
CHAPITRE III

LES ÉLECTRONS DANS LE SOLIDE

1 Du problème à N électrons au cas monoélectronique

2 Le gaz d'électrons libres.

Le modèle du gaz d'électron est le modèle le plus simple qui existe mais est cependant très utile et pas si naïf que cela. Sa version "classique" est due à Drude, tandis que la version "quantique" est l'oeuvre de Sommerfeld. L'idée de base est considérer que les électrons sont totalement délocalisés et l'influence des noyaux et des autres électrons est moyenné de telle sorte que le potentiel vu par un électron est constant. On prendra par convention $V = 0$.

2.1 Gaz d'électron à une dimension

2.1.1 Gaz d'électron sur un segment

Les électrons sont soumis à un potentiel nul V pour $0 < x < L$ et infini en dehors de ce domaine. Les fonctions d'ondes $\Psi(x)$ vérifient l'équation de Schrödinger unidimensionnelle suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi(x)$$

Les fonctions d'ondes doivent satisfaire aux conditions au bord $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$ ce qui conduit aux solutions normalisés suivantes :

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin kx \quad ; \quad k = p \frac{\pi}{L} \quad p \in \mathbb{N}^*$$

Les valeurs propres associées étant :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 p^2$$

Le niveau de plus basse énergie est celui pour $p = 1$. En effet le cas $p = 0$ n'est pas physique car il conduit à la fonction d'onde nulle. D'autre part les cas p et $-p$ conduisent à la même fonction d'onde (au signe près) et donc l'ensemble des solutions est obtenu pour $p \in \mathbb{N}^*$. L'espacement entre deux niveaux consécutifs est de plus en plus grand, et chaque niveau peut contenir exactement deux électrons de spins opposés. Il est donc clair qu'il y'a "raréfaction" du nombre d'états possibles quand l'énergie augmente, ce qui se reflétera sur la densité d'état que nous aborderons plus loin.

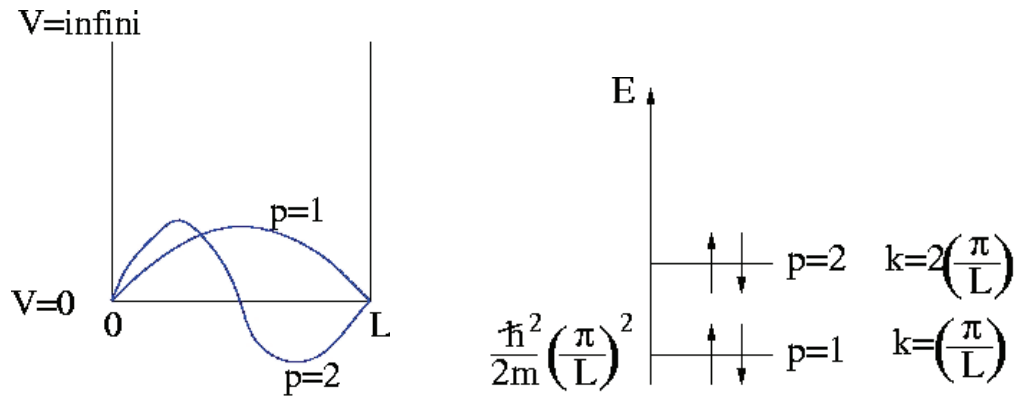


Figure III.1 – Gaz d'électron 1d sur un segment borné : a) potentiel et deux premières fonctions d'onde, b) allure du spectre énergétique

2.1.2 Les conditions aux limites périodiques de Born von Karman (BVK)

Les conditions aux limites "bornées" ne sont pas très pratiques lorsque l'on s'intéresse aux propriétés volumiques car elles introduisent deux surfaces et les propriétés du gaz d'électron sont perturbées au voisinage de ces surfaces. C'est pourquoi il est très utile d'utiliser les conditions aux limites périodiques de Born von Karman (BVK) qui consiste à refermer le segment $]0, L[$ sur lui même et à poser :

$$\Psi(x + L) = \Psi(x)$$

Dans ces conditions les fonctions d'ondes solution sont :

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad ; \quad k = p \frac{2\pi}{L} \quad p \in \mathbb{Z}$$

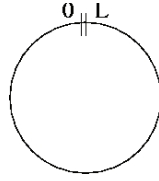


Figure III.2 – Conditions BVK

Et les niveaux d'énergie correspondants :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 p^2$$

Les fonctions d'ondes correspondantes aux vecteurs d'ondes obtenus pour p et $-p$ (et de vecteurs d'onde opposés k et $-k$) sont distinctes, mais complexe conjuguées, et ont la même énergie, si bien que chaque niveau énergétique contient 4 électrons (2 up et 2 down), sauf le premier niveau $p = 0$ qui ne contient que 2 électrons.

