

# Mécanismes de la conduction électrique dans les solides

**Niveau :** Licence 3

**Pré-requis :**

- Électromagnétisme
- Mécanique du point
- Mécanique quantique (états stationnaires particule libre)
- Physique statistique (Fermi Dirac...)
- Introduction aux phonons (CL périodiques)

## Introduction

Certains corps possèdent la propriété de permettre le passage de charges électriques, ce sont les conducteurs, alors que d'autres l'interdisent, ce sont les isolants. La notion de conducteurs a déjà été donnée : un conducteur est un corps à l'intérieur duquel des charges électriques peuvent se déplacer librement sous l'action d'une force aussi petite soit-elle. On dit encore qu'un conducteur contient des porteurs de charge, c'est à dire des particules ou groupements de particules chargées, susceptibles de se déplacer en transportant de l'électricité.

On a vu dans des leçons précédentes que pour étudier les milieux conducteurs, on introduit les grandeurs nivelées que sont la charge volumique  $\rho$  et le vecteur courant volumique  $\vec{j}$ , qui peuvent s'écrire à travers la conservation de la charge électrique locale :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \operatorname{div}(\vec{j})$$

On sait également que dans un milieu conducteur, homogène isotrope, la loi d'Ohm est une relation constitutive linéaire qui permet de caractériser ce milieu par sa conductivité  $\sigma$  tel que :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

On va essayer dans cette leçon d'interpréter cette loi à partir de mécanisme microscopique afin d'expliquer des valeurs aussi différentes de la conductivité. On va ainsi voir l'influence de certains paramètre tel que la structure, composition, température du milieu et à cerner les limites de validité de l'approximation linéaire.

-----  
La conduction électrique est le déplacement global de charges sur des distances très grandes devant la distance interatomique.

On mesure des différences de conductivité de l'ordre de  $10^{30}$ , c'est énorme, on va essayer de le comprendre aujourd'hui

-----  
Vers la fin du XIX° siècle, la loi d'Ohm sous forme intégrale et locale est bien connue, mais l'aspect microscopique de la conduction reste assez inconnue. On a en particulier

remarqué que, contrairement à la conductivité thermique qui varie sur 5 ordres de grandeur, la conductivité électrique varie beaucoup selon les matériaux, de 20 ordres de grandeur ! Comprendre les mécanismes de la conduction électrique des solides est donc essentiel car les processus aboutissent à des comportements macroscopiques très différents.

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 XXe siècle, on cherche à modéliser la conduction électrique dans les métaux, et quelques modèles commencent à émerger.

## I. Modèle de Drude

### A. Hypothèses

La découverte de l'électron en 1897 par Thomson eut un impact immédiat sur les théories de structure de la matière et suggéra un mécanisme évident de la conductivité dans les métaux. Quelques années plus tard Drude construisit sa théorie de la conductivité électrique et thermique par application de la théorie cinétique des gaz à un métal, vu comme un gaz d'électron. Il supposa pour un métal, qu'il doit être composé d'au moins deux types de particules, puisque les électrons possèdent une charge négative, alors que le métal est neutre. Ainsi dans ces derniers on peut supposer que lorsque les atomes d'un élément métallique se rassemblent pour former un métal, les électrons de valence se détachent et se déplacent librement dans le métal, pendant que les ions métalliques restent intacts et jouent le rôle des particules immobiles de charge positive de la théorie de Drude.

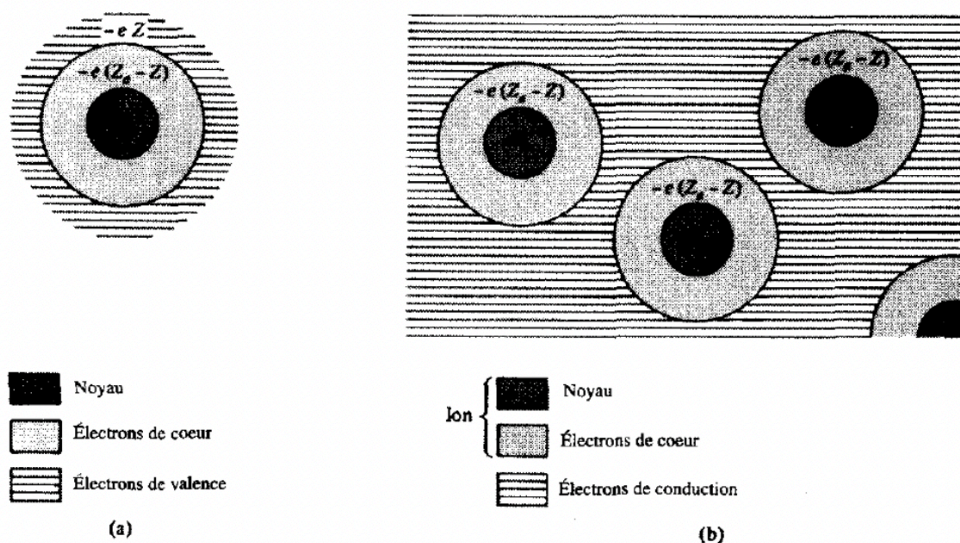
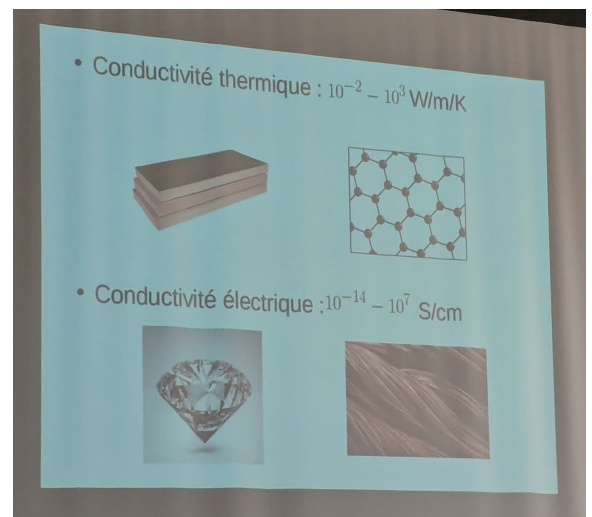


FIGURE 1 – (a) Atome isolé. (b) Dans un métal, le noyau et le cœur ionique maintiennent la configuration de l'atome libre, mais les électrons de valence quittent l'atome pour former un gaz d'électrons.

