

4. LES ELECTRONS LIBRES

Nous pouvons expliquer un grand nombre d'importantes propriétés physiques des métaux, surtout des métaux simples (par exemple les métaux alcalins), par le modèle des électrons libres. Dans ce modèle, les électrons les moins liés aux atomes du métal se déplacent librement dans tout le volume du métal. Les électrons de valence des atomes deviennent les électrons de conduction. Ce gaz d'électrons libres est soumis à la théorie quantique et au principe d'exclusion de Pauli (*gaz de fermions*). Dans l'approximation des électrons libres, on néglige les interactions entre les électrons de conduction et les cations ainsi que les interactions réciproques : tous les calculs sont faits dans l'hypothèse où les électrons de conduction sont libres de se déplacer n'importe où dans l'échantillon. L'énergie totale ne comprend que de l'énergie cinétique; l'énergie potentielle est négligée. Les énergies possibles pour ces électrons forment la bande de conduction. Même dans les métaux où le modèle des électrons libres marche bien, on sait que la distribution réelle des électrons de conduction reflète l'important potentiel électrostatique des cations. L'utilité du modèle des électrons libres est maximale pour les expériences essentiellement liées aux propriétés cinétiques des électrons de conduction. On s'écarte de l'approximation de l'électron libre dans les métaux où les électrons du niveau d ou f dépassent en énergie la bande de conduction ou en sont proches (métaux de transition, les lanthanides et les actinides). Les électrons du niveau d tendent à être plus localisés, moins mobiles que les électrons des niveaux s et p. Un cristal monovalent contenant N atomes aura N électrons de conduction et N cations. Pour le sodium, les cations ne remplissent que 15% du volume du cristal. Le rayon ionique de Na^+ libre est $0,98\text{\AA}$, alors que la demi-distance interatomique dans le métal est $1,83\text{\AA}$.

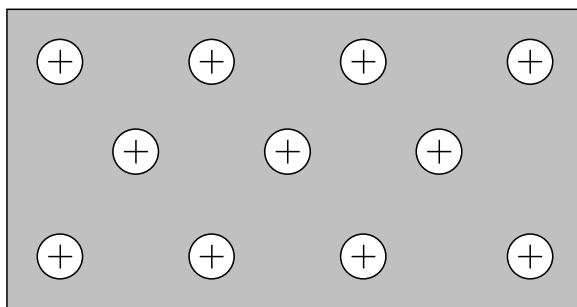


Fig.4.1 - Modèle schématique d'un métal simple ; les cations baignent dans un nuage d'électrons de conduction

1. Gaz d'électrons libres à trois dimensions

Considérons les propriétés de l'état fondamental de N électrons confinés dans un volume $V=L^3$. Puisque les électrons n'interagissent pas les uns avec les autres, nous pouvons déterminer l'état fondamental d'un système de N électrons en trouvant tout d'abord les niveaux d'énergie d'un électron unique dans le volume V , et en remplissant ensuite ces niveaux de manière cohérente vis-à-vis du principe d'exclusion de Pauli.

Un électron associé à un niveau d'énergie ε satisfait à l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\left\{ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_0 \right\} \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r})$$

où V_0 est ici supposé nul pour $0 \leq x,y,z \leq L$ et infini ailleurs.

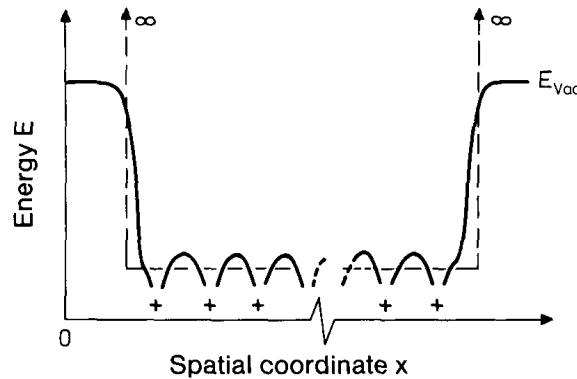


Fig.4.2 - Forme qualitative du potentiel pour l'électron dans un réseau périodique. Les traits tiretés montrent l'approximation faite pour un métal simple

