

# Chapitre 2

## Le gaz d'électrons libres de Fermi

Nous avons vu au chapitre 1 que plusieurs faits expérimentaux ne sont pas en accord avec le modèle de Drude, dans lequel les électrons libres sont considérés comme un gaz régi par les lois de la théorie cinétique des gaz. En particulier le modèle de Drude prédit une chaleur spécifique du gaz électronique environ cent fois plus grande que la valeur observée expérimentalement. Une part importante des défauts de la théorie peut être corrigée si l'on tient compte de la nature quantique du gaz électronique. En particulier en reconnaissant que les électrons sont des fermions, qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Ceci impose de remplacer la distribution de Maxwell-Boltzmann, utilisée en théorie cinétique des gaz et dans le modèle de Drude, par la **distribution de Fermi-Dirac**.

Nous étudierons au § 1 l'effet du principe d'exclusion sur les propriétés du gaz électronique à température nulle et dans les § suivants, l'effet sur les propriétés thermiques et électroniques, du remplacement de la distribution de Maxwell-Boltzmann par celle de Fermi-Dirac.

## 2.1 Le gaz d'électrons libres à 3 dimensions. Etat fondamental ( $T = 0$ )

Dans le modèle du gaz d'électrons libres on fait l'hypothèse que les électrons se déplacent dans un potentiel effectif constant, qui résulte de l'interaction moyenne de l'électron considéré avec tous les autres électrons et tous les ions.

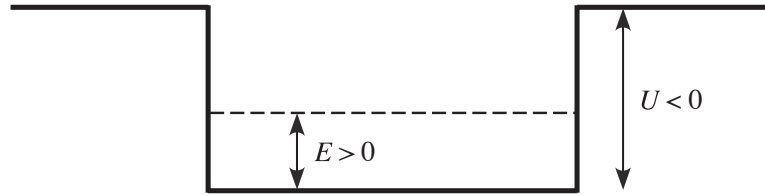


FIGURE 2.1 –  $U$  est le potentiel dans lequel les électrons se déplacent et  $E$  leur énergie cinétique mesurée à partir du fond du puits de potentiel

Il s'agit de déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons confinés dans un volume  $V$ . Dans l'approximation des électrons indépendants on peut trouver l'état fondamental en déterminant les niveaux d'énergie d'un seul électron dans le volume  $V$ , puis en remplissant les niveaux d'énergie en accord avec le principe d'exclusion. Nous rappelons que le principe d'exclusion de Pauli affirme qu'il peut exister au plus un électron dans le même état quantique.

### 2.1.1 Etat quantique et niveaux d'énergie d'un électron. Conditions de bord périodiques

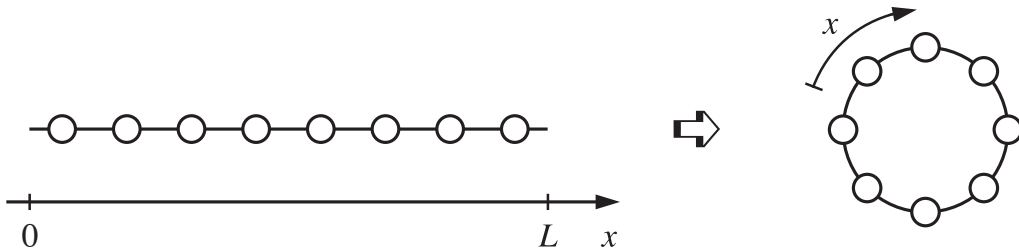
Il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire à un électron,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

où l'énergie cinétique est mesurée depuis le fond du puits de potentiel. On tient compte du confinement de l'électron dans le volume  $V$  par les conditions aux limites, qui dépendent de la barrière de potentiel  $U$  et de la forme géométrique de la surface délimitant le volume  $V$ . Pour un volume  $V$  assez grand, les propriétés du métal massif ne dépendent pas du choix particulier de la surface. On choisit en général un cube de côté  $L = V^{1/3}$ .

Il faut ensuite choisir des conditions aux limites sur les faces de ce cube tenant compte de ce que l'électron reste confiné dans le cube. Ces conditions ne devraient pas affecter les propriétés du métal massif. Un choix possible, correspondant à  $|U| = \infty$ , serait d'imposer que  $\psi(\mathbf{r})$  s'annule sur les faces du cube. On obtiendrait des ondes stationnaires, 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**, 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 une dimension cela revient à écrire que  $\psi(x) = \psi(x + L)$ .



A trois dimensions, bien que cela soit impossible à réaliser topologiquement, on écrit,

$$\begin{aligned}\psi(x, y, z + L) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x + L, y, z) &= \psi(x, y, z)\end{aligned}\tag{2.2}$$

Les conditions (2.2) sont dites **conditions de bord périodiques** ou de **Born-von Karman**.

Il s'agit donc de résoudre (2.1) avec les conditions de bord (2.2). Une solution de (2.1) est du type

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}),\tag{2.3}$$

avec la valeur propre correspondante,

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},\tag{2.4}$$

où  $k$  est un vecteur qui ne dépend pas de  $\mathbf{r}$ . Le facteur  $1/\sqrt{V}$  assure que  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  est normé à un sur le volume  $V$ . On peut vérifier que (2.3) est un état propre de l'opérateur quantité de mouvement  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ ,

$$-i\hbar\nabla\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.5)$$

Ainsi un état propre du type (2.3) a une quantité de mouvement bien définie

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad (2.6)$$

et une vitesse bien définie

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m}. \quad (2.7)$$

On peut aussi écrire l'énergie sous la forme bien connue de l'énergie cinétique,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = m \frac{v^2}{2}. \quad (2.8)$$

Remarquons de plus que la fonction d'onde dépendante du temps associée à  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  s'écrit

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t),$$

où nous avons remplacé  $E$  par  $\hbar\omega$ . Un électron libre est ainsi représenté par une onde plane, progressive ou rétrograde (suivant le sens de  $\mathbf{k}$ ). La densité de probabilité  $\psi^*\psi$  est constante dans tout l'espace, ce qui est en accord avec le modèle d'un gaz d'électrons uniforme.

Les conditions de bord périodiques (2.2) imposent que,

$$\exp(ik_x L) = \exp(ik_y L) = \exp(ik_z L) = 1, \quad (2.9)$$

soit

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x; k_y = \frac{2\pi}{L}n_y; k_z = \frac{2\pi}{L}n_z; n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}_0 \quad (2.10)$$

Ainsi dans l'espace  $(k_x, k_y, k_z)$  les seules valeurs possibles de  $\mathbf{k}$  se trouvent sur un réseau cubique de points de côté  $\frac{2\pi}{L}$ . Ce réseau est représenté à deux dimensions dans la Fig. 2.2.

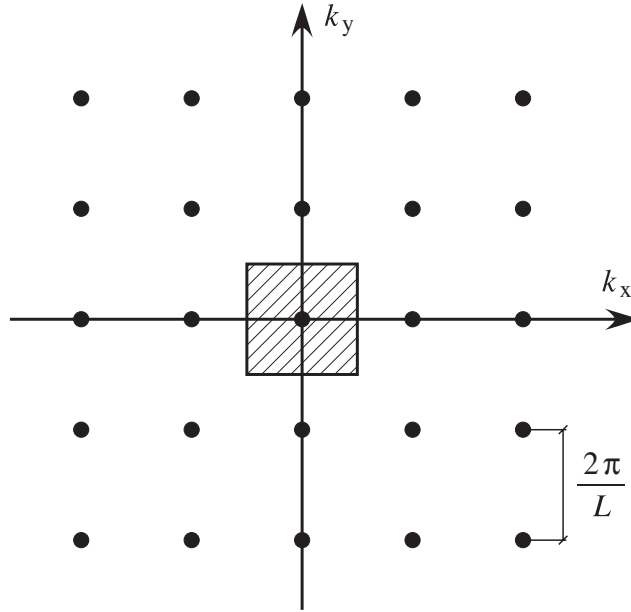


FIGURE 2.2 – Points dans un espace à 2 dimensions tels que  $k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, k_y = \frac{2\pi}{L}n_y$ .