Il proposa, en utilisant les méthodes de la théorie cinétique d'un gaz dilué neutre, une approche phénoménologique de la conductivité des solides en considérant que les électrons qui participent à la conduction évoluent dans un réseau de charges quasiment immobiles, leur mouvement n'étant limité que par les surfaces infranchissables et des collisions. Néanmoins il dut faire quelques hypothèses :

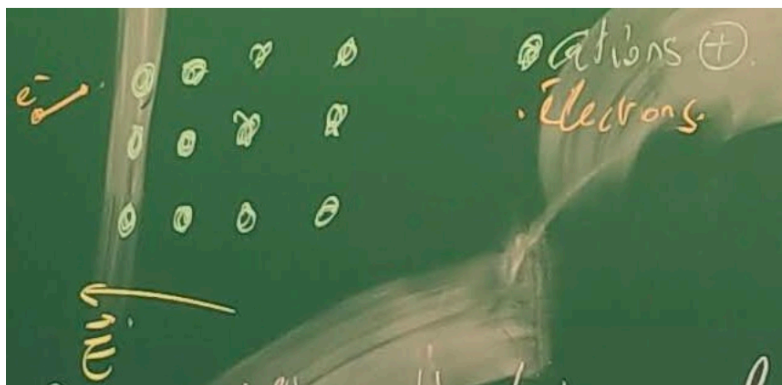
- Entre deux collisions, l'interaction d'un électron donné avec les autres électrons et les ions est négligée : en l'absence de tout champ électromagnétique externe, les électrons se déplacent selon un mouvement rectiligne uniforme. En présence de champs extérieurs, le mouvement de chaque électron est déterminé par le principe fondamental de la dynamique en tenant compte de ces champs, mais en négligeant les autres champs provenant des interactions entre électrons (approximation des électrons indépendants) et entre les électrons et ions (approximation des électrons libres)
- Les collisions sont des événements instantanés qui changent de manière abrupte la vitesse d'un électron
- Un électron prend part à une collision avec une probabilité par unité de temps  $1/\tau$ . Ce qui signifie que la probabilité pour qu'un électron subisse une collision dans un intervalle de temps infinitésimal  $dt$  est simplement  $dt/\tau$ . Le temps  $\tau$  est connu sous le nom de temps de relaxation ou temps de collision ou temps de libre parcours moyen. Ce temps est supposé indépendant de la position et de la vitesse de l'électron.
- Les électrons établissent un équilibre thermique avec leur entourage uniquement par le biais des collisions. Ces collisions sont supposées maintenir l'équilibre thermodynamique local de manière particulièrement simple : immédiatement après chaque collision, l'électron est animé d'une vitesse indépendante de sa vitesse avant collision et ayant une direction aléatoire et une vitesse correspondant à la température dominante au lieu où a eu lieu la collision.

---

### Théorème :

On modélise un cristal avec un réseau de cations et un électron qui peut se mouvoir.

On suppose : Les électrons sont libres en dehors des chocs avec les cations / Les électrons ont des chocs avec les cations tous les temps  $\tau$  / Après chaque choc, il y a une déviation isotropique des électrons.



---

### Constant :

Hypothèses Drude :

- $\sigma$  de conduction fourni par les atomes et sont délocalisés
- Ions du réseau (après avoir donné des  $e^-$  au réseau) sont fixes
- Pas d'interaction à longue portée entre  $e^-$  et ions

- La seule interaction entre eux est par collision avec temps caractéristique  $\tau=10^{-14}$ s et cela fait redistribution des vitesses.
- Pas de champ magnétique
- Electrons non relativiste
- Champ  $\vec{E}$  uniforme

( Dans Drude, on s'en fou des impuretés dans le réseau car ils se comportent comme des ions du réseau )

( Après collision, il y a vitesse aléatoire .. on l'appelle vitesse de dérive je pense )

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

OG :

Pour Cu : chaque atome donne un électron de conduction. Connaissant la masse volumique et la masse molaire on déduit la densité d'électrons de conduction  $n = 8.5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  (voir section D).

Le gaz parfait à CNTP à  $n \sim 10^{25} \text{ m}^{-3}$

Pour un courant de 1A dans un fil de cuivre de section  $1\text{mm}^2$ ,  $j = 10^6 \text{ A/m}^2$  donc la vitesse moyenne de dérive est  $\langle v \rangle = 0.1 \text{ mm/s}$

D'autre part, à température ambiante, la vitesse thermique due à l'agitation thermique est  $\langle v_{th} \rangle = 10^5 \text{ m/s}$

Les électrons vont très vite dans tous les sens à cause de l'agitation thermique (c'est le gaz d'électrons libres du modèle de Drude) mais les électrons "penchent" très légèrement dans une direction, ce qui donne une vitesse de dérive de seulement 0.1 mm/s pour 1 ampère.

Cela justifie le modèle de Drude : Les électrons subissent des collisions fréquentes et La tension impose une légère modification de la distribution de vitesses  $\rightarrow$  courant net.

Mais quand même avec cela, Cu est bon conducteur car grande densité d'électrons et long  $\tau$  entre 2 collisions donc permet aux électrons de conserver leur vitesse de dérive pendant un moment.

## B. Établissement du modèle

D'après les hypothèses formulées, on peut alors supposer qu'à l'équilibre thermodynamique les vitesses  $\vec{v}_i$  des N électrons contenus dans tout élément de volume macroscopique sont dirigées au hasard et le vecteur vitesse moyen  $\vec{v}$  est nul :

$$\vec{v} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i = \vec{0}$$

Sous l'action d'un champ électrique  $\vec{E}$ , l'isotropie de la distribution des vitesses est rompue et une vitesse de dérivé apparait : c'est la conduction électrique. Notons que, sous le seul effet de  $\vec{E}$  supposé constant, une charge mobile  $q$  acquerrait une accélération constante :  $\frac{d\vec{v}_i}{dt} = \frac{q}{m} \vec{E}$

Considérons des porteurs mobiles, de charge volumique  $\rho$  et de masse volumique  $\mu$ , contenues dans un élément de volume  $dV$ , la force de frottement visqueux est linéaire de type Stokes. Cette force opposée à la vitesse de dérive  $\vec{v}$  s'écrit :  $d\vec{F}_s = -\alpha \vec{v} dV$

avec  $\alpha > 0$ . En admettant que le mouvement de ces charges est provoqué par un champ électrique macroscopique  $\vec{E}$  à l'intérieur du milieu, la loi fondamentale de la mécanique, appliquée à l'élément de volume  $dV$  donne :

$$\mu dV \frac{d\vec{v}}{dt} = d\vec{F}_e + d\vec{F}_s$$

Avec la force électrique  $d\vec{F}_e = \rho dV \vec{E}$ .

