

Physique quantique des matériaux

Alain Sacuto
Professeur à l'université Paris Cité

DUNOD

Illustration de couverture : Alain Sacuto

© Dunod, 2025
11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-088360-8

À Sylvie, Pierre, Delphine et Marion

Avant-propos

Ce livre est le récit des découvertes réalisées et des concepts imaginés par les physiciens pour comprendre les phénomènes quantiques qui se manifestent dans les matériaux. La physique quantique est au cœur de ces concepts car la physique classique s'est révélée inadaptée pour expliquer ces phénomènes, à commencer par l'existence de l'atome, constituant élémentaire des matériaux.

Les phénomènes quantiques sont abordés par le prisme de l'électron, objet quantique par excellence, de par sa dualité onde et corpuscule. Nous verrons comment le comportement des électrons change en fonction de leur environnement et des conditions expérimentales (température, champ électrique, champ magnétique, etc.).

Ce livre s'adresse aux étudiants de licences, masters et doctorat, aux enseignants et aux lecteurs curieux. Il est le fruit de plusieurs années d'enseignement à l'Université Paris-Cité. Les concepts qui fondent la physique quantique des matériaux sont introduits progressivement et pédagogiquement. La physique des matériaux requiert des connaissances multiples, en physique statistique, physique quantique, thermodynamique, hydrodynamique et mathématiques. Le lecteur trouvera dans les annexes de cet ouvrage les connaissances utiles à la compréhension des sujets abordés. Les démonstrations sont détaillées et choisies pour leur simplicité.

Outre les concepts fondamentaux, quelques phénomènes quantiques emblématiques sont présentés tels que : le paramagnétisme de Pauli, le ferromagnétisme de Stoner, le diamagnétisme de Landau, les oscillations de Shubnikov-de Haas, l'effet Hall quantique, la quantification de la conductance de Landauer, la localisation forte d'Anderson, les oscillations de Bloch, les cônes de Dirac, la supraconductivité et ses premières interprétations par les frères London puis par Ginzburg et Landau.

Remerciements

L'environnement d'un laboratoire de recherche au sein d'une université est un lieu privilégié pour engager des discussions scientifiques en toutes circonstances. Je suis par conséquent reconnaissant envers de nombreux collègues du laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques de l'Université Paris Cité (UPC) et du CNRS pour leurs suggestions à la relecture de certains chapitres de cet ouvrage. Je remercie en premier lieu mes plus proches collaborateurs et amis : Yann Gallais, Maximilien Cazayous, Sarah Houver, Alexandr Alhekin et Niloufar Nilforousan. Je remercie chaleureusement mes collègues qui ont eu la « malchance » d'avoir leur bureau à proximité du mien : Indranil Paul, Alexandre Le Boité, Edouard Boulat, Giuliano Orso, Jaysen Neyayah, Jérôme Lagoute, Cyril Chacon, Giuseppe Leo, Éric Bringuier et Cristiano Ciuti. Je remercie Marcelo Civelli et Mark Goerbig (LPS, Orsay), Christian Glattli (SPEC, CEA de Saclay), Ricardo Lobo (ESPCI), Yvan Sidis et Philippe Bourges (LLB, Saclay), Cyril Proust et Marc-Henri Julien (LCMI Toulouse et Grenoble), Sébastien Burdin (LOMA, Bordeaux), Catherine Pépin (IPhT-CEA), Jean-Jacques Szczeciniarz (SPHERE, UPC), Jim Bartlett (APC, UPC), Charlotte Py (MSC, UPC), les médiateurs(-rices) du Palais de la Découverte et Dorothee Colson (CEA de Saclay) avec qui j'ai collaboré à l'étude de nouveaux matériaux qui sont cités dans cet ouvrage. Je tiens à remercier Philippe Monod pour sa bienveillance et la très grande richesse de ses discussions scientifiques ainsi que Jean-Marc Levy-Leblond dont les cours de quantique à l'Université de Nice Sophia-Antipolis ont été une source d'inspiration et d'enthousiasme. Je remercie amicalement Antoine Georges (Collège de France) et Louis Taillefer (Université de Sherbrooke) pour les fructueuses collaborations scientifiques qui viennent enrichir cet ouvrage. Ce livre est également le fruit de nombreux échanges avec les étudiants de l'UPC et de l'ENS, qu'ils soient ici remerciés. Enfin, toute ma gratitude à Vanessa Beunèche et Lætitia Jammet (éditrices de Dunod) pour leur accompagnement bienveillant et encourageant tout au long de la rédaction de cet ouvrage.

