Mécanismes de conduction électrique dans les solides

pas uniquement la conduction dans les métaux

Limite du modèle de Drude

Théorie quantique de la conduction électrique (modèle de Sommerfeld)

Conduction dans les semi-conducteurs (modèle de bande)

Historiquement :
Drude → Sommerfeld → Bloch → Théorie des bandes

Modèle de Drude :

Les électrons de chaque atome sont supposés délocalisés à l'échelle du métal
Les électrons subissent des collisions aléatoires. Entre 2 collisions, les électrons obéissent à la mécanique classique. Le temps moyen entre 2 collisions est le temps de relaxation τ
Les ions positifs du réseau sont fixes.
Pas de champ magnétique externe
$\vec{E}$ uniforme à l'échelle microscopique

Électrons non relativistes

Événement	Probabilité	Quantité de mouvement ($\vec{p}(t+dt)$)
Choc	$\frac{dt}{\tau}$	$\vec{p}_{aléatoire}$ ($\langle \vec{p}_{aléatoire} \rangle = 0$)
Libre	$1 - \frac{dt}{\tau}$	$\vec{p}(t) - e\vec{E}_{ext}\, dt$

quantité de mouvement de l'état d'avant

$$\langle \vec{p}(t+dt) \rangle = \frac{dt}{\tau} \underbrace{\langle \vec{p}_{aléatoire} \rangle}_{=\vec{0}} + \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right)\left(\langle \vec{p}(t) \rangle - e\vec{E}_{ext}\, dt\right)$$

$$\Rightarrow \langle p(t+dt) \rangle - \langle p(t) \rangle = -\frac{dt}{\tau}\left(\langle p(t) \rangle\right) + \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) e\vec{E}_{ext}\, dt$$

DONNERA DU dt^2, ON NÉGLIGE ALORS CE TERME !

$$\Rightarrow \frac{d\langle \vec{p}(t) \rangle}{dt} = -\frac{\langle \vec{p}(t) \rangle}{\tau} + \left(1 - \cancel{\frac{1}{\tau}}\right) e\vec{E}_{ext}$$

$$\Rightarrow \frac{d\langle \vec{p}(t) \rangle}{dt} = -\frac{1}{\tau}\left(\langle \vec{p}(t) \rangle - e\cancel{\vec{E}_{ext}}\right) + e\vec{E}_{ext}$$

forçage externe

ON OBTIENT UN MODÈLE DE TYPE : $m_e \langle \vec{a} \rangle = -\frac{m_e}{\tau}\vec{v} + e\vec{E}_{ext}$
SIMILAIRE À UN MODÈLE MÉCANIQUE !!!

Lorsque $\frac{d\langle p(t)\rangle}{dt} = 0 \Rightarrow -\frac{1}{\tau}\left(\vec{p}(t)_{lim} + e\cancel{\vec{E}t}\right) + e\vec{E}_{ext}$

$$\Rightarrow e\vec{E}_{ext}\left(1 - \cancel{\tfrac{1}{\tau}}\right) = \frac{1}{\tau}\langle p_{lim}(t)\rangle$$

$$\Rightarrow e\vec{E}_{ext}\left(\frac{\tau - \cancel{1}^{\,1}}{\cancel{\tau}}\right)\times\tau = \langle \vec{p}_{lim}\rangle$$

$$\Rightarrow e\vec{E}_{ext}(\tau\cancel{-1})^{\tau} = \langle \vec{p}_{lim}\rangle$$

$$\Rightarrow \frac{e\vec{E}_{ext}(\tau\cancel{-1})^{\tau}}{m_e} = \langle \vec{v}_{lim}\rangle$$

Il s'agit d'un phénomène de transport (phénomène convectif) donc

$$\vec{j}_{elec} = \rho_{elec}\langle\vec{v}\rangle_{lim} = ne\langle\vec{v}_{lim}\rangle = \sigma\vec{E} \quad \text{avec } \sigma = \frac{nE_{ext}(\tau\cancel{-1})^{\tau}}{m_e}$$

SOLUTION DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE D'ORDRE 1 AVEC SECOND MEMBRE :

$$\langle\vec{v}\rangle = \langle\vec{v}_{lim}\rangle\left(1 - e^{-t/\tau}\right)$$

Succès du modèle de Drude.