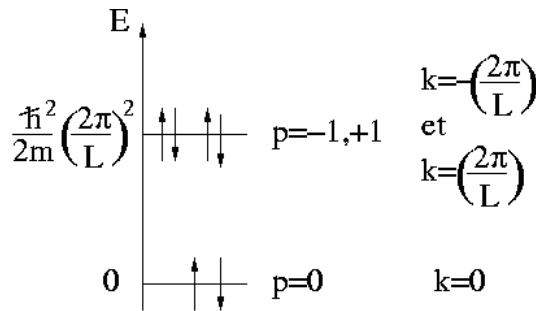


Figure III.3 – allure du spectre é énergétique avec BVK

2.1.3 Vecteur d'onde de Fermi

Les vecteurs d'ondes $k = p \frac{2\pi}{L}$ possibles forment un réseau régulier de plus en plus serré lorsque la taille L du système augmente. Or il est très fréquent d'avoir à effectuer des sommations sur l'ensemble des vecteurs k possibles. Pour un système de taille L tendant vers l'infini il est très pratique de passer d'une somme discrète à une somme continue en utilisant la définition de l'intégrale de Riemann :

$$\sum_k f(k) = \frac{L}{2\pi} \int f(k) dk$$

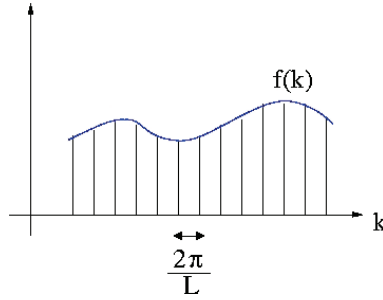


Figure III.4 – Sommation dans l'espace des k

Soit N_e le nombre d'électrons du système. A température nulle les niveaux énergétiques sont remplis par ordre croissant jusqu'au dernier niveau occupé. Le dernier niveau occupé correspond au vecteur d'onde maximum k_{max} (obtenu pour $p = p_{max}$) que l'on appelle vecteur d'onde de Fermi et que l'on notera k_F . Chaque état propre du système peut être désigné par son vecteur d'onde k , variant entre $-k_F$ et $+k_F$, et possédant chacun 2 électrons de spins opposés et par conséquent le nombre total d'électron dans le système est donné par :

$$N_e = \sum_{p=-p_{max}}^{p=p_{max}} (2) = \frac{L}{2\pi} \int_{-k_F}^{k_F} 2dk =$$

d'où la relation entre la densité électronique du système $n = N/L$ et le vecteur d'onde de Fermi :

$$n = \frac{N_e}{L} = \frac{2k_F}{\pi}$$

Les propriétés du gaz quantique dépendent de la densité électronique.

2.2 Gaz d'électron à trois dimension

La fonction d'onde de l'électron vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\Delta\Psi = 0$$

dont les solutions sont les ondes planes :

$$\Psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

On utilise les conditions périodiques de BVK¹. Ces conditions se généralisent sans problème en considérant un cube de taille $L \times L \times L$ de volume $\Omega = L^3$:

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

Les conditions de BVK imposent :

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1$$

Ce qui conduit à la discrétisation des vecteurs d'ondes \mathbf{k} qui doivent se situer aux noeuds d'un réseau tridimensionnel régulier :

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(p_x, p_y, p_z) \quad ; \quad (p_x, p_y, p_z) \in \mathbb{Z}^3$$

Chaque état de vecteur d'onde donné peut contenir 2 électrons.