Ensuite, nous devons ajouter une condition aux limites à l'équation de Schrödinger, reflétant le confinement de l'électron dans ce cube. Nous faisons aussi ce choix dans l'idée qu'il n'affectera pas les propriétés de volume calculées. Une possibilité est d'imposer que la fonction d'onde s'annule quand l'électron est à la surface du cube. Cependant, ce n'est pas satisfaisant car ceci conduit à des solutions stationnaires, alors que le transport de charge et d'énergie par les électrons est décrit en termes d'ondes progressives. Un choix plus satisfaisant est de se débarrasser des effets de surface. Cela peut se faire en imaginant que chaque face du cube est jointe à la face qui lui est opposée de telle sorte qu'un électron

arrivant sur la surface n'est pas réfléchi vers l'intérieur mais quitte le métal et y repénètre simultanément en un point correspondant sur la surface opposée. Les équations ci-dessous sont appelées *conditions aux limites de Born-Von Karman* (ou conditions aux limites périodiques).

$$\begin{cases} \psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z) \end{cases}$$

Les fonctions d'onde satisfaisant à l'équation de Schrödinger pour une particule libre et à la condition de périodicité ont la forme d'une onde progressive

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{(L)^{3/2}} = \frac{e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}}{(L)^{3/2}}$$

où les composantes de \mathbf{k} vérifient :

$$k_i = n_i \frac{2\pi}{L}$$

où n_i est un entier et $i = x, y, z$. Les composantes de \mathbf{k} sont les nombres quantiques du problème, au même titre que le nombre quantique s pour la direction du spin.

Nous obtenons aisément la valeur de l'énergie (purement cinétique) correspondant au vecteur d'onde \mathbf{k} :

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}$$

L'amplitude du vecteur d'onde est reliée à la longueur d'onde par $k = 2\pi/\lambda$. Pour voir la signification du vecteur d'onde \mathbf{k} , remarquons que la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est un état propre de l'opérateur quantité de mouvement :

$$\mathbf{p} = -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}}$$

avec la valeur propre (quantité de mouvement) :

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

La vitesse est égale à

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}$$

si bien que l'énergie peut être écrite sous la forme familière :

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$$

2. Densité d'états

Les conditions aux limites de Born-Von Karman définissent une densité d'états uniforme dans l'espace des vecteurs d'onde \mathbf{k} . A chaque vecteur d'onde correspondent deux états de spin (spécifiés par la projection du spin électronique le long d'un axe arbitraire, qui peut prendre les deux valeurs $\hbar/2$ ou $-\hbar/2$). Le nombre d'états par unité de volume accessibles dans un volume $d^3\mathbf{k}$ de l'espace des \mathbf{k} , vaut donc :

$$\frac{2}{(2\pi)^3} d^3\mathbf{k}$$

La densité d'états par unité de volume dans l'espace des \mathbf{k} se met donc sous la forme :

$$n(\mathbf{k}) = \frac{1}{4\pi^3}$$

Par conséquent, le nombre d'états par unité de volume dont le vecteur d'onde est inférieur à $|\mathbf{k}|$ est donné par

$$N(|\mathbf{k}|) = \frac{4/3 \pi |\mathbf{k}|^3}{4 \pi^3} = \frac{|\mathbf{k}|^3}{3 \pi^2}$$

Pour un gaz d'électrons libres, la relation de dispersion $\varepsilon(\mathbf{k})$ conduit au nombre total d'états par unité de volume d'énergie $\leq \varepsilon$:

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

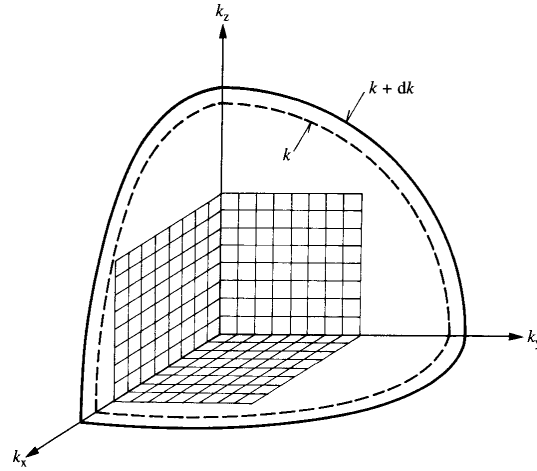


Fig.4.3 - Représentation des vecteurs d'onde \mathbf{k} possibles (résultat des conditions aux limites périodiques)

La densité d'états en énergie par unité de volume $g(\epsilon)$ est

$$g(\epsilon) \equiv \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{(2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon}}{2 \pi^2 \hbar^3} = C \sqrt{\epsilon} \quad (4.1)$$

Le comportement est représenté à la figure 4.4. Il est aisé de montrer que dans un solide à une dimension la densité d'états suit une loi en $1/\sqrt{\epsilon}$, et qu'à deux dimensions $g(\epsilon)$ est constante.

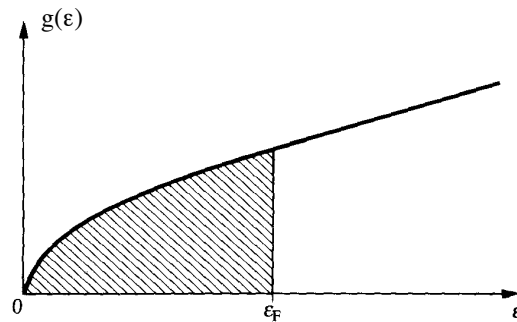


Fig.4.4 - Densité d'états d'un métal 3D en fonction de l'énergie.

Pour de nombreuses propriétés thermodynamiques développées dans la suite, on doit effectuer une somme sur les états \mathbf{k} des électrons. En fait, il est plus commode d'utiliser le calcul intégral en rendant continue la variable discrète \mathbf{k} ou $\epsilon(\mathbf{k})$. Ceci est justifié par les tailles macroscopiques des systèmes étudiés.

3. Propriétés à $T = 0$

Le *principe d'exclusion de Pauli* nous dit que les fermions ne peuvent se trouver ni au même point de l'espace ni dans le même état quantique. Pour une valeur donnée de k , deux états quantiques de spins différents peuvent être occupés. A $T = 0$, nous peuplons les états en commençant par les énergies les plus basses et nous continuons à remplir les niveaux supérieurs jusqu'à ce que les N électrons aient été placés. L'état fondamental est l'état du système au zéro absolu. L'*énergie de Fermi* est définie comme l'énergie du niveau rempli le plus élevé pour un état non excité. Puisque l'énergie d'un niveau à un électron est directement proportionnelle au carré de son vecteur d'onde, quand N est immense, la région occupée pourra être confondue avec une sphère (appelée *sphère de Fermi*). Le rayon k_F de la sphère, est défini par la propriété suivante : le nombre d'états à l'intérieur de la sphère de Fermi doit être égal à N , le nombre d'électrons dans le volume V :

$$2 \frac{V}{8 \pi^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3 = N$$

A $T = 0$, on peut déduire immédiatement des relations simples entre la densité électronique n , le rayon de Fermi k_F et l'énergie de Fermi ε_F . On trouve ainsi :

$$k_F = \left(3 \pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} = \left(3 \pi^2 n \right)^{1/3} \quad (4.2)$$

Le rayon de Fermi dépend donc uniquement de la densité électronique n .

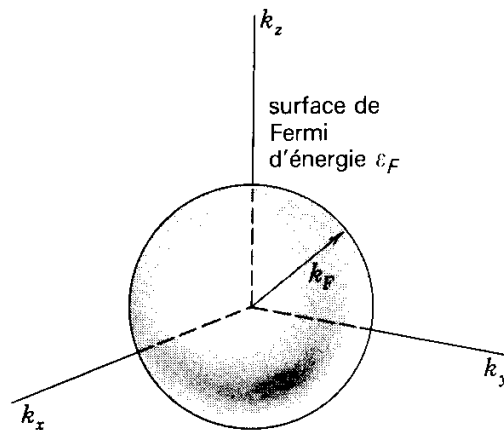


Fig.4.5 - Occupation des états électroniques à $T=0$ à l'intérieur de la sphère de Fermi.