- Permet d'expliquer la loi de Wiedemann Franz

conductivité thermique

$$\frac{\lambda}{\sigma} \propto T \quad \text{Température}$$

Conductivité électrique

Dans le modèle de Drude, les électrons transportent également l'énergie thermique (modèle d'un gaz d'électrons)

$$\lambda = \frac{1}{3}C_v v^2 T = nk_B v^2 T$$

$$\Rightarrow \frac{\lambda}{\sigma T} = \underbrace{\frac{3}{2}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2}_{\text{constante indépendante du métal}}$$

$$\Rightarrow \frac{\lambda}{\sigma} = \text{Constante } T$$

Cependant la valeur prédite par Drude ne correspond pas à la pratique.
De plus le modèle de Drude dépend du temps de relaxation obtenu en pratique par la mesure de la conductivité et non l'inverse.

Modèle de Sommerfeld.

Sommerfeld considère les électrons comme des états quantiques stationnaires libres.
Il ne considère que les électrons libres (≡ NON SOUMIS À UN CHAMP ÉLECTRIQUE EXTERNE) pour établir son modèle de conductivité.

Équation de Schrödinger invariante dans le temps pour une particule quantique libre (sans champ $\vec{E}_{\text{externe}}$ appliqué) :

$$p = \hbar k \quad \text{(De Broglie)} \quad \text{et} \quad \underbrace{H}_{\text{Hamiltonien}} = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r},t)$$

$V(\vec{r},t) = 0$ (particule supposée libre du noyau et des autres électrons !!!)

D'après l'équation de Schrödinger invariante dans le temps

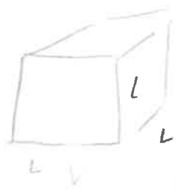
$$H\varphi(\vec{r}) = \underbrace{E}_{\text{énergie mécanique}}\varphi(\vec{r})$$

(= constante pour des états stationnaires)

$$\Rightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Solutions à 3 Dimensions de l'équation de Schrödinger

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0\, e^{j\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{avec} \quad \varphi_0 = \frac{1}{\sqrt{\text{Volume de la boîte}}}$$



En supposant que le parcours moyen de l'électron est L ≡ l'électron est piégé dans une boîte de largeur L

Les résultats de l'optique applicable à la récurrence périodiques imposent une valeur de k

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x$$

$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y$$

$$k_z = \frac{2\pi}{L} k_z$$

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$ distance tant qu'on reste en dehors de l'inégalité d'Heisenberg

Un état occupe un volume élémentaire $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$ dans l'espace k

Nombre d'état par niveau d'énergie : $N(E) = \frac{\text{Volume de la sphère de rayon } k}{\text{Volume élémentaire d'un état}}$

$$\Rightarrow N(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^3}{3} \quad \text{(sans spin)}$$

$$\Rightarrow N(E) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^3}{3} \quad \text{(avec spin)}$$

Rappel : $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar^2}$, si on remplace k par l'énergie dans la formule précédente

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

Densité volumique d'états ($\equiv$ dérivée de $N(E)$ par rapport à l'énergie) :

$$g(E) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dE}$$ Normalisation par rapport au Volume