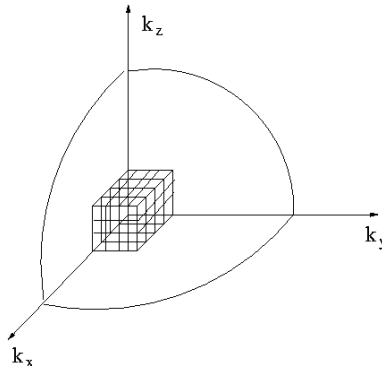


Figure III.5 – L'espace des \mathbf{k} à 3d et la sphère de Fermi.

L'énergie associée à une fonction d'onde de vecteur d'onde \mathbf{k} est simplement :

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

Tous les états de vecteur d'onde de même norme $\|\mathbf{k}\|$ ont donc la même énergie.

De manière identique au cas unidimensionnel la sommation discrète sur les vecteurs d'onde peut être transformée en une intégrale triple. L'élément de volume est à présent $\frac{(2\pi)^3}{\Omega}$, ce qui conduit

1. A deux dimension il est encore possible de se représenter visuellement la signification de ces conditions par un tore. Par contre à trois dimension cela devient difficile !

$$\sum_{p_x, p_y, p_z} f(\mathbf{k}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \iiint f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$$

Chaque élément de volume contient 2 électrons de spin opposé et le nombre d'électron total est donné par la somme de tous les états contenus dans la sphère de rayon maximum k_F :

$$N_e = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \iiint_{\|\mathbf{k}\| < k_F} 2 d\mathbf{k} = \frac{\Omega}{4\pi^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3$$

D'où l'expression de la densité électronique :

$$n = \frac{N_e}{\Omega} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

2.3 Quelques ordres de grandeur

La densité électronique d'un matériau est une grandeur très importante qui va gouverner ses propriétés physiques. Tout d'abord il est utile de préciser que l'on ne prend en compte que les électrons de valence car les électrons de coeurs sont considérés comme "inertes". Prenons le cas du cuivre dont les propriétés de conduction sont assurés essentiellement par 1 électron de type s . Le cuivre est un métal de structure cristallographique cubique à faces centrées. Le paramètre de maille étant de 3.61 \AA il y'a donc approximativement 4 électrons pour un volume de 3.61^3 \AA^3 , ce qui fait approximativement un électron pour 10 \AA^3 . Soit une densité électronique de $n \propto 10^{29} m^{-3}$. On en déduit que $k_F \propto \sqrt[3]{30n}$ est de l'ordre de l'Angström pour les métaux. L'énergie de Fermi correspondante $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ vaut quelques eV . Or la température ambiante vaut approximativement $k_B T \propto 1/40 eV$, donc la température T_F correspondant à l'énergie de Fermi est de l'ordre de $10^4 K$!!! L'énergie cinétique des électrons au niveau de Fermi est donc énorme. Ceci est dû au fort confinement des électrons dans une petit volume. On peut également définir une vitesse de Fermi $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ qui est de l'ordre de 1000 km/s ce qui est grand mais reste petit devant la vitesse de la lumière (ouf).

Nous avons présenté dans le tableau III.6 les valeurs de n , E_F , T_F , k_F pour les métaux les plus courants. Dans le cas des semi-conducteurs que nous aborderons plus tard, la densité électronique est beaucoup plus faible et les température T_F est plutôt de l'ordre de quelque Kelvin. Ceci a des conséquences essentielles car on peut "jouer" beaucoup plus facilement sur leurs propriétés électroniques.

