

Les électrons dans le solide

Introduction :

C'est un modèle qui permet s'expliquer les propriétés physiques des métaux, les électrons les moins liés aux atomes, c'est –à-dire les électrons de valences devient des électrons de conduction. La première approximation consiste à supposer qu'ils sont complètement libres. Cette approximation est présentée dans ce chapitre.

Électrons libres à une dimension : (1D)

Soit un électron de masse m_e enfermé dans un segment de longueur L par des barrières de potentiel V .

La fonction d'onde $\psi_n(x)$ de l'électron est solution de l'équation de Schrödinger $H\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$, en négligeant l'énergie potentielle, nous avons $H = \frac{p^2}{2m_e}$, car $V=0$.

Les fonctions d'ondes $\psi_n(x)$ vérifient l'équation de Schrödinger unidimensionnelle suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} = E_n\psi_n(x)$$

où,

E_n est l'énergie de l'électron dans l'orbitale n .

Les fonctions d'ondes doivent satisfaire aux conditions fixes : $\psi_n(0) = \psi_n(L) = 0$, imposée par les barrières d'énergie infinie, ce qui conduit aux solutions normalisés suivantes :

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} \cdot x\right)$$

avec, la condition $\frac{1}{2}n\lambda_n = L / n \in N^*$ et A est la constante de normalisation ($A = \sqrt{\frac{2}{L}}$).

Les valeurs propres associées étant :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2, \text{ si on pose } E_0 = \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \left(\frac{\pi}{L}\right)^2,$$

on obtient :

$$E_n = E_0 n^2$$

Si nous avons N électrons, il faut commencer le remplissage par le niveau plus bas est celui pour $n = 1$, ainsi de suite. En effet le cas $n = 0$ n'est pas physique car il conduit à la fonction d'onde nulle.

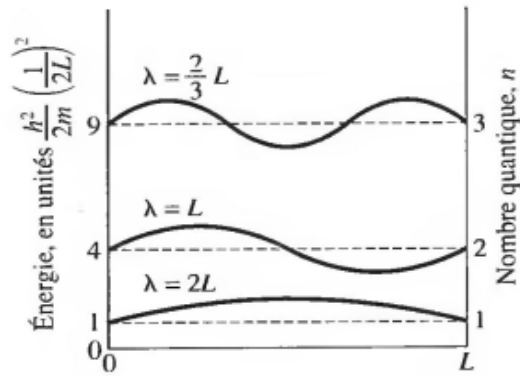


Fig.1 Gaz d'électron 1D sur un segment borné.

L'énergie de Fermi E_F est définie comme l'énergie du niveau rempli le plus élevé pour l'état fondamental (T=0 K).

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \left(\frac{n_F \cdot \pi}{L}\right)^2$$

n_F : nombre quantique correspondant, pour chaque niveau n on peut niveau peut contenir exactement deux électrons de spins opposés, $N = 2n_F$;

Nous avons, $E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \left(\frac{N \cdot \pi}{2L}\right)^2$.

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** qui est définie par la fonction $n(E)$, tel que $n(E)dE$ est le nombre d'états d'énergies comprises entre E et $E+dE$.

Influence de la Température :

A température nulle (T = 0K) les niveaux énergétiques sont remplis par ordre croissant jusqu'au dernier niveau occupé. Le dernier niveau occupé correspond à E_F .

$$N = 2 \int_0^{E_F} n(E) dE$$

Si $T \neq 0$ K, certains états vides à T = 0 K sont occupés, tandis que d'autres états remplis à T = 0 K seront vides. Les électrons sont des fermions et à ce titre suivent la statistique de Fermi-Dirac caractérisée par la distribution de Fermi-Dirac $f(E)$:

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

avec,

μ : est le potentiel chimique, c'est une fonction de la température. μ est déterminé de telle sorte que le nombre de particules reste constant.

Dans ce cas le nombre d'électron du système est :

$$N = 2 \int_0^{\infty} n(E) f(E) dE$$

D'après la relation $N = 2 \int_0^{E_F} n(E) dE$, on obtient la densité d'état $n(E)$:

$$n(E) = \frac{1}{2} \frac{dN}{dE}$$

avec, $N = 2n_F = 2E_0^{\frac{1}{2}} E_0^{-\frac{1}{2}} / E_F = E_0 n_F^2$

Finalement on obtient,

$$n(E) = \frac{1}{2} E_0^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{E}} = cte. E^{-\frac{1}{2}}$$

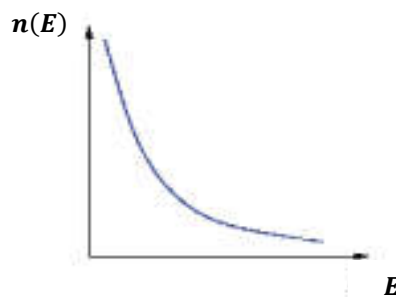


Fig. 2 Densité d'état du gaz d'électron à une dimension.

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 :

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

Il est donc nécessaire que :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = E_F$$

Nous donnons dans la **Fig. 2** la distribution de Fermi-Dirac à diverses températures. Il faut remarquer que $f(E) = 1/2$ lorsque $E = \mu$.