Le nombre de valeurs de  $\mathbf{k}$  incluses dans un volume  $\Omega$ , 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

$$\frac{\Omega}{(2\pi/L)^3} = \frac{\Omega V}{8\pi^3}. \quad (2.11)$$

En d'autres termes la densité de valeurs de  $\mathbf{k}$  permises dans l'espace réciproque est donnée par  $V/8\pi^3$ . Dans le cas où  $V$  est grand, le réseau de points dans l'espace réciproque est serré et l'on peut remplacer la somme sur les valeurs  $\mathbf{k}$  du réseau par une intégrale

$$\sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \cong V \int \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} F(\mathbf{k}), \quad \text{soit}$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} F(\mathbf{k}) \quad (2.12)$$

### 2.1.2 Vecteurs d'onde de Fermi

Pour construire l'état à  $N$  électrons, il faut placer les électrons dans les états  $\psi_{\mathbf{k}}$  que nous venons de construire, par **ordre croissant d'énergie** en respectant le principe d'exclusion. Il faut pour cela tenir compte du spin de l'électron, qui peut prendre les valeurs  $\hbar/2$  ou  $-\hbar/2$ . Ainsi à chaque vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  on peut associer au plus 2 électrons.

En construisant l'état à  $N$  électrons, on place d'abord 2 électrons dans le niveau  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ , puis on ajoute les électrons par couches concentriques dans l'espace des  $\mathbf{k}$ , car  $E(\mathbf{k})$  est proportionnel à  $k^2$ . Lorsque les  $N$  électrons sont placés, le volume de l'espace  $\mathbf{k}$  occupé correspond pratiquement à une sphère. Le rayon de cette sphère est noté  $k_F$  (F pour Fermi) et son volume  $\Omega$  est  $4\pi k_F^3/3$ . Le nombre de valeurs de  $\mathbf{k}$  permises dans la sphère est tel que,

$$\left(\frac{4\pi k_F^3}{3}\right) \left(\frac{V}{8\pi^3}\right) = \frac{N}{2},$$

où nous avons utilisé la relation (2.11) et tenu compte du fait que l'on a 2 électrons pour chaque valeur de  $\mathbf{k}$ . On en tire

$$\frac{N}{V} = n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (2.13)$$

Toutes les valeurs  $\mathbf{k}$  du type (2.10) telles que  $k \leq k_F$  sont occupées, celles telles que  $k > k_F$  sont vides.

$k_F$  est noté **vecteur d'onde de Fermi**. La sphère contenant les états électroniques occupés est dite **sphère de Fermi**. La surface de la sphère qui sépare les états occupés des états non occupés est dite **surface de Fermi**. Le moment  $\mathbf{p}_F = \hbar\mathbf{k}_F$  est noté **quantité de mouvement de Fermi**, la vitesse associée  $\mathbf{v}_F = \mathbf{p}_F/m$  est dite **vitesse de Fermi** et l'énergie correspondante  $E_F = \hbar^2 k_F^2/2m$  est dite **énergie de Fermi**.

Toutes ces grandeurs peuvent être évaluées en fonction de  $n$  (voir 2.13), qui lui-même dépend de  $r_s/a_0$  (voir 1.2). On en déduit,

$$k_F = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = \frac{3.63}{r_s/a_0} \text{Å}^{-1}, \quad (2.14)$$

ainsi la longueur d'onde  $\lambda_F = 2\pi/k_F$  associée est de l'ordre de l'angström.

La vitesse de Fermi  $v_F$  est :

$$v_F = \frac{\hbar}{m} k_F = \frac{4.20}{r_s/a_0} 10^8 \text{ cm/s.} \quad (2.15)$$

Ce résultat peut paraître surprenant, car nous décrivons des électrons à température nulle. Ainsi, à cause du principe d'exclusion, la vitesse des électrons à la surface de Fermi ( $\approx 10^8$  cm/s) est environ 10 fois plus élevée que celle d'un gaz classique à  $T = 300$  K.

L'énergie de Fermi s'écrit

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{50.1}{(r_s/a_0)^2} \text{ eV.} \quad (2.16)$$

Les énergies de Fermi sont ainsi comprises entre 1.5 et 15 eV.

La table 2.1 donne les valeurs de  $E_F$ ,  $k_F$  et  $v_F$  pour plusieurs métaux. On a aussi donné la **température de Fermi**  $T_F$  définie par  $k_B T_F = E_F$

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{58.2}{(r_s/a_0)^2} \times 10^4 \text{ K.} \quad (2.17)$$

Element	$r_s/a_0$	$E_F$	$T_F$	$k_F$	$v_f$
Li	3.25	4.74eV	$5.51 \times 10^4$ K	$1.12 \times 10^8 \text{cm}^{-1}$	$1.29 \times 10^8 \text{cm/sec}$
Na	3.93	3.24	3.77	0.92	1.07
K	4.86	2.12	2.46	0.75	0.86
Rb	5.20	1.85	2.15	0.70	0.81
Cs	5.62	1.59	1.84	0.65	0.75
Cu	2.67	7.00	8.16	1.36	1.57
Ag	3.02	5.49	6.36	1.20	1.39
Au	3.01	5.53	6.42	1.21	1.40
Be	1.87	14.3	16.6	1.94	2.25
Mg	2.66	7.08	8.23	1.36	1.58
Ca	3.27	4.69	5.44	1.11	1.28
Sr	3.57	3.93	4.57	1.02	1.18
Ba	3.71	3.64	4.23	0.98	1.13
Nb	3.07	5.32	6.18	1.18	1.37
Fe	2.12	11.1	13.0	1.71	1.98
Mn	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96
Zn	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Cd	2.59	7.47	8.68	1.40	1.62
Hg	2.65	7.13	8.29	1.37	1.58
Al	2.07	11.7	13.6	1.75	2.03
Ga	2.19	10.4	12.1	1.66	1.92
In	2.41	8.63	10.0	1.51	1.74
Tl	2.48	8.15	9.46	1.46	1.69
Sn	2.22	10.2	11.8	1.64	1.90
Pb	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Bi	2.25	9.90	11.5	1.61	1.87
Sb	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96

The table entries are calculated from the values of  $r_s/a_0$  given in Table 1.1 using  $m = 9.1 \cdot 10^{-31}$  kg.

TABLE 2.1 – Energies, températures, vecteurs d'onde, et vitesses de Fermi de plusieurs métaux, calculés à partir de la densité d'électrons de conduction dans le modèle d'électrons libres.



### 2.1.3 Densité d'états, énergie totale

L'énergie totale du gaz électronique à **température nulle** s'écrit dans le modèle des particules indépendantes,

$$E = \sum_{\mathbf{k},s} E_{\mathbf{k},s} \quad (2.18)$$

où les  $E_{\mathbf{k},s}$  sont les énergies à une particule et la somme est prise sur toutes les valeurs de  $\mathbf{k}$  occupées et sur les deux orientations du spin ( $m_s = \pm 1/2$ ).

Dans le cas particulier du gaz d'électrons libres  $E_{\mathbf{k},s} = E(\mathbf{k})$  où  $E(\mathbf{k})$  est donné par (2.4), on a donc

$$E = 2 \sum_{\mathbf{k}, k \leq k_f} E(\mathbf{k}), \quad (2.19)$$

où le facteur 2 tient compte des deux orientations du spin. De façon plus générale, nous rencontrerons des expressions du type

$$\sum_{\mathbf{k},s} F(\mathbf{k}) = 2 \sum_{\mathbf{k}} F[E(\mathbf{k})], \quad (2.20)$$

que l'on peut écrire en tenant compte de (2.12),

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} F(\mathbf{k}) = \int \frac{d^3k}{4\pi^3} F[E(\mathbf{k})]. \quad (2.21)$$

En tenant compte du fait que l'énergie ne dépend que du module de  $k$ , il vient

$$\int \frac{d^3k}{4\pi^3} F[E(\mathbf{k})] = \int_0^{k_{\max}} \frac{k^2 dk}{\pi^2} F[E(k)] = \int_0^{E_{\max}} dE g(E) F(E), \quad (2.22)$$

où

$$g(E) = \frac{k^2 dk}{\pi^2 dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E^{1/2}. \quad (2.23)$$

L'intégrale (2.22) est une évaluation de (2.21), ainsi  $g(E)dE$  représente le nombre de niveaux d'énergie à un électron, par unité de volume, compris

entre les énergies  $E$  et  $E + dE$ ,  $g(\mathbf{E})$  est la densité d'états par unité de volume. On introduit aussi la densité d'états  $D(\mathbf{E})$  dans un volume  $V$  contenant  $N$  particules, par

$$D(E) = V \cdot g(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot E^{1/2}. \quad (2.24)$$

La densité d'état  $D(E)$  en fonction de  $E$  est représentée dans la Fig. 2.3.