Si  $n$  est la densité volumique des porteurs de charge donc :  $\mu = nm$  et  $\rho = nq$

Et le PFD devient :  $\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\alpha}{\mu} \vec{v} = \frac{q}{m} \vec{E}$  avec  $\tau = \frac{\mu}{\alpha}$  le temps entre chaque collision.

La solution de cette équation est :

$$v(t) = \frac{q\tau}{m} E (1 - e^{-t/\tau})$$

### C. Loi d'Ohm locale (ou Conductivité électrique)

Après un régime transitoire dont la durée caractéristique est  $\tau$ , le porteur mobile atteint une vitesse limite :  $\vec{v}_{lim} = \frac{q\tau}{m} \vec{E}$  avec  $\frac{q\tau}{m}$  = la mobilité qui caractérise un type de porteur déterminé dans le milieu : elle peut être négative ou positive.

En régime permanent, le courant est :  $\vec{j} = nq\vec{v}_{lim} = \frac{nq^2\tau}{m} \vec{E} = \sigma \vec{E}$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique statique mesurée en  $S \cdot m^{-1}$

-----  
On fait un bilan de quantité de mouvement entre  $t$  et  $t+dt$ . On le fait sur 1 électron (moyennée) dans le référentiel du labo.

$$\langle \vec{p}(t+dt) \rangle = \mathcal{P}_c \times m_e \langle \vec{v} \rangle + (1 - \mathcal{P}_c) [ \langle \vec{p}(t) \rangle - e\vec{E}dt ]$$

Avec  $\mathcal{P}_c$  proba de collision =  $\frac{dt}{\tau}$  et  $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$  et  $eE$  c'est la force.

$$\text{Donc } \langle \vec{p}(t+dt) \rangle = (1 - \frac{dt}{\tau}) [ \langle \vec{p}(t) \rangle - e\vec{E}dt ]$$

On fait le distributivité et on enlève terme en  $dt^2$  et puis on divise par  $dt$

$$\frac{\langle \vec{p}(t) \rangle}{dt} = -e\vec{E} - \frac{1}{\tau} \langle \vec{p} \rangle$$

Donc équation avec frottement visqueux lié à  $\tau$

$$\text{En régime permanent : } \langle \vec{v}_{lim} \rangle = \frac{-e\tau}{m_e} \vec{E}$$

$$\text{Et donc } \vec{j} = -en \langle \vec{v}_{lim} \rangle = \frac{ne^2\tau}{m_e} \vec{E}$$

OG : pour Cuivre  $\tau = 10^{-14}s$  et  $n = 10^{29} m^{-3}$  donc  $\sigma_0 \approx 3 \times 10^7 S/m$

**(Vérifier le calcul)**

La vraie valeur est  $6 \times 10^7 S/m$  donc le double mais c'est un bon OG avec ce modèle simple.

**Cette valeur pour un cuivre pur mais un vrai cuivre a une valeur 10 fois plus faible.**

Pour l'argent il trouve  $\sigma_0 \approx 1.6 \times 10^7 \text{ S/m}$  à la place de  $\sigma_0 \approx 6.3 \times 10^7 \text{ S/m}$

### **Expérience : Conductivité Cuivre avec T (montage 4 points)**

Par cette expérience on trouve une certaine conductivité  $\sigma_0$   
puis montrer que ça dépend de T donc un truc bizarre avec le modèle de Drude ..

## **D. Limites du modèle**

Pour le Cu :

- Densité d'électrons (1  $e^-$  de conduction par atome) :  $n = 8.5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$

On la trouve par  $n = \frac{\mu N_A}{M}$  avec  $\mu = 8,96 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  et  $M = 63,5 \text{ g/mol}$

-  $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

-  $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Donc le temps de relaxation  $\tau = \frac{m\sigma}{nq^2} = 2 \times 10^{-13} \text{ s}$

Par l'énergie de Fermi (déterminée expérimentalement)  $E_f \approx 7 \text{ eV}$ , on détermine la

vitesse de Fermi :  $v_f = \sqrt{\frac{2E_f}{m}} \approx 1.6 \times 10^6 \text{ m/s}$

Alors le libre parcours moyen est  $l = v_f \tau = 3 \times 10^{-7} \text{ m} = 300 \text{ nm}$

L'énergie de Fermi est l'énergie maximale que peut avoir un électron à température nulle dans un métal (C'est le « plafond » d'énergie jusqu'où les électrons remplissent les niveaux quantiques à 0 K, en vertu du principe de Pauli : deux électrons max par niveau d'énergie)

Ce libre parcours moyen est très grand comparé à la distance interatomique ( $\approx 10^{-10} \text{ m}$ ) alors il faut remettre en question le modèle de Drude classique basé sur des hypothèses simplistes (comme une vitesse thermique classique, et pas de prise en compte de la statistique de Fermi-Dirac).

## **Constant**

Le modèle de Drude permet de retrouver la loi de Wiedemann–Franz.

La loi de Wiedemann–Franz = rapport entre la conductivité thermique et électrique des métaux :  $\frac{\kappa}{\sigma} = \mathcal{L}T$  avec  $[\kappa] = \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  et  $[\sigma] = \text{S/m}$

et la constante de Lorenz  $\mathcal{L} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$

Dans un métal, ce sont les électrons qui transportent à la fois le courant électrique et la chaleur. Donc, la loi dit que si un métal conduit bien l'électricité, il conduit aussi bien la chaleur.