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

Statistique de Fermi-Dirac : probabilité qu'un état E soit occupé

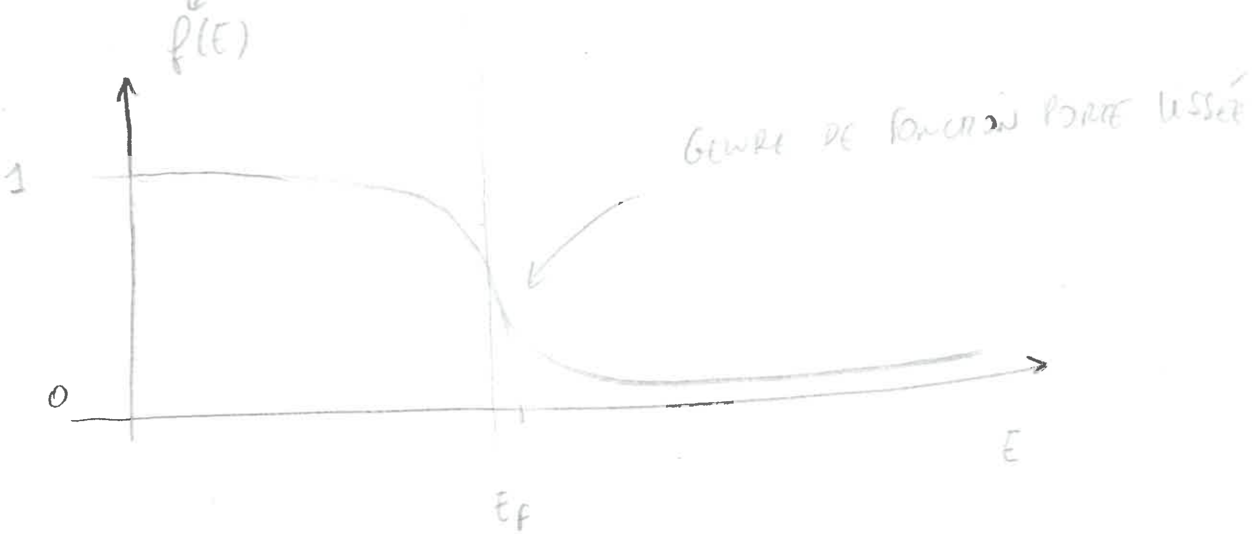
$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E - E_F)}{k_B T}}}$$

⚠⚠⚠ LA STATISTIQUE DE FERMI-DIRAC N'EST VALABLE < EF QUE POUR E > EF LES MÉTAUX!!

Idée sous-jacente de la fonction de Fermi-Dirac.

⚠⚠⚠ VALABLE UNIQUEMENT POUR LES MÉTAUX !!!

probabilité de présence de l'électron libre autour de l'atome



DANS CETTE ZONE L'ÉLECTRON LIBRE RESTE AUTOUR DE L'ATOME, SA PROBABILITÉ DE PRÉSENCE AUTOUR DE L'ATOME EST NON NUL

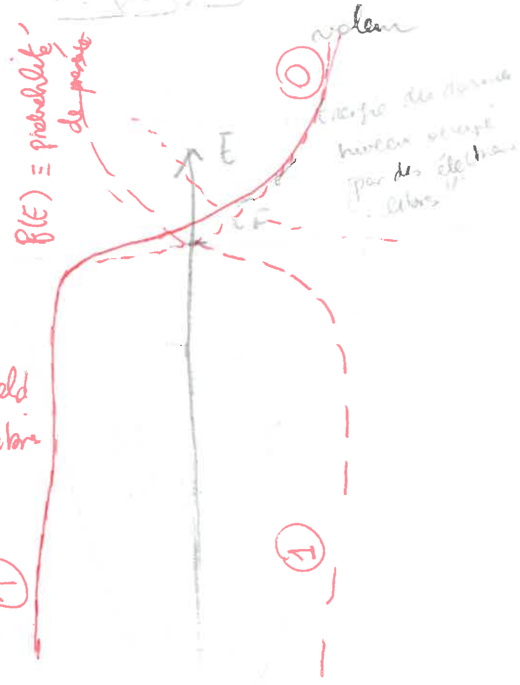
DANS CETTE ZONE, L'ÉLECTRON PARTICIPE AU COURANT DE CONDUCTION, IL EST DÉLOCALISÉ TRÈS LOIN DE L'ATOME, SA PROBABILITÉ DE PRÉSENCE AUTOUR DE L'ATOME DE DÉPART EST QUASIMENT NULLE

Nombre d'électron au un état d'énergie E :

$$N(E) = g(E) \cdot f(E)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{(E - E_F)}{k_B T}}}$$

⚠⚠⚠ Quelle est sa valeur



le modèle de Sommerfeld suppose des électrons libres

Nombre d'électrons total

$$N = \int_0^{+\infty} g(E)\, f(E)\, dE$$

$$= \int_0^{E_F} g(E)\, dE$$

Si $E < E_F$: $f(E) = 1$

si $E > E_F$: $f(E) = 0$

Modèle du puits quantique

⚠⚠⚠ POUR DES ÉLECTRONS LIBRES, ET NON AUTOUR DE L'ATOME

De plus à 0K, tous les électrons libre ont un niveau d'énergie inférieur à celui de Fermi

$$N = \int_0^{E_F} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}\, dE = \frac{2}{3} E_F^{3/2}$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{3} E_F^{3/2} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{3/2}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 N\right)^{2/3}}$$

et d'après la relation $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$\Rightarrow E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \Rightarrow k_F = \frac{\sqrt{2m E_F}}{\hbar}$$

$$\Rightarrow N = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3$$

Une fois connu E_F, il est alors possible de trouver le Nombre d'électrons par niveau d'énergie :