Table des matières

Avant-propos	iii
Remerciements	v
1 L'électron : un objet quantique	1
1 Les origines de l'électron	2
1.1 L'électrisation	2
1.2 La découverte de l'électron	3
1.3 Les caractéristiques d'un électron	4
1.4 Comment crée-t-on un électron ?	7
2 Dualité onde-corpuscule d'un électron, mise en évidence expérimentale	8
2.1 Expérience de Tolman et Stewart	8
2.2 Expérience de Davisson et Germer	12
2.3 Contradiction ou complémentarité ?	18
3 Exercices	20
3.1 Les rayons cathodiques de Thomson	20
3.2 Les gouttes d'huile de Millikan et Fletcher	21
2 Le gaz d'électrons : approche corpusculaire	25
1 Le modèle original de Drude	26
2 La conductivité électrique	26
3 La conductivité thermique	30
4 La loi de Wiedemann-Franz	33
5 Les incohérences du modèle de Drude	34
6 Exercices	35
6.1 Vitesse de dérive et vitesse à température finie	35
6.2 Évolution des libres parcours moyens en fonction de la température	35
3 Le gaz d'électrons : approche ondulatoire	37
1 Le modèle de Sommerfeld	38
2 L'équation de Schrödinger	38

2.1	Approche analytique	38
2.2	Approche algébrique	41
3	L'électron dans un conducteur isolé	44
4	L'électron dans un conducteur connecté	47
5	Le postulat de symétrisation et ses implications	48
6	États électroniques à température nulle	52
6.1	Niveau de Fermi et potentiel chimique.	52
6.2	Densité d'états électroniques	53
6.3	Une étrange coïncidence : la conductivité de Drude retrouvée	58
7	États électroniques à température non nulle	63
7.1	Fonction de distribution de Dirac et potentiel chimique	63
7.2	Quelques remarques	64
8	Chaleur spécifique	68
9	La loi de Wiedemann-Franz retrouvée	69
10	Exercices	70
10.1	Limites de validité des relations de de Broglie et Planck	70
10.2	Hermiticité des opérateurs X , P_x et H	71
10.3	Relation de commutation canonique entre X et P_x	71
10.4	Démonstration de l'inégalité de Heisenberg	71
10.5	Le trou de Pauli	72
10.6	Densité d'états à 2D	72
10.7	Conductivité de Sommerfeld à 3D	73
4	Le magnétisme d'un gaz d'électrons	75
1	Introduction	76
2	Le paramagnétisme de Pauli	77
2.1	Gaz d'électrons en l'absence de champ magnétique	77
2.2	Gaz d'électrons en présence d'un champ magnétique	78
2.3	Approche heuristique de la susceptibilité de Pauli	80
2.4	Approche formelle de la susceptibilité de Pauli	81
3	Le ferromagnétisme de Stoner	84
4	Généralités sur les ferromagnétiques	88
5	La susceptibilité de Pauli renforcée	91
6	Le diamagnétisme de Landau	93
6.1	Approche heuristique du diamagnétisme de Landau	95
6.2	Approche formelle du diamagnétisme de Landau	96
6.3	Dégénérescence d'un niveau de Landau	101
6.4	L'aimantation diamagnétique de Landau	106
7	Exercices	112
7.1	Expression de l'énergie magnétique classique	112
7.2	Comparaison entre susceptibilités de Pauli et de Landau	112