Drude trouve  $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} = \frac{ne^2}{m_e} \frac{l}{v_0}$  avec  $l$  libre parcours moyen et la vitesse moyenne  $v_0$ .

En supposant que les électrons forment un gaz thermalisé à l'équilibre se comportant comme des particules classiques :  $v_0 = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$

Un modèle cinétique de la conductivité thermique dans les matériaux donne la relation  $\kappa = \frac{1}{3} v_0^2 c_v T = \frac{1}{3} v_0 c_v l$

Pour la capacité thermique par particule, on reprend le modèle classique qui donne la loi de Dulong et Petit  $c_v \approx \frac{3}{2} n k_B$  donc :  $\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \frac{k_B^2}{e^2} T \propto T$

Ce qui est bon avec Drude :

- Bon OG pour plusieurs métaux
- On retrouve la loi de Wiedemann–Franz par le modèle de Drude.

Ce qui est mauvais avec Drude :

- on trouve par Drude un facteur  $\mathcal{L}/2$  pour loi Wiedemann–Franz (il trouve un facteur  $3/2$  à la place de  $\pi^2/3$ )
- Drude prévoit que la conductivité est constante alors qu'en réalité, la durée de collision  $\tau$  diminue quand  $T$  augmente alors  $\sigma$  diminue avec  $T$ .
- $l = v\tau = 10^{-10} m$  Alors que pour les métaux c'est une centaine d'Angström

Pour mesurer  $l$  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' $e^-$  dans le métal

Il s'est trompé dans la vitesse et libre parcours moyen et par hasard retrouve une valeur raisonnable de  $\tau$

## ❌ 2. Pourquoi le modèle de Drude n'est pas suffisant (même s'il donne les bons ordres de grandeur) ?

Le modèle de Drude est un modèle classique (pré-quantique) avec des hypothèses simples :

Hypothèse	Problème
Les électrons sont traités comme un <b>gaz classique</b> (Maxwell-Boltzmann)	Faux : ce sont des <b>fermions</b> → ils obéissent à la <b>statistique de Fermi-Dirac</b>
Il suppose une vitesse thermique classique	Faux : vitesse thermique doit être déduite à partir de l' <b>énergie de Fermi</b>
Ne tient pas compte des <b>bandes d'énergie</b> ni de la structure cristalline	Donc il ne peut pas expliquer pourquoi certains matériaux sont isolants, semi-conducteurs, etc.
Ne décrit pas bien la <b>température de transition supraconductrice</b> , ni les <b>effets quantiques</b>	

## II. Vers une description quantique : Modèle de Sommerfeld

Comme le modèle de Drude donne de bon résultat concernant 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.

A température ambiante :  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e k_B T}} \sim 8 \text{ nm}$  à  $T=300\text{K}$

Par  $E_c = \frac{p^2}{2m}$  donc  $p = \sqrt{2mE_c}$  et  $E_c \sim k_B T$

Si la densité électronique du Cu est  $n \sim 10^{29} \text{ e}^-/\text{m}^3$  alors la distance entre atomes est :  
 $d \sim n^{-1/3} = 0.2 \text{ nm}$

Donc  $\lambda_{DB} \gg d$  alors les ondes de matière des électrons se chevauchent. ce sont des fermions répondant à la distribution de Fermi Dirac.

Quand la longueur d'onde de Broglie est supérieure à la distance entre particules, l'approche quantique est indispensable. Les électrons obéissent alors à la statistique de Fermi-Dirac, et non Maxwell-Boltzmann et doivent obéir au principe de Pauli.

### A. Hypothèses

- é libres et indépendants (donc particules quantiques mais sans interaction avec les autres)
- Les électrons sont confinés dans une boîte périodique de taille  $L^3$
- On fait l'approximation continue (la distance interatomique est très faible devant l'échelle de la boîte) pas besoin si on ne fait pas l'intégral avec la distribution de Fermi
- é dans leur état fondamental

Comme on suppose les électrons indépendants, on va considérer un seul électron.

### B. Etude d'un gaz d'électrons libres

La fonction d'onde de cet électron suit l'équation de Schrodinger. Comme on considère le potentiel (nulle et) indépendant du temps on s'intéresse à l'équation aux valeurs propres de l'équation de Schrodinger indépendante du temps (on cherche les solutions stationnaires)

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi \quad \text{donc} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E\psi$$

Les solutions de cette équation sont des ondes planes :

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{et} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

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

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

Ceci quantifie les vecteurs d'ondes possibles :

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



Je peux directement dire :

À cause de la périodicité, le vecteur d'onde (correspondant à la fonction d'onde d'un électron) est quantifié, et vaut :  $\vec{k}_n = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$

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

On a donc les vecteurs d'onde accessibles 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 les différents vecteurs d'ondes avec N électrons en commençant pas les niveaux d'énergie les plus bas.

Les états accessibles forment une grille régulière dans l'espace des  $\vec{k}$ , avec un volume élémentaire de  $\frac{(2\pi)^3}{V}$ . Donc pour les N électrons, on remplit une sphère de rayon  $k_F$  dans l'espace des  $\vec{k}$  jusqu'à ce que tous soient placés.

On peut calculer que le nombre d'électrons total dans la boîte est lié à la borne supérieure des valeurs que peut prendre le vecteur d'onde, appelé vecteur d'onde de

$$\text{Fermi : } N = 2 \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\frac{(2\pi)^3}{L^3}} = V \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

Car  $2 e^-$  dans un volume d'une boule de rayon  $k_F$  / volume élémentaire occupé par 1 état

$$\text{La densité d'électrons : } n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

L'énergie du plus haut niveau rempli à température nulle pour le métal considéré est alors

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \text{ avec } T_F = \frac{E_F}{k_B}$$

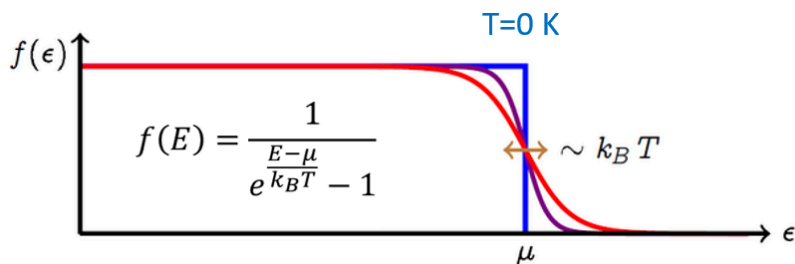
Ici ce calcul tien la route car on se place à température nulle (en effet sinon il faut tenir compte de la distribution de Fermi)

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

$$\text{est la vitesse de Fermi : } v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m}$$

ici à température nulle c'est simplement une marche (marche de Heaviside)

(avec le potentiel chimique  $\mu = E_F$  à  $T = 0$ )



A  $T=0$  :  $f(E < E_F) = 1$  et  $f(E > E_F) = 0$ . Donc la courbe de  $f(E)$  est une marche brutale.

