

LP 47 : Mécanisme de la conduction électrique dans les solides

Remarques du Jury :

Cette leçon ne concerne pas que la conduction dans les métaux. Dans la présentation du modèle de Drude, les candidats doivent être attentifs à discuter des hypothèses du modèle, en particulier celle des électrons indépendants. Dans cette leçon, il est important de bien distinguer les grandeurs microscopiques et les grandeurs moyennes. La conduction électrique dans les semi-conducteurs est en général présentée de manière très approximative. La théorie quantique de la conduction peut être évoquée.

Niveau : Licence (L3)

Pré-requis : Electromagnétisme, bases de quantique et bases de physique statistiques.

Introduction : On sait très bien que dans la nature, certains matériaux permettent le passage du courant, et que ce courant correspond au mouvement des électrons dans le matériau. On connaît déjà des modèles macroscopiques qui permettent de décrire cela : par exemple la loi d'Ohm $U = RI$ (1827), qui traduit bien le déplacement de charge sous l'effet d'une tension. Mais on ne s'est pas encore intéressé à ce qui se passe au niveau microscopique : Quels mécanismes sont mis en jeu ? Pourquoi un matériau conduit plus ou moins le courant électrique ? C'est l'objet de cette leçon. On commencera par détailler le modèle de Drude, historiquement le premier, qui a fait son apparition dès 1900, puis nous verrons que ce modèle, bien qu'il donne de bons résultats, possède quelques limites. Nous développerons alors un modèle statistique quantique.

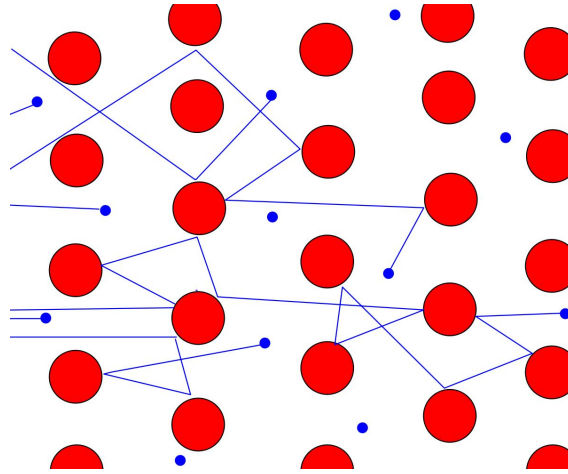
I - Le modèle de Drude pour les métaux

1) Hypothèses

Ce modèle fait suite à la découverte de l'électron par Thomson en 1897 : 3 ans plus tard Drude propose son modèle, qui se base sur la théorie cinétique des gaz.

Dans son modèle, Drude va distinguer 2 éléments :

- D'un côté, les "ions" métalliques, qui correspondent aux noyaux des atomes auquel on ajoute les électrons de coeur. Ils portent une charge plus et sont supposés immobiles.
- Les électrons de valence du métal, qui portent une charge positive et se déplacent librement, et heurtent les ions.



Ce modèle respecte bien évidemment l'électroneutralité du métal : les charges + doivent compenser les charges -. On remarquera que pour un métal, la densité volumique d'électrons est de $n \sim 10^{28}$ électrons par m^3 , ce qui est beaucoup plus que les particules de gaz pour la théorie cinétique des gaz.

Les différentes hypothèses du modèle de Drude sont :

- Les électrons sont indépendants les uns des autres.
- Ils sont libres : pas de forces qui s'exerce sur eux entre 2 collisions au repos.
- Drude à l'intuition que les électrons collisionnent avec les ions, et on notera τ le temps moyen entre deux collisions.

2) Conductivité électrique

Dans le cadre de la conduction électrique, les électrons sont mis en mouvement par un champs \mathbf{E} . Si on applique le PFD à notre électron entre 2 collisions :

• PFD sur l'électron : $m \frac{d\vec{v}_e}{dt} = -e\vec{E}$ (entre 2 collisions)

Si $\vec{E} = \text{cst}$: $\vec{v}_e = -\frac{e}{m}t\vec{E} + \vec{v}_0$

Si à chaque temps τ , l'électron collisionne :

$$\langle \vec{v}_e \rangle = -\frac{e}{m}\vec{E}\langle t \rangle + \langle \vec{v}_0 \rangle$$

τ aléatoire

Donc on prend $\vec{v} = -\frac{e\tau}{m}\vec{E}$

Densité de courant : $\vec{j} = nq\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E}$

Donc $\vec{j} = \gamma\vec{E}$ avec $\gamma = \frac{ne^2\tau}{m}$ Loi d'Ohm locale

Ce mécanisme revient à introduire une force de frottement visqueux de la forme $\mathbf{f} = -m\mathbf{v}/\tau$, la loi d'Ohm traduit donc la limitation de la vitesse des porteurs dans le milieu.

