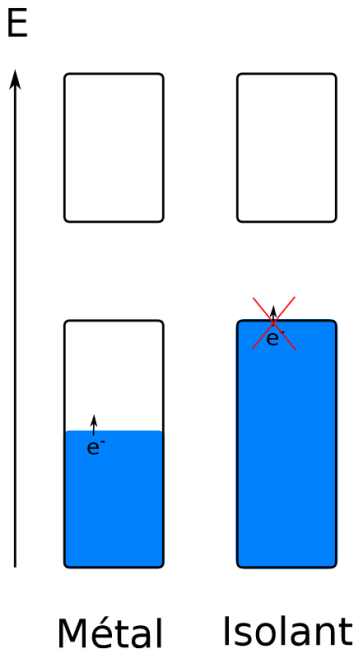

FIGURE 9 – *Représentation schématique des bandes de valence.*