

LP.47 Mécanismes de la conduction électrique dans les solides

Maria Ubero Gonzalez

10 juin 2020

Rapport 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. Voir également le commentaire sur la leçon 29 [*Ondes électromagnétiques dans les milieux conducteurs*].

Avant 2014 cette leçon s'appelait : Mécanismes de la conduction électrique. Loi d'Ohm. Effet Hall. Applications.

Pré-requis et objectifs

- Dynamique du point matériel.
- Électrocinétique. Loi d'Ohm.
- Statistique de Maxwell-Boltzmann, équipartition de l'énergie.
- Dualité onde-corpuscule, équation de Schrödinger, statistique de Fermi-Dirac.

Introduction

Commençons par un bref rappel au sujet de la loi d'Ohm.

- Lorsqu'on applique une différence de potentiel électrique à un conducteur, un courant électrique circule. Ce phénomène s'accompagne d'un dégagement de chaleur. On constate expérimentalement une relation de proportionnalité entre la différence de potentiel et l'intensité du courant :

$$U = RI \quad (1)$$

formulation globale de la loi d'Ohm. Ici, R désigne la résistance du conducteur, telle que pour un conducteur filiforme

$$R = \rho \frac{L}{S}, \quad (2)$$

ρ étant la résistivité du conducteur, S sa section et L sa longueur. *La circulation d'un courant à travers une résistance implique une dissipation de l'énergie sous forme thermique (l'effet Joule), d'où le dégagement de chaleur.*

- Localement, en un point du conducteur, l'apparition d'une densité volumique de courant traduit la rupture d'un équilibre. On constate expérimentalement l'apparition d'une densité de courant s'il existe un gradient de potentiel électrique, *de concentration en porteurs de charge, de température*. Dans le cas où c'est un gradient de potentiel qui est responsable, on écrit

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (3)$$

où σ désigne la conductivité électrique du conducteur, mesurée en S/m (Siemens par mètre). C'est la loi d'Ohm locale, et on peut, via un calcul d'intégrales, montrer qu'elle conduit à la loi d'Ohm globale. Dans un milieu homogène et isotrope, la conductivité est un scalaire constant, réel et positif. **La loi d'Ohm ainsi présentée est une loi phénoménologique, linéaire** : il y a proportionnalité entre la cause (gradient de potentiel électrique) et sa conséquence, le transport de charge électrique (densité volumique de courant).

- La vie tous les jours nous enseigne que **tous les solides ne sont pas de bons conducteurs d'électricité** : c'est par exemple le cas du bois, du diamant, du verre. Ces matériaux sont qualifiés d'**isolants électriques**. Le silicium, ou encore le germanium sont quant à eux qualifiés de **semi-conducteurs** et sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles. On peut mesurer la conductivité de tout matériau : en effet, un isolant n'est pas parfait et un courant électrique, certes faible mais non nul, peut le traverser. Une échelle de conductivité permet de classer les matériaux :
 - $\sigma > 10^4 \text{ S/m}$: métaux conducteurs, notamment le cuivre $\sigma = 5.8 \times 10^7 \text{ S/m}$;
 - $10^{-6} \text{ S/m} < \sigma < 10^4 \text{ S/m}$: semi-conducteurs ;
 - $\sigma < 10^{-6} \text{ S/m}$: isolants.

Cette classification est très imprécise, et n'explique évidemment pas pourquoi tel matériau a telle conductivité. La véritable distinction entre un métal, un semi-conducteur et un isolant réside dans la nature du mécanisme responsable de la conduction électrique. Cette leçon a deux objectifs :

- **peut-on trouver un modèle capable d'expliquer la loi d'Ohm ?**
- **comment expliquer pourquoi certains matériaux solides sont isolants alors que d'autres sont conducteurs ?**

Pour répondre à ces questions, nous allons commencer par étudier le **modèle de Drude** qui repose sur la mécanique classique. Ensuite nous étudierons le **modèle de Sommerfeld** qui prend compte des aspects quantiques et dans un dernier temps nous arriverons à ce qu'on appelle la **théorie des bandes** qui nous permettra de comprendre la différence entre les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

1 Modèle de Drude

Ce modèle a été élaboré par Paul Drude en 1900, en plein développement de la mécanique statistique. Les physiciens essayaient d'expliquer comment, à partir du monde microscopique, il était possible d'expliquer les lois macroscopiques. La théorie cinétique des gaz, développée entre autres par Maxwell et Boltzmann, permet de remonter à une définition microscopique de grandeurs macroscopiques comme la pression. La récente découverte de l'électron par J.J Thomson (1897) incita Drude à appliquer la théorie cinétique à un gaz constitué d'électrons, particules chargées négativement dont un mouvement d'ensemble constitue un courant électrique.

1.1 Hypothèses fondamentales

Drude supposa que la conduction électrique était assurée par un gaz d'électrons libres, évoluant dans le métal. Il supposa l'existence de particules chargées positivement (la matière étant électriquement neutre), mais bien plus lourdes que les électrons et donc ne participant pas à la conduction de l'électricité (le noyau atomique ne sera découvert que bien plus tard en 1911, par Rutherford, Marsden et Geiger).