On peut trouver dans le Handbook des valeurs pour notre conductivité gamma :

	Conductivité (S/m)
Cuivre (T=20°C)	6,1 10 ⁷
Fer (T=20°C)	1,0 10 ⁷
Bismuth (T=0°C)	1,0 10 ⁶
Bore (T=0°C)	≈ 10 ⁻⁴

3) Limites de ce modèle

Ce modèle est correct pour décrire la conduction dans les métaux, mais il pose certains problèmes. On remarquera 2 problèmes :

- Le libre parcours moyen l est constant par expérience. On sait que $\tau = l/v$. Avec le théorème d'équipartition de l'énergie (théorie cinétique de gaz, sur lequel se base le modèle de Drude), la vitesse des électrons vaut $v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ soit $v \sim 1,2 \cdot 10^5$ m/s à température ambiante. Le libre parcours moyen est donc supposé être inversement proportionnel à $1/\sqrt{T}$,
- On observe expérimentalement que la conductivité des métaux est proportionnelle à $1/T$ (mesure de résistance d'un fil en fonction de la température).
- De plus, on peut évaluer expérimentalement le libre parcours moyen, on trouve plusieurs centaines d'Angstrom, pas cohérent avec la distance interatomique...

Afin de résoudre ces différents problèmes que la physique classique n'explique pas, on va essayer de faire une approche statistique quantique.

II - Approche quantique statistique

1) Gaz libre de fermions

Les électrons sont des fermions, ils sont donc soumis au principe d'exclusion de Pauli. Pour la suite, on va continuer de garder les hypothèses de l'indépendance de électrons et le fait qu'il soit libres. On parle de gaz d'électrons libres.

Si on prend l'équation de Schrodinger on a :

Schrodinger : $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi = \epsilon \Psi$

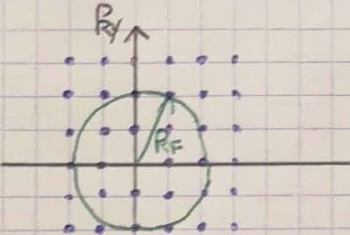
$\Rightarrow \Psi_{\text{sans interaction}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \Psi e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ avec $e^{iR_j L} = 1 \rightarrow R_j = \frac{2\pi n_j}{L}$
 $(j = x, y \text{ ou } z)$

Pour cela on a pris les conditions aux limites periodiques
 $(\Psi(x+L, y, z) = \Psi(x, y, z) \dots)$ car cristal periodique

\Rightarrow Energie quantifiée $\epsilon_R = \frac{\hbar^2 R^2}{2m}$

- Dans l'état fondamental, ($T=0K$), les électrons remplissent tous les niveaux de basse NRJ :

(Vision 2D)



vol. sphere $\rightarrow \frac{4}{3}\pi R_F^3$

vol. d'un R $\rightarrow \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$

- Chaque point représente 1 état \vec{R}
- On remplit tous les états avec tous les électrons qu'on a. La limite atteinte est la sphere de Fermi (rayon R_F)

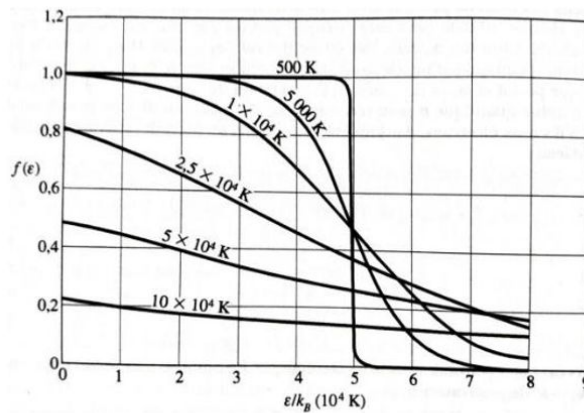
Cb de \vec{R} possible ? $= \frac{N}{2} \leftarrow \text{nb d'électrons}$

$= \frac{N}{2} \leftarrow \text{spin (chacun ne prend qu'un "demi état")}$

$\rightarrow R_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$; $\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3} \xrightarrow{\frac{1}{2} m_e v_F^2} v_F = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$

ODG : $\epsilon_F =$ quelques eV, et on trouve une vitesse ici 100 fois plus grande que précédemment (Modèle cinétique des gaz). Ainsi on trouve le facteur 100 qui nous manquait pour retrouver un libre parcours moyen cohérent avec l'expérience. Ainsi, on peut considérer que le tau du modèle de Drude était juste, mais que l'interprétation était fautive. En réalité, les collisions ont lieu avec les phonons (à T ambiante), les défauts, les impuretés (à très basse T) et pas avec les ions métalliques.

