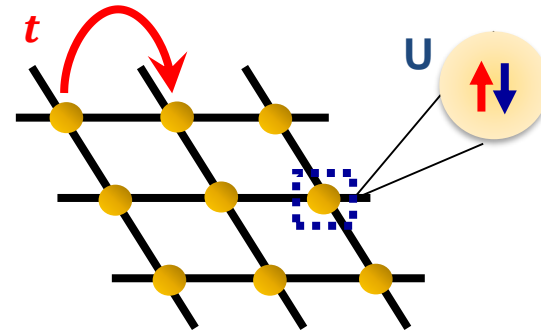
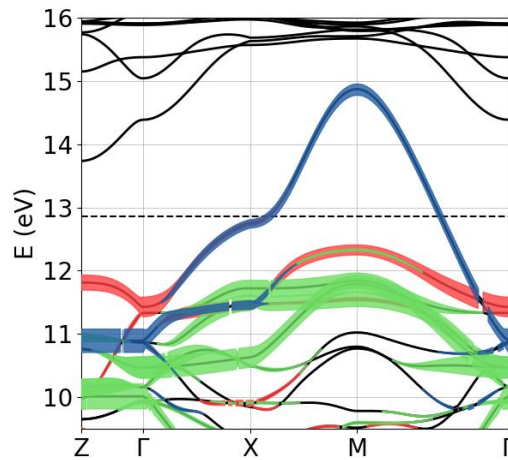


## Conférence 4

Toulouse, 13 février 2024

# La physique des électrons dans les solides : *Des électrons dans tous leurs “états”*



Cyril MARTINS

---

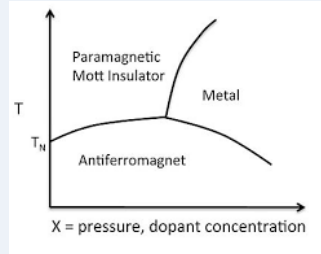
**Maître de Conférences en Physique**  
Laboratoire de Chimie et de Physique Quantiques (LCPQ)  
Université Toulouse III – Paul Sabatier

# Mon domaine de recherche « en bref »

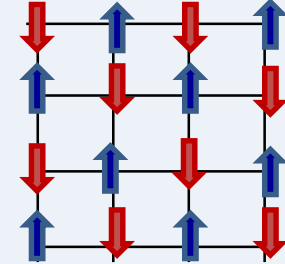
## Supraconductivité



## Transition métal-isolant



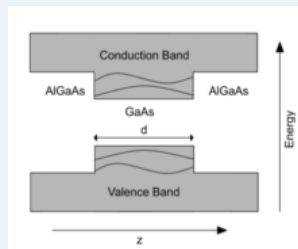
## Transition magnétique



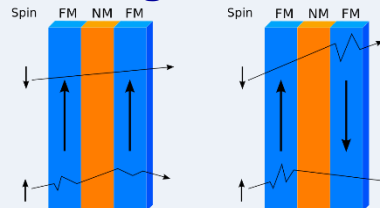
## PHYSIQUE DES SOLIDES

Un sous-domaine de la « physique de la matière condensée »  
Une discipline-sœur de la « science des matériaux »

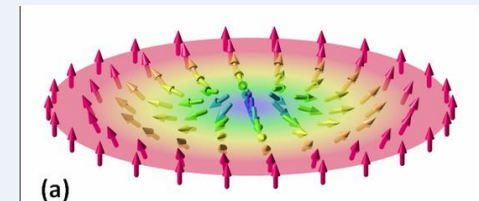
## Semiconducteurs



## Magnétorésistance géante



## Phase topologique



# Mon domaine de recherche « en bref »

## Supraconductivité



*Prix Nobel  
1972, 1987, 2003*

## Transition métal-isolant



*Prix Nobel 1977*

## Transition magnétique



*Prix Nobel 1970*

## PHYSIQUE DES SOLIDES

**Un sous-domaine de la « physique de la matière condensée »  
Une discipline-sœur de la « science des matériaux »**

## Semiconducteurs



*Prix Nobel 1956*

## Magnétorésistance géante



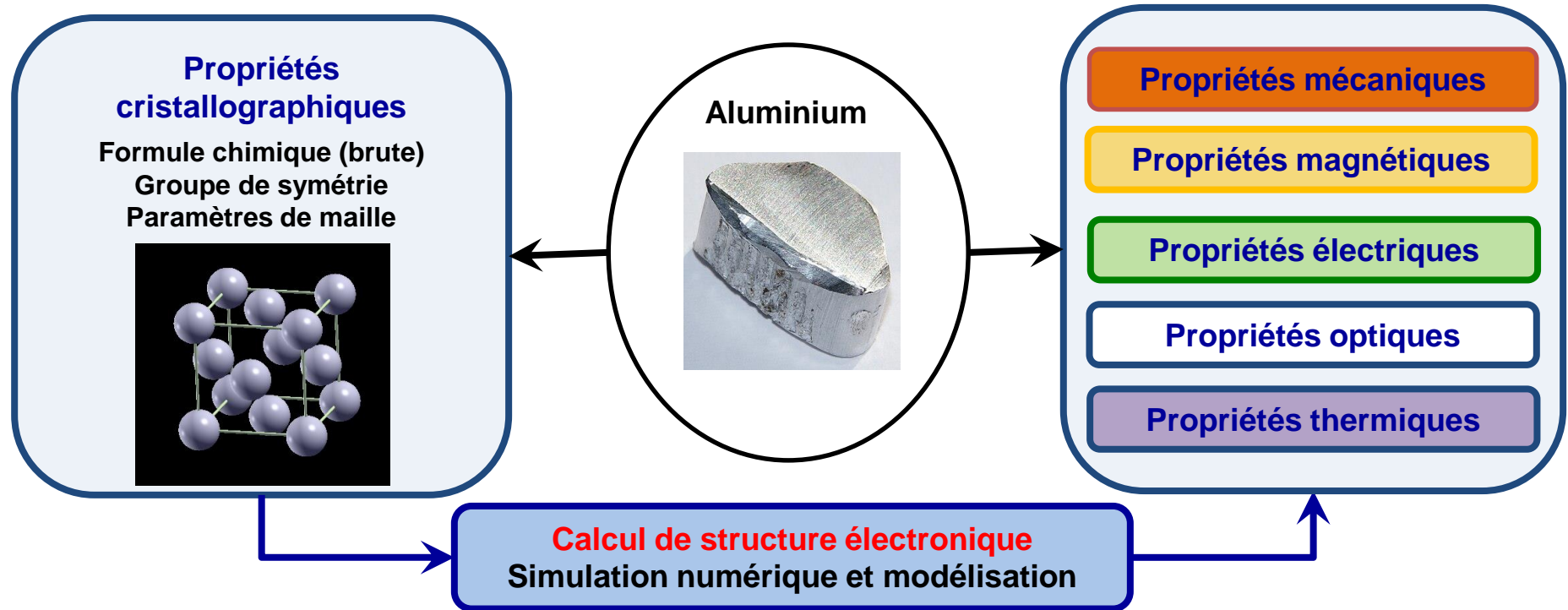
*Prix Nobel 2007*

## Phase topologique



*Prix Nobel 2016*

# Mon domaine de recherche « en bref »



## OBJECTIF DE MON DOMAINE DE RECHERCHE

Décrire les propriétés **macroscopiques** d'un matériau à partir d'une description **microscopique** sans paramètre ajusté sur l'expérience.

