

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Série No. 7

1 Avril 2025

But de cette série : se familiariser avec la description des électrons libres de Fermi

1. La distribution de Fermi-Dirac

La statistique de Fermi-Dirac tient compte de la nature quantique des électrons et remplace donc la statistique de Maxwell-Boltzmann.

La distribution de Fermi-Dirac décrit la probabilité qu'un niveau électronique d'énergie E soit occupé à la température T :

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

- (a) Tracer $f(E)$ pour le cas $T \rightarrow 0$ et pour $T > 0$ (avec μ paramètre donné).
- (b) Pour $T > 0$, estimer la largeur de la région de transition. (Considérer les intersections de la tangente à $f(E)$ en $E = \mu$ avec les droites $f = 1$ et $f = 0$.)

2. Densité d'états du gaz d'électrons libres à $N = 1, 2$ et 3 dimensions

Considérer des électrons libres confinés dans un système unidimensionnel (un segment de longueur L), dans un système bidimensionnel (un carré de côté L), et dans un système tridimensionnel (un cube de côté L).

Chaque état électronique est caractérisé par un vecteur d'onde \mathbf{k} et par un spin s dont la projection peut prendre deux valeurs.

Pour des électrons libres, la relation entre vecteurs d'onde et énergie est de la forme $E(\mathbf{k}) = E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

- (a) Trouver l'expression pour le volume de l'espace réciproque occupé par chaque état électronique (i.e. par chaque vecteur \mathbf{k}) pour les trois systèmes ($N = 1, 2, 3$).

En considérant la forme de $E(\mathbf{k})$, trouver l'expression pour le volume infinitésimal de l'espace réciproque $d\Omega$ (en termes de k et de dk), pour $N = 1, 2, 3$.

- (b) $g(E)dE$ représente le nombre de niveaux d'énergie (c.-à-d. le nombre d'états) à un électron, par unité de volume, compris entre les énergies E et $E + dE$. Ce nombre d'états dans l'intervalle d'énergie dE est égal au nombre de valeurs \mathbf{k} permises ($\times 2$ pour le spin) dans le volume de l'espace réciproque $d\Omega$ correspondant.

En utilisant les résultats du point précédent, ainsi que la relation de dispersion $E(\mathbf{k})$ pour opérer le changement de variable, trouver l'expression de la densité d'états $g(E)$ pour le gaz d'électrons libres à $N = 1, 2$ et 3 dimensions.

- (c) Tracer le graphe de $g(E)$, ainsi que de la fonction produit $g(E)f(E)$ (pour $T = 0$ et pour $T > 0$), pour $N = 1, 2, 3$. $f(E)$ est la fonction de Fermi-Dirac.
- (d) Décrire l'évolution du potentiel chimique μ en fonction de la température, pour $N = 1, 2, 3$.
- (e) Application numérique : Considérer le cas du potassium avec une concentration atomique égale à $1.40 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Calculer l'énergie de Fermi en utilisant le modèle du gaz d'électrons

libres à 3 dimensions. Ensuite, calculer la densité d'états au niveau de Fermi. À température ambiante, quel est le nombre d'électrons dans la zone de transition de la distribution de Fermi-Dirac ? (Considérer une largeur de $4k_B T$.) Comparer ce nombre avec le nombre total d'électrons libres.

(Réponses : $E_F = 2.12 \text{ eV}$; $g(E_F) = 9.9 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3} \text{ eV}^{-1}$; $1 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$; 7.1 %)

3. Questions de compréhension - Chapitres 1, 2 3

- (a) Considérez les réseaux cubique simple (sc) et cubique à faces centrées (fcc). Décrivez en mots ou avec un dessin clair les cellules (ou mailles) conventionnelles respectives. Est-ce qu'elles coïncident avec les cellules primitives respectives ? Sans faire de gros calcul, pouvez-vous dire quel est le volume des cellules primitives par rapport au volume des cellules conventionnelles respectives ?
- (b) Dans la liaison covalente, il n'y a pas de transfert de charge entre les atomes. Expliquez l'origine de cette liaison. Prenez le diamant comme exemple. Quel est le nombre de coordination (c'est-à-dire le nombre de plus proches voisins) et quelles sont les orbitales formant les liaisons ?
- (c) Pour décrire les vibrations des atomes d'un solide, il suffit de se restreindre aux modes propres correspondant à des vecteurs d'ondes dans la première zone de Brillouin. Démontrez pour une chaîne 1D avec paramètre de maille a qu'un vecteur d'onde $k'_\nu = k_\nu + 2\pi/a$ donne lieu au même déplacement des atomes que le vecteur d'onde k_ν dans la première zone de Brillouin.
- (d) Pourquoi les valeurs \mathbf{k} sont-elles discrètes ? Combien de ces valeurs \mathbf{k} se trouvent dans la première zone de Brillouin pour un réseau avec N atomes et i) un atome par maille, ii) deux atomes par maille ? Combien de modes propres existent en 3D pour les cas i) et ii) ?
- (e) Pourquoi le modèle de Debye décrit mieux le comportement de c_v à basse température que le modèle d'Einstein ?
- (f) Considérer les trois matériaux du tableau ci-contre, ayant tous une structure fcc avec base monoatomique. Les températures de Debye θ_D sont, dans le désordre : 225 K, 105 K, 428 K. E_{coh} est l'énergie de cohésion. Associez la bonne θ_D à chaque matériau et justifiez vos réponses.
- | | masse
(amu) | E_{coh}
(eV/atome) |
|----|----------------|-------------------------|
| Al | 27 | 3.39 |
| Ag | 108 | 2.95 |
| Pb | 207 | 2.03 |
- (g) Pourquoi la conductibilité thermique d'un cristal parfait et harmonique est infinie ?
- (h) Pourquoi uniquement les processus Umklapp réduisent la conductibilité thermique ?