Et si on est pas à 0 K ? Et bien on ajoute à cela l'agitation thermique, qui déplace les électrons en suivant la statistique de Fermi Dirac !



Distribution de Fermi-Dirac pour différentes T

Celle ci donne la probabilité d'un électron d'occuper un état en fonction de la température. A 0 K, toutes les probas sont de 1 en dessous du niveau de fermi et de 0 ensuite. Quand on augmente la température, les électrons étant les plus proches de l'énergie de Fermi montent en énergie et peuplent donc des états plus haut en énergie.

On a progressé, mais on n'explique toujours pas le phénomène des semi-conducteurs (caractéristiques des isolants mais quand même une proba de laisser passer des électrons)

2) Structure de bande

Pour comprendre les semi-conducteurs, on va devoir oublier une hypothèse que nous avons faite : celle de la "liberté" des électrons. En réalité, ils subissent bien un potentiel dû à la présence des noyaux/cations. Dans un cristal, on a donc un potentiel périodique qui est créé.

On va ici travailler avec le notion d'orbitale atomique. On sait que pour chaque atome, les électrons sont situés dans des orbitales atomique. Si on prend 2 atomes A et B, de fonction d'onde $|\Phi_A\rangle$ et $|\Phi_B\rangle$, et qu'on les considère ensemble (Hamiltonien prenant en compte les deux potentiels), on peut démontrer qu'au final on obtient 2 états (orbitales moléculaires) distincts, 1 liant et 1 antiliant, qui sont séparés en énergie. On généralise en considérant que ce phénomène se produit un grand nombre de fois, et on obtient au final une bande quasi continue.

Démo pour 2 niveau :

On considère 2 atomes A et B (m atome)
 Pour $1e^-$: $\hat{H} = -\frac{\Delta}{2} + V_A + V_B$ (Déjà approx Born Oppenheimer)

On suppose connu $(-\frac{\Delta}{2} + V_A)\phi_A = E_0\phi_A$ et $(-\frac{\Delta}{2} + V_B)\phi_B = E_0\phi_B$
 Les énergies sont = car même atome

On suppose solution: $|\psi\rangle = a|\phi_A\rangle + b|\phi_B\rangle$ CLOA

et on injectera dans Schrödinger. On suppose $\langle\phi_A|\phi_B\rangle = 0$

On pose aussi $\alpha = -\langle\phi_A|V_B|\phi_A\rangle$ et $\beta = -\langle\phi_A|V_B|\phi_B\rangle$
 coulombien $= -\langle\phi_B|V_A|\phi_B\rangle$ \int_{sauf} $= -\langle\phi_A|V_A|\phi_B\rangle$

En injectant ψ dans Schr et en faisant $\langle\phi_A|x$ et $\langle\phi_B|x$

$$\begin{cases} (E_0 - \alpha - E)a - \beta b = 0 \\ -\beta a + (E_0 - \alpha - E)b = 0 \end{cases}$$

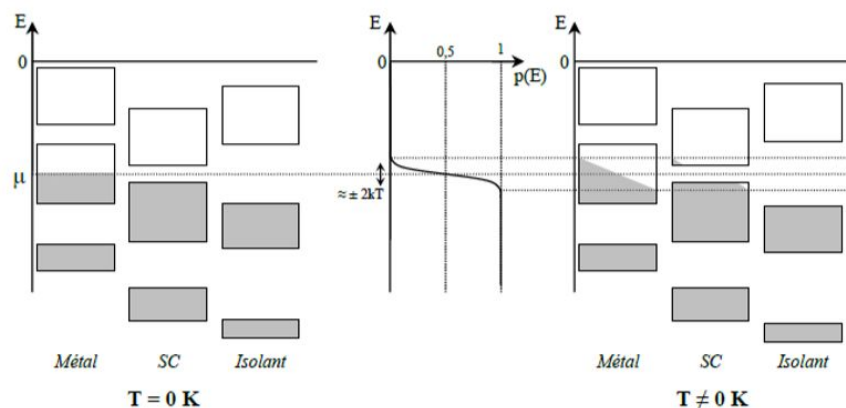
$a \neq 0 \neq b$; on trouve $E_1 = E_0 - \alpha - \beta$ et $E_2 = E_0 - \alpha + \beta$

Ainsi en effet, lorsque l'on couple 2 atomes identiques, 2 niveaux d'énergies identiques se combinent pour former 2 autres niveaux d'énergies différentes. De même, lorsque N atomes se couplent, les niveaux d'énergie se combinent pour former N niveaux d'énergies différentes et dans le cas d'un solide où N tend vers l'infini, on obtient des bandes d'énergie.