# Compétences et connaissances nécessaires

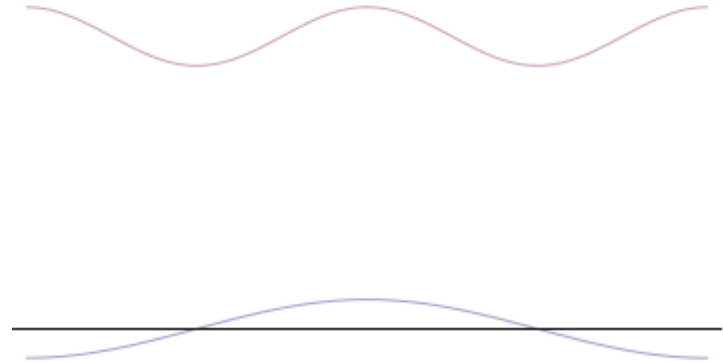
## MÉCANIQUE QUANTIQUE

Dualité onde-corpuscule

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Equation de Schrödinger

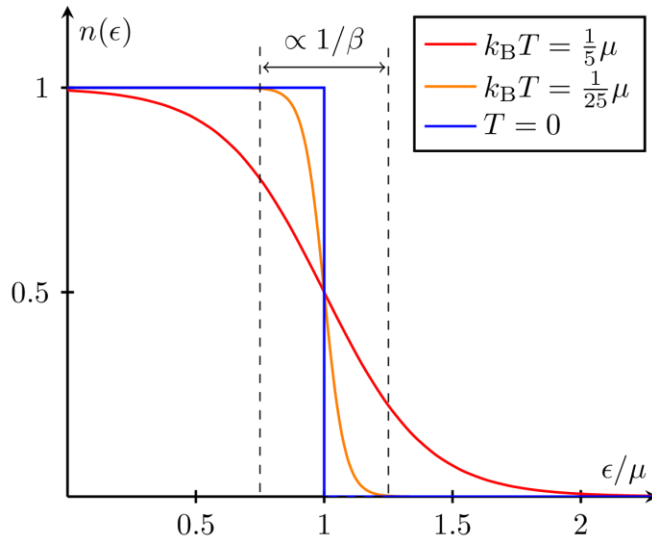
$$\hat{H} |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle$$



## A RETENIR

- Comme toute « particule quantique », l'état d'un électron est décrit par un **ket**  $|\psi\rangle$  et est associé à une **fonction d'onde**  $\psi(r, t)$ .
- On appelle **Hamiltonien** l'opérateur associé à l'énergie qui agit sur ces états et régit leur évolution dans le temps.

# Compétences et connaissances nécessaires



## PHYSIQUE STATISTIQUE

### Statistique de Fermi-Dirac

$$n(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \text{si } \epsilon < \mu \\ 0 & \text{si } \epsilon > \mu \end{cases}$$

Densité d'états

$$N(E) = \int_{-\infty}^E D(\epsilon) d\epsilon$$

## A RETENIR

- Les électrons sont des fermions : ils sont soumis au **principe d'exclusion de Pauli**.
- La **densité d'état** (ou DOS en anglais)  $D(\epsilon)d\epsilon$  donne le nombre d'états disponibles dans l'intervalle  $[\epsilon; \epsilon + d\epsilon]$

# Compétences et connaissances nécessaires

## MÉCANIQUE QUANTIQUE

Dualité onde-corpuscule

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Equation de Schrödinger

$$\hat{H} |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle$$

## PHYSIQUE STATISTIQUE

Statistique de Fermi-Dirac

$$n(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{si } \varepsilon < \mu \\ 0 & \text{si } \varepsilon > \mu \end{cases}$$

Densité d'états

$$N(E) = \int_{-\infty}^E D(\varepsilon) d\varepsilon$$

## MAIS AUSSI

- **De la chimie quantique** : *Structure électronique des atomes, orbitales, ...*
- **Des mathématiques** : *Algèbre linéaire (matrices), ...*
- **De l'informatique** : *Simulation numérique, ...*

# Plan de la présentation

## INGREDIENTS DE BASE DE LA PHYSIQUE DES SOLIDES : LA LIAISON CHIMIQUE

**Approximation de Born-Oppenheimer**

**Notion d'effet tunnel**

## ELECTRONS INDEPENDANTS DANS UN CRISTAL : LA THEORIE DES BANDES

**Exemple d'une chaîne linéaire d'atomes**

**Theoreme de Bloch**

**Bandes d'energie et gap, métaux et isolants de bande**

## MATÉRIAUX CORRÉLÉS : QUAND LES INTERACTIONS ENTRE ÉLECTRONS S'EN MÊLENT...

**L'exemple du cuprate de lanthane  $\text{La}_2\text{CuO}_4$**

**Modèle de Hubbard**

**Transition métal – isolant de Mott**



# ATTENTION !!!

**SCIENTIFIC**

**ADVISORY**

**PEDAGOGICAL CONTENT**

**POUR DES RAISONS PÉDAGOGIQUES, LA PRÉSENTATION QUI SUIT**

**se limitera à la description de la structure électronique  
et leur conséquences sur les propriétés électriques  
des solides cristallins à  $T = 0 K$ .**

**LES RÉSULTATS SERONT PRÉSENTÉS**

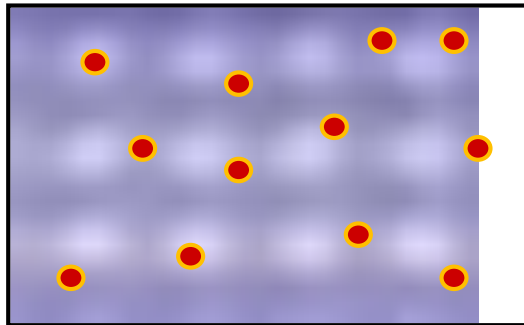
- **essentiellement avec une image “particulaire”.**
- **sans réelles démonstrations (“physique avec les mains”)**
- **sans entrer dans le détail des calculs (même s’ils sont “assez” simples...)**

**Physique des électrons dans les solides :**

*Des électrons dans tous leurs “états”*

**Ingrédients de base de la physique des solides :  
La liaison chimique**

# Description microscopique d'un solide



$$\hat{H} = \sum_{i=1}^M \frac{\hat{P}_i^2}{2M_i} + \sum_{i,j=1; i<j}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\hat{R}_i - \hat{R}_j|}$$

Energie cinétique  
des noyaux

Interaction de Coulomb  
entre les noyaux

$$+ \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j e^2}{|\hat{r}_i - \hat{R}_j|} + \sum_{i,j=1; i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\hat{r}_i - \hat{r}_j|}$$

Energie cinétique  
des électrons

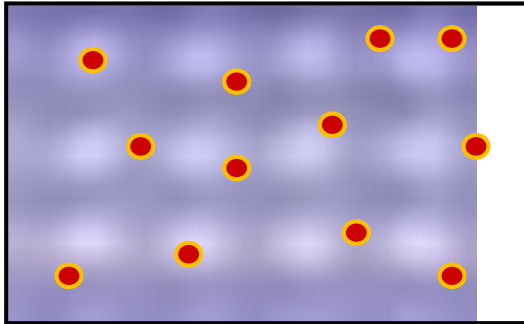
Interaction de Coulomb entre  
les noyaux et les électrons

Interaction de Coulomb  
entre les électrons

## UN SOLIDE EST UNE ASSEMBLEE D'ATOMES

- Les noyaux atomiques sont distants de quelques angströms entre eux.
- Les électrons assurent « l'assemblage » via des **liaisons chimiques**.

# L'approximation de Born-Oppenheimer



Max  
Born  
(1882-1970)

Prix Nobel  
de Physique  
1954



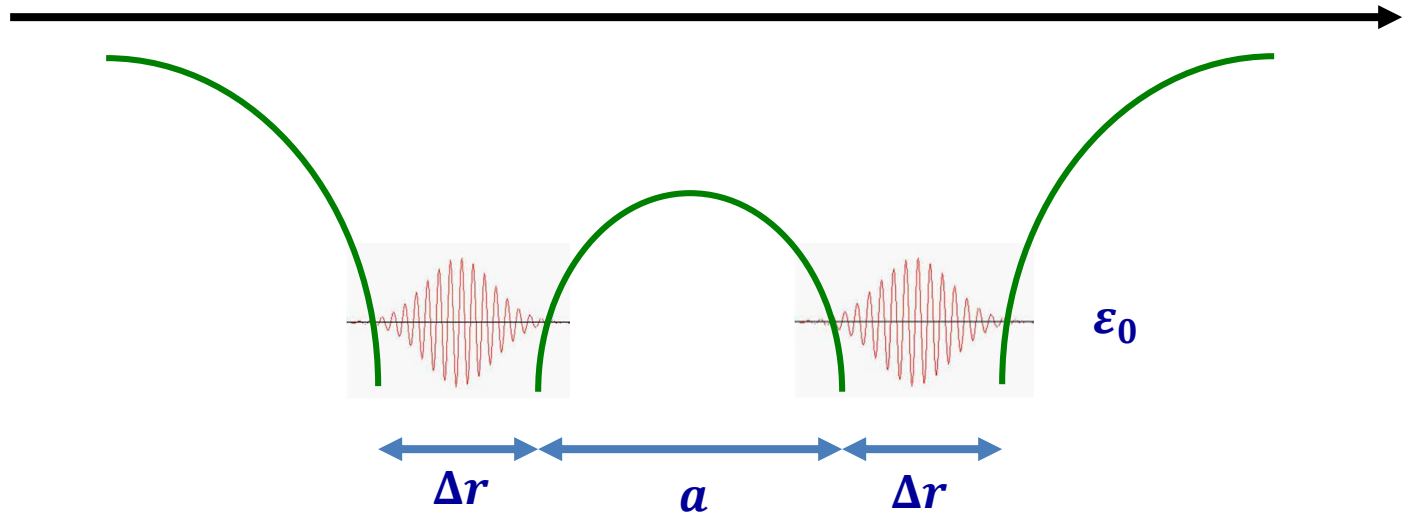
Robert  
Oppenheimer  
(1904-1967)