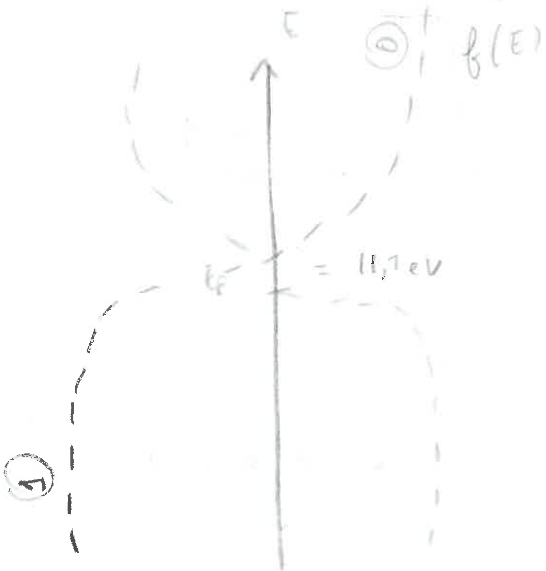
QUI FAIT INTERVENIR LE NIVEAU DE FERMI

$$N(E) = g(E)\, f(E)$$

$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{E}\;\frac{1}{1+e^{\frac{(E-E_F)}{k_BT}}}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 N\right)^{2/3}$$

Exemple pour le fer : $E_F = 11,1\,\text{eV}$, pour des électrons libres



Sommerfeld montrant le modèle de Drude

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m}$$

mais cette fois ci il offre n (LA MÉCANIQUE QUANTIQUE AFFINE LES RÉSULTATS PHYSIQUES OBTENUS PAR LA MÉCANIQUE CLASSIQUE D'APRÈS CHAT GPT)

car tous les électrons libres ont une énergie inférieure à E_F avec la statistique de Fermi-Dirac

$$n = \int_0^{E_F} N(E)\,dE = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad \text{avec} \quad k_F = \frac{\sqrt{2mE_F}}{\hbar^2}$$

$$\Rightarrow n = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m E_F}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$\Rightarrow \sigma = \frac{e^2\tau}{3\pi^2 m}\left(\frac{2m E_F}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

PAS DE BANDES !!! PLUS LE NIVEAU DE FERMI EST HAUT, PLUS LE MÉTAL CONDUIT !!!

⚠⚠⚠ MODÈLE LIMITÉ AUX MÉTAUX !!!

Modèle de Bloch et théorie des bandes :

Le potentiel dans un métal n'est pas nul ($V_r \neq 0$)

et le métal est périodique $V(r+R) = V(r)$ (R vecteur périodicité du réseau cristallin)

et la solution de l'équation de Schrodinger invariante dans le temps.

L'Hamiltonien est alors corrigé dans l'équation

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} + V(r) \right] \varphi(r) = E(\varphi)$$

Bloch démontre que toute solution peut s'écrire

$$\varphi(r) = u_k(r)\, e^{j \vec{k}.\vec{r}} \quad \text{avec } u_k(r) = u_k(r+R)$$

$\varphi(r)$ est donc périodique, elle peut être décomposée en Série de Fourier. il s'agit de la superposition d'ondes planes