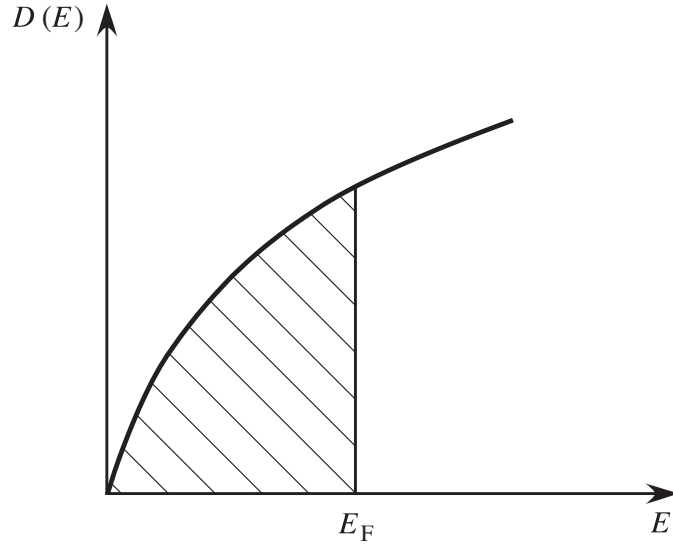


FIGURE 2.3 – Densité des états électroniques à une particule pour un gaz tridimensionnel. La partie hachurée correspond aux états occupés à  $T = 0$ .

Le nombre de niveaux électroniques d'énergie inférieure à  $E_F$  s'obtient à partir de (2.22) en remplaçant  $F(E)$  par un,

$$N = N(E_F) = \int_0^{E_F} dE \cdot D(E) = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}. \quad (2.25)$$

On en déduit que

$$D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{E_F}, \text{ ou } g(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}. \quad (2.26)$$

On constate que la densité d'états au niveau de Fermi correspond approximativement au nombre total d'électrons divisé par l'énergie de Fermi.

**L'énergie totale** par unité de volume du gaz électronique se calcule aussi à partir de (2.22)

$$\frac{E}{V} = \int_0^{E_F} E g(E) dE \quad (2.27)$$

soit

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{5\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{5/2} = \frac{3}{5} n E_F. \quad (2.28)$$

L'énergie par particule est ainsi donnée par

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} E_F = \frac{3}{5} k_B T_F. \quad (2.29)$$

Il est essentiel de remarquer que l'énergie par électron d'un gaz classique parfait est égale à  $3/2 k_B T$ , elle s'annule en  $T = 0$  et atteint une valeur correspondant à celle donnée par (2.29) pour des températures  $T = 2/5 T_F \cong 10^4 \text{K}$ .

**La pression** exercée par le gaz électronique se calcule en utilisant la relation thermodynamique

$$p = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_N,$$

où  $E$ , donné par (2.29), et proportionnel à  $V^{-2/3}$ . On obtient

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}. \quad (2.30)$$

De même on calcule la compressibilité  $\kappa$ , par

$$\frac{1}{\kappa} = -V \frac{\partial p}{\partial V}, \quad (2.31)$$

en tenant compte de  $E \sim V^{-2/3}$  et  $p \sim V^{-5/3}$ , soit

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{5}{3} p = \frac{10}{9} \frac{E}{V} = \frac{2}{3} n E_F. \quad (2.32)$$

Les valeurs de  $1/\kappa$  calculées sont du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées, ce qui indique que la contribution électronique à  $1/\kappa$  est non négligeable (voir A-M, chap. 2).

## 2.2 La distribution de Fermi-Dirac. Calcul des valeurs moyennes

### 2.2.1 La distribution de Fermi-Dirac

A l'époque de Drude il était naturel de faire l'hypothèse que la distribution des vitesses et des énergies du gaz électronique sont semblables à celles d'un gaz classique. Ainsi, à température  $T$ , la distribution des vitesses suit la distribution de Maxwell-Boltzmann et prédit une contribution  $3/2kT$  par électron à la chaleur spécifique, non observée expérimentalement (voir chap. 1). Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, ce défaut n'a pu être corrigé qu'après la découverte de la nature quantique du gaz électronique, et en particulier du principe d'exclusion de Pauli. Ceci a une profonde influence sur le comportement du gaz classique à  $T = 0$ , ainsi que nous l'avons vu au § 1, et sur le comportement en fonction de  $T$ . Le comportement du gaz électronique quantique à  $T \neq 0$  est un problème standard de mécanique statistique, la réponse est donnée par la **distribution de Fermi-Dirac** (voir annexe B).

La distribution de Fermi-Dirac donne la probabilité qu'un niveau électronique d'énergie  $E$  soit occupé dans le cas d'un gaz électronique quantique, sans interaction entre particules, et en équilibre thermique. Elle est donnée par

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1}, \quad (2.33)$$

$\mu$  est le potentiel chimique du gaz électronique, c'est une fonction de la température.  $\mu$  est déterminé de telle sorte que le nombre de particules reste constant.

Vérifions tout d'abord que la fonction de distribution (2.33) est cohérente avec les propriétés de l'état fondamental décrites au § 1. A température nulle, seuls les niveaux tels  $E_{\mathbf{k},s} \leq E_F$  que sont occupés, soit

$$\begin{aligned} f(E_{\mathbf{k},s}) &= 1 \text{ si } E_{\mathbf{k},s} = E(\mathbf{k}) < E_F \\ f(E_{\mathbf{k},s}) &= 0 \text{ si } E(\mathbf{k}) > E_F. \end{aligned}$$

Lorsque  $T \rightarrow 0$  la distribution (2.33) est telle que

$$\begin{aligned}\lim_{T \rightarrow 0} f(E_{\mathbf{k},s}) &= 1 \text{ si } E < \mu \\ &= 0 \text{ si } E > \mu.\end{aligned}$$

Il est donc nécessaire que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = E_F. \quad (2.34)$$

Dans les métaux, pour des températures inférieures à quelques centaines de K, le potentiel chimique reste égal à  $E_F$  avec une bonne précision (voir § 2.2.3). Nous donnons dans la Fig. 2.4 la distribution de Fermi-Dirac à diverses températures. Il faut remarquer que  $f(E) = 1/2$  lorsque  $E = \mu$ . Dans la Fig. 2.4 la variation de  $\mu(T)$  est celle d'un gaz d'électrons libres en trois dimensions.

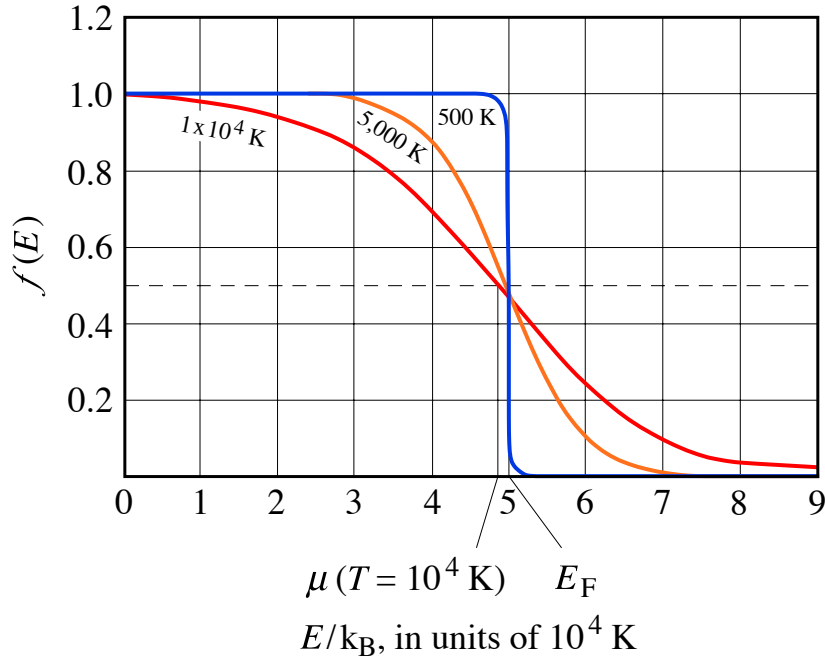


FIGURE 2.4 – Distribution de Fermi-Dirac où la variation  $\mu(T)$  est celle du cas 3D.

La largeur de la zone de transition entre la valeur 1 et 0 de  $f(E)$  est de l'ordre de grandeur de quelques  $k_B T$ . C'est une remarque que nous ex-

plaiterons dans l'évaluation des intégrales qui font intervenir la fonction de Fermi-Dirac.