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V(\hat{r}_i) + \sum_{i,j=1; i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\hat{r}_i - \hat{r}_j|}$$

## ENONCE

La masse des noyaux étant plus importantes que celles des électrons,  
il est possible d'étudier la dynamique des électrons  
dans le potentiel électrostatique  $V(r)$  créé par les noyaux **supposés fixes**

## Exemple du « dimère » ou du « double puits »

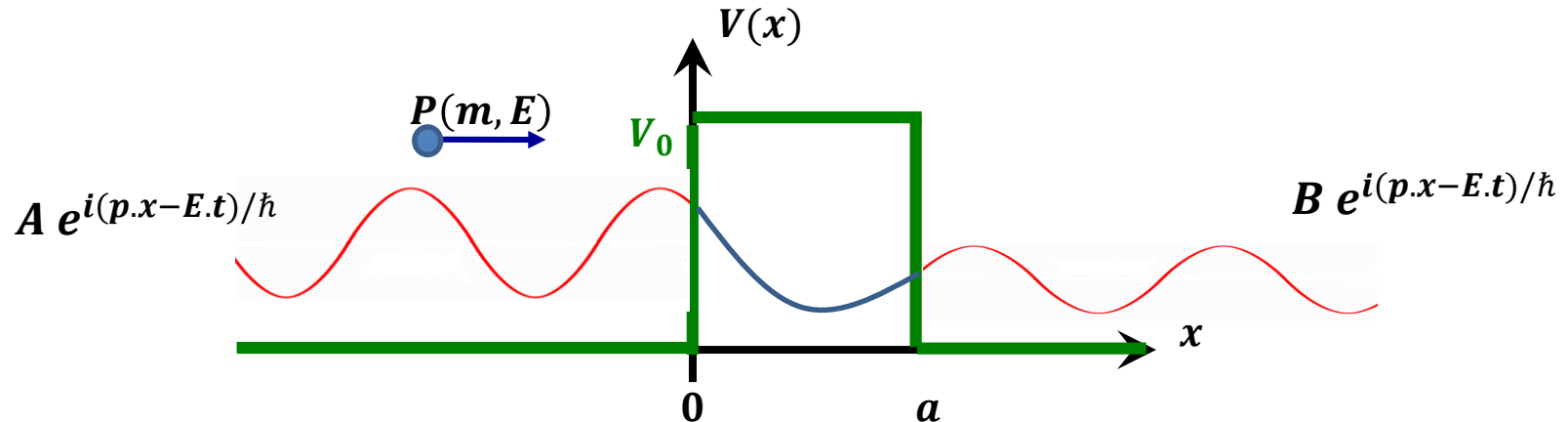


### CONSIDERONS UN DOUBLE PUIS DE POTENTIEL

- Deux noyaux atomiques séparés d'une faible distance
- Deux orbitales « fondamentales » d'énergie

$$\epsilon_0 = \frac{p^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{8m \Delta r^2}$$

# Intermède : particule quantique et barrière de potentiel

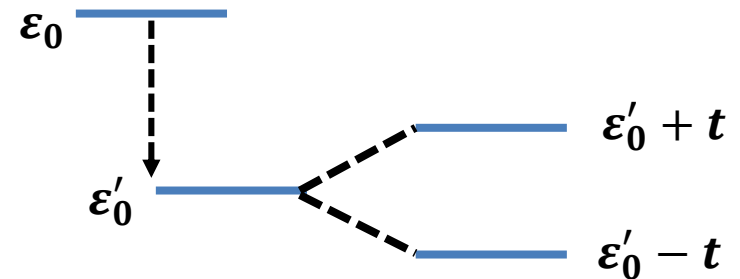
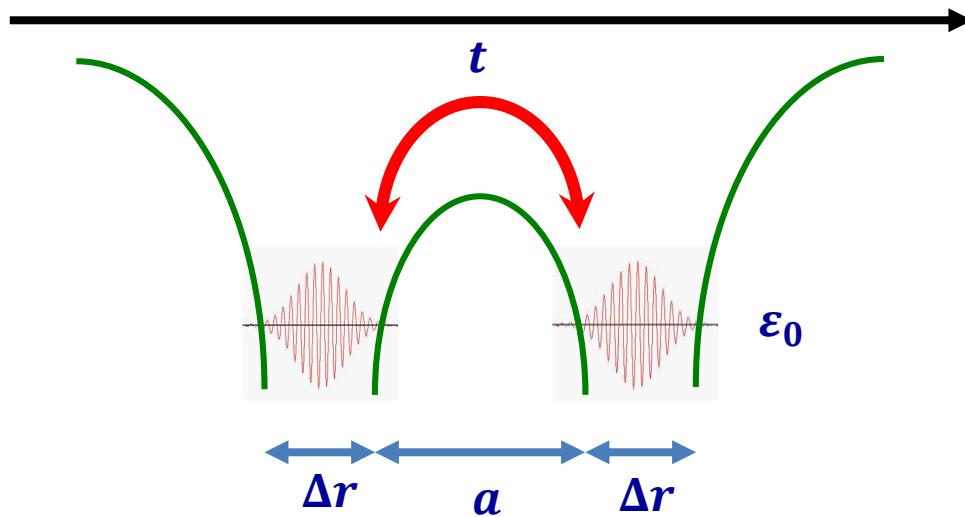


$$T(E) = \frac{|B|^2}{|A|^2} \approx \frac{16(V_0 - E)E}{V_0^2} e^{-2a/\delta} \quad \text{avec} \quad \delta = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$$

## NOTION D'EFFET TUNNEL

On appelle **effet tunnel** la propriété qu'a une particule quantique de franchir une barrière de potentiel d'énergie  $V_0$  même si son énergie  $E$  est inférieure à l'énergie de cette barrière.

## Exemple du « dimère » ou du « double puits »



$$\varepsilon'_0 \sim \frac{\hbar^2}{8m(2\Delta r + a)^2} < \varepsilon_0$$

### A CAUSE DE L'EFFET TUNNEL

- L'électron peut « sauter » d'un puits à l'autre avec une probabilité  $t^2$
- Il en résulte deux nouvelles **orbitales moléculaires** (liantes et anti-liantes) d'énergies inférieures à  $\varepsilon_0$  : **c'est la « liaison chimique »**.