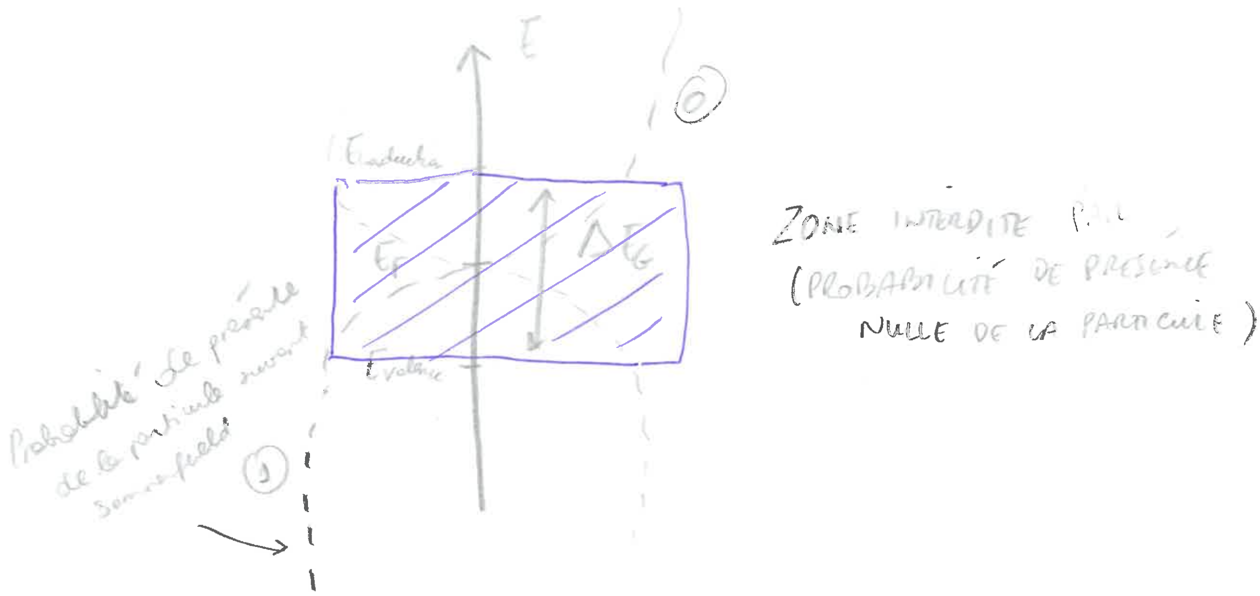
$$\Rightarrow E_k = \frac{\hbar^2 (k+G)^2}{2m} \quad \text{avec } G = \frac{2\pi n}{R}$$

entier représentant l'ordre de l'onde harmonique

Si $k \gg G$ alors $E_k \simeq \frac{\hbar k^2}{2m} \longrightarrow$ Sommerfeld

Si $k \ll G$ alors $E_k \simeq \frac{\hbar^2 G^2}{2m} \longrightarrow$ Sommerfeld

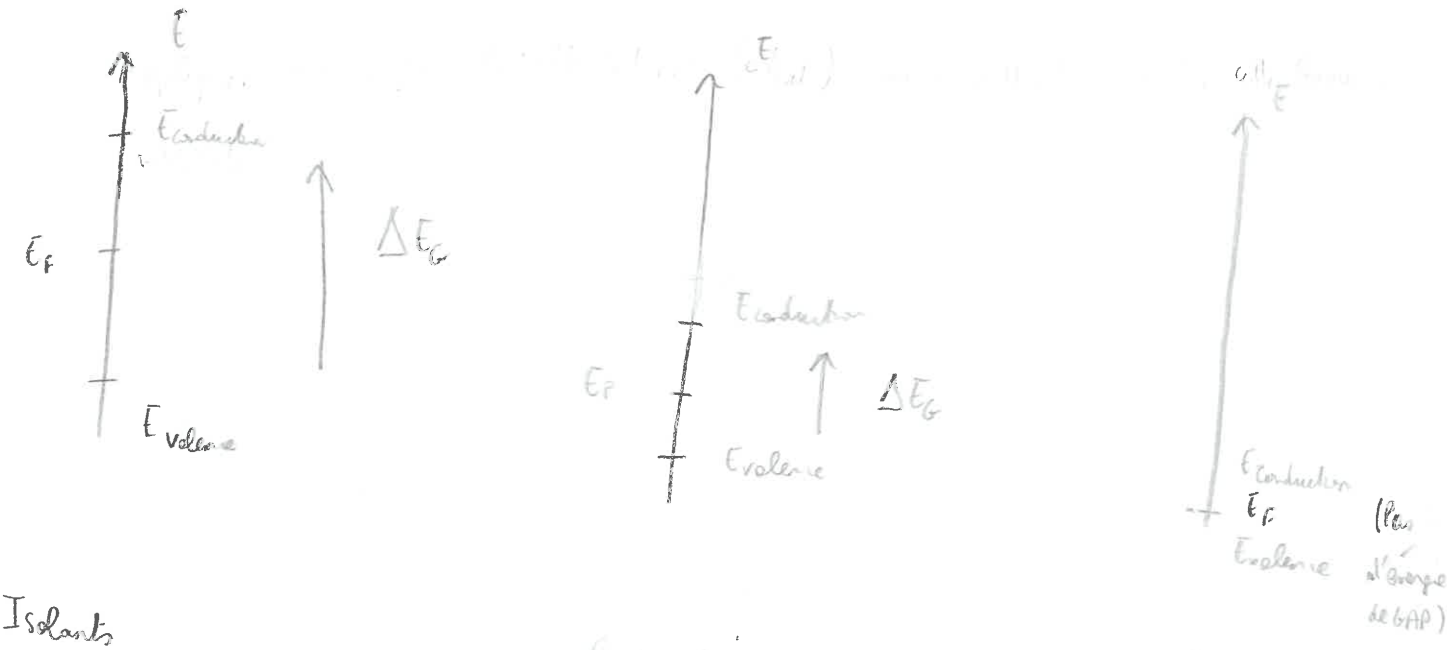
Si $k \simeq G$ $\rightarrow$ bande interdite ($\Delta E_{interdite} = 2 \times \underbrace{\frac{\hbar^2 G^2}{2m}}_{= V_G}$)



