

Corrigé 8

Le graphène est un matériau bidimensionnel, constitué d'atomes de carbone arrangés dans un réseau en nid d'abeille. Les niveaux d'énergie des électrons libres d'un flocon de graphène de taille $L \times L$ sont donnés par $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\gamma|\mathbf{k}|$, où $\gamma \approx 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_i = n_i\pi/L$, $n_i \in \mathbb{N}$. Ils ont chacun une dégénérescence $g = 4$.

1. Les électrons du graphène sont maintenus à un potentiel chimique μ . Exprimer leur densité surfacique $n = N/L^2$ comme une intégrale sur \mathbf{k} , en faisant intervenir la distribution de Fermi-Dirac.

Solution : La distribution de Fermi-Dirac $f_{\text{FD}}(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) = 1/(e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} + 1)$ donne le nombre moyen d'électrons dans un état à une particule \mathbf{k} . Le nombre total d'électrons s'exprime donc comme

$$N = g \sum_{\mathbf{k}} f_{\text{FD}}(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu). \quad (1)$$

Dans la limite thermodynamique, on utilise le résultat du cours pour passer d'une somme sur \mathbf{k} à une intégrale, en adaptant à la géométrie 2D : $\sum_{\mathbf{k}} \mapsto L^2 \int d\mathbf{k}/(2\pi)^2$. On a donc

$$n = g \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} f_{\text{FD}}(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu). \quad (2)$$

2. Montrer que

$$n = \int_0^\infty d\epsilon \frac{\rho(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad (3)$$

et exprimer la densité d'états $\rho(\epsilon)$.

Solution : On passe d'abord l'intégrale en coordonnées polaires (k, θ) :

$$n = g \int_0^\infty k dk \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{(2\pi)^2} f_{\text{FD}}(\hbar\gamma k - \mu). \quad (4)$$

L'intégrande ne dépend pas de θ , donc l'intégrale sur θ donne 2π :

$$n = g \int_0^\infty \frac{k dk}{2\pi} f_{\text{FD}}(\hbar\gamma k - \mu). \quad (5)$$

On fait maintenant le changement de variable $\epsilon = \hbar\gamma k$ (et on remplace la fonction de Fermi-Dirac par son expression) :

$$n = \int_0^\infty d\epsilon \frac{g\epsilon}{2\pi(\hbar\gamma)^2} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}. \quad (6)$$

On trouve donc le résultat demandé avec $\rho(\epsilon) = g\epsilon/(2\pi(\hbar\gamma)^2) \equiv \alpha\epsilon$.

Pour faire agir le graphène comme un capteur de pH, on le dépose sur un substrat isolant de permittivité diélectrique κ et d'épaisseur d . De l'autre côté du substrat, on place une électrode métallique. Lorsque le graphène est mis en contact avec une solution d'intérêt, l'adsorption d'ions H^+ ou OH^- à sa surface modifie la densité électronique. On peut alors relier le pH de

la solution à la tension V_g aux bornes du condensateur formé par le graphène et l'électrode métallique.

L'électrode métallique joue le rôle de réservoir d'électrons pour le graphène, qui lui impose un potentiel chimique $\mu = eV_g - \frac{e^2d}{\kappa}n$. Le deuxième terme vient de l'interaction électrostatique entre le graphène et l'électrode.

1. Dans la limite de basse température ($\beta \rightarrow \infty$), exprimer V_g en fonction de n .

Solution : Dans la limite de basse température, la fonction de Fermi-Dirac vaut 1 pour $\epsilon < \mu$ et 0 pour $\epsilon > \mu$. On a donc

$$n = \int_0^\mu \alpha\epsilon = \alpha\mu^2/2 = \frac{\alpha}{2} \left(eV_g - \frac{e^2d}{\kappa}n \right)^2. \quad (7)$$

On en déduit

$$V_g = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{2n}{\alpha}} + \frac{de}{\kappa}n. \quad (8)$$

2. Calculer la sensibilité du capteur dV_g/dn . Dans quelles conditions le capteur est-il le plus sensible ?

Solution :

$$\frac{dV_g}{dn} = \frac{1}{e\sqrt{2\alpha n}} + \frac{de}{\kappa}. \quad (9)$$

La sensibilité est maximale quand n est proche de 0 (le graphène est peu chargé). La sensibilité semble diverger quand $n \rightarrow 0$, mais ce n'est en fait pas le cas à température non nulle.

3. On se place maintenant à température quelconque. Exprimer dV_g/dn en $V_g = 0$ et $n = 0$ en fonction de l'intégrale

$$I = \int_0^\infty du \frac{ue^u}{(1+e^u)^2} \quad (10)$$

que l'on ne cherchera pas à calculer.