1. La distribution de Fermi-Dirac

- (a) Pour trouver l'allure de la fonction de Fermi-Dirac, on peut faire les considérations suivantes à l'aide de la fonction $y = 1/[\exp(x) + 1]$. On vérifie que $y = 1/2$ pour $x = 0$, que $\lim_{x \rightarrow -\infty} y = 1$ et que $\lim_{x \rightarrow +\infty} y = 0$.

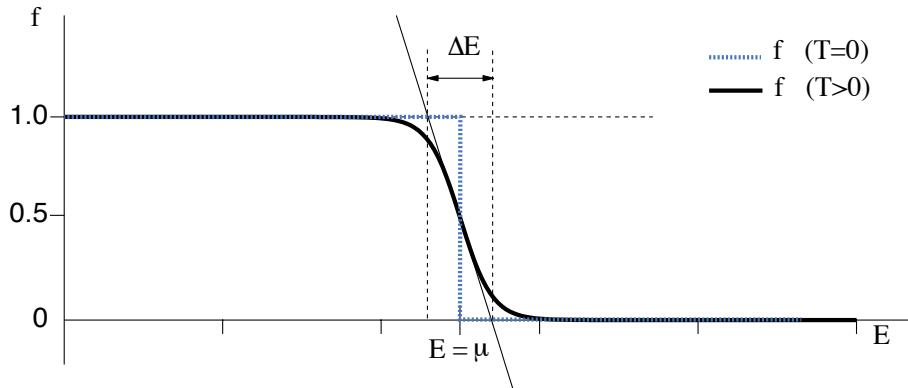
On peut estimer numériquement la largeur de la zone de transition en évaluant la fonction y pour quelques points autour de $x = 0$, par exemple $x = \pm 1, \pm 2$. On vérifie ainsi que la zone de transition va environ de $x = -2$ à $x = +2$.

La largeur de la zone de transition entre $y = 1$ et $y = 0$ va varier si on change la fonction de cette façon : $y = 1/[\exp(x/A) + 1]$. Pour $A \gg 1$, la zone de transition va s'élargir beaucoup ; pour $A \ll 1$ la zone va devenir beaucoup plus étroite.

Finalement, si au lieu de centrer la fonction y autour de $x = 0$, on la centre autour de $x = x_0$, le point d'inflexion sera en $x = x_0$.

On peut revenir maintenant à la fonction de Fermi-Dirac ; par rapport à la fonction y on a : $x = E \geq 0$, $x_0 = \mu$ et $A = k_B T$.

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



- (b) On peut estimer la largeur de la région de transition par la pente de la courbe à $E = \mu$ (où $f = 1/2$), et ses points d'intersection à $f = 0$ et $f = 1$ (voir figure).

$$\frac{\partial}{\partial E} f(E, T) = \frac{-\frac{1}{k_B T} \exp \frac{E-\mu}{k_B T}}{\left(\exp \frac{E-\mu}{k_B T} + 1\right)^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial E} f(E = \mu, T) = -\frac{1}{4k_B T}$$

Donc on peut écrire que $\frac{\Delta f}{\Delta E} = \frac{1}{4k_B T}$, où nous avons considéré la valeur absolue de la pente en μ .

Comme $\Delta f = 1 - 0 = 1$, on obtient $\Delta E = 4k_B T$

A titre indicatif on donne : $k_B T(300 \text{ K}) \approx 26 \text{ meV}$ et $k_B T(10 \text{ K}) \approx 0.8 \text{ meV}$.

2. Densité d'états du gaz d'électrons libres à $N = 1, 2$ et 3 dimensions

- (a) Un état électronique dans l'espace réciproque est défini par le vecteur \mathbf{k} dont les composantes peuvent prendre des valeurs discrètes multiples de $\frac{2\pi}{L}$ (conditions aux bords périodiques). Dans un espace réciproque de dimension N chaque état occupe un volume $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^N$.