**Physique des électrons dans les solides :**

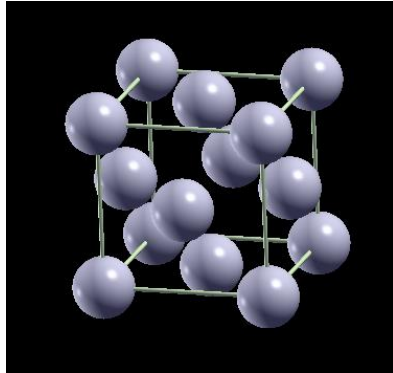
*Des électrons dans tous leurs “états”*

**Electrons indépendants dans un cristal :**

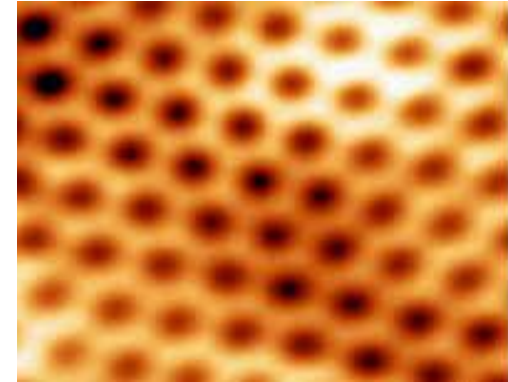
**La théorie des bandes**



## Modèle du « cristal parfait »



Maille élémentaire (cubique face centrée) d'un cristal d'aluminium



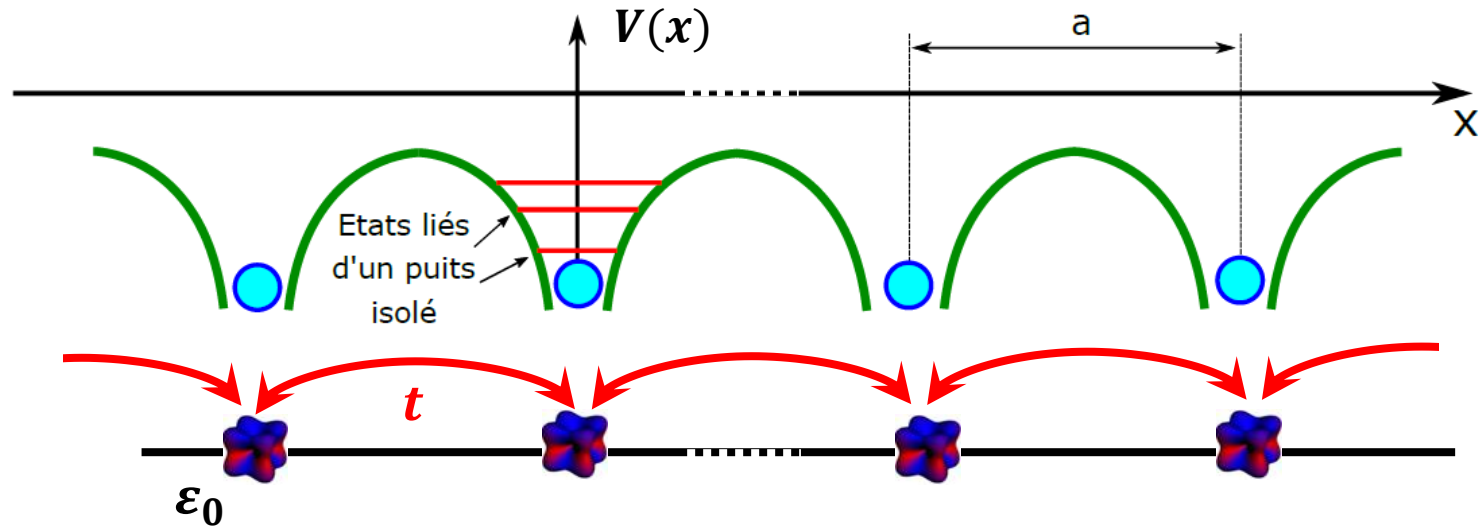
Structure d'un plan de graphène observée par microscope à effet tunnel

### DEFINITION

On appelle **crystal (parfait)** un arrangement d'atomes ou de molécules invariant par un ensemble d'opérations de translation dans les trois directions de l'espace.

Un cristal est caractérisé par un motif (sa **maille élémentaire**) et un groupe de translations (son **réseau**).

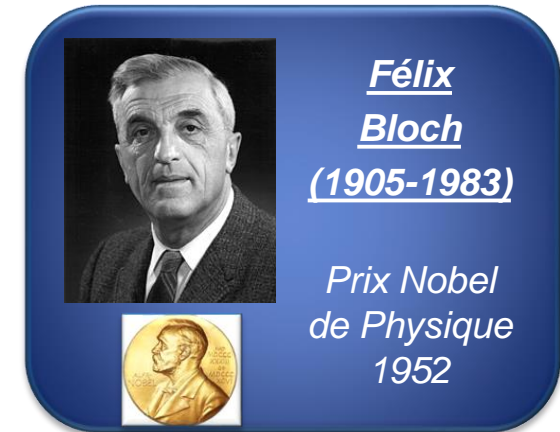
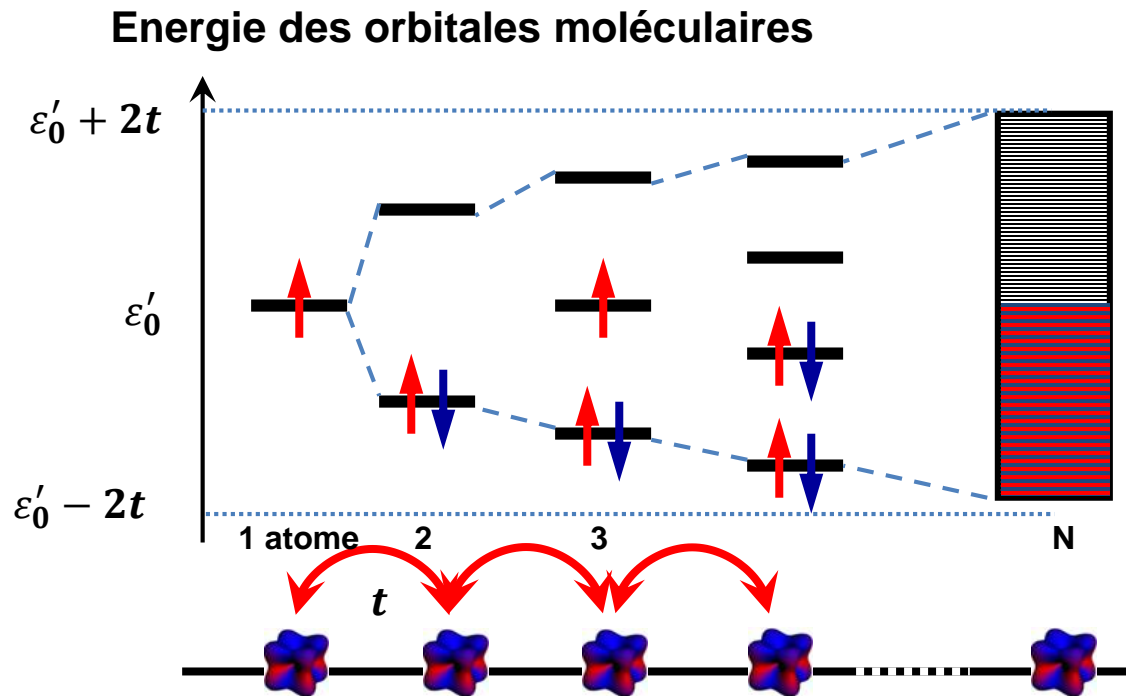
## Exemple d'une chaîne linéaire d'atomes



### CONSIDERONS UNE CHAÎNE D'ATOMES

- Les  $N$  noyaux atomiques (séparés d'une faible distance  $a$ ) possèdent **une orbitale « fondamentale » d'énergie  $\varepsilon_0$**
- Un électron **peut « sauter »** avec une probabilité  $t^2$  d'un site à l'autre.
- On néglige les « effets de bords » : la chaîne « reboucle » ( $N + 1 \equiv 1$ )

# Exemple d'une chaîne linéaire d'atomes



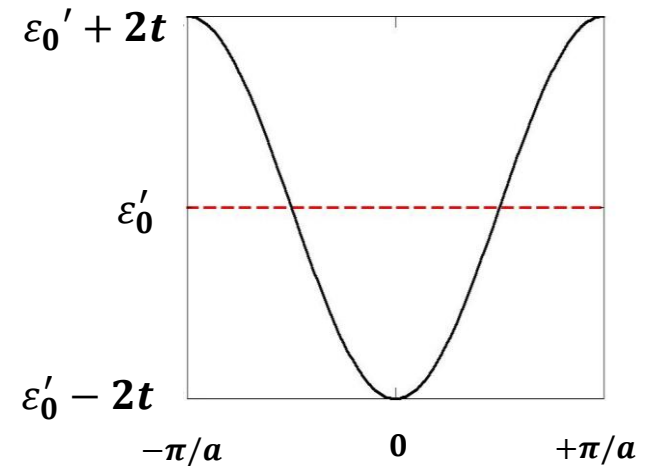
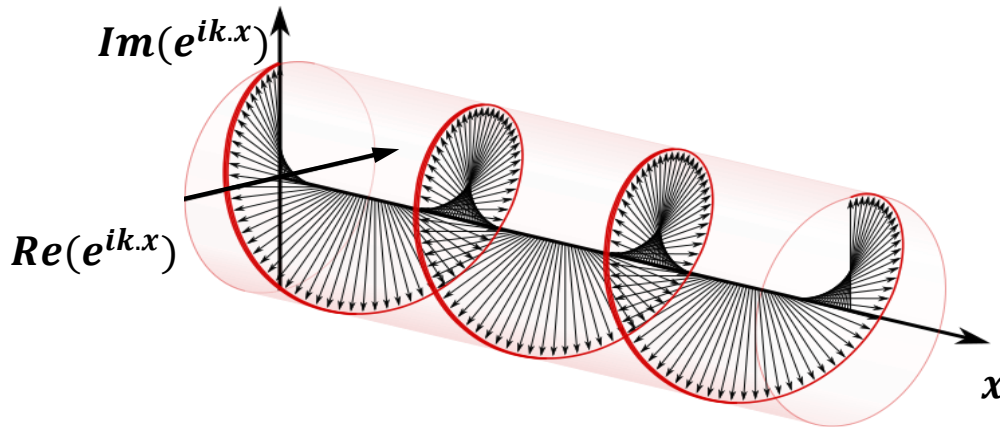
## DEFINITION

On appelle **état de Bloch** les états propres (« orbitales moléculaires ») du hamiltonien pour des électrons *indépendants* dans un potentiel périodique.