### 2.2.2 Calcul des valeurs moyennes

Pour déterminer la chaleur spécifique du gaz électronique il faut connaître l'énergie totale du système en fonction de  $T$ , soit

$$U = \sum_{\mathbf{k},s} E_{\mathbf{k},s} f(E_{\mathbf{k},s}). \quad (2.35)$$

Cette somme est du type (2.21), avec (2.22) on peut l'écrire,

$$\frac{U}{V} = u = \int_0^{\infty} g(E) f(E) E dE, \quad (2.36)$$

où l'intégrale peut être étendue jusqu'à l'infini, car  $f(E)$  tient compte du fait que le nombre de niveaux électroniques occupés varie rapidement autour de  $E = \mu$ . De même le potentiel chimique  $\mu = \mu(T)$  peut être déterminé en écrivant que la densité électronique reste constante (on néglige la dilatation),

$$n = \int_0^{\infty} g(E) f(E) dE. \quad (2.37)$$

Ces intégrales sont du type,

$$\int_0^{\infty} h(E) f(E) dE, \quad (2.38)$$

elles peuvent être évaluées en notant que  $f(E)$  varie rapidement autour de  $E = \mu$ , lorsque  $T \ll T_F$ . Pour le montrer, intégrons (2.38) par parties,

$$\int_0^{\infty} h(E) f(E) dE = H(E) f(E) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} H(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE, \quad (2.39)$$

où

$$H(E) = \int_0^E h(E') dE'.$$

La Figure 2.5 montre l'allure de  $f(E)$  et de  $\frac{\partial f}{\partial E}$ .

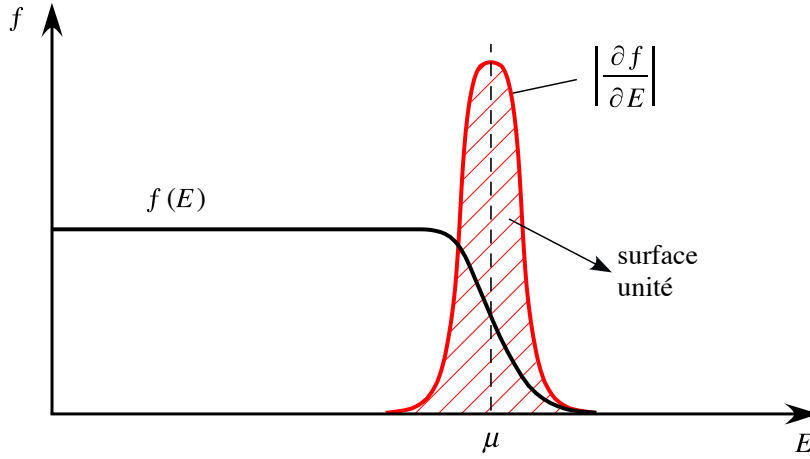


FIGURE 2.5 –  $f(E)$  et  $-\frac{\partial f}{\partial E}$  pour  $T \ll T_F$ .

On remarque que  $\frac{\partial f}{\partial E}$  est nulle presque partout sauf au voisinage de  $E = \mu$ . Le produit  $H(E)f(E)$  tend vers zéro pour  $E \rightarrow \infty$  :  $f(E)$  tend vers zéro plus rapidement que  $H(E)$  tend vers l'infini, puisque  $H(E)$  est de la forme  $g(E)$  ou  $Eg(E)$ , et ces fonctions ne croissent pas de façon exponentielle. En remarquant encore que  $H(E) = 0$  en  $E = 0$ , finalement (2.39) donne

$$\int_0^{\infty} h(E) f(E) dE \cong - \int_{-\infty}^{\infty} H(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE, \quad (2.40)$$

où l'on a aussi tenu compte du fait que  $\frac{\partial f}{\partial E}$  est pratiquement nulle pour  $E \leq 0$ . Notons d'autre part que  $\frac{\partial f}{\partial E}$  est une fonction symétrique par rapport à  $E = \mu$ , en effet

$$\frac{\partial f}{\partial E} = - \frac{1}{k_B T} \frac{\exp[(E - \mu)/k_B T]}{\{1 + \exp[(E - \mu)/k_B T]\}^2}. \quad (2.41)$$

En posant  $x = (E - \mu)/k_B T$ , on peut récrire

$$\frac{\partial f}{\partial E}(x) = -\frac{1}{k_B T} \frac{\exp(x)}{[1 + \exp(x)]^2} = \frac{\partial f}{\partial E}(-x). \quad (2.42)$$

Si  $H(E)$  ne varie pas trop rapidement au voisinage de  $E = \mu$ , on peut développer en série  $H(E)$  et ne garder que les premiers termes du développement.

$$H(E) = H(\mu) + (E - \mu) \left. \frac{\partial H}{\partial E} \right|_{\mu} + \frac{1}{2} (E - \mu)^2 \left. \frac{\partial^2 H}{\partial E^2} \right|_{\mu} + \dots \quad (2.43)$$

En remplaçant (2.43) dans (2.40), on remarque que les termes impaires en  $(E - \mu)$  du développement s'annulent car  $\frac{\partial f}{\partial E}$  est symétrique, il reste donc

$$\int_0^{\infty} h(E) f(E) dE \cong -H(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial E} dE - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 H}{\partial E^2} \right|_{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} (E - \mu)^2 \frac{\partial f}{\partial E} dE + \dots \quad (2.44)$$

le facteur de  $H(\mu)$  est égal à  $-1$  et l'intégrale apparaissant dans le second terme est égale à

$$\int_{-\infty}^{\infty} (E - \mu)^2 \frac{\partial f}{\partial E} dE = - (k_B T)^2 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\exp(x)}{[1 + \exp(x)]^2} dx}_{\pi^2/3}.$$

Finalement,

$$\int_0^{\infty} h(E) f(E) dE = H(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial^2 H}{\partial E^2} \right|_{E=\mu} + \dots$$

et en remplaçant  $H(E)$  par sa valeur en fonction de  $h(E)$ ,

$$\boxed{\int_0^{\infty} h(E) f(E) dE = \int_0^{\mu} h(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial h}{\partial E} \right|_{E=\mu} + \dots} \quad (2.45)$$



### 2.2.3 Variation du potentiel chimique en fonction de la température

La variation de  $\mu$  en fonction de  $T$  s'obtient en remarquant que la densité électronique  $n$  est constante lorsque la température varie (pour autant qu'on néglige les phénomènes de dilatation). Ecrivons donc (2.37)

$$n = \text{cte} = \int_0^{\infty} f(E) g(E) dE, \quad (2.46)$$

où la densité d'états par unité de volume  $g(E)$  est donnée par (2.23). L'expression (2.46) est du type (2.38) où  $h(E) = g(E)$ , on peut donc écrire en utilisant l'approximation (2.45),

$$n = \int_0^{\mu} g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g}{\partial E} \right|_{E=\mu} + O(T^4), \quad (2.47)$$

où  $n$  est donné à  $T = 0$  par

$$n = \int_0^{E_F} g(E) dE. \quad (2.48)$$

On peut donc récrire (2.47),

$$\int_{\mu}^{E_F} g(E) dE = \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g}{\partial E} \right|_{E=\mu} + O(T^4). \quad (2.49)$$

(2.49) implique que  $\mu$  diffère de sa valeur en  $T = 0$  par des termes en  $T^2$ . Ainsi à l'ordre  $T^2$  on peut écrire,

$$(E_F - \mu) g(E_F) = \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g}{\partial E} \right|_{E=E_F},$$

soit

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{\partial g / \partial E}{g(E)} \right|_{E=E_F}. \quad (2.50)$$

Cette expression est générale et peut s'appliquer à des cas où la densité d'états est quelconque. Dans le cas du gaz d'électrons libres en trois dimensions  $g(E)$  est donné par (2.23) et en remplaçant,

$$\mu = E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]. \quad (2.51)$$

En notant que  $k_B T / E_F = T / T_F$ , où  $T_F \approx 5 \times 10^4$  K, on obtient que la variation de  $\mu$  par rapport à  $E_F$  est de l'ordre de 0.01 % à température ambiante. On pourra donc dans la plupart des cas négliger la variation de  $\mu$  en fonction de la température.