A  $T$  ambiante : la courbe devient légèrement arrondie autour de  $E_F$  mais comme  $k_B T \sim 0.025 \text{ eV}$  et  $E_F \sim 2 - 10 \text{ eV}$  alors  $k_B T \ll E_F$ . Donc très peu d'électrons sont thermiquement excités au-dessus de  $E_F$  et la distribution de Fermi-Dirac reste très proche d'une marche même à température ambiante.

Element chimique	$n$ (en $10^{28} \text{ m}^{-3}$ )	$\epsilon_F$ (en eV)	$T_F$ (en $10^4 \text{ K}$ )	$k_F$ (en $\text{\AA}^{-1}$ )	$v_F$ (en $10^6 \text{ m.s}^{-1}$ )	$l$ (en $\text{\AA}$ )
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

Avec  $n \sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$  on a  $k_F \sim 10^9 \text{ m}^{-1} \gg 2\pi/L \approx 10 \text{ m}^{-1}$  donc les états sont resserrés et la limite continue est justifiée

A température ambiante on a  $T \ll T_F$  donc le remplissage proposé à  $T = 0 \text{ K}$  est valable. La distribution de Fermi-Dirac ressemble bien à une marche

Donc connaissant  $n$  on trouve  $k_F$  et on trouve donc la vitesse  $v_F$  et par ça on trouve le courant  $\vec{j}$  et donc  $\sigma$ . La capacité thermique doit être calculée dans le modèle du gaz de fermions :

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

On peut comprendre ce résultat en considérant que l'apport énergétique dû à une augmentation de  $T$  est proportionnel à l'énergie apportée ( $k_B T$ ) et au nombre d'électrons susceptible d'accepter cette énergie  $g(E)dE \propto k_B T$  avec la forme de Fermi. Donc  $E \propto T^2$  et  $c_v \propto T$

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

et on trouve cette fois exactement la loi de Wiedemann-Franz.

On trouve  $\sigma$  indépendante de la température, alors que expérimentalement  $\sigma \propto 1/T$

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.

Il faut encore raffiner.

### III. Introduction à la théorie 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

## A. Emergence des bandes d'énergie

On considère cristal uni-dimensionnel ( $Ox$ ) pour simplifier et il y a des ions positifs sur ce réseau et séparés de distance  $a$ .

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  $n2\pi/a$  avec  $n$  entier naturel.

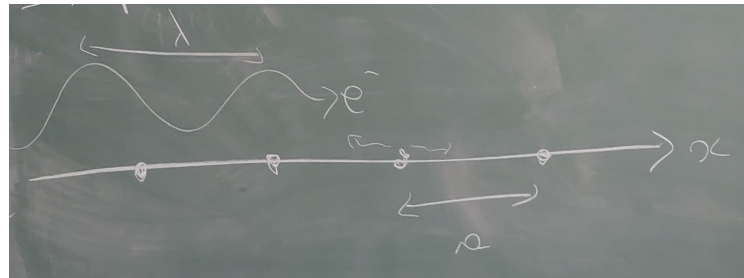
On part du modèle des électrons libres : la relation de dispersion s'écrit pour eux  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$  qui donne des paraboles dans l'espace  $(k, E)$ . On représente les électrons comme des ondes progressives.

Un électron se déplace. A chaque fois il rencontre un ion, l'onde de l'électron est diffusée. La fonction d'onde électronique a

une longueur d'onde  $\lambda$  et elle se réfléchit/transmet à chaque fois qu'elle rencontre un noeud du réseau.

Tant que la longueur d'onde de de Broglie des électrons est très différente de  $2a$

(donc  $k_{DB} = 2\pi/\lambda_{DB}$  est différente de  $\pi/a$ ) 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  $\pi/a$ , donc à la limite de la zone de Brillouin, le rôle du réseau est prépondérant : les interférences sont constructives

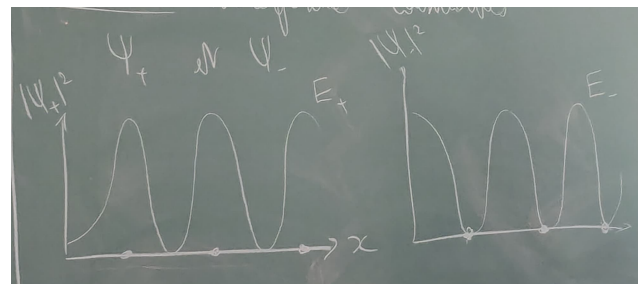


Autrement dit :

Si  $\lambda$  différente que  $2a$  : pas de conséquence sur la dynamique de l'électron

Si  $\lambda \sim a$  : il se produit des interférences constructives qui conduisent à l'ouverture d'un gap.

En fonction du vecteur d'onde, on peut atteindre seulement certaines énergies, ce qui produit une bande interdite aux implications immenses.