Le spectre d'énergie associé constitue alors une **bande d'énergie**.

# Exemple d'une chaîne linéaire d'atomes

$$|\psi(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{ik \cdot ja} |\varphi(R_j)\rangle$$



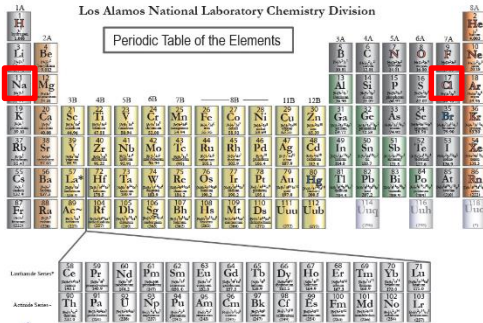
$$\epsilon(k) = \epsilon_0' - 2t \cos(k \cdot a)$$

## THEOREME DE BLOCH (ÉNONCÉ SIMPLIFIÉ)

Dans un potentiel périodique, les états de Bloch (pour des particules indépendantes) s'écrivent comme des ondes planes de vecteur d'onde  $k \in [-\pi/a ; \pi/a]$ .

## Exemple 1 : le sel de cuisine (NaCl)

Los Alamos National Laboratory Chemistry Division  
Periodic Table of the Elements

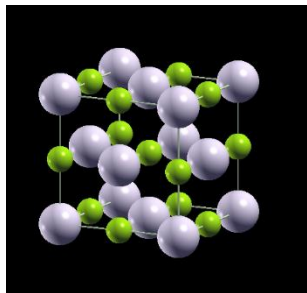


The image shows a standard periodic table of elements. The element Sodium (Na) is highlighted with a red box in the first column, and Chlorine (Cl) is highlighted with a red box in the seventh column. The table is labeled 'Los Alamos National Laboratory Chemistry Division' and 'Periodic Table of the Elements'.

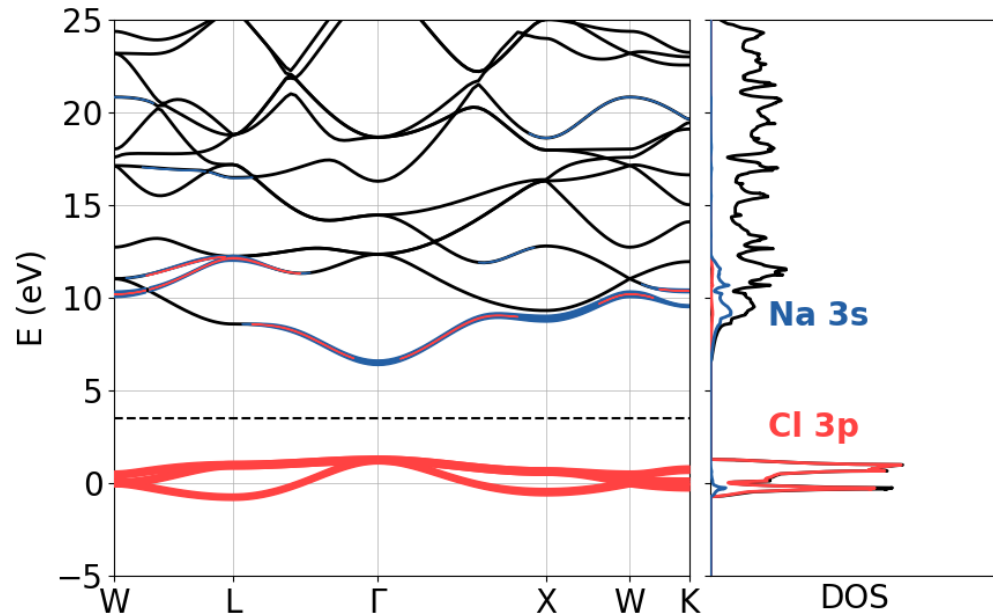
### Structure électronique

$Na : [Ne]3s^1$

$Cl : [Ne]3s^23p^5$



Maille élémentaire d'un cristal de sel

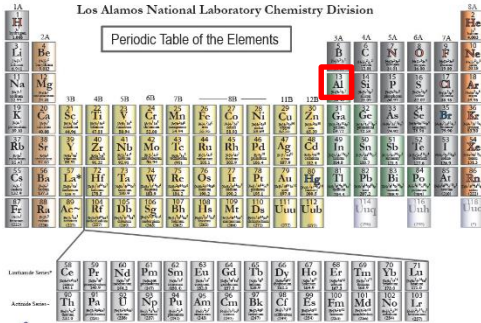


### STRUCTURE ELECTRONIQUE DU SEL

- Les bandes « 3p » du chlore sont pleines ; la bande « 3s » du sodium est vide
- On observe **une bande interdite ou gap** entre les bandes occupées et vides : le sel est un **isolant de bandes**.

## Exemple 2 : l'aluminium (Al)

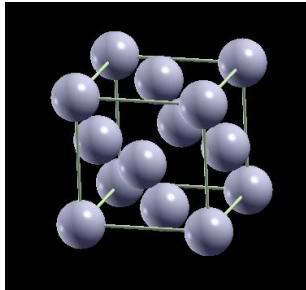
Los Alamos National Laboratory Chemistry Division  
Periodic Table of the Elements



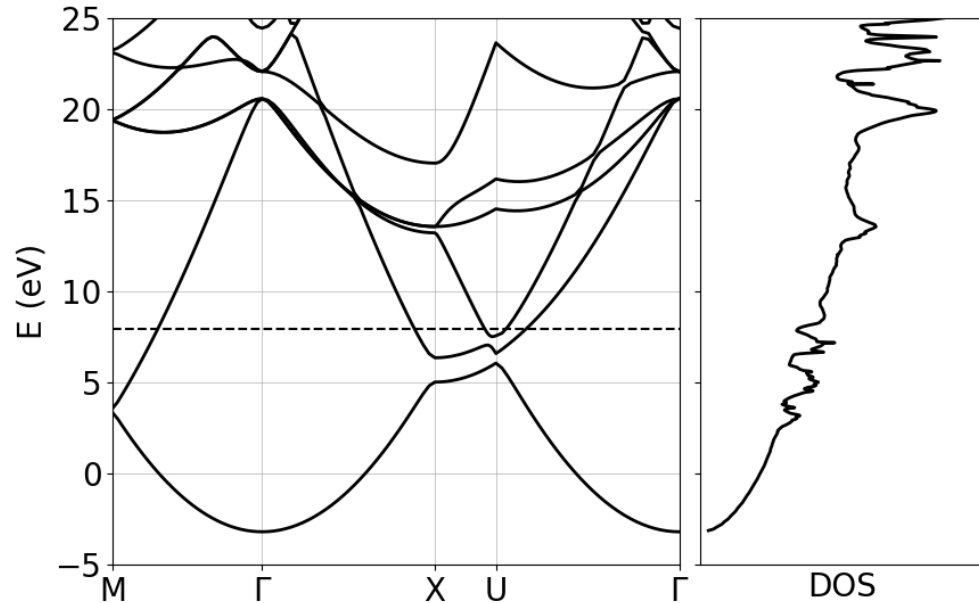
The image shows a standard periodic table of elements. The element Aluminum (Al) is highlighted with a red rectangular box. It is located in the third period and the 13th group.