Notons que le fait que  $\mu$  diffère de  $E_F$  par des termes faibles en  $T^2$  permet de récrire l'expression (2.45) de façon simplifiée, mais correcte à l'ordre  $T^2$ , soit

$$\int_0^\infty h(E) f(E) dE = \int_0^{E_F} h(E) dE + (\mu - E_F) h(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\partial h}{\partial E} \Big|_{E=E_F}. \quad (2.52)$$

## 2.3 La chaleur spécifique électronique

### 2.3.1 Calcul de la chaleur spécifique

La chaleur spécifique électronique par unité de volume  $c_v$  est définie par

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} \Big|_n, \quad (2.53)$$

où  $u = u(T)$  est la densité d'énergie du gaz électronique.  $u(T)$  est donné par (2.36) soit,

$$u(T) = u = \int_0^\infty dE g(E) E f(E). \quad (2.54)$$

Cette expression peut être réécrite en tenant compte de (2.52) avec  $h(E) = E g(E)$ ,

$$u = \int_0^{E_F} g(E) E dE + E_F \left[ (\mu - E_F) g(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{\partial g}{\partial E} \Big|_{E_F} \right] + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(E_F).$$

L'expression entre crochets s'annule en vertu de (2.50), il reste donc

$$u(T) = u(T=0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(E_F). \quad (2.55)$$

On en déduit  $c_v$  par dérivation

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(E_F). \quad (2.56)$$

Dans le cas du gaz d'électrons libres en  $3D$ , cette expression devient avec  $g(E_F) = \frac{3n}{2E_F}$  donné en (2.26)

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right) k_B n. \quad (2.57)$$

On remarque, en comparant ce résultat avec la chaleur spécifique  $(3/2)nk_B$  du gaz classique, que l'effet de la statistique de Fermi-Dirac est de diminuer la chaleur spécifique par un facteur égal à  $(\pi^2/3)(k_B T/E_F)$ . Ce facteur est proportionnel à la température, à température ambiante il est de l'ordre de  $10^{-2}$ . Ceci explique que l'on ne détecte pas de contribution importante de la chaleur spécifique électronique à température ambiante.

### 2.3.2 Une explication simple

Ce résultat peut être retrouvé simplement aux facteurs numériques près.

La Fig. (2.6) représente le produit  $f(E)g(E)$ , qui correspond au nombre de niveaux électroniques occupés à température  $T$  par unité de volume. A  $T = 0$ , tous les niveaux tels que  $E \leq E_F$  sont occupés. A  $T \neq 0$  une partie des électrons d'énergie  $E < E_F$  (partie hâchurée) sont excités à des énergies  $E > E_F$ . Le nombre d'électrons ainsi excités est de l'ordre de grandeur de la largeur de la zone hâchurée multipliée par  $g(E_F)$ . Cette largeur correspond à la zone de transition de la distribution de Fermi-Dirac, soit  $k_B T$ . L'énergie

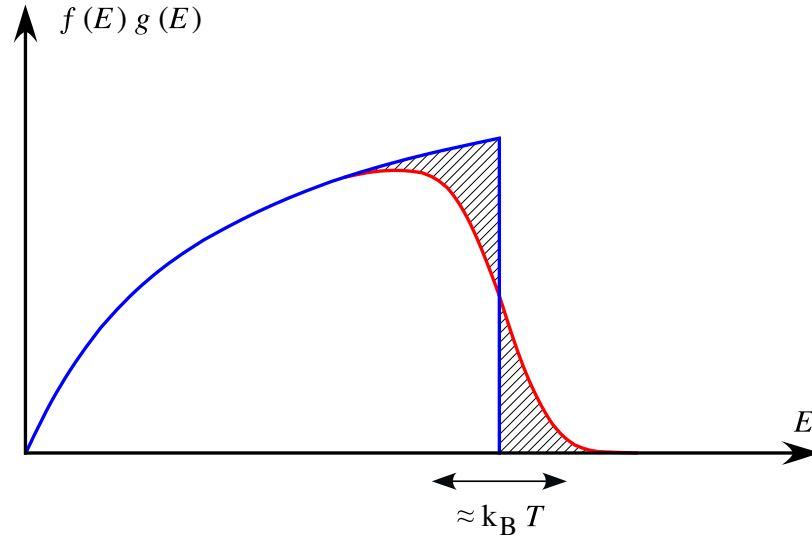


FIGURE 2.6 – Produit de la densité des niveaux électroniques par la fonction de Fermi à  $T = 0$  (trait bleu) et à  $T \neq 0$  (trait rouge). La partie hâchurée correspond aux électrons qui ont été excités d'énergies  $E < E_F$  à des énergies  $E > E_F$ .

d'excitation est elle-même de l'ordre de grandeur de  $k_B T$ . Le gain en énergie par unité de volume est donc de

$$[k_B T g(E_F)] \cdot k_B T = (k_B T)^2 g(E_F).$$

C'est à un facteur  $\pi^2/6$  près le résultat trouvé en (2.55).

On peut ainsi comprendre le résultat (2.57) en remarquant que seule une fraction des électrons proches du niveau de Fermi  $E_F$  peuvent être excités, cette fraction correspondant à  $(k_B T/E_F)$ . On a donc avec ces idées simples

$$c_v \approx (c_v)_{\text{classique}} \cdot \left( \frac{k_B T}{E_F} \right) \approx \left( \frac{k_B T}{E_F} \right) n k_B,$$

qui est en bon accord qualitatif avec (2.57).

### 2.3.3 Comparaison avec l'expérience

La prédiction d'une chaleur spécifique linéaire en  $T$  est une conséquence importante de la statistique de Fermi-Dirac, elle permet de comparer modèle et expérience. Cependant à température ambiante la chaleur spécifique est

dominée par les contributions liées au mouvement des ions du métal (voir Chap. 3 et 4). Elle varie en  $T^3$  à basse température et devient ainsi plus faible que la contribution électronique pour des températures de l'ordre de 1 K. A basse température,

$$c_v = \gamma T + AT^3. \quad (2.58)$$

Il est commode de représenter  $c_v/T$  en fonction de  $T^2$ , car les points expérimentaux devraient s'aligner sur une droite. A titre d'exemple nous donnons dans la Fig. 2.7 les résultats obtenus pour l'or.

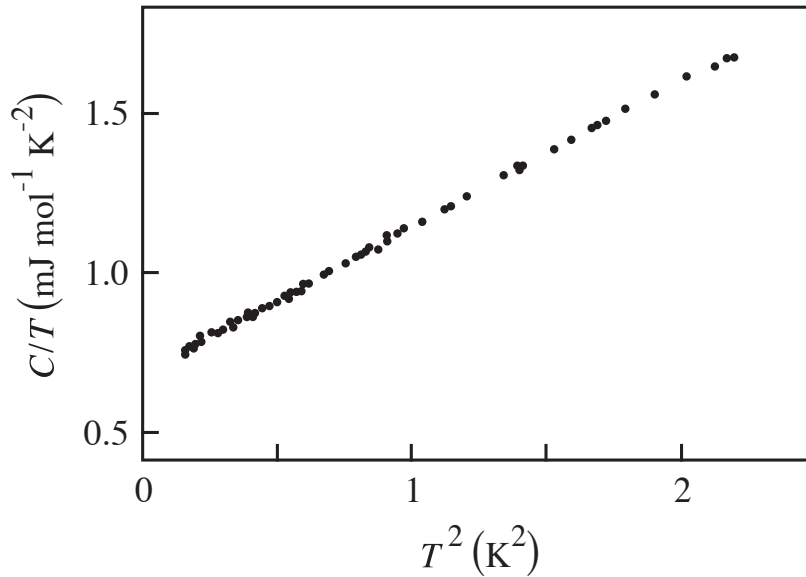


FIGURE 2.7 – Chaleur spécifique de Au reportée dans un diagramme  $C/T$  en fonction de  $T^2$ .

En général les chaleurs spécifiques sont données en joule par mole et par degré. Exprimée dans ces unités la partie de la chaleur spécifique  $C$  due aux électrons est donnée par,

$$C = \frac{\pi^2}{3} ZR \frac{k_B T}{n} g(E_F).$$

Où  $Z$  est le nombre d'électrons de valence par atome et  $R = k_B N_A = 8,314 \text{ J/mole}$ . On en tire  $\gamma$  pour le gaz d'électrons libres :

$$\gamma = 7.06 \cdot 10^{-2} Z \left( \frac{r_s}{a_0} \right)^2 \text{ mJ/mole K}^2. \quad (2.59)$$

Les valeurs de  $\gamma$  observées et calculées sur la base de la relation (2.59) sont données dans la Table 2.2. On constate que les métaux alcalins et les métaux nobles suivent assez bien le modèle du gaz d'électrons libres, il y a cependant des écarts importants pour d'autres métaux.