La densité électronique se met également sous la forme :

$$n = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} C \varepsilon_F^{3/2}$$

d'où on déduit :

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3n}{2\varepsilon_F} \quad (4.3)$$

L'énergie de Fermi s'écrit

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3 \pi^2 n \right)^{2/3} \quad (4.4)$$

Pour la plupart des métaux, on trouve $\varepsilon_F = 5 - 10 \text{ eV}$ avec $n \sim 10^{22} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$.

Le principe d'exclusion de Pauli assure aux électrons une énergie non nulle à $T = 0$. En effet, la densité d'énergie d'un gaz d'électrons à $T = 0$ s'écrit :

$$E_0 = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{5} \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} n \varepsilon_F$$

L'énergie cinétique moyenne d'un électron ($\sim 3/5 \varepsilon_F$) est donc de plusieurs eV à $T = 0$. On peut également écrire ce résultat sous la forme

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} \varepsilon_F = \frac{3}{5} kT_F$$

où T_F est la température de Fermi, supérieure à 10^4 K dans les métaux ordinaires.

La vitesse de Fermi

$$v_F = \frac{\hbar}{m} k_F \quad (4.5)$$

est appréciable (environ 1 % de la vitesse de la lumière). Du point de vue de la mécanique statistique classique, c'est un résultat tout à fait surprenant, car nous décrivons l'état fondamental ($T = 0$), et toutes les particules d'un gaz classique possèdent une vitesse nulle à $T = 0$. Même à température ambiante, la vitesse thermique (c'est-à-dire moyenne) d'une particule classique avec une masse comparable à celle de l'électron est seulement de l'ordre de 10^7 cm.s^{-1} . Quelques exemples numériques sont repris au tableau 4.1.

Métal	n (10^{22} cm^{-3})	k_F (10^8 cm^{-1})	v_F (10^8 cm / s)	ϵ_F (eV)	T_F (10^4 K)
Li	4.62	1.11	1.29	4.70	5.45
Na	2.53	0.91	1.05	3.14	3.64
Cs	0.86	0.63	0.74	1.53	1.78
Al	18.07	1.75	2.03	11.65	13.52
Cu	8.47	1.36	1.57	7.03	8.16
Ag	5.86	1.20	1.39	5.50	6.38
Au	5.90	1.20	1.39	5.52	6.41

Table 4.1 – Densité électronique, énergie de Fermi, vecteur d'onde de Fermi et vitesse de Fermi des électrons libres de quelques métaux

4. Effet de la température – fonction de distribution de Fermi-Dirac

Lorsque la température augmente, certains niveaux d'énergie, vides au zéro absolu, sont occupés tandis que d'autres, remplis au zéro absolu, sont libres. La *fonction de distribution de Fermi-Dirac* donne la probabilité qu'un état d'énergie ϵ soit occupé à une température T :

$$f(\epsilon, T) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1} \quad (4.6)$$

où $\mu = \mu(T)$ est le potentiel chimique, qui dépend de la température. A $T = 0$, $\mu(T = 0) = \epsilon_F$. A une température finie T , la fonction de distribution de Fermi-Dirac présente une largeur de l'ordre de $4kT$.