7.3	Hamiltonien des électrons liés à un atome sous champ magnétique	112
7.4	Les niveaux de Landau	113
5	L'effet Hall quantique entier	115
1	Introduction	116
2	Gaz d'électrons 2D confiné et soumis à un champ magnétique .	116
2.1	Équations de Schrödinger d'un électron dans un gaz sans et avec confinement	116
2.2	États d'énergie d'un gaz d'électrons 2D confiné sous champ magnétique	118
2.3	Vitesse électronique	118
3	Les oscillations de Schubnikov-de Haas	121
4	Observations	121
4.1	Origine des oscillations de Schubnikov-de Haas	123
5	Rappel sur l'effet Hall en régime classique	128
6	L'effet Hall en régime quantique	130
6.1	Les sauts de la résistance de Hall	130
6.2	Les plateaux de la résistance de Hall	131
7	Construction d'un gaz d'électrons bidimensionnel	135
7.1	Épitaxie de deux hétérostructures de semiconducteurs .	135
7.2	Formation d'un gaz d'électrons 2D par dopage	136
8	Exercices	140
8.1	Effet Hall quantique entier	140
6	Le transport quantique	141
1	Introduction	142
2	Conservation locale de la charge en physique classique	143
3	Densité de courant de probabilité quantique	144
4	Conductance d'un fil balistique	146
4.1	Description du système	146
4.2	Calcul du courant quantique	147
4.3	La résistance de contact	149
5	Conductance d'un ruban balistique	150
5.1	Description du système	150
5.2	Calcul du courant quantique	152
5.3	Quantification de la conductance	154
5.4	Analogie entre les résistances d'un ruban quantique et l'effet Hall quantique entier	155
6	Impureté dans un conducteur quantique	157
6.1	Fil quantique avec une impureté	157
6.2	Généralisation de l'équation de Landauer	161
7	Applications emblématiques de l'équation de Landauer	161

7.1	Préambule	162
7.2	La localisation forte (Landauer et Anderson)	163
7.3	Remarques	166
7.4	L'effet tunnel résonnant d'un nanotube de carbone . . .	168
7.5	Les interférences électroniques	174
8	Exercices	178
8.1	Non-additivité des résistances	178
8.2	Convergence d'une fonction lorentzienne vers une distribution de Dirac	179
7	Le gaz d'électrons dans un cristal	181
1	Introduction	182
2	Les électrons « presque libres »	182
2.1	Énergies et états propres électroniques dans un potentiel périodique à 1D	182
2.2	Abaissement de l'énergie en $k = 0$	184
2.3	Ouverture de bandes d'énergies interdites	184
2.4	Les zones de Brillouin	186
2.5	Introduction des fonctions d'onde de Bloch	187
2.6	Introduction de la masse effective	189
2.7	Conducteurs, isolants et semi-conducteurs	190
2.8	Énergies et états propres électroniques dans un potentiel périodique à 3D	194
2.9	Surfaces de Fermi et topologie	198
3	Les électrons « presque liés »	204
4	Applications au calcul de structures de bandes électroniques . .	208
4.1	Structure linéaire	209
4.2	Structure triangulaire	210
4.3	Structure du graphène	213
4.4	Structure carrée	227
4.5	Structure d'un conducteur organique	234
4.6	Structure d'un cuprate	235
5	Les fonctions d'onde de Bloch	239
5.1	La vitesse électronique	239
5.2	La masse effective	241
5.3	Approximation de la masse effective	243
5.4	Les zones de Brillouin étendue et réduite	243
5.5	Électrons de Bloch soumis à un champ électrique	245
5.6	Champ électrique de claquage Zener	248
5.7	Électron de Bloch soumis à un champ magnétique . . .	250
5.8	Champ magnétique de claquage Zener	259
6	Exercices	260