Le modèle de Drude repose sur un ensemble d'hypothèses que nous allons lister :

- **approximation des électrons indépendants** : on néglige l'interaction électromagnétique entre deux électrons,
- **approximation des électrons libres** : on néglige l'interaction électromagnétique entre un électron et un ion. Rigoureusement parlant, l'interaction entre ions et électrons n'est pas totalement ignorée : on suppose implicitement que les électrons restent contenus dans le métal, confinement qui ne peut être réalisé que grâce aux ions.
- un électron subit des **collisions ponctuelles avec les ions** du réseau : c'est ce processus, qui **selon Drude, est à l'origine de la résistivité des métaux**.
- les électrons établissent un **équilibre thermique local** entre eux, par collisions (c'est le seul mécanisme restant) : après une telle collision, l'électron émerge avec une vitesse indépendante de celle qu'il avait avant collision, mais dont la direction est aléatoire et la norme compatible avec la température locale.

En d'autres termes, on suppose **un gaz parfait d'électrons**.

1.2 Modèle de conductivité électrique

Entre deux collisions, et en l'absence de champ électrique appliqué, les électrons se déplacent en ligne droite. Considérons un élément de volume dV de taille mésoscopique, contenant suffisamment d'électrons pour que le calcul des valeurs moyennes des grandeurs locales ait du sens. Localement, l'équilibre thermique des électrons est assuré, le problème est isotrope : il y a autant d'électrons allant d'un côté avec une vitesse donnée que d'électrons allant dans le sens opposé avec la même vitesse. La vitesse moyenne de l'ensemble des électrons de l'élément de volume est donc nulle.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué (par exemple résultant d'une différence de potentiel appliquée en deux points du métal), les électrons sont accélérés par la force électrique et l'isotropie du gaz d'électrons est brisée. Quelle est la vitesse moyenne $\langle \mathbf{v} \rangle$ d'un électron de charge q et de masse m dans dV ? On supposera un champ électrique stationnaire pour simplifier le calcul, mais le raisonnement est applicable avec un champ variable.

Soit une différentielle de temps dt qui tend vers 0. Si un électron subit une collision, sa vitesse à l'instant $t + dt$ sera

$$\mathbf{v}(t + dt) = \mathbf{v}' + q \frac{\mathbf{E}}{m} dt + O(dt^2), \quad (4)$$

où \mathbf{v}' désigne sa vitesse (tirée aléatoirement) après collision. Après collision, l'électron est accéléré par le champ électrique sur une durée dt .

Si l'électron ne subit pas de collision,

$$\mathbf{v}(t + dt) = \mathbf{v}(t) + q \frac{\mathbf{E}}{m} dt + O(dt^2). \quad (5)$$

La probabilité d'une collision électron-ion pendant une durée dt est donnée par

$$\frac{dt}{\tau}, \quad (6)$$

où τ est un **temps de relaxation** (avec $dt < \tau$) ou encore **temps de collision**. En moyenne, un électron subira une collision avec un ion tous les τ .

Entre t et $t + dt$, une fraction dt/τ des électrons a subi une collision, et la fraction $(1 - dt/\tau)$ non. On en déduit la vitesse moyenne d'un électron dans $d\mathcal{V}$

$$\langle \mathbf{v}(t + dt) \rangle = \frac{dt}{\tau} \left[\langle \mathbf{v}' \rangle + q \frac{\mathbf{E}}{m} dt + O(dt^2) \right] + \left(1 - \frac{dt}{\tau} \right) \left[\langle \mathbf{v}(t) \rangle + q \frac{\mathbf{E}}{m} dt + O(dt^2) \right], \quad (7)$$

et $\langle \mathbf{v}' \rangle = \mathbf{0}$ du fait de l'équilibre thermique local : toutes les orientations du vecteur vitesse sont équiprobables après une collision.

En **négligeant les termes d'ordre 2 en dt** , on obtient

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \mathbf{v} \rangle + \frac{\langle \mathbf{v} \rangle}{\tau} = q \frac{\mathbf{E}}{m}}, \quad (8)$$

une équation différentielle d'ordre 1 dont la solution est

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{K} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{q\tau}{m} \mathbf{E} \quad (9)$$

où τ apparaît comme le temps caractéristique d'un régime transitoire : τ caractérise la durée au bout de laquelle la vitesse moyenne des électrons tend vers 0 en régime libre, et aussi leur rapidité à répondre à une nouvelle sollicitation électrique. Par exemple, l'ordre de grandeur de τ du cuivre est de 10^{-14} s.

L'équation (8) peut s'interpréter à la lumière du principe fondamental de la dynamique appliqué à une particule fluide de volume $d\mathcal{V}$ constitutive du gaz d'électrons. Tout se passe comme si cette particule fluide était soumise, d'une part à la force électrique $d\mathbf{F}_e = nm\mathbf{E}d\mathcal{V}$ et d'autre part à une force de frottement visqueux proportionnelle à la vitesse moyenne,

$$d\mathbf{f} = -\alpha \mathbf{v} d\mathcal{V}, \quad \text{où} \quad \alpha = \frac{nm}{\tau}. \quad (10)$$

Cette force modélise de façon phénoménologique l'**action du réseau cristallin sur le mouvement des électrons**.

En régime permanent, la vitesse moyenne en un point du gaz d'électrons s'apparente à une vitesse de dérive

$$\mathbf{v} = \frac{q\tau}{m} \mathbf{E}. \quad (11)$$

fonction du champ électrique appliqué.