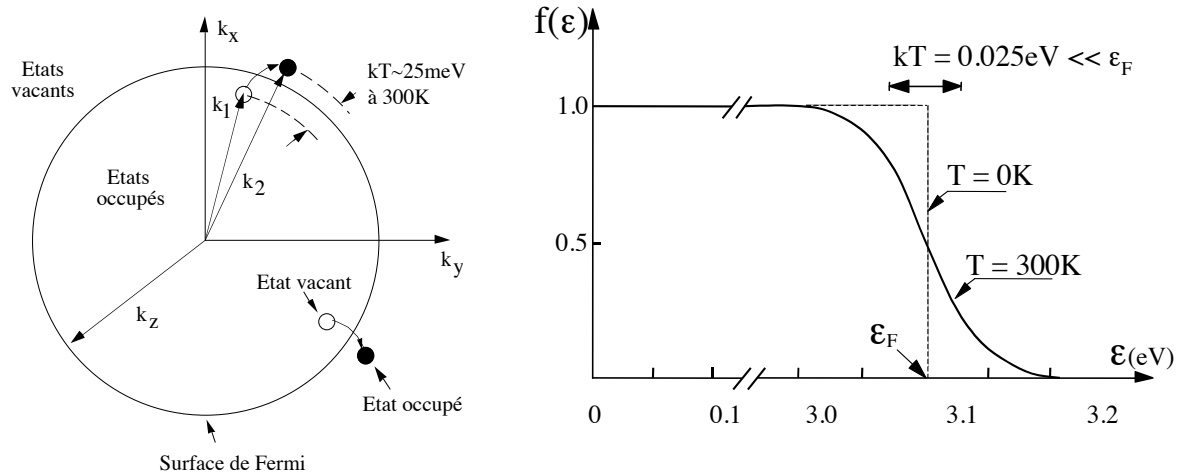


Fig.4.6 - Occupation des états électroniques à $T \neq 0$ au voisinage de la surface de Fermi et fonction de distribution de Fermi-Dirac appliquée au cas d'un métal.

D'autre part, les intégrales de Fermi s'écrivent sous la forme :

$$I = \int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon \quad (4.7)$$

où $D(\varepsilon)$ est une fonction régulière de ε .

Par exemple, $D(\varepsilon) = g(\varepsilon)$ pour $I = n$

ou encore, $D(\varepsilon) = \varepsilon g(\varepsilon)$ pour $I = E$

Prenant un développement asymptotique en $kT/\mu \ll 1$ de I en posant $x = (\varepsilon - \mu)/kT$:

$$\begin{aligned} I &= kT \int_{-\mu/kT}^\infty \frac{D(\mu + x kT)}{(e^x + 1)} dx \\ I &= kT \int_{-\mu/kT}^0 \frac{D(\mu + x kT)}{(e^x + 1)} dx + kT \int_0^\infty \frac{D(\mu + x kT)}{(e^x + 1)} dx \\ I &= kT \int_0^{\mu/kT} \frac{D(\mu - x kT)}{(e^{-x} + 1)} dx + kT \int_0^\infty \frac{D(\mu + x kT)}{(e^x + 1)} dx \end{aligned}$$

On utilise $(e^{-x} + 1)^{-1} = 1 - (e^x + 1)^{-1}$.

$$I = kT \int_0^{\mu/kT} D(\mu - x kT) dx + kT \left[\int_0^\infty \frac{D(\mu + x kT)}{(e^x + 1)} dx - \int_0^{\mu/kT} \frac{D(\mu - x kT)}{(e^x + 1)} dx \right]$$

Dans la limite où $\mu/kT \gg 1$,

$$\begin{aligned} I &\approx \int_0^\mu D(\varepsilon) d\varepsilon + kT \int_0^\infty \frac{D(\mu + x kT) - D(\mu - x kT)}{(e^x + 1)} dx \\ I &\approx \int_0^\mu D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 D'(\mu) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Notons que ce développement n'est pas valable lorsque les dérivées de $D(\varepsilon)$ sont nulles.

Cette dernière relation (4.8) va permettre d'obtenir l'expression pour la variation du potentiel chimique avec la température, $\mu(T)$. En effet, la densité électronique n est fixée par la relation :

$$n = \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon \quad (4.9)$$

où $g(\epsilon)$ est la densité des états d'énergie par unité de volume.