6.1	Courbe de résistivité d'un feuillet de graphène dans un transistor à effet de champ	260
6.2	Sauts de la densité d'états d'un gaz d'électrons 2D . . .	260
6.3	Densité d'états d'énergie d'un cône de Dirac	260
8	La supraconductivité : introduction	263
1	Différence entre un supraconducteur et un métal	264
2	Un bref tour d'horizon des matériaux supraconducteurs	264
3	Les expériences fondatrices de la supraconductivité	266
4	L'intuition géniale des frères London	269
4.1	Une démonstration à tâtons	270
4.2	Induction magnétique dans un supraconducteur	272
4.3	Quelques remarques	273
9	La supraconductivité : théorie de Ginzburg Landau	275
1	À la recherche du paramètre d'ordre et de l'énergie d'un supraconducteur	276
1.1	Choix du paramètre d'ordre	276
1.2	Choix de l'énergie du système	278
2	Supraconducteur homogène en l'absence de champ magnétique	279
2.1	Densité d'énergie libre de Helmholtz	279
2.2	Énergie de condensation	281
3	Supraconducteurs homogène et hétérogène en présence d'un champ magnétique	282
3.1	Densité d'énergie magnétique d'un supraconducteur . .	283
3.2	Densité d'énergie magnétique d'un métal	283
3.3	Densité d'énergie d'un supraconducteur homogène . . .	284
3.4	Densité d'énergie d'un supraconducteur hétérogène . . .	285
4	Établissement des équations de Ginzburg-Landau	286
5	Première équation de Ginzburg-Landau	288
5.1	L'équation des frères London retrouvée	289
5.2	Quantification du flux magnétique à l'intérieur d'un anneau supraconducteur	291
6	Seconde équation de Ginzburg-Landau	293
6.1	Paramètre d'ordre en volume, en l'absence de champ magnétique	295
6.2	Paramètre d'ordre à l'approche d'une interface, en l'absence d'un champ magnétique	295
7	Genèse d'un vortex	298
7.1	Interfaces idéale et réelle en présence d'un champ magnétique	298
7.2	Supraconducteurs de type I et II	299
7.3	Structure d'un vortex	301

7.4	Énergie de nucléation d'un vortex	302
7.5	La lévitation supraconductrice	303
A	Éléments sur les propriétés du spin	305
1	Expérience de Stern et Gerlach	305
2	Moments magnétiques orbital et de spin	306
3	Distinction entre spin et moment magnétique	308
4	Expérience d'Einstein et de Haas	309
B	Formalisme de Dirac et postulats quantiques	313
1	Opérateurs dans un espace de Hilbert	313
1.1	Espace de Hilbert	313
1.2	Base d'un espace de Hilbert	314
1.3	Valeurs propres et vecteurs propres d'un opérateur . . .	314
1.4	Opérateur hermitique	314
1.5	Commutation d'observables	317
2	Les postulats fondateurs de la physique quantique	319
C	Démonstration de la loi de Bragg	321
D	Compléments sur le modèle de Drude	325
E	Distributions de Fermi-Dirac et de Boltzmann	327
1	La distribution de Fermi-Dirac	327
1.1	Description du système	327
1.2	Nombre de combinaisons par bande	328
1.3	Postulat fondamental de la physique statistique à l'équi- libre	328
1.4	Recherche de la distribution du système à l'équilibre . .	329
2	La distribution de Boltzmann	331
F	Éléments de thermodynamique	333
1	Le premier principe de la thermodynamique	333
2	Le second principe de la thermodynamique	334
3	Énergie libre de Helmholtz et de Gibbs	334
3.1	Réversibilité	334
3.2	Irréversibilité	335
G	Éléments sur le magnétisme des électrons localisés	336
1	Le paramagnétisme dû aux électrons localisés	336
2	Le diamagnétisme dû aux électrons localisés	337
3	Exercices	337
3.1	Paramagnétisme de Langevin et loi de Curie	337

3.2	Le diamagnétisme de Langevin	339
H	Quantité de mouvement dans un champ électromagnétique	342
1	Dynamique d'un électron dans un champ électrique statique . .	342
2	Dynamique d'un électron dans un champ électromagnétique . .	343
I	Oscillateur harmonique : résolution algébrique	345
J	Tenseurs de Hall	350
1	Tenseurs de conductivité	350
2	Tenseur de résistivité	351
3	Cas particulier à fort champ magnétique	352
4	Constante de Hall	352
K	Théorie des perturbations stationnaires	353
1	Cas non dégénéré	353
2	Cas dégénéré	356
L	Démonstration de la relation de Dirac-Kronecker	359
M	Réseau de Bravais et réseau réciproque	361
1	Le réseau de Bravais et le motif	361
1.1	Définition	361
1.2	Illustration par l'exemple	361
1.3	Maille conventionnelle et maille élémentaire	362
2	Le réseau réciproque	362
2.1	Définition	362
2.2	Propriété remarquable du réseau réciproque	364
2.3	La première zone de Brillouin	364
N	Théorème de Bloch	365
O	Densité d'états généralisée	368
P	Principe de la méthode variationnelle	370
Q	La méthode des multiplicateurs de Lagrange	371
1	Promeneur sur le pain de sucre	371
2	Démonstration analytique	373
3	Généralisation à une fonction f à plusieurs variables et une contrainte	374
R	Distinction entre conducteur parfait et supraconducteur	376
S	L'équation des frères London : approche hydrodynamique	378