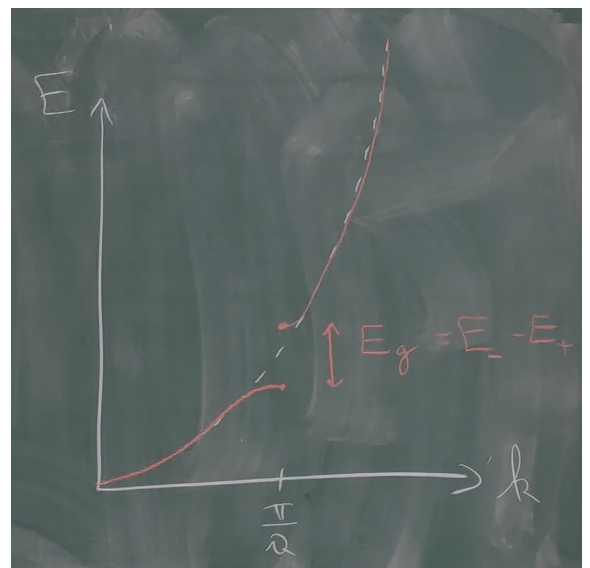
Ces ondes réfléchies vont se séparer en 2 ondes stationnaires  $\psi_+$  et  $\psi_-$

Une est max au niveau des atomes et l'autre min. Chacune a une énergie associée.

On a une petite différence  $E_+ < E_-$  et celle-ci fera un gap d'énergie.

Les réflexions successives des ondes diffusées peuvent interférer et si les conditions sont bonnes, ces ondes peuvent interférer constructivement, cela crée une onde stationnaire.

Une onde stationnaire n'avance pas : pas de transport d'énergie → cela signifie que la vitesse de groupe est nulle, et donc qu'on est au bord d'une bande, avec un maximum ou un minimum d'énergie.



Dans un cristal, deux types d'ondes stationnaires peuvent apparaître :

- une avec une forte densité de probabilité au niveau des ions (les atomes)
- une autre avec zéro probabilité au niveau des ions

Près des ions, le potentiel est élevé (énergie potentielle), donc un électron qui reste proche est moins stable → énergie plus haute.

En revanche, si l'onde est maximum entre les ions (là où  $E_p$  est bas), l'électron est plus stable → énergie plus basse.

Donc ces deux ondes n'ont pas la même énergie → ça crée une séparation d'énergie → deux niveaux distincts → donc une bande interdite entre les deux

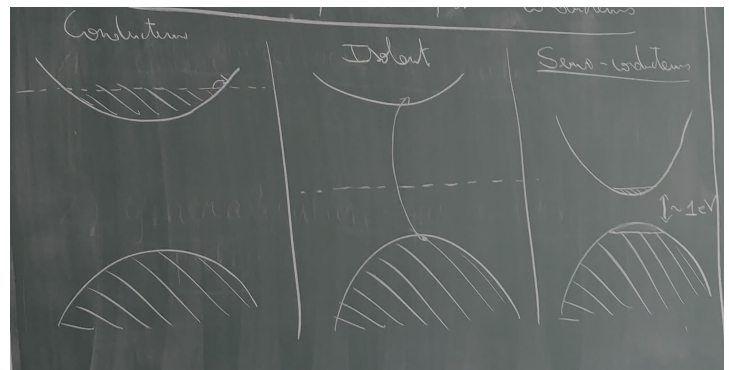
Alors chaque niveau d'énergie devient un intervalle (bande) d'énergie. Certaines bandes sont occupées par les électrons. D'autres peuvent être vides. L'écart entre les bandes où aucun électron ne peut aller s'appelle bande interdite (ou gap)

On trouve une zone qui est inaccessible par les valeurs de  $k$  à  $\pi/a$  : c'est le gap.

Cette  $E_g = E_- - E_+$

## B. Conducteurs, isolants, semi-conducteurs

Pour les conducteurs, le niveau de Fermi est tel que les électrons peuvent facilement gagner en énergie, donc conduire le courant. Pour un isolant, la bande de valence est pleine et la bande de conduction vide, avec le niveau de Fermi au milieu. Pour un semi-conducteur, les deux bandes sont proches ( $E_g \simeq 1 \text{ eV}$ ), ce qui fait que l'agitation thermique est suffisante pour passer le gap.



On obtient une différence entre métaux et semi-conducteurs : pour un semi-conducteur, la résistance diminue avec la température. C'est l'inverse pour un métal.

Relier le 1eV de gap à la température ambiante par  $kBT$  ..

Le diamant a un gap de 5.5eV donc c'est un isolant très fort (relier à  $kBT$  et trouver que c'est impossible à Tambiente de conduire).

Alors que le charbon (graphite) est un bon conducteur sans gap.

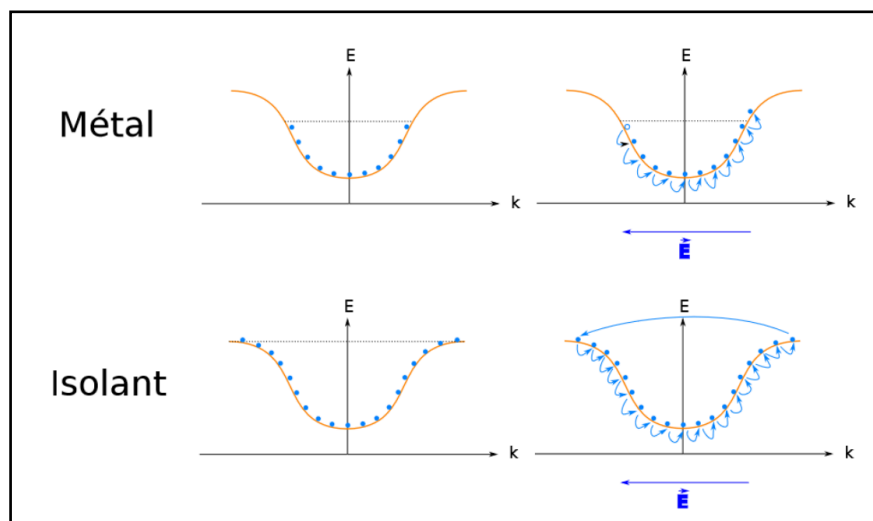
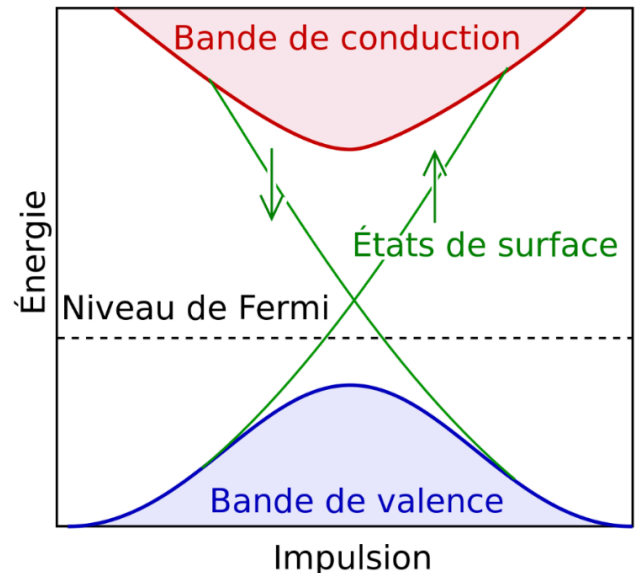
- 
- En augmentant  $T$ , les ions du réseau vibrent plus (agitation thermique) donc augmente les collisions entre électrons et ions et le temps de relaxation diminue donc conductivité diminue.
  - Pour semi-conducteurs, augmenter  $T$ , donne aux électrons assez d'énergie pour franchir la bande interdite (gap). Des trous apparaissent aussi dans la bande de valence (qui sont des porteurs de charge) donc conductivité augmente fortement.
  - Pour isolant, en appliquant  $\vec{E}$  très fort, on peut provoquer effet tunnel ou ionisation par champ menant à Conduction soudaine (effet Zener, claquage). Utilisé par ex. dans les diodes Zener