Soit n la densité volumique d'électrons dans le métal. La densité volumique de courant électrique est donnée par

$$\mathbf{J} = qn\mathbf{v} = \frac{nq^2\tau}{m} \mathbf{E}. \quad (12)$$

On retrouve alors la **loi d'Ohm** :

$$\boxed{\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{nq^2\tau}{m}}, \quad (13)$$

où σ désigne la conductivité électrique du métal au point considéré. Dans le cas du cuivre, $\sigma = 5,8 \times 10^7$ S/m et $n = 8,4 \times 10^{28}$ m⁻³. C'est grâce à ces deux valeurs qu'on peut remonter à la valeur du temps de relaxation donnée précédemment.

Le modèle de Drude établit un **lien entre la conductivité et la nature microscopique du matériau** par la présence, dans son expression,

- du temps de relaxation,
- de la densité de porteurs de charge électrique.

La loi d'Ohm peut alors être interprétée comme la limitation de la vitesse de dérive des électrons du fait des interactions avec le milieu matériel, que Drude supposait être les collisions entre charges positives et négatives.

1.3 Limites du modèle de Drude

Bien que simple, le modèle de Drude peut fournir des renseignements précieux sur un matériau conducteur en première approche : c'est pour cela qu'il est **encore utilisé aujourd'hui, moyen pratique et rapide pour obtenir une estimation grossière** de certaines propriétés du matériau. Il est également capable de restituer la loi d'Ohm à partir de considérations microscopiques. Ce modèle n'est cependant pas parfait :

- Le libre parcours moyen l obtenu expérimentalement est d'environ 450 Å, 100 fois plus grand que la valeur prévue par ce modèle.
- La vitesse intrinsèque des électrons v obtenue grâce à la donnée expérimentale de l et τ est de l'ordre de 10^6 m.s⁻¹, 100 fois plus grande que celle prévue par le modèle de Drude. Cette vitesse correspond à une énergie cinétique de l'ordre de 3 eV ce qui est très supérieur à l'énergie thermique à température ambiante ≈ 25 meV. (La valeur du temps de relaxation τ est correcte car il y a la même erreur pour l et pour v , coïncidence ! ($l = v\tau$)).
- Drude prévoit une variation de la conductivité en fonction de la température de la forme $\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$ tandis que l'expérience prévoit $\sigma \propto \frac{1}{T}$ à suffisamment haute température.
- Drude n'explique pas la variation de σ d'un bon métal à un autre et le fait que σ varie suivant le degré de pureté ou de perfection cristalline du métal.

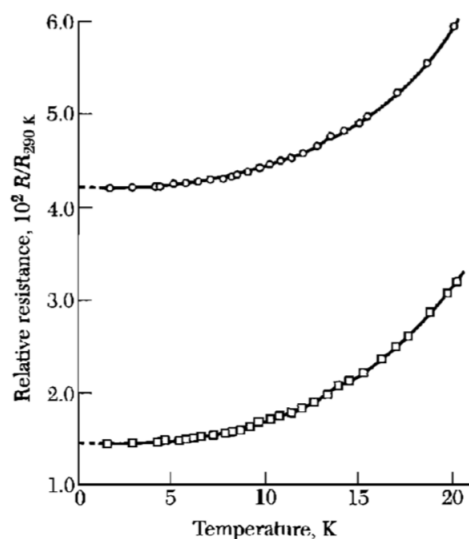


Figure 12 Resistance of potassium below 20 K, as measured on two specimens by D. MacDonald and K. Mendelssohn. The different intercepts at 0 K are attributed to different concentrations of impurities and static imperfections in the two specimens.

- Ce modèle ne permet évidemment pas de distinguer un isolant d'un conducteur... à dire ?

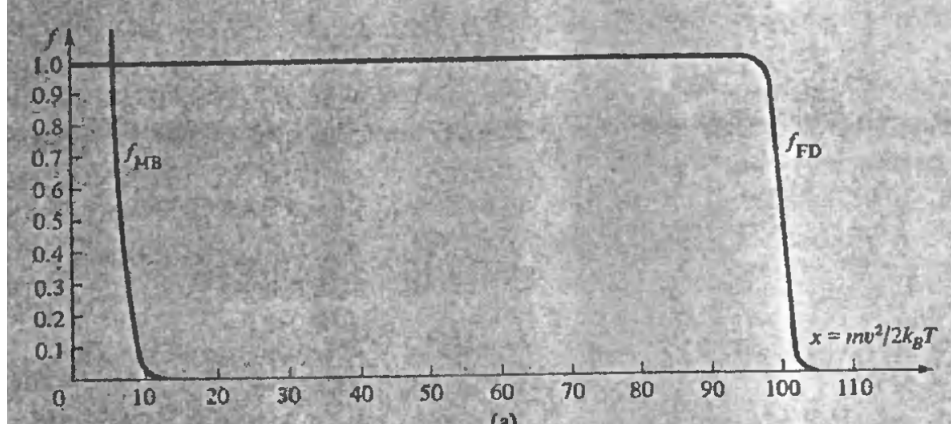
Transition. C'est la **mécanique quantique** qui nous permet aujourd'hui de construire un modèle plus respectueux des résultats expérimentaux. Montrons pourquoi la prise en compte de la mécanique quantique par le **modèle de Sommerfeld** permet d'améliorer le modèle de Drude.