Element	Free electron $\gamma$ in $10^{-1} \frac{\text{mJ}}{\text{mole K}^2}$	Measured $\gamma$	Ratio <sup>a</sup>
Li	0.429	1.002	2.3
Na	0.620	0.835	1.3
K	0.954	1.121	1.2
Rb	1.097	1.384	1.3
Cs	1.264	1.837	1.5
Cu	0.286	0.381	1.3
Ag	0.357	0.381	1.1
Au	0.357	0.381	1.1
Be	0.286	0.119	0.42
Mg	0.572	0.763	1.3
Ca	0.859	1.551	1.8
Sr	1.026	2.076	2.0
Ba	1.121	1.551	1.4
Nb	0.381	4.773	12
Fe	0.357	2.863	8.0
Mn	0.357	9.546	27
Zn	0.429	0.334	0.78
Cd	0.548	0.405	0.74
Hg	0.572	1.193	2.1
Al	0.525	0.715	1.4
Ga	0.572	0.357	0.62
In	0.692	1.026	1.5
Tl	0.739	0.835	1.1
Sn	0.715	1.050	1.3
Pb	0.859	1.670	1.9
Bi	1.026	0.047	0.047
Sb	0.930	0.358	0.38

<sup>a</sup>Since the theoretical value of  $\gamma$  is proportional to the density of levels at the Fermi level, which in turn is proportional to the electronic mass  $m$ , one sometimes defines a specific heat effective mass  $m^*$  so that  $m^*/m$  is the ratio of the measured  $\gamma$  to the free electron  $\gamma$ . Beware of identifying this specific heat effective mass with any of the many other effective masses used in solid-state theory. (See, for example, the index entries under "effective mass").

TABLE 2.2 – Valeurs de  $\gamma$  mesurées et calculées dans le modèle du gaz électronique quantique libre.

La dernière colonne correspond au rapport  $\gamma_{\text{mes.}}/\gamma_{\text{calc.}}$ . Il est interprété comme le rapport d'une masse effective thermique et de la masse électronique, en effet

$$\gamma \approx g(E_F) \approx m^{3/2} E_F^{1/2} \approx m^{3/2} \cdot m^{-1/2} \approx m.$$

L'explication de cette masse effective est la suivante. L'électron dans un métal n'est pas entièrement libre, il est couplé aux ions du réseau, aux autres électrons de conduction et aux vibrations du réseau d'ions. Cette dernière contribution peut être importante (couplage électron-phonon), elle tend à augmenter la masse effective car lorsque l'électron se déplace la légère distorsion que l'électron introduit dans le réseau d'ions se déplace avec lui.

## 2.4 La susceptibilité paramagnétique de Pauli

Les électrons possèdent un moment cinétique intrinsèque de spin tel que sa projection selon un axe soit égal à  $\pm 1/2$

$$S_z |m_s\rangle = \hbar m_s |m_s\rangle, \quad \text{où } m_s = \pm 1/2.$$

Au moment cinétique l'expérience montre qu'il faut associer un **moment magnétique** de spin, que nous noterons  $\mathbf{m}$  :

$$\mathbf{m} = -\frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S}, \quad (2.60)$$

où  $\mu_B$  est le **magnéton de Bohr**,

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 5.79 \cdot 10^{-5} \text{ eV/Tesla}. \quad (2.61)$$

En présence d'un champ d'induction magnétique  $\mathbf{B}$ , le moment  $\mathbf{m}$  interagit avec  $\mathbf{B}$ , l'hamiltonien d'interaction est donné par

$$\mathcal{H}_m = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = \frac{2\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}.$$

Pour un champ  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ ,  $\mathcal{H}_m$  s'écrit

$$\mathcal{H}_m = \frac{2\mu_B}{\hbar} B S_z. \quad (2.62)$$



Dans le modèle des électrons indépendants, l'hamiltonien à un électron est donné par,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cin} + \mathcal{H}_m,$$

ses états propres sont du type  $|\mathbf{k}\rangle|m_s\rangle$ , où  $|\mathbf{k}\rangle$  correspond à l'onde plane  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$  **si l'on néglige l'effet du champ  $\mathbf{B}$  sur le mouvement des électrons.** On a donc

$$\mathcal{H}|\mathbf{k}\rangle|m_s\rangle = (E_{cin} + 2\mu_B B m_s)|\mathbf{k}\rangle|m_s\rangle,$$

où  $E_{cin} = \hbar^2 k^2 / 2m$ . Les énergies des niveaux électroniques, respectivement de spin "up" et "down" sont donnés par,

$$E_{\pm} = E_{cin} \pm \mu_B B. \quad (2.63)$$

L'énergie  $\mu_B B$  est faible par rapport au terme d'énergie cinétique. Pour un champ  $B$  de 1 Tesla,  $\mu_B B \cong 6 \cdot 10^{-5}$  eV (voir 2.61).

En présence d'un champ magnétique on s'attend à ce qu'une aimantation  $\mathbf{M}$  apparaisse dans le gaz électronique, car les états de spin "down" (de moment magnétique parallèle à  $\mathbf{B}$ ) ont une énergie plus basse que ceux de spin "up".

Pour un champ  $B$  parallèle à l'axe  $z$  seule la composante  $M_z$  sera non nulle, elle est donnée par

$$M_z = -\mu_B (n_+ - n_-), \quad (2.64)$$

où  $n_{\pm}$  sont respectivement les densités électroniques des électrons de spin "up" et "down". Le facteur moins un vient du signe entre  $\mathbf{m}$  et  $\mathbf{S}$  (voir 2.60).

Les densités d'états électroniques par unité de volume  $g_{\pm}(E)$  pour les spins "up" et "down" sont représentées dans la Fig. 2.8.

Elles correspondent aux densités d'états en l'absence de champ déplacées de  $\mp \mu_B B$ , car la densité d'état dépend de  $E_{cin} = E_{\pm} \mp \mu_B B$  selon (2.63). On a donc,

$$g_{\pm}(E) = \frac{1}{2} g(E \mp \mu_B B), \quad (2.65)$$

où le facteur 1/2 tient compte du fait que dans  $g(E)$  on a fait la somme sur les états de spin "up" et "down". Le nombre d'électrons par unité de volume de chaque orientation de spin est donné par

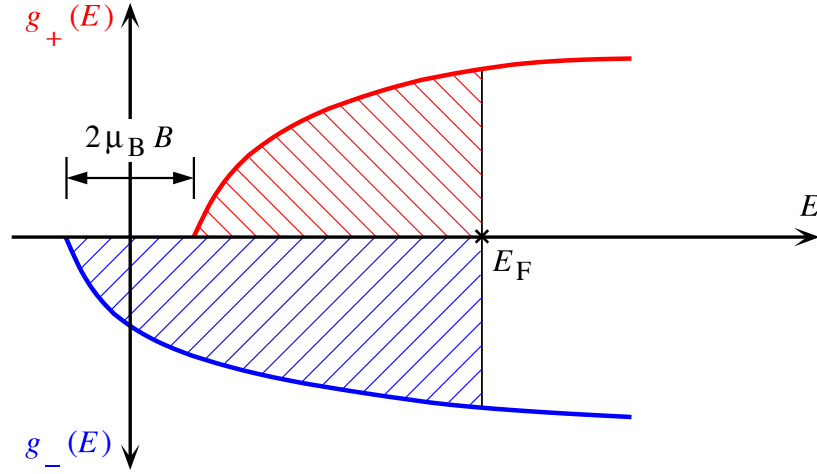


FIGURE 2.8 – Densité d'états électroniques  $g_{\pm}(E)$  en présence d'un champ  $B$ . Le signe  $+$  correspond à la projection du moment cinétique de spin parallèle à  $B$ . Les parties hâchurées correspondent aux niveaux électroniques occupés à  $T = 0$ .

$$n_{\pm} = \int g_{\pm}(E) f(E) dE, \quad (2.66)$$

où  $f(E)$  est la fonction de Fermi-Dirac

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

Le potentiel chimique  $\mu$  doit être le même pour les états de spin “up” et “down”, il est déterminé en écrivant que

$$n_+ + n_- = n. \quad (2.67)$$

Nous avons montré plus haut que  $\mu_B B$  est beaucoup plus faible que  $E_F$ , on peut donc avec une très bonne approximation écrire

$$g_{\pm}(E) = \frac{1}{2}g(E) \mp \frac{1}{2}\mu_B B g'(E), \quad (2.68)$$

ce qui donne

$$n_{\pm} = \frac{1}{2} \int g(E) f(E) dE \mp \frac{1}{2}\mu_B B \int dE g'(E) f(E), \quad (2.69)$$

soit avec (2.67)

$$n = \int g(E) f(E) dE.$$

Cette relation est la même que celle que l'on obtiendrait en l'absence de champ, ainsi le **potentiel chimique  $\mu$  n'est pas modifié en présence de  $\mathbf{B}$ .**

Sur la base de (2.64) on obtient l'aimantation  $M_z$ ,

$$M_z = \mu_B^2 B \int g'(E) f(E) dE = \mu_B^2 B \int_0^{E_F} g'(E) dE + 0(T^2) \cong \mu_B^2 B g(E_F),$$

$\uparrow$   
 (2.52)

(2.70)

où l'on a négligé les termes d'ordre supérieur en  $(k_B T/E_F)^2$  qui sont faibles.