On obtient dès lors:

$$\begin{aligned} n &\approx \int_0^{\mu(T)} g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\mu) \\ &\approx \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\mu(T)} g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\epsilon_F) \\ &\approx n + (\mu(T) - \epsilon_F) g(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\epsilon_F) \end{aligned}$$

car $g(\epsilon)$ varie peu au voisinage du niveau de Fermi et peut être approximé par $g(\epsilon_F)$.

D'où on tire :

$$\mu(T) \approx \epsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{g'(\epsilon_F)}{g(\epsilon_F)}$$

Or, $g'(\epsilon_F)/g(\epsilon_F) = 1/2 \epsilon_F$ pour les électrons libres. On obtient ainsi :

$$\mu(T) \approx \epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 \right) \approx \epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right) \quad (4.10)$$

pour $kT \ll \epsilon_F$. Ainsi, le niveau de Fermi diminue légèrement lorsque la température augmente.

5. Chaleur spécifique d'un gaz d'électrons

On s'intéresse à l'expression de la densité d'énergie totale d'un système de N électrons

$$E(T) = \int_0^\infty \epsilon g(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon \quad (4.11)$$

L'application de l'équation (4.8) donne :

$$E(T) \approx \int_0^\mu \epsilon g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 [\epsilon g(\epsilon)]'_{\epsilon=\mu}$$

$$\begin{aligned}
E(T) &\approx \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_F}^{\mu} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 [g(\varepsilon_F) + \varepsilon_F g'(\varepsilon_F)] \\
&\approx E_0 + (\mu(T) - \varepsilon_F) \varepsilon_F g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 [g(\varepsilon_F) + \varepsilon_F g'(\varepsilon_F)]
\end{aligned}$$

En utilisant l'équation (4.10), il reste :

$$E(T) \approx E_0 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g(\varepsilon_F) \quad (4.12)$$

Par conséquent, l'énergie totale augmente légèrement avec la température.

Finalement, la densité de chaleur spécifique d'un gaz d'électrons libres s'écrit

$$C_v = \frac{dE}{dT} \approx \frac{\pi^2}{3} k^2 T g(\varepsilon_F) = \gamma T \quad (4.13)$$

avec $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k^2 g(\varepsilon_F)$.

Utilisant (4.3), on peut encore écrire :

$$C_v \approx \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right) nk \quad (4.14)$$

A basse température, en ajoutant la contribution des phonons, on obtient une loi bien connue pour les métaux :

$$C_v = \gamma T + \beta T^3 \quad (4.15)$$

On utilise souvent une représentation graphique des mesures où C_v/T est porté en fonction de T^2 . La loi est alors linéaire.

$$\frac{C_v}{T} = \gamma + \beta T^2$$

L'intersection avec l'axe des ordonnées donne la valeur de γ tandis que la pente détermine la contribution des phonons (Fig. 4.17)

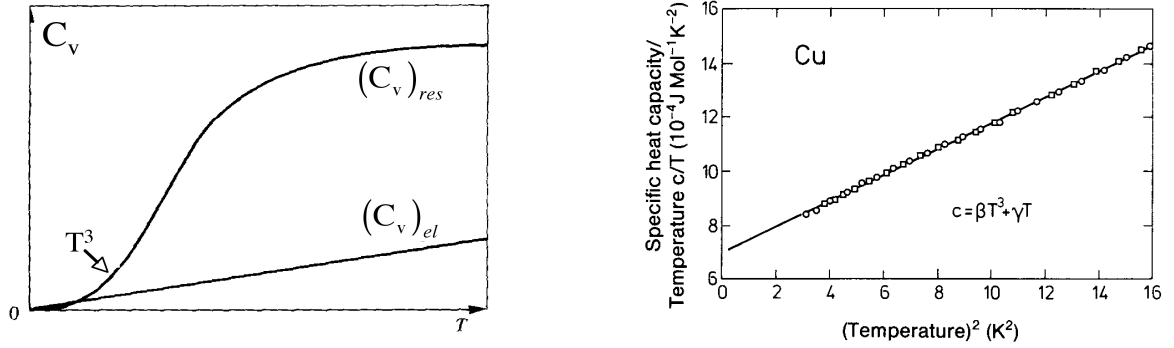


Fig.4.7 - Dépendance en température de la chaleur spécifique de métaux.