2 Modèle de Sommerfeld

2.1 Distribution de Fermi-Dirac

Le modèle de Sommerfeld est basé sur les même hypothèses que le modèle de Drude (électrons libres) à exception de la distribution de vitesses des électrons. Ce modèle utilise la **distribution de Fermi Dirac** au lieu de celle de Maxwell-Boltzman car les électrons sont considérés comme des fermions. Cette distribution se base sur le **principe d'exclusion de Pauli** (on ne peut mettre que deux électrons (spin up, spin down) par état).

La figure suivante montre la différence entre les deux distributions :



On considère N électrons confinés dans un volume V de côté L (ce qui modélise le solide). Les électrons sont considérés indépendants et libres. On peut trouver les niveaux d'énergie pour un électron dans le volume V et après les remplir tout en respectant le principe d'exclusion de Pauli.

La fonction d'onde correspondante obéit à l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (14)$$

On utilise les conditions aux limites périodiques de Born Von Karman (BVK) qui consistent à fermer chaque segment $[0, L]$ sur lui même :

$$\Psi(x, y, z + L) = \Psi(x, y, z) \quad (15)$$

$$\Psi(x, y + L, z) = \Psi(x, y, z) \quad (16)$$

$$\Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y, z) \quad (17)$$

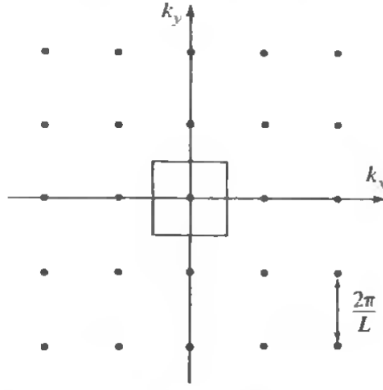
En résolvant l'équation de Schrödinger on obtient :

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{avec l'énergie :} \quad E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (18)$$

Les conditions aux limites périodiques donnent :

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \quad \rightarrow \quad k_x = \frac{2\pi n_x}{L} \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L} \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}$$

Dans un espace à trois dimensions en coordonnées cartésiennes muni d'axes k_x , k_y et k_z (espace des k), les vecteurs d'onde autorisés sont ceux dont les coordonnées sur les trois axes sont données par des multiples entiers de $2\pi/L$.



On peut calculer :

— La **densité d'états dans l'espace des k** :

$$g(\vec{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \cdot 2 \quad (19)$$

Le facteur 2 est dû au fait qu'il peut avoir 2 électrons (spin up et spin down) par état.

— La **densité d'états en énergie** :

$$g(E)dE = g(\vec{k})d^3k = g(\vec{k})4\pi k^2 dk \quad (20)$$

En utilisant $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, on en déduit :

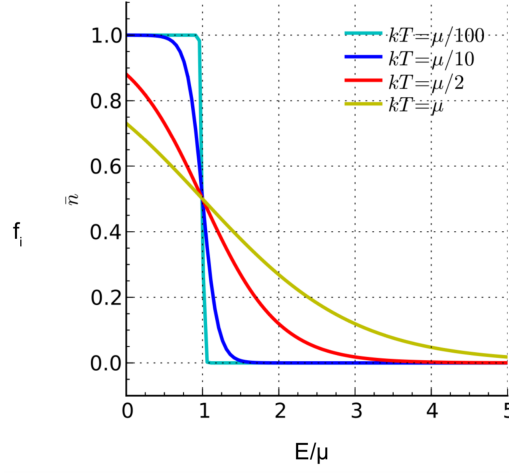
$$g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (21)$$



La fonction densité des états $g(E)$ ne fournit que le nombre d'états susceptibles d'être occupés par des électrons, dans un intervalle d'énergie donné. Pour déterminer le nombre effectif d'électrons dans cet intervalle, il faut encore connaître la probabilité que ces états soient effectivement occupés.

La probabilité d'occupation d'un état d'énergie E_i est donnée par **la distribution de Fermi-Dirac** f_i :

$$f_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad \text{où } \mu \text{ est le potentiel chimique du gaz,} \quad (22)$$



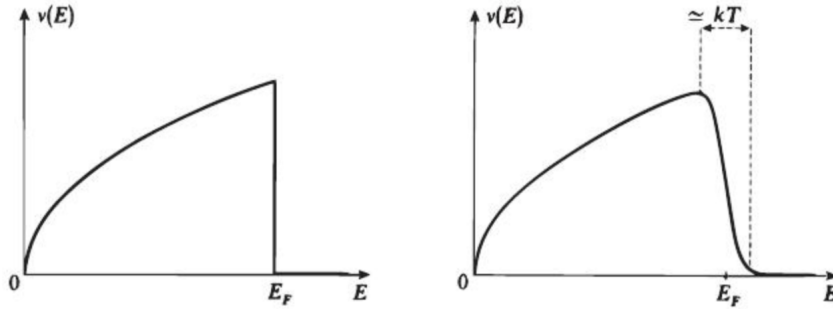
Cette fonction varie dans une bande $\pm kT$ centrée autour de μ (potentiel chimique).
 Pour $T = 0$:

- Si $E < \mu$, $f_i = 1$.
- Si $E > \mu$, $f_i = 0$.

Ce qui veut dire qu'à $T = 0$ K tous les états sont occupés avec certitude jusqu'à une énergie, appelée **énergie de Fermi** E_F , qui est le potentiel chimique à $T = 0$.