T	Formules utiles	383
1	Dérivée totale et dérivée partielle d'un vecteur	383
2	Quelques relations canoniques avec l'opérateur nabla	383
3	Quelques relations canoniques avec des produits scalaires et vectoriels	384
	Bibliographie	385
	Index	395

Chapitre 1

L'électron : un objet quantique

1 Les origines de l'électron

1.1 L'électrification

Le mot électron provient étymologiquement du grec *elektron* qui signifie ambre. L'ambre n'est pas un minéral mais une résine organique fossilisée comme la sève d'un conifère. Une pierre d'ambre est illustrée sur la figure 1.1 :



FIGURE 1.1 – Pierre d'ambre avec un aspect résineux. *Source* : Galerie de Géologie et de Minéralogie du jardin des Plantes de Paris, crédits A. Sacuto.

La pierre d'ambre est un élément clef du film de Steven Spielberg, *Jurassic Park* car, dans ce film, l'ADN d'un dinosaure est extrait du sang contenu dans la trompe d'un moustique englué dans de l'ambre. Selon la légende, Thalès de Millet (philosophe grec, qui a établi le célèbre théorème) aurait découvert en 600 av. J.-C. lors de son séjour en Égypte, que l'ambre, une fois frotté, avec de la laine de mouton, attire le papyrus. 1600 apr. J.-C., le physicien anglais William Gilbert publie un ouvrage *de Magnete* dans lequel il mentionne que d'autres matériaux présentent la même propriété, par exemple, le verre frotté avec une étoffe de soie. Il qualifie ces substances d'« électriques » en référence au nom grec de l'ambre. C'est en 1733 que Charles François Du Fay (physicien français) découvre l'existence de deux types d'électrification. Celle produite par le frottement de l'ambre sur de la laine de mouton dite « électricité résineuse » et celle produite par le frottement du verre sur une étoffe de soie dite « vitreuse ». Elles sont de deux types car un objet électrisé avec un matériau résineux attire un autre objet électrisé avec un matériau vitreux tandis qu'il repousse un objet électrisé avec un matériau résineux. La première électrification (sur des résineux) fut baptisée « électricité négative »

par Benjamin Franklin (1706-1790) et la seconde (sur les vitreux) « électricité positive ». On découvrira par la suite qu'un excès d'électrons apparaît à la surface de l'ambre et qu'un déficit d'électrons apparaît à la surface du verre. Ainsi, une charge négative a été attribuée à l'électron, mais ceci est arbitraire ! On aurait pu faire l'inverse si Franklin avait désigné positive l'électrisation de l'ambre.

1.2 La découverte de l'électron

L'électron a été découvert expérimentalement par Joseph John Thomson en 1897 [1]. Il fut baptisé ainsi par George Stoney quelques années plus tôt [2]. Pour réaliser son expérience, Thomson a utilisé un tube de Crookes. Ce tube du nom de son inventeur, William Crookes, est un tube de verre, sous vide partiel, contenant deux électrodes : la cathode chargée négativement et l'anode chargée positivement. Ces deux électrodes sont soumises à une très haute tension (≈ 100 kV). Le gaz résiduel dans le tube est constitué d'ions et de molécules. Sous l'action de la tension, les ions chargés positivement heurtent la cathode et libèrent des électrons de charges négatives. Ces derniers sont accélérés de la cathode vers l'anode et produisent des rayons dits cathodiques. Ces rayons percutent l'extrémité du tube et produisent un spot lumineux qui scintille car l'extrémité du tube de Crookes est recouverte d'un film fluorescent qui s'illumine au contact d'un rayon cathodique (cf. figure 1.2).