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 non nulle 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. 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  $e^{E_{gap}/k_B T}$ ).



ODG : Silicium :  $E_{gap} = 1.12$  eV, germanium : 0.67eV. / pour isolant  $> 3$ eV donc aucun  $e^-$  ne la traverse à T ambiante (faire calcul avec  $E = k_B T$  et trouver T).

L'axe x est le vecteur d'onde lié à la vitesse de groupe des électrons. L'axe y est l'énergie associée à ce vecteur d'onde. En orange c'est la relation de dispersion.

Les points bleus représentent les électrons occupant les états d'énergie

Partie gauche du schéma : état au repos

- Pour métal On a une bande d'énergie partiellement remplie, Le niveau de Fermi se trouve à l'intérieur de la bande (même s'il n'est pas dessiné ici) et Les électrons occupent tous les niveaux d'énergie jusqu'à  $E_F$
- Pour l'isolant la bande de valence est entièrement remplie (jusqu'au dernier état) et Le **niveau de Fermi est dans la bande interdite** (entre bande de valence et bande de

conduction). Tous les états accessibles à  $T=0$  sont occupés à gauche et à droite → symétrie parfaite en  $k$

Partie gauche : On applique un champ  $\vec{E}$

Le champ électrique fait accélérer les électrons, donc décaler les états occupés dans  $k$ . La population des électrons est décalée vers la droite ou la gauche dans l'espace  $k$  il y a donc un déséquilibre. Ce déséquilibre donne naissance à un courant électrique.

- Métal : Comme la bande est partiellement remplie, on peut facilement décaler un peu les électrons. Il y a déséquilibre net → courant non nul → le métal conduit
- Isolant : La bande est pleine : si on décale les électrons vers la droite, les états sont déjà occupés (Pauli empêche). Pas de place pour se déplacer → pas de courant net

Pour semi-conducteur :

A  $T=0$  il agit comme un isolant. la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vide. Le niveau de Fermi se trouve dans le gap entre valence et conduction mais La bande interdite est petite.

A  $T$  ambiante il y a création de électrons libres dans la bande de conduction et trous dans la bande de valence



### 3. Comparaison avec métal et isolant

	Métal	Semi-conducteur	Isolant
$E_F$	Dans la bande remplie	Dans le gap (petit)	Dans le gap (grand)
Bande de conduction	Partiellement occupée	Vide à $T = 0$ , occupée à $T > 0$	Vide
Conduction à $T=0$	Oui	Non	Non
Conduction à $T > 0$	Oui	Oui (faible)	Non (toujours)



### 4. Sous champ électrique

- Dès que **quelques électrons** sont dans la **bande de conduction**, ils peuvent être **accélérés**.
- Donc :
  - Métal : **courant fort**
  - Semi-conducteur : **courant faible** (dépend exponentiellement de  $T$ )
  - Isolant : **pas de courant**

## Conclusion

Nous avons vu dans cette leçon des modèles qui ont permis, peu à peu, d'explorer toute la gamme des conductivités que l'on trouve dans la nature, allant des conducteurs aux isolants.

Ouverture sur l'utilisation des semi-conducteurs par exemple.



## Question pour la Manip

**Q: Quelle est l'origine de la conductivité électrique des métaux ? Et l'origine des autres propriétés macro ?**

R: c'est la structure de bande où la bande de valence est partiellement remplie : on a facilement des électrons qui rejoignent des états de conduction.

Conduction thermique : elle peut être due aux électrons ou aux phonons. À basse température ce sont les phonons qui dominent le transport, mais pas à haute température. Donc la bonne conductivité thermique est due à la bonne conductivité électrique.

Température de fusion liée aux liaisons métalliques très fortes

Brillant/opaque (pas diélectrique ?) toutes les ondes optiques sont réfléchies

Ductile lié à la structure cristalline

**Q: Comment fonctionne un thermocouple ? que signifie le type K ?**

R: Schéma au tableau -> 2 fils de matériau différent qui sont reliés à la T inconnue. A une Température connue, ces deux matériaux induisent une différence de tension par effet Seebeck, qui est mesurée par un voltmètre

Le type donne les métaux utilisés (type K -> chromel/alumel)

**Q: Réexpliquer la mesure à 4 points**

R: cf. TP série 0 : Mesures électriques

**Q: Origine de la loi de Matthiesen ? Des systèmes dont la résistivité diminue avec la T qui augmente ?**

R: C'est une loi empirique, un développement limité près d'une température de référence. Mais qui se justifie de façon fondamentale : on peut montrer qu'en première approximation la résistivité d'un métal est linéaire. Le platine est un exemple qui fonctionne sur une large gamme.