Soit $N(E)$ la distribution en énergie des électrons, définie de façon à ce que $N(E)dE$ représente le nombre d'électrons par unité de volume possédant une énergie comprise entre E et $E + dE$. Ce nombre d'électrons est égal au produit du nombre d'états disponibles dans dE par la probabilité que ces états soient occupés :

$$N(E)dE = g(E)f_i(E)dE \quad (23)$$



Courbe de gauche pour $T = 0$ et courbe de droite pour $T \neq 0$.

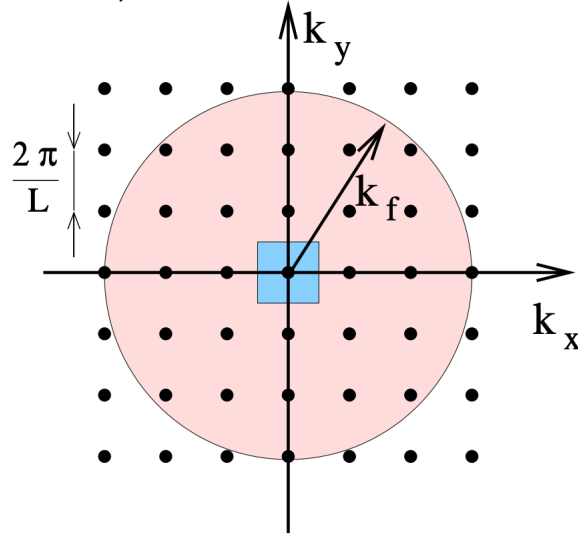
Le fait que les électrons suivent la statistique de Fermi-Dirac et non celle de Maxwell-Boltzman impose que pour une forte densité d'électrons, les hauts niveaux d'énergie sont atteints quelque soit la température ce qui correspond à des électrons à forte énergie cinétique et explique quantiquement pourquoi la vitesse mesurée expérimentalement est bien plus importante que celle prévue par le modèle de Drude.

Nous allons maintenant calculer quelques grandeurs qui caractérisent le niveau de Fermi.

2.2 Niveau de Fermi

A l'énergie de Fermi correspond un vecteur d'onde k_F et une vitesse de Fermi v_F . Dans l'espace des \vec{k} les états occupés occupent une sphère, appelée **sphère de Fermi**, de rayon k_F dont l'énergie correspondante s'écrit :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (24)$$



Le nombre de particules qui se trouvent dans cette sphère est :

$$N = \int_0^{E_F} g(E) dE = \int_{\vec{k} < k_F} g(\vec{k}) d^3\vec{k} = \frac{V k_F^3}{3\pi^2} \quad \text{et} \quad n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (25)$$

Ce qui donne :

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad \text{et} \quad E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (26)$$

La dépendance de E_F en n est rassurante car elle confère un caractère intrinsèque à cette énergie de Fermi, caractéristique du métal étudié.

Rq. La surface qui sépare les états occupés des états non occupés est appelée la surface de Fermi et en général elle n'est pas sphérique.

On peut aussi calculer la vitesse de Fermi :

$$v_F = \frac{p_F}{m} \quad \text{où} \quad p_F = \hbar k_F \quad \text{donc} : \quad v_F = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (27)$$

Cette vitesse est variée très peu avec la température (regarder tableau ci-dessous).

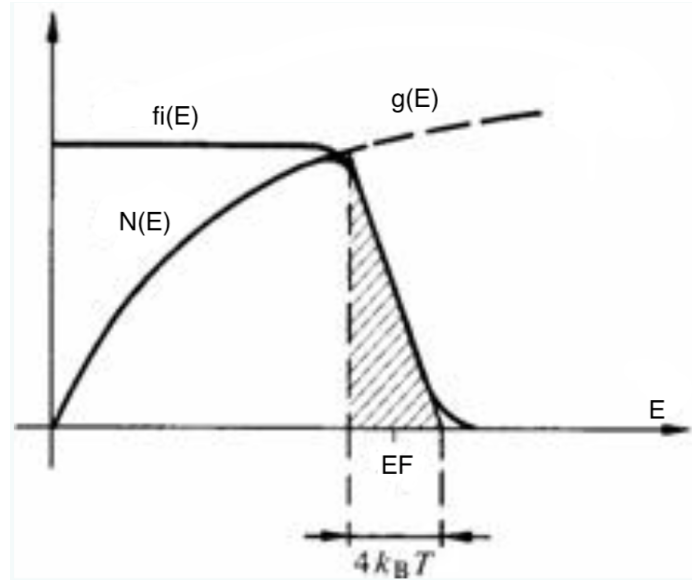
On peut aussi définir la **température de Fermi** comme $T_F = \frac{E_F}{k_B}$. Une interprétation de cette température : c'est la température à partir de laquelle les électrons peuvent être décrits classiquement par la distribution de Maxwell-Boltzmann.

Ordres de grandeur

Elément	$n = N/V (10^{22} \text{ cm}^{-3})$	$E_F (\text{eV})$	$v_F (10^8 \text{ cm/s})$	$T_F (10^4 \text{ K})$
Li	4,6	4,7	1,3	5,5
K	1,3	2,0	0,8	2,5
Cu	8,5	7,0	1,6	8,2
Ag	5,9	5,5	1,4	6,4
Au	5,9	5,5	1,5	6,4
Al	18,1	11,7	2,0	13,6
Pb	13,2	9,5	1,8	11,0
Fe	16,9	11,1	2,0	13,0
Ni	18,3	11,7	2,0	13,5

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/fermi.html>

L'énergie qu'un électron peut recevoir au cours d'un choc ou sous l'action d'un champ extérieur est de l'ordre de $k_B T$. Les seuls électrons susceptibles d'accepter une telle augmentation d'énergie sont ceux pour lesquels la probabilité de trouver un niveau vacant, à une énergie d'environ $k_B T$ supérieure à la leur, est plus faible (état final n'est pas occupé avec certitude). Ces électrons sont situés au voisinage de E_F car $k_B T \ll E_F$. On peut admettre en première approximation que leur effectif correspond à la zone hachurée de la figure :



Transition. Mais comment faire le lien avec la conductivité électrique ?