Il est également possible de retrouver la loi en γT des électrons par une approche simplifiée. Pour ce faire, rappelons qu'un gaz parfait donne une densité de chaleur spécifique en $\frac{3}{2} nk$.

Pour des fermions libres, il y a un facteur de réduction en $\frac{\pi^3}{3} \frac{kT}{\epsilon_F}$ qui provient du principe de Pauli. En effet, seuls les électrons compris dans une épaisseur en énergie de kT autour de ϵ_F ont un comportement classique (ils ne subissent pas de restriction dans leur spectre d'excitations causés par agitation thermique). D'après la figure 4.8, leur nombre est :

$$n_{\text{eff}} \approx g(\epsilon_F) kT = \frac{3n}{2} \frac{kT}{\epsilon_F}$$

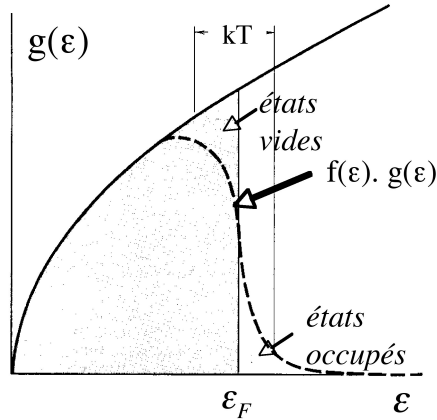


Fig 4.8 - Dépendance en énergie de la distribution électronique pour des températures non nulles.

Ils contribuent donc à la chaleur spécifique comme des particules "libres" par un terme en k . Par conséquent:

$$C_v \approx k \cdot g(\epsilon_F) kT \approx nk \frac{kT}{\epsilon_F} \approx \gamma T$$

Les valeurs calculées par la formule (4.13) décrivent bien les mesures de γ pour certains métaux où les électrons de conduction sont considérés comme des fermions libres (Tableau 4.2). Le cas des métaux de transition (Fe, Co, Ni, ...) est particulier : les électrons des couches 3d de l'atome contribuent également à la chaleur spécifique suite à un recouvrement des bandes d'énergie s et d comme le montre la figure 4.9. Pour ces solides, le modèle des électrons libres n'est pas d'application.

Metal	$\gamma_{\text{exp}} (10^{-3} \text{ J/Mol K}^2)$	$\frac{\gamma_{\text{exp}}}{\gamma_{\text{theo}}}$
		γ_{theo}
Li	1.7	2.3
Na	1.7	1.5
K	2.0	1.1
Cu	0.69	1.37
Ag	0.66	1.02
Al	1.35	1.6
Fe	4.98	10.0
Co	4.98	10.3
Ni	7.02	15.3

Table 4.2 - Comparaison entre les valeurs expérimentales du coefficient γ de l'expression de la chaleur spécifique électronique et les valeurs calculées à partir du modèle d'un gaz d'électrons libres.

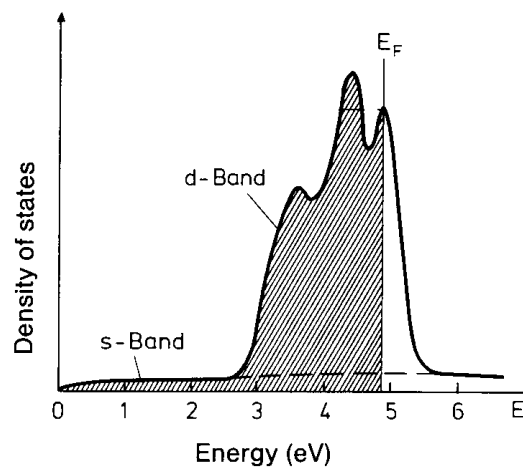


Fig 4.9 - Densité d'états pour la bande de conduction de métaux de transition.