Elément	Z	n (10^{22}cm^{-3})	ϵ_F (eV)	T_F (10^4K)	k_F (\AA^{-1})	v_F (10^8cm s^{-1})	r_s/a_0
Li	1	4,60	4,68	5,43	1,11	1,28	3,27
Na	1	2,54	3,15	3,66	0,91	1,05	3,99
K	1	1,32	2,04	2,37	0,73	0,85	4,95
Rb	1	1,08	1,78	2,06	0,68	0,79	5,30
Cs	1	0,85	1,52	1,76	0,63	0,73	5,75
Cu	1	8,49	7,04	8,17	1,36	1,57	2,67
Ag	1	5,86	5,50	6,38	1,20	1,39	3,02
Au	1	5,90	5,53	6,42	1,20	1,39	3,01
Be	2	24,72	14,36	16,67	1,94	2,25	1,87
Mg	2	8,62	7,11	8,26	1,37	1,58	2,65
Ca	2	4,66	4,72	5,48	1,11	1,29	3,26
Sr	2	3,49	3,89	4,52	1,01	1,17	3,59
Ba	2	3,15	3,64	4,22	0,98	1,13	3,71
Zn	2	13,13	9,42	10,93	1,57	1,82	2,31
Cd	2	9,26	7,47	8,66	1,40	1,62	2,59
Hg	2	16,22	10,84	12,59	1,69	1,95	2,15
Al	3	18,07	11,66	13,53	1,75	2,02	2,07
Ga	3	15,31	10,44	12,11	1,65	1,92	2,19
In	3	11,50	8,62	10,01	1,50	1,74	2,41
Sn	4	14,83	10,22	11,86	1,64	1,89	2,22
Pb	4	13,19	9,45	10,97	1,57	1,82	2,30
Sb	5	16,54	10,99	12,75	1,70	1,97	2,14
Bi	5	14,04	9,85	11,43	1,61	1,86	2,26
Mn	4	32,61	17,28	20,05	2,13	2,46	1,70
Fe	2	16,90	11,15	12,94	1,71	1,98	2,12
Co	2	18,18	11,70	13,58	1,75	2,03	2,07
Ni	2	18,26	11,74	13,62	1,76	2,03	2,07

Figure III.6 – n , E_F , T_F , k_F pour les métaux simples les plus courants.

3 Etats quantiques dans un milieu périodique

4 Le modèle des électrons presque libres

5 Le modèle des liaisons fortes

6 Densité d'état et effet de la température

6.1 Définition de la densité d'état

6.2 Exemples

6.2.1 Le gaz d'électrons libres

Un nombre important de grandeurs physiques ne dépendent pas de la répartition précise des états propres en \mathbf{k} mais plutôt de quantités intégrées. La densité d'état $D(E)$ joue à ce titre un rôle essentiel. Par définition :

$$D(E)dE = \text{nombre d'état compris entre } E \text{ et } E + dE$$

étant donné que $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (on a posé $k = \|\mathbf{k}\|$) la surface d'énergie constante est une sphère et donc il s'agit de compter le nombre d'état compris entre deux sphères de rayon k et $k + dk$ correspondant à des énergies E et $E + dE$. L'élément de volume contenant 2 électrons on à la relation :

$$2 \times \frac{4\pi k^2 dk}{\frac{(2\pi)^3}{\Omega}} = D(E)dE$$

Par conséquent

$$D(E) = 2 \times \frac{4\pi k^2}{\frac{(2\pi)^3}{\Omega}} \frac{1}{\frac{dE}{dk}}$$

Soit finalement en utilisant la relation $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ on obtient

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

Un calcul identique à une et deux dimension conduit au résultat suivant :

$$D_{1d}(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E}} \quad ; \quad D_{2d}(E) \propto \text{cste}$$

On retrouve ce que l'on avait déjà remarqué à une dimension : les niveaux (qui contiennent tous exactement 4 états) sont de plus en plus espacés et donc la densité d'état du gaz unidimensionnel décroît avec les énergies croissantes.

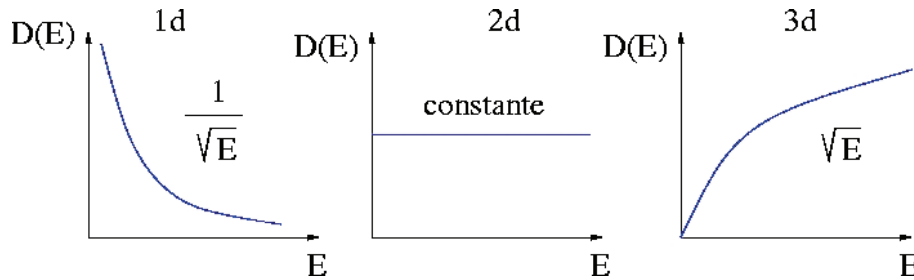


Figure III.7 – Densité d'état du gaz d'électron à une deux et trois dimension.