### Structure électronique

$Al : [Ne]3s^23p^1$



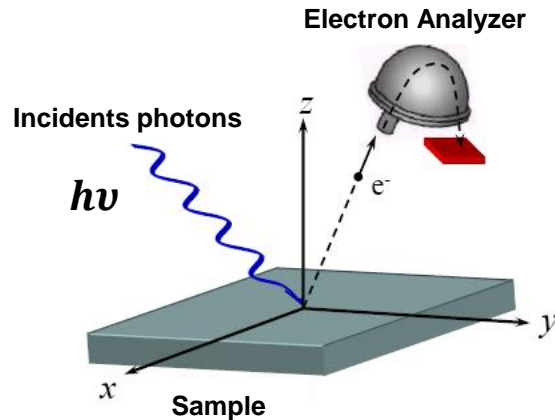
Maille élémentaire d'un cristal d'aluminium



### STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ALUMINIUM

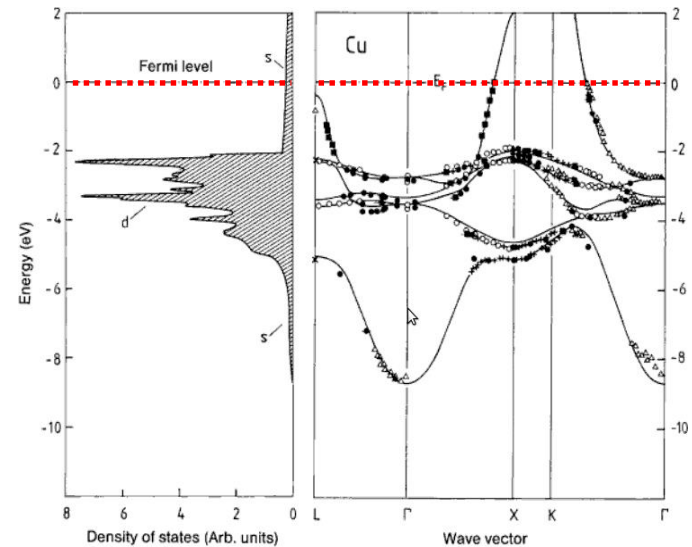
- Les bandes « 3p » sont partiellement remplies
- On observe que le niveau du dernier état occupé ( le **niveau de Fermi** ) coupe une bande: l'aluminium est un **métal**.

# Observation expérimentale des bandes d'un cristal



Damascelli, *Physica Scripta*. T109, 61(2004)

## Principe d'une expérience d'ARPES



From Ibach & Lüth, *Solid State Physics*

Structure de bandes du cuivre (Cu) :  
Théorie (—) vs. Expériences (.....)

## LA SPECTROSCOPIE DE PHOTO-EMISSION RESOLUE EN ANGLE

- Une technique expérimentale basée sur **l'effet photo-électrique**.
- Elle permet de tracer l'énergie des électrons « émis » en fonction de leur quantité de mouvement  $p = \hbar k...$

Physique des électrons dans les solides :

*Des électrons dans tous leurs “états”*

**Matériaux corrélés :**

**Quand les interactions entre électrons  
s'en mêlent...**

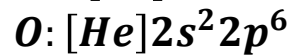
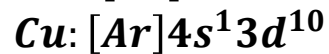
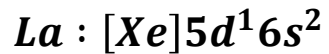


# Le cas du cuprate de lanthane ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ )

Los Alamos National Laboratory Chemistry Division  
Periodic Table of the Elements

The image shows a standard periodic table of elements. Two elements are highlighted with red boxes: Lanthanum (La) in the f-block and Copper (Cu) in the d-block.

## Structure électronique



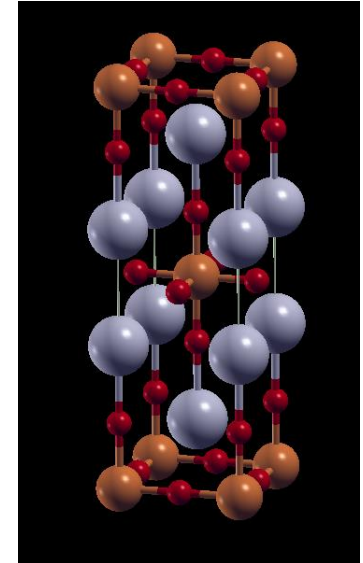
## Possible High $T_c$ Superconductivity in the Ba – La – Cu – O System

J.G. Bednorz and K.A. Müller

IBM Zürich Research Laboratory, Rüschlikon, Switzerland

Received April 17, 1986

*J.G. Bednorz et K. A. Müller, Z. Physik B, 64, 189 (1986)*



Maille élémentaire  
de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$

# Le cas du cuprate de lanthane ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ )

Los Alamos National Laboratory Chemistry Division  
Periodic Table of the Elements

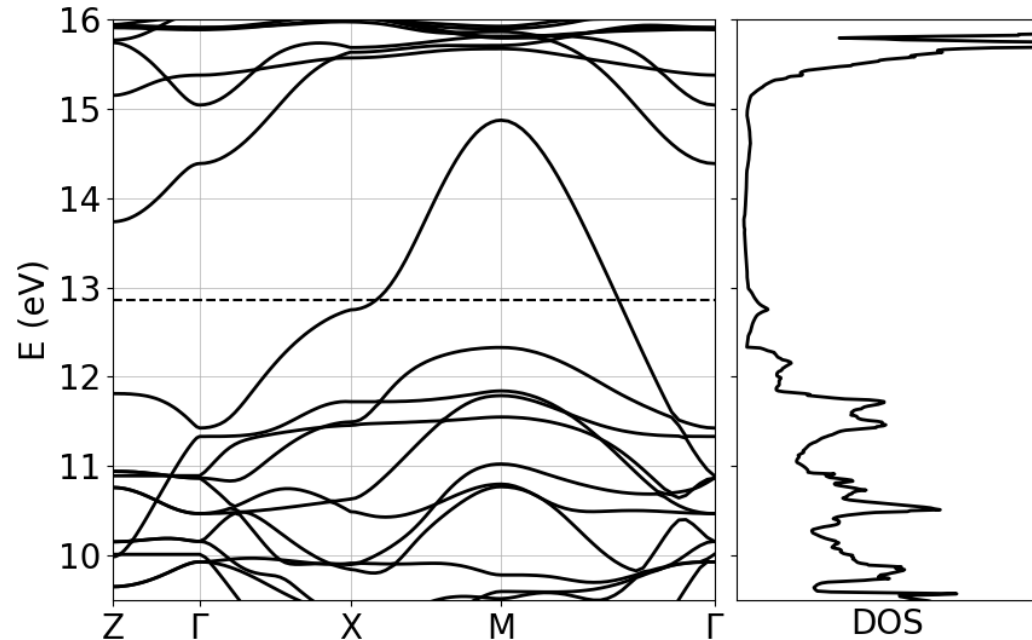
The image shows a standard periodic table of elements. Two elements are highlighted with red boxes: Lanthanum (La) in the f-block and Copper (Cu) in the d-block.

## Structure électronique

$\text{La} : [\text{Xe}]5d^1 6s^2$

$\text{Cu} : [\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$

$\text{O} : [\text{He}]2s^2 2p^6$



## STRUCTURE ELECTRONIQUE DE $\text{La}_2\text{CuO}_4$

- La théorie des bandes « prédit » un **matériau métallique** : une bande «  $3d$  » du cuivre coupe le niveau de Fermi.
- Expérimentalement, ce matériau est **isolant** à toute température !