2.3 Influence d'un champ électrique , conductivité électrique

En présence d'un champ électrique, la force qui s'exerce sur un électron s'écrit selon la deuxième loi de Newton :

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e \vec{E} \quad (28)$$

Dans le cas où on néglige les collisions entre les électrons et le réseau lors du déplacement de la sphère, celle-ci se déplace à vitesse constante sous l'effet du champ. L'expression du déplacement est :

$$\delta \vec{k} = -e \vec{E} t / \hbar \quad (29)$$

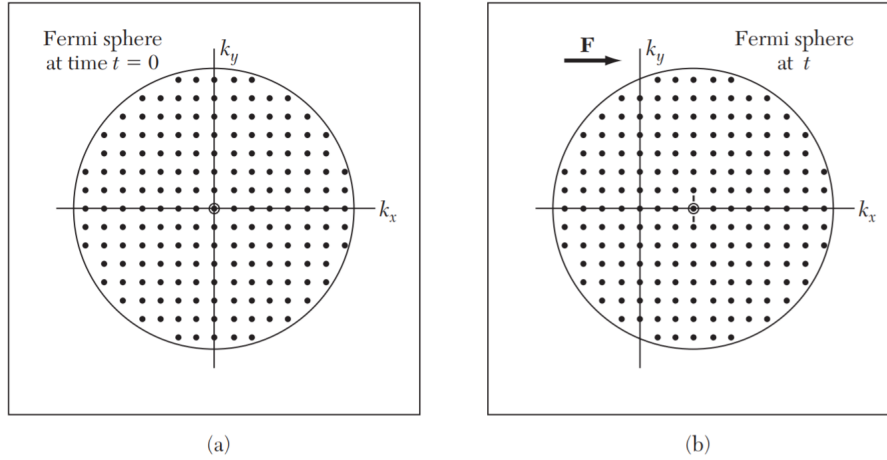
Si le temps de collision des électrons avec des impuretés, défauts du réseau ou phonons est égal à τ , l'incrément de vitesse est :

$$\vec{v} = \hbar \frac{\delta \vec{k}}{m} = -e \frac{\vec{E} \tau}{m} \quad (30)$$

Le déplacement de la sphère donne lieu à un courant macroscopique :

$$\vec{j} = nq\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E} = \sigma\vec{E} \quad (31)$$

On retrouve la **loi d'Ohm**.



Ce modèle trouve alors la bonne dépendance de la resistivité avec la température ? Si oui je ne sais pas comment le démontrer...pour moi il existe la même dépendance en \sqrt{T} qu'on trouve avec Drude...

Ce modèle permet d'obtenir la valeur du libre parcours moyen prévue expérimentalement :

$$\ell \equiv \frac{v_F}{\tau} \simeq 10^6 \times 10^{-14} = 10^{-8} \text{m}$$

Par contre... ce modèle ne donne pas d'explication satisfaisante ? Car il faut faire appel à la théorie de Bloch pour comprendre cette valeur, non ?

ainsi que la différence entre les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants. On calcule la longueur d'onde de De Broglie des électrons :

$$\lambda = \frac{h}{mv_F} \simeq 7 \times 10^{-10} \text{m}$$

soit quelques Angström, comparable à la périodicité spatiale des ions dans un métal. Il en résulte que le comportement ondulatoire des électrons ne peut pas être négligé. L'approximation des électrons libres ne tient pas, les ions sont des particules chargées, générant un potentiel électrique inhomogène dont la longueur caractéristique est comparable à a et donc à la longueur d'onde de De Broglie des électrons.

Transition. La prise en compte des interactions ions/électrons nous amène à la dernière partie de cette leçon sur la théorie des bandes.