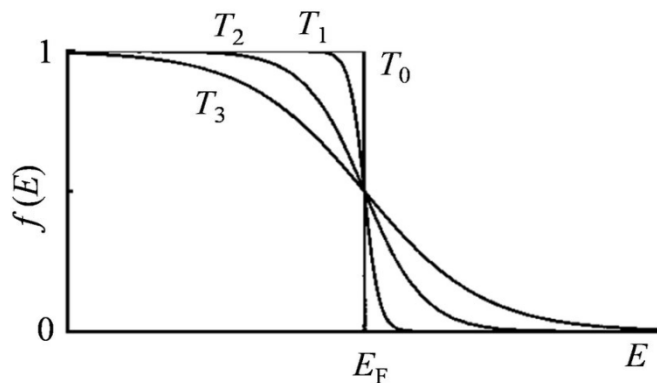


Fig.3 Distribution de Fermi-Dirac**Électrons libres à 3 dimensions : (3D)**

Le cas d'un électron enfermé dans un cube de côté L , l'énergie potentielle nulle à l'intérieur.

L'équation de Schrödinger est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_n(x, y, z) = E_n \psi_n(x, y, z)$$

Si on choisit les conditions aux limites fixes $\psi_n(0, y, z) = \psi_n(L, y, z)$, de même pour y et z .

La solution est une onde stationnaire :

$$\psi_n(x, y, z) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} \cdot x\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} \cdot y\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi n_z}{L} \cdot z\right)$$

avec,

A est une constante de normalisation égale à $\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}}$.

n_x, n_y, n_z sont des entiers positifs.

La solution obtenue (onde stationnaire), peu compatibles avec la description des propriétés de transport des électrons. Il est plus commode, mais non indispensable, d'utiliser des **conditions de bord périodiques (Born von Karman)**, c'est-à-dire d'admettre qu'un électron qui atteint la surface sort du cube mais y revient immédiatement par l'autre face. A trois dimensions cela revient à écrire que :

$$\psi_n(x + L, y, z) = \psi_n(x, y + L, z) = \psi_n(x, y, z + L) = \psi_n(x, y, z).$$

Les fonctions d'ondes satisfaisant à l'équation de Schrödinger ont la forme d'une onde progressive :

$$\psi_k(\vec{r}) = A \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

avec,

$$A = \left(\frac{1}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ et les composantes de } k \text{ doivent : } k_x = \frac{2\pi}{L} \cdot n_x, k_y = \frac{2\pi}{L} \cdot n_y, k_z = \frac{2\pi}{L} \cdot n_z$$

n_x, n_y, n_z sont des entiers positifs ou négatifs

Nous vérifions que les valeurs de k_x satisfont à l'équation précédente, car :

$$e^{ik_x(x+L)} = e^{i\frac{2\pi}{L} \cdot n_x(x+L)} = e^{i\frac{2\pi}{L} \cdot n_x x} \cdot e^{i\frac{2\pi}{L} \cdot n_x L} = e^{ik_x x}$$

d'où ;

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

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

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2$$

Sachant que $\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right)$ et que la quantité de mouvement $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$,

d'où ;

$\vec{p} \psi_k(\vec{r}) = \hbar\vec{k} \psi_k(\vec{r})$, $\psi_k(\vec{r})$ est une fonction propre de \vec{p} avec pour valeur propre $\hbar\vec{k}$.

La vitesse de l'électron est :

$$\vec{v}_e = \frac{\vec{p}}{m_e} = \frac{\hbar\vec{k}}{m_e}$$

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 :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_F^2$$

Le nombre de valeurs de \vec{k} incluses dans un volume Ω , de l'espace réciproque, que l'on suppose grand par rapport aux dimensions d'une cellule de volume $(2\pi/L)^3$, est donné par :

$$\frac{\Omega}{(2\pi/L)^3} = \frac{\Omega \cdot V}{(2\pi)^3}$$

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 :

$$N = 2 \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$$

Le rayon de la sphère de Fermi est :

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

L'énergie de Fermi est :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

L'énergie de Fermi est directement reliée à la concentration des électrons $\left(\frac{N}{V}\right)$.

La vitesse d'un électron à la surface de Fermi est :

$$v_F = \frac{\hbar k}{m_e} = \frac{\hbar}{m_e} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

d'où pour la densité d'état $n(E)$:

$$n(E) = \frac{1}{2} \frac{dN}{dE} = \frac{1}{2} \frac{d}{dE} \left[\frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot E^{\frac{3}{2}} \right]$$

On obtient,

$$n(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}}$$

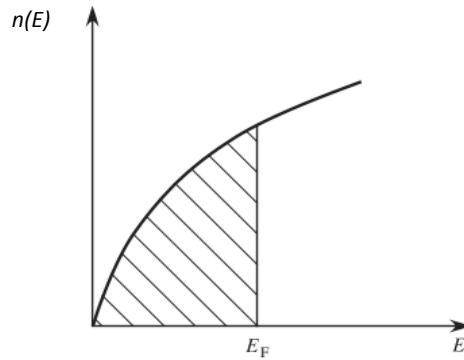


Fig. 4 Densité d'état du gaz d'électron à trois dimension.