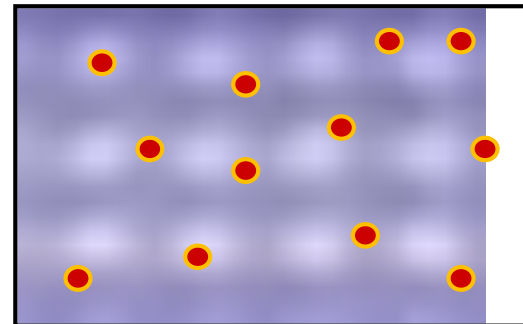
# Le rôle-clé de l'interaction entre les électrons

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V(\hat{r}_i) + \sum_{i,j=1; i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\hat{r}_i - \hat{r}_j|}$$

Los Alamos National Laboratory Chemistry Division

Periodic Table of the Elements

## Interaction de Coulomb entre les électrons

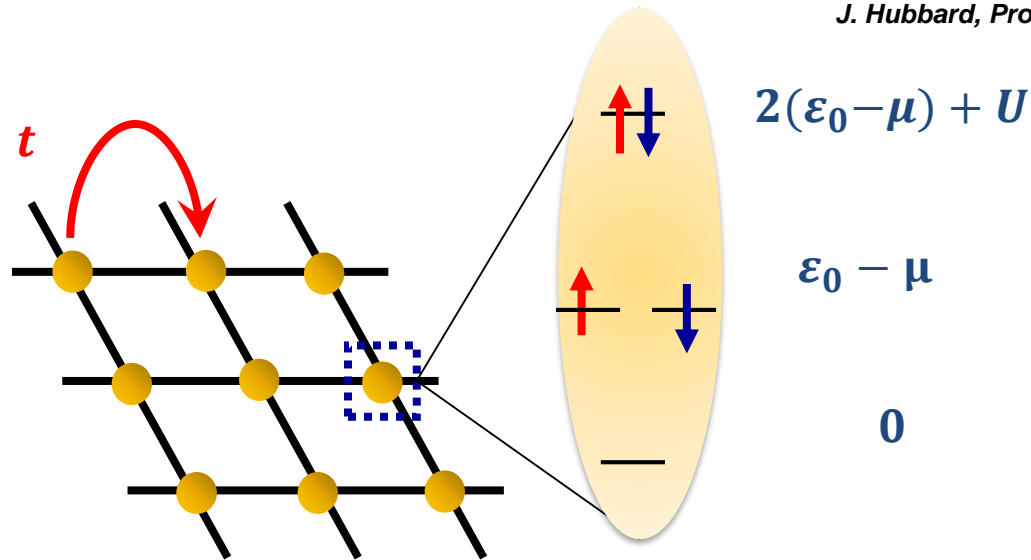


## L'INTERACTION DE COULOMB ENTRE LES ELECTRONS EST

- **Essentielle** dès que les « orbitales atomiques » sont peu étendues : c'est le cas des orbitales 3d du cuivre par exemple...
- **Très complexe à prendre en compte** : les électrons ne sont plus indépendants, leurs « mouvements » sont corrélés...

# Le modèle de Hubbard

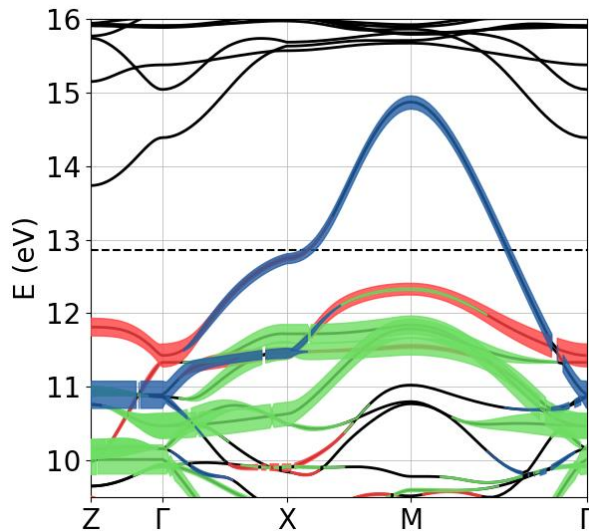
J. Hubbard, Proc Roy Soc Lond A, 276 (1964)



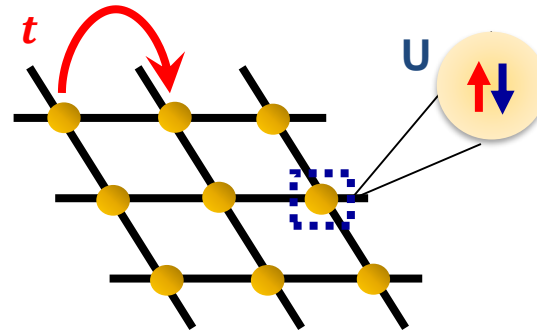
## DEFINITION

- Les noyaux atomiques (séparés d'une faible distance  $a$ ) possèdent **une orbitale « fondamentale » d'énergie  $\epsilon_0$**  et les électrons peuvent **« sauter »** avec une probabilité  $t^2$  d'un site à l'autre.
- La présence de deux électrons dans une même orbitale **« coûte »** une énergie supplémentaire  $U$  (**terme de Hubbard**).

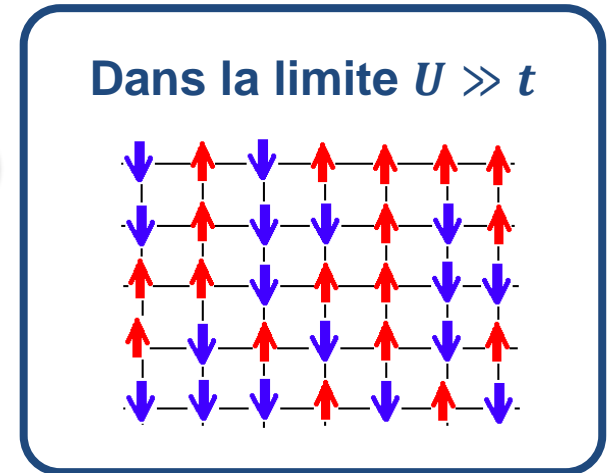
# Le cuprate de lanthane, un isolant de Mott



Structure de bandes de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$



Modèle de Hubbard associé



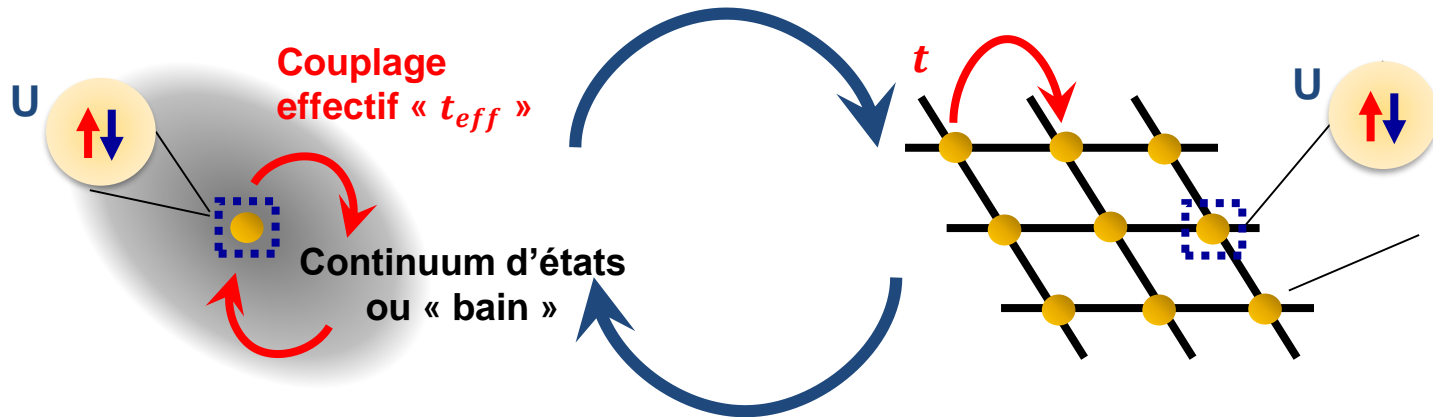
Une « localisation » des électrons

## DEFINITION

On appelle **isolant de Mott** un matériau (paramagnétique) dans lequel les électrons sont « localisés » à cause du rôle joué par la répulsion de Coulomb entre les électrons : Le matériau ne peut donc pas « conduire le courant » !