6.2.2 Le modèle de liaisons fortes

6.3 Effet de la température et potentiel chimique

Les électrons sont des fermions et à ce titre suivent la statistique de Fermi-Dirac caractérisée par la distribution de Fermi-Dirac $f_{FD}(E, T)$ qui donne le nombre d'occupation moyen d'un état individuel (λ) (ici $\lambda = \mathbf{k}$) d'énergie E_λ :

$$\bar{N}_\lambda^F = f_{FD}(E_\lambda, T) \quad ; \quad f_{FD}(E, T) = \frac{1}{1 + e^{\beta(E-\mu)}}$$

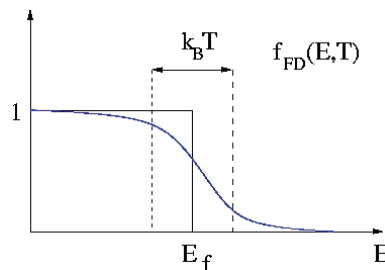


Figure III.8 – Distribution de Fermi-Dirac.

$\beta = 1/k_B T$ et μ est le potentiel chimique. Notons tout d'abord que le nombre d'occupation moyen ne peut prendre que des valeurs comprises entre 0 et 1. A des températures basses (par

rapport à $k_B T$) la distribution de Fermi-Dirac tend vers la fonction créneau c'est à dire :

$$f_{FD}(E, T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \begin{cases} 1 & \text{si } E < \mu \\ 0 & \text{si } E > \mu \end{cases}$$

A température nulle on a $\mu(T = 0) = E_F$. Le potentiel chimique dépend lui même de la température et est fixé par le nombre d'électrons dans le système. Sa détermination nécessite de résoudre une fonction implicite en imposant le nombre d'électrons N_e dans le système par intégration de la densité d'état occupée (voir figure III.9) :

$$N_e = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) f_{FD}(E, T) dE$$

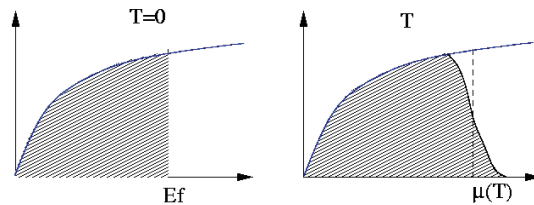


Figure III.9 – Densité occupés à température nulle (gauche) et à température T (droite).

6.4 Chaleur spécifique électronique

A température nulle pour un gaz d'électrons libres l'inversion de l'équation ci-dessus est immédiate et nous permet de retrouver la relation entre l'énergie de Fermi et la densité électronique, soit :

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

Il est important de garder en tête l'ordre de grandeur de la fraction d'électrons affectés par "l'élargissement" $k_B T$ autour du niveau de Fermi. On a vu que le niveau de Fermi dans un métal comme le cuivre est de l'ordre de 7eV ce qui est énorme par rapport $k_B T$ qui vaut 1/40eV à température ambiante. Seule une toute petite fraction des électrons autour du niveau de Fermi sont donc affectés. Cette remarque nous permet d'estimer simplement la variation d'énergie $U(T)$ avec la température du gaz d'électrons. On a

$$U(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) f_{FD}(E, T) E dE$$

A température nulle l'intégration se fait exactement et permet de montrer que l'énergie cinétique moyenne du gaz d'électron est reliée directement à l'énergie de Fermi par la relation :

$$U(0) = \frac{3}{5} E_F$$

A température T , le nombre d'états affectés par l'élargissement dû à la température est de l'ordre de $k_B T \times D(E_F)$. L'énergie en moyenne gagnée pour ces électrons est de $k_B T$. Par conséquent on peut estimer que la variation δU est approximativement :

$$\delta U \propto (k_B T \times D(E_F)) \times k_B T \propto k_B^2 T^2 D(E_F)$$

Par conséquent la chaleur spécifique² du gaz d'électron, $C = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial U}{\partial T}$ est donnée par :

$$C = \text{constante} \times k_B^2 T \frac{D(E_F)}{\Omega}$$

Un calcul exact donne la valeur de la constante ($\pi^2/3$). Ce résultat nous montre, d'une part qu'une mesure de la chaleur spécifique fournit une estimation de la densité d'état au niveau de Fermi, d'autre part que le gaz d'électron ne se comporte pas du tout de manière classique car la loi de Dulong-Petit basée sur le théorème classique d'équipartition de l'énergie stipule que la chaleur spécifique est égale à une constante $C = 3k_B$.

7 Métaux et isolants

2. Pour un solide les chaleurs spécifiques à volume ou pression constantes sont quasiment égales donc $C_V = C_P = C$