Solution : On repart de l'expression générale :

$$n = \int_0^\infty d\epsilon \frac{\alpha\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-eV_g+(e^2d/\kappa)n)} + 1} \quad (11)$$

On a une expression du type $n = f(n, V_g)$, que l'on peut différentier :

$$dn = \frac{\partial f}{\partial n} dn + \frac{\partial f}{\partial V_g} dV_g \Rightarrow \frac{dV_g}{dn} = \frac{1 - \partial f / \partial n}{\partial f / \partial V_g} \quad (12)$$

On calcule les dérivées partielles :

$$\frac{\partial f}{\partial V_g} = \int_0^\epsilon d\epsilon \alpha\beta e\epsilon \frac{e^{\beta(\epsilon-eV_g+(e^2d/\kappa)n)}}{(1+e^{\beta(\epsilon-eV_g+(e^2d/\kappa)n)})^2} \underset{n=0, V_g=0}{=} \alpha\beta e \int_0^\epsilon d\epsilon \epsilon \frac{e^{\beta\epsilon}}{(1+e^{\beta\epsilon})^2}. \quad (13)$$

$$\frac{\partial f}{\partial n} = - \int_0^\epsilon d\epsilon \alpha\beta(e^2d/\kappa)\epsilon \frac{e^{\beta(\epsilon-eV_g+(e^2d/\kappa)n)}}{(1+e^{\beta(\epsilon-eV_g+(e^2d/\kappa)n)})^2} \underset{n=0, V_g=0}{=} -\alpha\beta(e^2d/\kappa) \int_0^\epsilon d\epsilon \epsilon \frac{e^{\beta\epsilon}}{(1+e^{\beta\epsilon})^2}. \quad (14)$$

On fait le changement de variable $u = \beta\epsilon$ pour obtenir

$$\int_0^\epsilon d\epsilon \epsilon \frac{e^{\beta\epsilon}}{(1+e^{\beta\epsilon})^2} = \frac{1}{\beta^2} \int_0^\infty du \frac{ue^u}{(1+e^u)^2} = \frac{1}{\beta^2} I. \quad (15)$$

Finalement,

$$\frac{dV_g}{dn}(n=0, V_g=0) = \frac{1 + \alpha(e^2 d/\kappa)I/\beta}{e\alpha I/\beta} = \frac{\beta}{e\alpha I} + \frac{de}{\kappa}. \quad (16)$$

4. Montrer que quand T est proche de 0, $dV_g/dn \propto 1/T$.

Solution : Quand $T \rightarrow 0$ (β est grand), le terme indépendant de β est négligeable dans l'expression ci-dessus et on a

$$\frac{dV_g}{dn} \approx \frac{1}{e\alpha I k_B T}. \quad (17)$$

La sensibilité du capteur ne diverge pas au voisinage de $n = 0$, mais elle est d'autant meilleure que la température est basse.

5. Montrer que le résultat de la question 1 peut s'écrire

$$V_g = \left(\frac{1}{C_{\text{cl}}} + \frac{1}{C_{\text{q}}} \right) Q, \quad (18)$$

où $Q = Ne$ est la charge sur le graphène. Pourquoi parle-t-on de capacité quantique ?

Solution : On multiplie le premier terme par \sqrt{n}/\sqrt{n} pour obtenir

$$V_g = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{2n}{\alpha}} + \frac{de}{\kappa} n = \left(\frac{1}{e^2} \sqrt{\frac{2}{n\alpha}} + \frac{d}{\kappa} \right) \frac{Q}{L^2} \quad (19)$$

$$= \left(\frac{2\hbar\gamma}{e^2 L^2} \sqrt{\frac{\pi}{gn}} + \frac{d}{\kappa L^2} \right) Q. \quad (20)$$

puisque $Q = Ne = nL^2 e$. On obtient la forme demandée avec

$$C_{\text{cl}} = \kappa L^2 / d \quad \text{et} \quad C_{\text{q}} = \frac{e^2 L^2}{2\hbar\gamma} \sqrt{\frac{gn}{\pi}}. \quad (21)$$

On se doute que la capacité quantique est celle qui contient \hbar . La capacité usuelle vient de l'interaction électrostatique entre les deux armatures d'un condensateur. La capacité quantique est une capacité supplémentaire qui vient de la distribution de Fermi-Dirac : pour amener un électron supplémentaire dans le graphène, il faut le placer au-dessus du niveau de Fermi – un coût énergétique supplémentaire par rapport à une situation "classique". L'effet de capacité quantique est important si la densité d'états $\rho(\epsilon)$ au niveau de Fermi est suffisamment faible. Ce n'est pas le cas pour des métaux usuels, mais c'est le cas pour le graphène dont la densité d'états $\rho(\epsilon) = \alpha\epsilon$ tend vers 0 pour ϵ proche de 0 (point de Dirac).