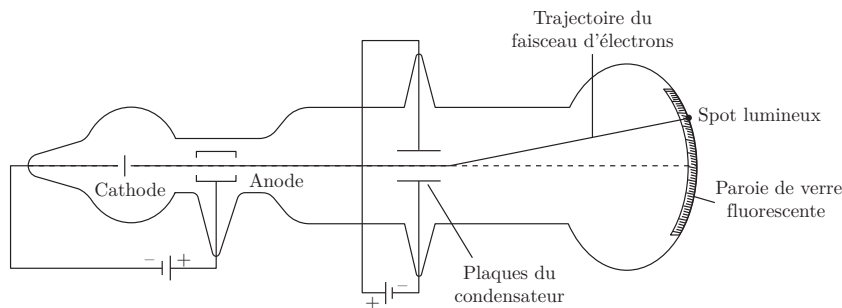


FIGURE 1.2 – Tube de Crookes. Un rayon cathodique (dont la trajectoire est représentée en trait plein) se forme entre la cathode et l'anode, puis est dévié par un champ électrique perpendiculaire à la trajectoire. Ce champ électrique est généré par un condensateur sous tension. Le rayon cathodique termine sa course sur l'extrémité du tube en formant un spot lumineux.

L'exploit de Thomson est d'être parvenu à dévier le spot lumineux produit par les rayons cathodiques sur la paroi de verre en appliquant un champ électrique ou un champ magnétique et à montrer que les rayons cathodiques suivent des trajectoires bien définies. Une trajectoire est le propre d'un corpuscule car une onde ne possède pas de trajectoire, elle se propage dans toutes les directions de

l'espace (cf. figure 1.3). Par conséquent, Thomson en a conclu que les rayons

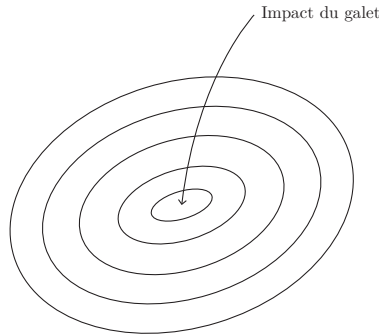


FIGURE 1.3 – Propagation d'une onde provoquée par la chute d'un galet à la surface d'un étang. Il n'est pas possible de définir une trajectoire. L'onde s'étale dans toutes les directions de l'espace.

cathodiques sont constitués de corpuscules chargés. Il a reçu le prix Nobel en 1906 pour ses travaux sur la conduction électrique dans les gaz.

1.3 Les caractéristiques d'un électron

On pourrait croire que l'on sait tout sur l'électron, vous allez voir qu'il n'en est rien.....

1.3.1 La masse

Partant de l'hypothèse que les rayons cathodiques sont constitués de corpuscules, Thomson, en modulant la trajectoire du faisceau cathodique avec des champs électrique et magnétique statiques, est parvenu à déterminer le rapport de la charge de l'électron sur sa masse, $\frac{e}{m}$ (cf. exercice 3.1). Il a trouvé que ce rapport était 2 000 fois plus grand que celui de la charge sur la masse d'un ion hydrogène, le plus petit objet connu à cette époque.

$$\frac{e}{m} = 2000 \frac{e_p}{m_p} \quad (1.1)$$

e_p et m_p sont respectivement la charge et la masse du proton constituant l'ion hydrogène. Deux possibilités s'offraient à Thomson : l'électron a soit une masse 2 000 fois plus faible, soit une charge 2 000 fois plus grande que celle de l'ion hydrogène. Considérant que l'ion hydrogène possède la même charge en valeur absolue que l'électron ($e_p = e$), il donne une première estimation de la masse de l'électron $m \approx 10^{-30}$ kg sachant que la masse du proton, connue à l'époque, était de l'ordre de $m_p \approx 2 \times 10^{-27}$ kg. Ce résultat est plutôt honnête, étant donné que la masse de l'électron est aujourd'hui estimée à $m = 9,1 \times 10^{-31}$ kg. C'est la masse d'un électron dans le vide que l'on nomme