La susceptibilité des électrons de conduction est donc paramagnétique, on la note  $\chi_{\text{Pauli}}$  car Pauli fut le premier (1917) à faire le calcul décrit dans ce chapitre. On a

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{M_z}{H} \cong \mu_0 \frac{M_z}{B} = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F). \quad (2.71)$$

Dans le cas des électrons libres où  $g(E_F)$  est donné par (2.26), on obtient

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{3}{2} \mu_0 n \frac{\mu_B^2}{E_F} = \frac{3}{2} \mu_0 n \frac{\mu_B^2}{k_B T_F}. \quad (2.72)$$

Il faut remarquer que, contrairement à la susceptibilité paramagnétique de Curie associée au moment magnétique que portent les ions des métaux de transition,  $\chi_{\text{Pauli}}$  **est indépendante de la température**. Dans le cas de ions de spin 1/2 on obtient (voir cours de physique générale)

$$\chi_{\text{Curie}} = \frac{1}{3} \mu_0 n \frac{\mu_B^2}{k_B T}. \quad (2.73)$$

Ce résultat serait aussi celui que l'on obtiendrait pour un gaz classique d'électrons régi par la distribution de Boltzmann. Le rapport  $\chi_{\text{Pauli}}/\chi_{\text{Curie}}$  est égal à  $9/2T/T_F$ , soit de l'ordre de  $10^{-2}$  à température ambiante. On peut "comprendre" le résultat (2.72) à partir de (2.73) en remarquant que, dans le

cas du gaz électronique quantique, à cause du principe d'exclusion de Pauli, la plupart des niveaux électroniques sont occupés par un spin "up" et un spin "down". Seuls les spins électroniques dans un voisinage  $k_B T$  du niveau de Fermi peuvent participer à l'établissement de l'aimantation, leur nombre relatif est de l'ordre de  $k_B T/E_F = T/T_F$ . On a donc,

$$\chi_{\text{Pauli}} \sim \chi_{\text{Curie}} \cdot \frac{T}{T_F} \cong \mu_0 n \frac{\mu_B^2}{k_B T_F}.$$

En dérivant  $\chi_{\text{Pauli}}$  nous avons fait l'hypothèse que le mouvement des électrons n'est pas modifié par la présence de  $\mathbf{B}$ . Cependant les fonctions d'ondes sont modifiées (effet de  $\mathbf{B}$  sur les électrons chargés en mouvement) et Landau a montré que ceci introduit une contribution diamagnétique  $\chi_{\text{Landau}} = -1/3\chi_{\text{Pauli}}$ .

Avant de comparer  $\chi$  avec l'expérience, et ceci même dans le cas des métaux dont les ions ne portent pas de moment magnétique, il faut encore tenir compte :

- du diamagnétisme des coeurs ioniques
- des effets de bande (dû au potentiel des ions)
- de l'interaction électron-électron

Cependant certaines techniques (voir par exemple A-M, Chap. 31) permettent de déterminer uniquement la contribution  $\chi_{\text{Pauli}}$ . Nous donnons dans la Table 2.3 les valeurs déterminées par résonance magnétique nucléaire.

Metal	$r_s/a_0$	$10^6 \chi_{\text{Pauli}}$	$10^6 \chi_{\text{Pauli}}$ (measured) <sup>a</sup>
Li	3.25	0.80	2.0
Na	3.93	0.66	1.1
K	4.86	0.53	0.8
Rb	5.20	0.50	0.8
Cs	5.62	0.46	0.8

<sup>a</sup>The measured values are taken from the following sources : Li : R.T. Schumacher and C.P. Slichter, Phys. Rev. 101, 58 (1956) ; Na : R.T. Schumacher and W.E. Vehse, J. Phys. Chem. Solids 24, 297 (1965) ; K : S. Schulz and G. Dunifer, Phys. Rev. Lett. 18, 283 (1967) ; Rb, Cs : J.A. Kaeck, Phys. Rev. 175, 897 (1968).

TABLE 2.3 – Comparaison de  $\chi_{\text{Pauli}}$  calculé dans le modèle de l'électron libre et mesuré.

On constate expérimentalement que la plupart des métaux de transition ont une susceptibilité de Pauli supérieure à celle des métaux simples. C'est une indication que la densité d'état au niveau de Fermi est plus importante pour les métaux de transition que pour les alcalins par exemple.

## 2.5 La théorie de Sommerfeld de la conduction dans les métaux

Dans le cas du gaz classique d'électrons la distribution des vitesses des électrons est donnée par la statistique de Boltzmann,

$$f_B(\mathbf{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right), \quad (2.74)$$

où  $f_B(\mathbf{v})d^3v$  représente le nombre d'électrons par unité de volume ayant des vitesses comprises entre  $\mathbf{v}$  et  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ .

Dans le cas du gaz quantique d'électrons il faut remplacer  $f_B(\mathbf{v})$  par  $f(\mathbf{v})$  dérivée de la statistique de Fermi-Dirac. Pour cela considérons un élément de volume  $d^3k$  de l'espace  $k$ . Le nombre de niveaux électroniques à un électron inclus dans ce volume est égal à,

$$\left( \frac{V}{4\pi^3} \right) d^3k, \quad (2.75)$$

où l'on a utilisé le résultat (2.11) et tenu compte des deux orientations du spin. Le nombre d'électrons dans  $d^3k$  est alors donné par

$$\frac{V}{4\pi^3} f[E(\mathbf{k})] d^3k, \quad (2.76)$$

où  $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$  et  $f(E)$  est la distribution de Fermi-Dirac (2.33). Sachant que  $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}/m$ , on en déduit  $f(\mathbf{v})$

$$f(\mathbf{v}) = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3} \frac{1}{\exp \left[ \left( \frac{mv^2}{2} - \mu \right) / k_B T \right] + 1}. \quad (2.77)$$

Sommerfeld a alors réexaminé le modèle de Drude en remplaçant la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann (2.74) par la distribution de Fermi-Dirac (2.77). Cependant se pose la question de la validité de l'insertion d'une distribution des vitesses quantiques dans une théorie classique.

### 2.5.1 Conditions de validité

On peut décrire classiquement le mouvement d'un électron s'il est possible de déterminer sa position et sa quantité de mouvement avec autant de précision que nécessaire, sans violer les relations d'incertitude. En particulier la quantité de mouvement typique d'un électron dans un métal est de l'ordre de  $\hbar k_F$ , ainsi l'incertitude  $\Delta p$  sur la quantité de mouvement d'un électron doit être faible par rapport à  $\hbar k_F$ .

$$\Delta p \ll \hbar k_F \quad \Longrightarrow \quad \Delta x \geq \frac{\hbar}{\Delta p} \gg \frac{1}{k_F} \approx r_s. \quad (2.78)$$

$\uparrow$   
 (2.14)

$r_s$  est de l'ordre de quelques Å (voir Table 1.1), ainsi une description classique n'est pas possible si l'on doit décrire des électrons localisés sur des distances de l'ordre des distances interatomiques. Cependant les électrons de conduction d'un métal ne sont pas attachés à un ion particulier, il n'est pas nécessaire de connaître leur position avec une précision de l'ordre de grandeur de  $r_s$ .

Il n'en reste pas moins que la validité du modèle de Drude fait l'hypothèse implicite qu'un électron peut être localisé sur des distances faibles par rapport au libre parcours moyen  $\ell$ . Dans les métaux  $\ell$  est de l'ordre de grandeur de 100 Å à température ambiante et plus long à plus basse température, cette hypothèse implicite n'est donc pas incompatible avec (2.78).