En utilisant le modèle des liaisons fortes, on peut montrer qu'on a des bandes d'énergies possibles, séparées parfois par des bandes où aucun état n'est disponibles : ces dernières sont interdites.

3) Semi-conducteurs

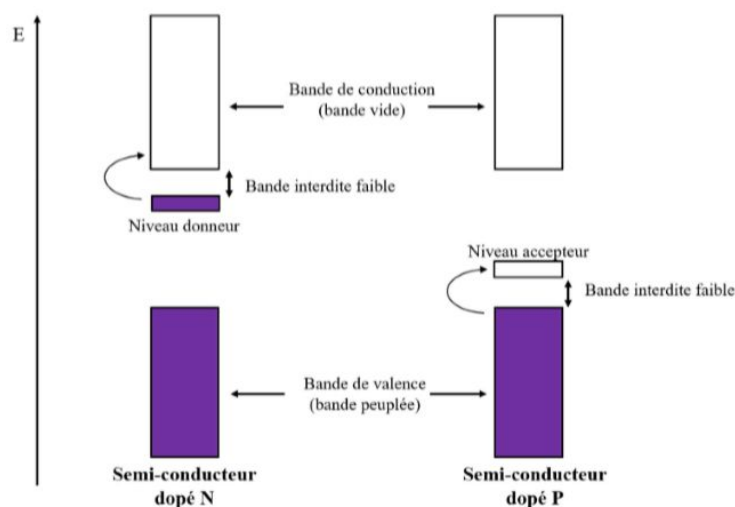
Cette "théorie des bandes" nous donne 3 cas possibles :



La position du niveau de Fermi nous donne 3 possibilités. Soit elle est en plein dans une bande : la bande n'est pas pleine, les électrons peuvent se déplacer. Cette bande non remplie est la bande de conduction.

Dans le cas d'un semi conducteur et d'un isolant, le niveau de Fermi est entre 2 bandes : à 0 K celle du dessous (de valence) est pleine et celle du dessus (de conduction) est vide. La différence entre les deux est l'écart entre les bandes. Dans le cas d'un SC, celle-ci étant plus faible (de l'ordre de l'électron volt) une énergie thermique $k_B T$ peut permettre à certains électrons de passer dans la bande de conduction (stat de Fermi Dirac). On a alors des électrons qui conduisent dans la bande de conduction, et des trous (chargés +) qui conduisent aussi dans la bande de valence !

On peut aussi parler du dopage de semi conducteur, qui les rend meilleurs conducteurs en incorporant d'autres atomes :



→ Rôle de la température:

Pour un conducteur, lorsque T augmente, les vibrations du réseau augmentent, les collisions augmentent, v diminue et au final σ diminue.

Pour un SC, lorsque T augmente, v diminue aussi, mais surtout n augmente (franchissement du gap par les e-) et au final, σ augmente.

→ Rôle des impuretés:

Pour un conducteur, les impuretés brisent la symétrie du cristal et donc diminuent v et σ .

Pour un semi-conducteur, certains types d'impuretés permettent d'augmenter n : c'est le dopage. Par exemple, dans un cristal de silicium, cela consiste en le remplacement d'un atome de Si par un atome de phosphore (dopage N) ou de bore (dopage P).

Conclusion :

On a détaillé la conduction dans les solides, d'abord dans les métaux avec le modèle de Drude puis celui du Free Electron Gaz. On a vu néanmoins que ce modèle comportait des défauts, que l'on peut corriger en utilisant les statistiques quantiques. Enfin, on a introduit les bases du fonctionnement des semi conducteurs, très utiles aujourd'hui dans plein de composants comme les photodiodes ou les transistors.

Bibliographie :

- <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/QSelectronslibresSol.xml#:~:text=Pour%20le%20cuivre%2C%20dont%20le.6%20x%2010%2D32%20m.&text=C'est%20la%20dist%20ance%20typique,ondulatoires%20des%20ions%20du%20r%C3%A9seau>.