# Quelques aspects de la transition métal – isolant de Mott

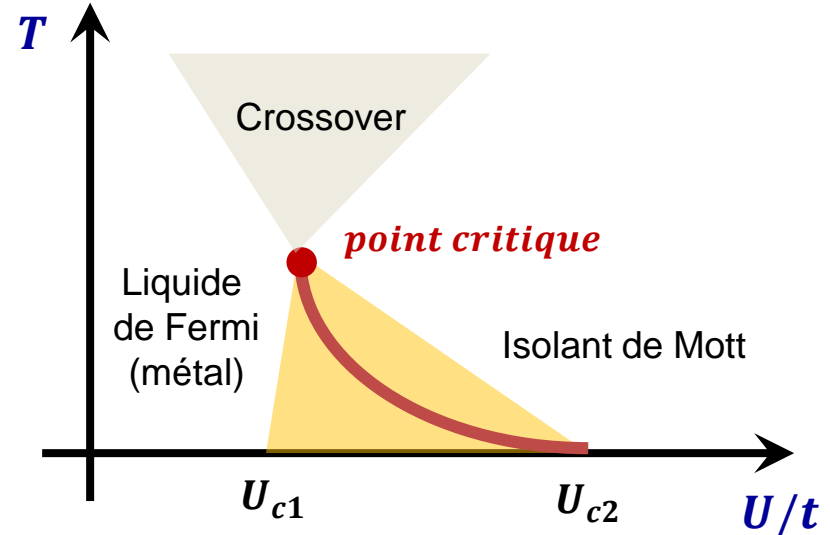
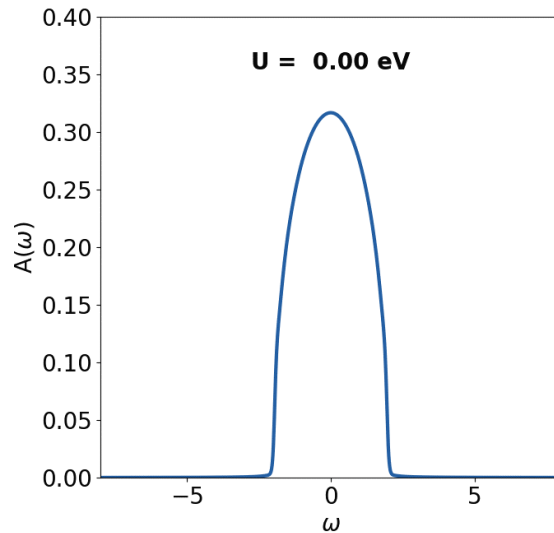
A. Georges & G. Kotliar, Phys Rev B 45, 6479 (1992)



## UNE TRANSITION DE PHASE

- **Pouvant être décrite dans le cadre de la théorie du champ moyen dynamique** (en anglais, Dynamical Mean-Field Theory, DMFT)

# Quelques aspects de la transition métal – isolant de Mott

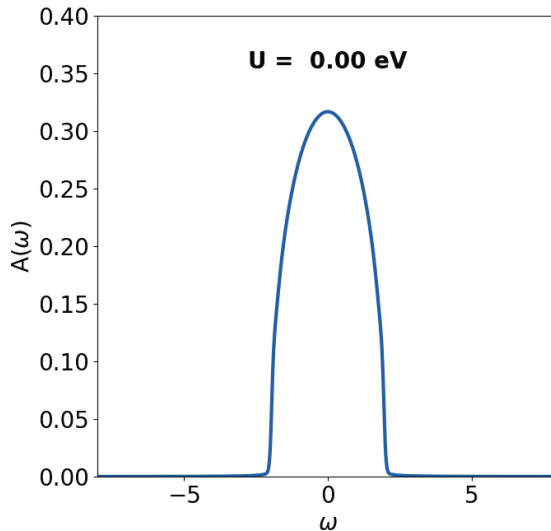


Transition observée pour le modèle de Hubbard sur un réseau de Bethe

## UNE TRANSITION DE PHASE

- **Pouvant être décrite dans le cadre de la théorie du champ moyen dynamique** (en anglais, Dynamical Mean-Field Theory, DMFT)
- **Observable** sur la densité d'états en faisant varier  $U/t$  dans le modèle
- **Analogue à la transition de phase liquide – gaz** : présence d'un point critique et d'une « transition continue » entre les métal et isolant au-delà.

# Quelques aspects de la transition métal – isolant de Mott



## More Is Different

Broken symmetry and the nature of the hierarchical structure of science.

P. W. Anderson

*P.W. Anderson, Science, 177, 4047 (1972)*



Philipp W. Anderson  
(1923-2020)

Prix Nobel  
de Physique  
1977

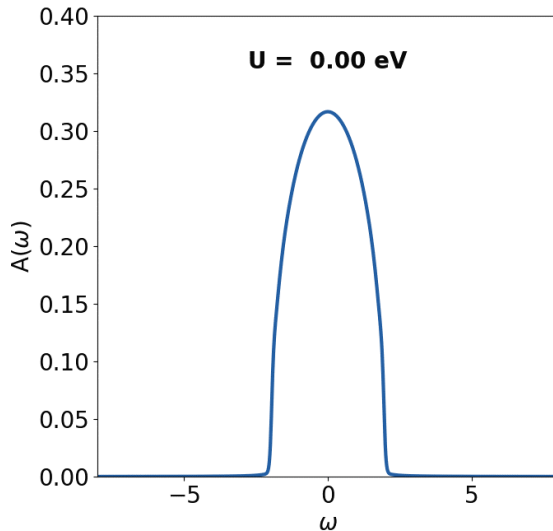


## DES EFFETS COLLECTIFS « INATTENDUS »

On appelle **quasi-particule** une entité *fictive* constituée d'un groupe de particules *réelles* en interaction dont le comportement collectif peut être traité comme s'il s'agissait d'une « seule particule ».



# Quelques aspects de la transition métal – isolant de Mott



## More Is Different

Broken symmetry and the nature of the hierarchical structure of science.

P. W. Anderson

*P.W. Anderson, Science, 177, 4047 (1972)*



Philipp W.  
Anderson  
(1923-2020)

Prix Nobel  
de Physique  
1977



## DES EFFETS COLLECTIFS « INATTENDUS »

On appelle **quasi-particule** une entité *fictive* constituée d'un groupe de particules *réelles* en interaction dont le comportement collectif peut être traité comme s'il s'agissait d'une « seule particule ».

**Physique des électrons dans les solides :**

*Des électrons dans tous leurs “états”*

**Pour conclure**

# Ce que vous avez découvert aujourd'hui

## SUR LA PHYSIQUE DES ELECTRONS DANS LES SOLIDES

- Dans un cristal, des électrons *indépendants* sont dans des **états de Bloch** et forment des **bandes d'énergie**.
- Dans ce cadre, les matériaux sont soit **des métaux** soit **des isolants de bandes**.
- L'interaction de Coulomb entre les électrons peut « perturber » cette description : on parle alors **de matériaux corrélés**.
- On peut décrire la transition metal – isolant de Mott avec le **modèle de Hubbard** (et des méthodes de calcul appropriées)

## PLUS GÉNÉRALEMENT

- La chimie peut être utile (des fois) !
- La thermodynamique (la physique statistique) peut être fascinante !

# Ce qu'il vous reste encore à découvrir...

## SUR LA PHYSIQUE DES ELECTRONS DANS LES SOLIDES

- **Il existe encore d'autres types d'isolant** : isolant de Peierls, isolant d'Anderson, isolant topologique...
- **La théorie des bandes ne peut pas expliquer la supraconductivité du cuprate de lanthane dopé, mais le modèle de Hubbard si...**

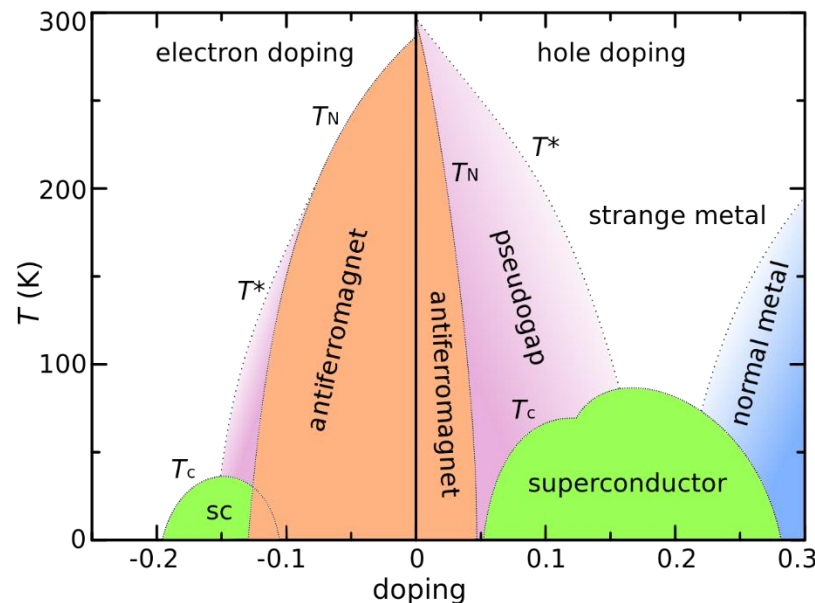


Diagramme de phase des cuprates sous dopage

- **On peut étudier le modèle de Hubbard avec des atomes froids...**



***Merci de votre attention***