D'autre part nous avons vu au § 1.4, que le modèle de Drude n'est plus valable, dans le cas où l'on cherche la réponse du métal à une onde E.M., lorsque  $\lambda < \ell$ , Ainsi par exemple le mouvement des électrons en présence d'un rayonnement  $X$  doit être déduit dans le cadre d'un modèle quantique.

Il resterait encore à montrer que l'introduction du principe d'exclusion, qui modifie profondément la statistique d'occupation des niveaux électroniques, ne modifie pas profondément la dynamique des électrons. En d'autres termes que le comportement du système de  $N$  électrons peut être considéré comme formé du comportement de  $N$  systèmes indépendants à un électron.

Tout ceci étant admis on peut alors modifier les résultats obtenus au chap. 1 dans le cadre du modèle de Drude en modifiant les résultats qui dépendent de la distribution des vitesses. Il faut remarquer que si seul le temps de relaxation  $\tau$  intervient dans une expression, le résultat du modèle de Drude reste valable si l'on garde l'hypothèse que  $\tau$  ne dépend pas de la vitesse des

électrons.

### 2.5.2 La conductibilité électrique "revisitée"

L'expression de la conductibilité statique  $\sigma$  établie au chap 1, soit  $\sigma = ne^2\tau/m$ , n'est pas modifiée dans le cadre du modèle de Sommerfeld, cependant on peut lui donner une interprétation différente. Pour cela partons de l'équation de mouvement (1.10),

$$\frac{d\langle \mathbf{p} \rangle}{dt} = -\frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{\tau} - e\mathbf{E},$$

en présence d'un champ électrique. Elle peut être réécrite en tenant compte de  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ ,

$$\frac{d\langle \mathbf{k} \rangle}{dt} = -\frac{\langle \mathbf{k} \rangle}{\tau} - \frac{e}{\hbar}\mathbf{E}. \quad (2.79)$$

Lorsque  $\mathbf{E} = 0$ , les valeurs de  $\mathbf{k}$  occupées par les électrons sont contenues dans la sphère de Fermi centrée en  $\mathbf{k} = 0$  (Fig. 2.9 a).

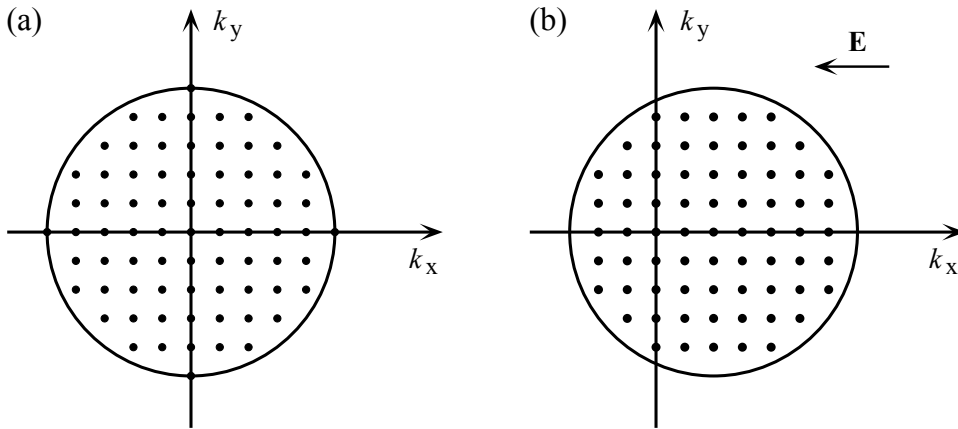


FIGURE 2.9 – Sphère de Fermi et états électroniques occupés à  $T = 0$  dans les cas où le champ électrique  $\mathbf{E}$  est nul (a) et non nul (b).

En présence du champ  $\mathbf{E}$  et pour un temps  $\tau$  de relaxation infini, chaque valeur  $\mathbf{k}$  serait translatée, après l'établissement du champ en  $t = 0$ , d'une quantité

$$\delta\mathbf{k} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}t.$$

Cependant à cause des collisions avec les impuretés, les imperfections du réseau et les vibrations du réseau (phonon), on atteint un état stationnaire dans lequel chaque valeur  $\mathbf{k}$  est translatée en moyenne d'une valeur  $\delta\mathbf{k} = -e\mathbf{E}\tau/\hbar$ . Ainsi on peut considérer que la sphère de Fermi est translatée dans la direction opposée à  $\mathbf{E}$  d'une quantité  $-e\mathbf{E}\tau/\hbar$ , qui correspond à la valeur  $\langle\mathbf{k}\rangle = -e\mathbf{E}\tau/\hbar$  obtenue à partir de (2.79) dans l'état stationnaire.

Vu sous cet angle, l'effet des collisions est de changer la valeur  $\mathbf{k}$  des électrons proches du niveau de Fermi en des valeurs  $\mathbf{k}'$  qui tendent à "ramener" la sphère de Fermi à sa position d'équilibre. Nous verrons ultérieurement que les processus qui conservent l'énergie et font intervenir un vecteur du réseau réciproque (processus Umklapp) sont les plus efficaces.

Les expressions que nous avons obtenues pour la conductivité en présence d'un champ magnétique (effet Hall) et pour une onde E.M. restent valables dans le modèle de Sommerfeld, car elles ne dépendent pas de la distribution des vitesses.

### 2.5.3 Le libre parcours moyen $\ell$

Nous pouvons évaluer le libre parcours moyen en prenant pour valeur typique la valeur de la vitesse  $v_F$  au niveau de Fermi,  $\ell = v_F\tau$ . En utilisant les relations (1.6) et (2.15) on obtient,

$$\ell = \frac{(r_s/a_0)^2}{\rho} \times 92 \text{ \AA}, \quad (2.80)$$

où  $\rho$  est donné en  $10^{-6} \Omega\text{cm}$ . La résistivité est typiquement de 1 à 100  $\mu\Omega\text{cm}$  à température ambiante,  $r_s/a_0$  varie entre 2 et 6, ainsi  $\ell$  est de l'ordre de grandeur de 100  $\text{\AA}$  à température ambiante. Il augmente lorsque la température diminue.

### 2.5.4 La conductibilité thermique $\kappa$

Nous pouvons encore estimer la conductibilité thermique avec la relation (1.48),

$$\kappa = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle \tau c_v.$$



Cependant la chaleur spécifique  $c_v$  est donnée par l'expression (2.57), elle est environ 100 fois inférieure à celle calculée avec la statistique de Boltzmann. La vitesse  $\langle v^2 \rangle$  est donnée par  $v_F^2 = 2E_F/m$ , qui est plus grande que le carré de la vitesse thermique moyenne d'un facteur 100. En introduisant ces valeurs dans  $\kappa$ , on obtient

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B^2}{e^2} \right) \sigma T \quad (2.81)$$

dont on déduit la loi de Wiedemann-Franz :

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B^2}{e^2} \right) = 2.44 \cdot 10^{-8} \frac{W\Omega}{K^2}. \quad (2.82)$$

Ce résultat est remarquablement proche des valeurs mesurées expérimentalement.

### 2.5.5 Le pouvoir thermoélectrique

La surestimation du pouvoir thermoélectrique calculé dans le modèle de Drude est résolue dans le modèle de Sommerfeld. En effet (1.55) donne

$$Q = -\frac{c_v}{3ne}.$$

En remplaçant  $c_v$  par sa valeur (2.57) on obtient

$$Q = -\frac{\pi^2}{6} \frac{k_B}{e} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right) = -1.42 \left( \frac{k_B T}{E_F} \right) 10^{-4} \text{V/K}, \quad (2.83)$$

qui est plus faible que l'estimation de Drude par la facteur  $k_B T/E_F \approx 10^{-2}$  à température ambiante.

### 2.5.6 Les limites du modèle de Sommerfeld des électrons libres

Le modèle des électrons libres de Sommerfeld rend compte avec succès de plusieurs propriétés des métaux. Cependant plusieurs prédictions du modèle ne sont pas en accord avec l'expérience et des questions de principe ne sont pas résolues, en particulier pour quelles raisons certains éléments sont-ils des métaux, d'autres des semiconducteurs ou des isolants. Il faudra modifier

l'approximation des électrons libres selon deux directions : tenir compte de l'effet du potentiel statique que créent les ions (chap. 5), tenir compte de l'interaction entre les vibrations thermiques du réseau d'ion et les électrons.

Une description détaillée des difficultés associées au modèle des électrons libres est donnée dans Ashcroft-Mermin, chap. 3, nous conseillons de lire ce chapitre.