3 Théorie des bandes

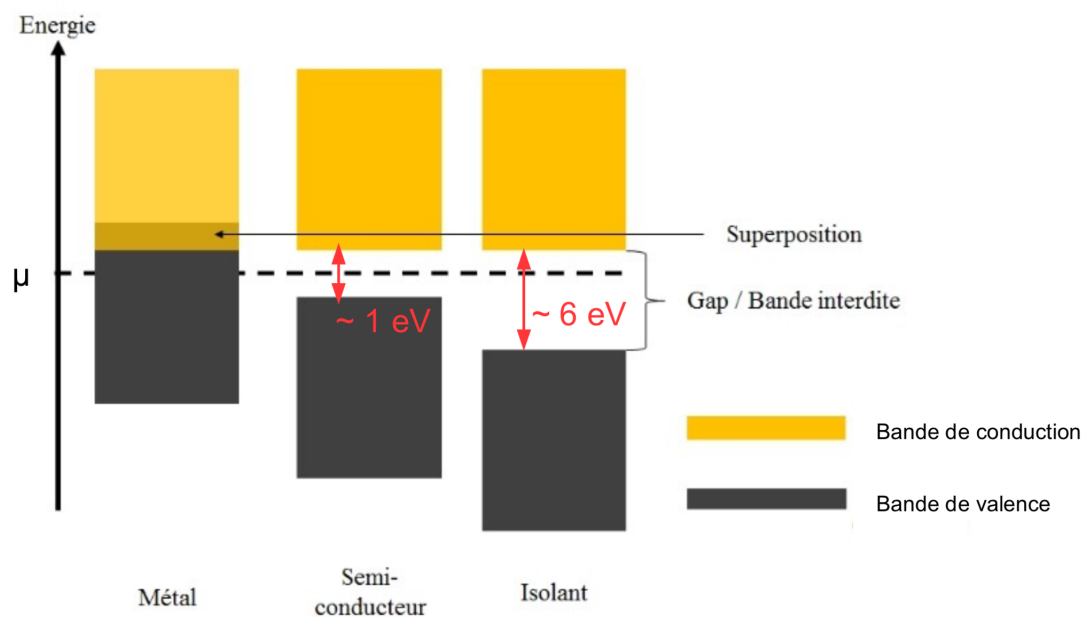
Dans un solide, sous l'effet combiné de la périodicité du potentiel et des interactions, les niveaux d'énergie électroniques se rassemblent et forment des **bandes d'énergie** (on peut faire le lien avec la chimie, orbitales) à l'intérieur desquelles la différence entre deux niveaux successifs est très faible devant la différence d'énergie entre le premier et le dernier niveau de la bande : les niveaux forment un quasi-continuum. En revanche, deux bandes sont séparées par un ensemble de niveaux d'énergie interdits : on parle de **bande interdite**. La largeur de cette bande est une énergie, qu'on appelle **énergie de bande interdite, ou gap** E_g .

La **dernière bande entièrement occupée** est appelée **bande de valence** : les électrons qui s'y trouvent participent à des **liaisons covalentes**, bien localisées. La dernière bande partiellement occupée ou la première bande inoccupée est appelée **bande de conduction**. Les électrons qui s'y trouvent participent aux **liaisons métalliques** délocalisées, permettant aux électrons de migrer pour conduire l'électricité.

3.1 Peuplement des bandes d'énergie

A basse température, seuls les niveaux d'énergie inférieurs au niveau de Fermi sont occupés. La **position du niveau de Fermi dans la structure de bandes** des solides permet alors de mettre en évidence leur caractère conducteur ou isolant :

- si le niveau de Fermi se trouve dans une bande interdite, tous les électrons sont dans la bande de valence et il leur est pratiquement impossible d'accéder à la bande de conduction (si $k_B T \ll E_g$) : il faudrait appliquer une différence de potentiel très supérieure à E_g .
- si le niveau de Fermi se trouve dans une bande permise, il suffit d'un faible apport d'énergie pour que des électrons atteignent des niveaux d'énergie supérieurs et se mettent à conduire l'électricité.



Ainsi, dans un métal ou un isolant, **l'influence de T sur le peuplement des niveaux énergétiques des bandes est sans effet notable** : on a toujours à peu près le même nombre d'électrons dans une bande donnée. **Il existe toutefois des matériaux pour lesquels l'énergie de bande interdite E_g est suffisamment faible** (inférieure ou proche de 1 eV) pour que **l'agitation thermique** ($k_B T$ de l'ordre de quelques dizaines de meV) suffise à **promouvoir un électron** de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces électrons sont alors libres de conduire l'électricité lorsqu'on applique un champ électrique. La promotion d'un électron vers un niveau d'énergie supérieur implique **l'apparition d'un "trou" dans la bande de valence** (on dit qu'il y a création d'une paire électron-trou) que d'autres électrons de cette bande peuvent alors occuper. Le déplacement de ces électrons sous l'effet d'un champ électrique peut être considéré comme celui d'un trou en sens inverse, et donc comme celui d'une particule de charge positive. On a conduction d'électrons dans la bande de conduction et conduction de trous dans la bande de valence.

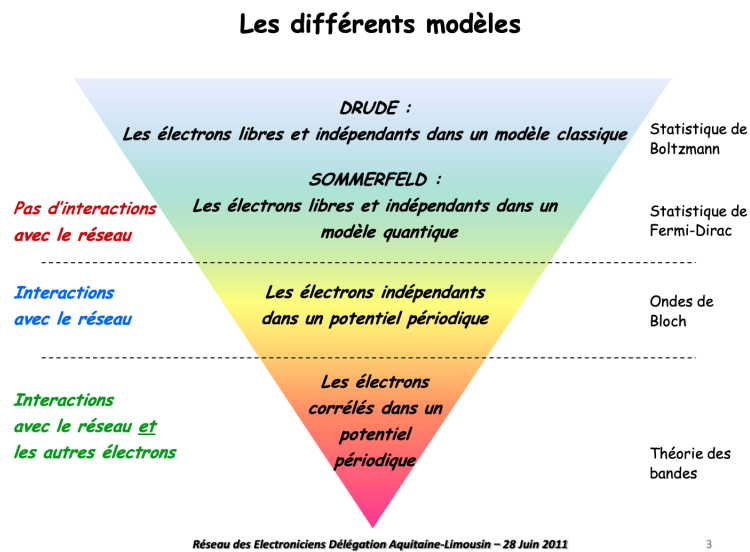
3.2 Influence de la température sur la résistivité d'un solide

La résistivité d'un métal est imputable aux imperfections du réseau : défauts de structure, impuretés, agitation thermique des ions (et donc vibrations du réseau).