- Introduction to solid state physics, Kittel
- Solid State Physics, Ashcroft.
- Poly de Philippe Nouet "M17 18 Métaux, semi-conducteurs "
- Electromagnétisme, Pérez (chap. 7)
- Physique de solides, Ashcroft (chap. 1,2)
- Physique de l'état solide, Kittel (chap. 6,7)
- Physique statistique, Diep (chap. 5)

Questions/Remarques :

- Le Atkins de chimie est bien pour expliquer la physique du solide avec les mains.
- Densité volumique de GP ? Se montre avec loi des GP, $N \sim 10^{25} \text{ m}^{-3}$.
- Lien entre section efficace et libre parcours moyen ?

On considère des sphères de rayon R, sa section efficace est donc de $\sigma = \pi(2R)^2$, donc en se déplaçant de L la sphère "balaie un volume de $V = \sigma L$. Le nombre de molécule dans ce volume est de $N = Vn$ où n est le nombre d'électrons par m^{-3} , soit $N = L \sigma n$. Le libre parcours moyen correspond à la distance que peut parcourir une molécule avant d'en rencontrer une autre, on a $l^* = L/N = 1/(\sigma n)$.

- Manip pour mesurer le nombre de porteur de charges ?

On utilise l'effet Hall : si on place un échantillon conducteur dans un champ B et que ce dernier est parcouru par un courant I longitudinal, les charges en déplacement (électrons ou trous) vont subir une force de Lorentz qui tend à les dévier sur la face latérale du barreau créant ainsi le champ électrique E_{Hall} et donc une force électrique qE_{Hall} . En régime permanent, les deux forces se compensent exactement et la force électrique de Hall et la force magnétique se compensent exactement. On peut mesurer la tension de Hall :

$$\vec{E}_{\text{Hall}} = \frac{IB}{nqle} \vec{y} \quad \text{d'ou} \quad U_{\text{Hall}} = V_D - V_C = \frac{E_{\text{Hall}}}{I} = \frac{IB}{nqe}$$

(cf poly Philippe M17/18 + Cf plan PH Suet sur l'effet Hall)

- Autre approche pour faire la théorie des bandes ?

On peut aussi utiliser le théorème de Bloch : les électrons subissent en réalité un potentiel périodique, on prend comme fonction d'ondes des fonctions de Bloch ($e^{ik \cdot r}$ multiplié par une fonction $u(r)$ de même périodicité que le cristal.) On observe une dégénérescence aux bord

de la zone de Brillouin, on traite le problème en considérant que le potentiel périodique n'est qu'une perturbation, on aboutit à la structure de bande.

- Le bismuth est un semi métal, de conductivité plus faible que les métaux. Expliquer En gros on a deux bandes qui sont décalés horizontalement. Celle du bas est presque rempli, mais on commence à remplir celle qui du haut car son minimum est plus bas que le maximum de du bas. (Faire un schéma) . On se retrouve donc avec une bande contenant un peu de trous et une bande contenant un peu d'électrons.

- Comment on sait si on utilise des statistiques quantiques ou classiques ?
Quand on est "trop dense" pour les électrons, l'exclusion de Pauli nous oblige à passer en statistiques quantiques.

On peut de manière générale calculer la longueur d'onde d'une particule (de Broglie), et si la distance entre les particules est beaucoup plus grande on peut se permettre un traitement classique.

- Est-il légitime de négliger les interactions électromagnétiques entre les particules dans un métal ?

Oui, je pense que l'énergie électrostatique entre les électrons et les ions est négligeable devant l'agitation thermique.

- Conduction par des trous qu'est ce que cela signifie?

https://fr.wikipedia.org/wiki/Trou_d%27%C3%A9lectron

- Comportement de la conductivité en fonction de la température pour les métaux et les semiconducteurs.

La conductivité des métaux diminue avec T (proportionnelle à $1/T$) alors que celle des semi-conducteurs augmente (car on permet à des électrons de passer dans la bande de conduction en apportant de l'énergie thermique).

- Validité de la loi d'Ohm ?

J'ai trouvé ça mais à confirmer : La loi d'Ohm est en défaut principalement lorsque E est trop grand. Si entre deux collisions, les porteurs prennent une vitesse supplémentaire comparable à leur vitesse quadratique moyenne thermique, τ sera sérieusement modifié et dépendra de E, et donc σ par la même occasion. Ainsi, le modèle ne sera plus linéaire en E. De plus, un champ trop fort peut modifier le nombre de porteurs (décharge électrique).

- Pouvez-vous donner un ordre de grandeur pour le gap du Si ?

1,12 eV