La conductivité σ est toujours proportionnelle à E_F mais ce niveau est inatteignable à cause de la bande interdite.

⇒ LA CONDUCTION N'EST PLUS POSSIBLE À PARTIR DU NIVEAU DE FERMI MAIS DE $E_{conduction}$

3 types de matériaux :



Isolants

Semi-conducteurs

Métaux

Peuvent conduire l'électricité

mais surtout

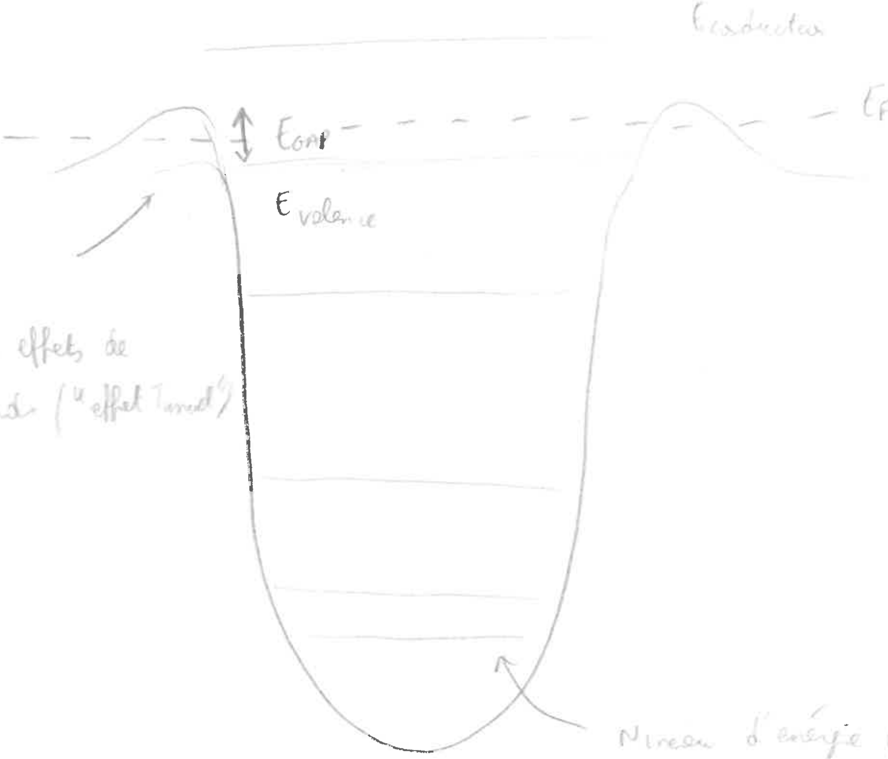
⇒ Solution pour les isolants :

Appliquer une énergie potentielle externe (e Vext) qui permette d'annuler la bande interdite

Modèle des bandes.

approchée numériquement plutôt

L'équation de Schrödinger n'est pas résolue uniquement pour le dernier état occupé des électrons, mais aussi pour les états plus profonds ?.



Avec effets de bord ("effet tunnel")

Niveau d'énergie quantifié dans le puits quantique

puits quantique contenant uniquement les états stationnaires de la particule (de l'électron)