- les électrons de conduction d'un métal sont, à température nulle, dans une bande de conduction partiellement vide. Une augmentation de température fera migrer ces électrons vers des niveaux d'énergie libres de la bande de conduction mais n'aura quasiment aucune influence sur le nombre d'électrons contenus dans la bande de conduction. **La densité de porteurs d'un métal est donc indépendante de la température.** Plus T augmente, plus la résistivité augmente du fait de l'augmentation des vibrations du réseau.
- dans un semi-conducteur intrinsèque, le nombre de paires électron-trou augmente exponentiellement avec la température. Cette augmentation masque totalement l'augmentation de la résistivité due aux vibrations du réseau. La résistivité d'un semi-conducteur diminue donc avec la température.

Conclusion

Résumé



Ouverture. Lorsqu'on refroidit certains types de matériaux sous une température critique T_c , par exemple le niobium titane ($T_c \simeq 10K$), ils deviennent supraconducteurs :

- la résistivité est nulle,
- le matériau devient un diamagnétique parfait : le champ \mathbf{B} ne pénètre plus dans le matériau.

La réalisation de supraconducteurs à haute température critique est un enjeu physique majeur, dont les applications seraient d'une importance considérable. En attendant, procédés de cryogénie indispensables.

A savoir

A propos la loi d'Ohm

Ce modèle peut être étendu au régime variable, à deux conditions : le **champ électrique ne doit pas varier significativement durant quelques τ** , il faut que les électrons puissent suivre les variations \mathbf{E} . D'autre part, **la loi d'Ohm est une loi locale** : elle suppose que la densité de courant \mathbf{J} au point \mathbf{r} est déterminée par le champ électrique se trouvant au même point, c'est à dire que les électrons soient sensibles à ce champ après leur dernière collision. Or les électrons ne se trouvent pas précisément en \mathbf{r} mais à quelques libres parcours moyens de ce point. Il faut donc que la **longueur d'onde du champ électrique (dans le cas de la propagation d'une onde) soit bien supérieure au libre parcours moyen des électrons**.

Il convient alors d'examiner d'autres limites de validité de la loi d'Ohm :

- la loi d'Ohm peut tout d'abord **être étendue à d'autres milieux conducteurs que les solides** : par exemple aux plasmas, aux métaux en fusion et aux électrolytes ;
- la loi d'Ohm n'est **valable que si le champ électrique \mathbf{E} reste faible** (elle implique comportement linéaire, proportionnalité entre la cause, le champ électrique, et la conséquence, la densité volumique de courant électrique de conduction) ;
- la loi d'Ohm n'est **valable que si la densité de porteurs de charge en indépendante du champ électrique appliqué**, ce qui n'est pas toujours garanti. Par exemple, dans les tubes à décharge, appliquer une tension seuil permet d'atteindre un régime d'avalanche, où des particules chargées (ions et électrons) sont produits en grandes quantités et pour lequel l'intensité du courant électrique augmente de façon très importante.

Energie totale du gaz d'électrons

$$E_{tot} = \int_0^{E_F} E g(E) dE = \int_{|\vec{k}| < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} g(\vec{k}) d^3\vec{k} = \frac{3}{5} N E_F \quad \frac{E_{tot}}{N} = \frac{3}{5} k_B T_F \quad (\text{Energie par électron}) \quad (32)$$

On peut noter que dans le cas classique de gaz parfait, $E = \frac{3}{2} k_B T$ est nul à $T = 0$ et atteint la même valeur d'énergie que celle donnée par l'équation précédente que si : $T = \frac{2}{5} T_F \approx 10^4 K$.

Résistivité expérimentale

Expérimentalement la résistivité de la plupart de métaux est liée à température ambiante à la collision des électrons de conduction avec les phonons (normalement indépendante du nombre d'impuretés) et à basse température elle est liée aux collisions avec les impuretés et les imperfections du réseau (normalement indépendante de la température). C'est pour cette raison qu'on obtient pour la résistivité :

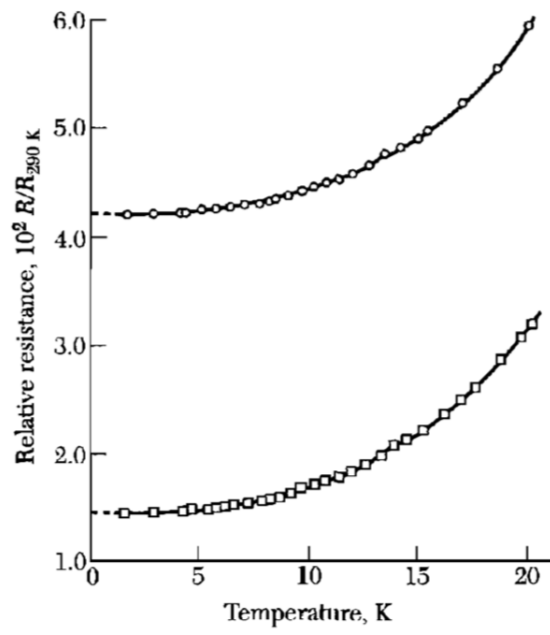


Figure 12 Resistance of potassium below 20 K, as measured on two specimens by D. MacDonald and K. Mendelssohn. The different intercepts at 0 K are attributed to different concentrations of impurities and static imperfections in the two specimens.