Les semi-conducteurs intrinsèques ont une résistivité qui décroît exponentiellement avec T. (lié à la structure de bande : pour les métaux, bande à moitié remplie et facile de passer dans un état excité (mais plus il y a de l'agitation plus la résistance augmente) alors que dans les semi- conducteurs elle est remplie en entier donc il faut un plus grand apport d'énergie pour passer dans le niveau du dessus, l'énergie thermique donne cet apport)

## Cours :

Un métal, comme le cuivre, est un réseau d'atomes qui partagent une partie de leurs électrons : ce sont les électrons de conduction. Ces électrons peuvent se déplacer librement dans tout le métal, interagissent très peu entre eux (en première approximation) et obéissent au principe d'exclusion de Pauli : deux électrons (avec spins opposés) au maximum par état quantique.

Ça veut dire qu'on peut modéliser ce gaz d'électrons comme un gaz de particules quantiques indiscernables et fermioniques → ce gaz ne suit pas la loi de Maxwell-Boltzmann, mais la statistique de Fermi-Dirac.

La distribution de Maxwell-Boltzmann donne la probabilité d'occupation d'un état d'énergie  $E$  pour une particule classique à l'équilibre thermique :

$$f_{MB}(E) = A e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

plus l'énergie  $E$  est grande, plus la probabilité décroît exponentiellement. Ce modèle suppose qu'on peut mettre autant de particules qu'on veut dans chaque niveau d'énergie (ce qui est faux pour les électrons)

Pourquoi Maxwell-Boltzmann ne marche pas dans un métal ?

Maxwell-Boltzmann est valable si :

- les particules sont classiques (grandes énergies comparées à leur énergie d'interaction)
- Les états quantiques sont très peu occupés (probabilité d'occupation  $\ll 1$ )
- C'est le cas pour : *gaz dilués, atomes dans l'air, ions dans un plasma, etc.*

Mais dans un métal :

- La densité d'électrons est énorme :  $n \sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$
- Les états quantiques sont remplis jusqu'à une énergie très élevée
- À température ambiante, la majorité des états sont déjà occupés → impossible d'ignorer le principe de Pauli

→ Maxwell-Boltzmann suppose qu'on peut mettre autant de particules qu'on veut dans un même état, ce qui est faux pour des électrons

Donc dans un métal, la bonne statistique est Fermi-Dirac. Cette statistique donne la probabilité  $f(E)$  qu'un état d'énergie  $E$  soit occupé par un électron :

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{k_B T}} + 1}$$

Avec  $\mu$  le potentiel chimique, appelé énergie de Fermi  $E_f$  à  $T=0$ .

À température nulle :

- $f(E) = 1$  si  $E < E_f$
- $f(E) = 0$  si  $E > E_f$

Tous les états jusqu'à  $E_f$  sont remplis, au-delà ils sont vides

L'énergie de Fermi  $E_f$  : C'est l'énergie maximale occupée par un électron à température nulle. C'est aussi le niveau d'énergie autour duquel les électrons bougent à température ambiante, donc ceux qui jouent un rôle dans la conduction.

Seuls les électrons très proches de  $E_f$  (dans une tranche de quelques  $k_B T$ ) sont excités et peuvent se déplacer pour conduire le courant.

Pourquoi seuls les électrons proches de  $E_f$  participent à la conduction ?

Il ne suffit pas qu'un état soit occupé, il faut aussi qu'il y ait un état vide disponible pour que l'électron bouge (car on conserve énergie et impulsion). À température nulle, tous les états jusqu'à  $E_f$  sont pleinement occupés donc Un électron en dessous de  $E_f$  ne peut pas bouger, car tous les états autour de lui sont déjà pris.

Même si le métal contient des milliards d'électrons libres, la conduction électrique est assurée uniquement par ceux proches de l'énergie de Fermi, car ce sont les seuls qui ont à la fois une occupation partielle et des états voisins disponibles pour se déplacer.

À température ambiante ( $\sim 300$  K), l'énergie thermique disponible est :  $k_B T \approx 0.025$  eV

Mais dans un métal comme le cuivre :  $E_f \approx 7$  eV

Donc la température n'est pas suffisante pour exciter des électrons. Seuls les électrons dans une tranche de largeur  $\sim k_B T$  autour de  $E_f$  sont partiellement occupés.

Électrons dans la bande active (autour de  $E_f$ ) :  $\sim \frac{k_B T}{E_f} \sim \frac{0.025}{7} \sim 0.3 \%$

Environ 1 électron sur 300 est dans une situation énergétique qui lui permet de participer à la conduction

Alors pourquoi le courant circule aussi bien ?

- Ces 0,3 % d'électrons sont extrêmement rapides : vitesse de Fermi  $v_f \sim 10^6$  m/s
- Et ils sont très nombreux quand même (0.3% de  $10^{28}$ )

En 1928, Arnold Sommerfeld reprend le modèle de Drude mais y introduit deux idées majeures :

- Les électrons sont des particules quantiques donc obéissent au principe de Pauli et on doit donc utiliser la statistique de Fermi-Dirac
- Les électrons libres forment un gaz de Fermi. Alors on considère un potentiel constant dans tout le métal (donc pas de puits autour des noyaux). Les électrons sont comme des particules libres dans une boîte 3D de volume V. Ils remplissent tous les états quantiques disponibles jusqu'à une énergie maximale : l'énergie de Fermi.

Résultats clés du modèle de Sommerfeld

- Densité d'énergie : Le nombre d'états quantiques disponibles par intervalle d'énergie

$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

Ce qui montre que les niveaux d'énergie ne sont pas également espacés (contrairement au modèle classique)

- Énergie de Fermi : En remplissant tous les états disponibles jusqu'à une certaine énergie avec n électrons

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

Ex : Pour le cuivre  $E_f = 7$  eV

Par Sommerfield la conductivité reste la même que Drude mais la vitesse moyenne des électrons actifs n'est pas la vitesse thermique, mais la vitesse de Fermi

Le modèle est plus précis que celui de Drude, mais reste incomplet, car :

- Il néglige l'effet du réseau cristallin (pas de structure de bande)
- Il ne traite pas les interactions électron-ion autrement que par les collisions.

On doit alors aller plus loin : vers le modèle des bandes d'énergie (théorie de Bloch, zones interdites, etc.)