Le volume infinitésimal de l'espace réciproque $d\Omega$ est le volume compris entre les états \mathbf{k} et $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$, c'est à dire $d\Omega = d^N \mathbf{k}$. Donc, à 1D le volume infinitésimal $d^1 \mathbf{k}$ est $d\mathbf{k} = 2 dk$, le facteur 2 tenant compte des \mathbf{k} positifs et négatifs. A 2D on obtient $d^2 \mathbf{k} = 2\pi k dk$, ce qui correspond à la circonférence d'un cercle de rayon k multipliée par une petite variation dk . A 3D on obtient $d^3 \mathbf{k} = 4\pi k^2 dk$, la surface d'une sphère de rayon k multipliée par une petite variation dk . En résumé :

$$d\Omega = d^N \mathbf{k} = \begin{cases} 2 dk & 1D \\ 2\pi k dk & 2D \\ 4\pi k^2 dk & 3D \end{cases} \quad (1)$$

- (b) Le nombre d'états permis dans le volume de l'espace réciproque $d\Omega$ (par unité de volume dans l'espace direct) en tenant compte du spin est donné par $2 \left(\frac{1}{L}\right)^N \left(\frac{L}{2\pi}\right)^N d\Omega$. Pour obtenir l'expression de $g(E)$, il faut réécrire cette relation en fonction de E en utilisant la relation de dispersion $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ pour faire le changement de variable.

Pour le cas à 1D, on a :

$$g(E)dE = 2 \frac{1}{L} \frac{L}{2\pi} 2dk = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{-1/2} dE$$

Pour le cas à 2D, on a :

$$g(E)dE = 2 \frac{1}{L^2} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 2\pi k dk = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{1/2} \left(\frac{m}{2\hbar^2}\right)^{1/2} E^{-1/2} dE = \frac{m}{\pi\hbar^2} dE$$

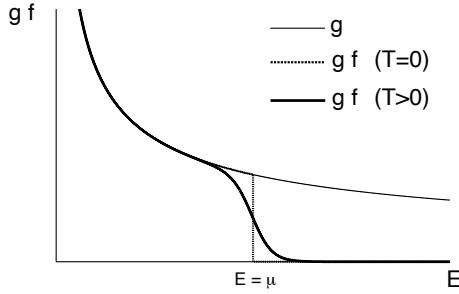
Pour le cas à 3D, on a :

$$g(E)dE = 2 \frac{1}{L^3} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi k^2 dk = \frac{1}{\pi^2} \frac{2m}{\hbar^2} E \left(\frac{m}{2\hbar^2}\right)^{1/2} E^{-1/2} dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} dE$$

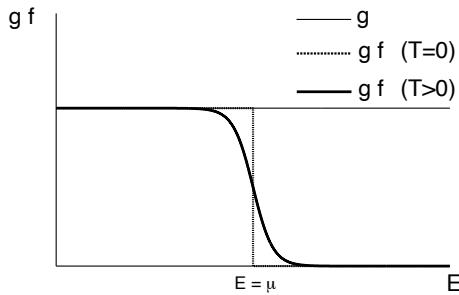
En résumé :

$$g(E) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{-1/2} & 1D \\ \frac{m}{\hbar^2\pi} & 2D \\ \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} & 3D \end{cases} \quad (2)$$

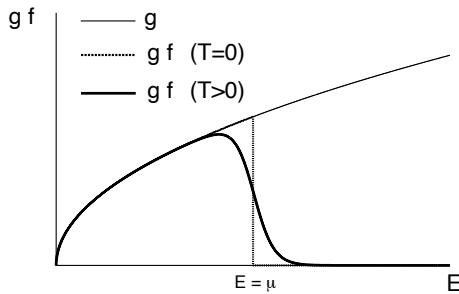
(c) On obtient les courbes suivantes :



Densité d'états $g(E)$ et produit $g(E) f(E)$ à une dimension (1D).



Densité d'états $g(E)$ et produit $g(E) f(E)$ à deux dimensions (2D).



Densité d'états $g(E)$ et produit $g(E) f(E)$ à trois dimensions (3D).

(d) L'aire sous la courbe $g(E)f(E)$ correspond au nombre de particules. $g(E)$ donne la densité des états et $f(E)$ donne la probabilité de les occuper. On peut écrire :

$$n = \int_0^{\infty} g(E)f(E) dE = \int_0^{E_F} g(E) dE. \quad (3)$$

μ est défini de façon telle que le nombre de particules reste constant si la température augmente ou diminue. μ doit donc varier de telle façon à ce que l'aire sous la courbe $g(E)f(E)$ reste constante si on change T .

On considère d'abord le cas 3D : l'intégrant de l'équation 3 est le produit entre une fonction croissante et une fonction antisymétrique par rapport au point $(\mu, 1/2)$ (voir Figure). Si on augmente T , une partie de l'aire à gauche de μ ($E < \mu$) passe à droite de $E = \mu$. Vu que la partie qui passe de gauche à droite va recevoir plus de "poids" à droite dû au fait que $g(E)$ est croissante, il faut déplacer μ vers des énergies plus basses pour garder l'aire (et donc le nombre d'électrons) constante.

Pour les autres dimensions on trouve : pour le cas 1D, comme $g(E)$ est une fonction décroissante, μ se déplace vers des énergies plus hautes pour garder l'aire constante ; pour le cas 2D, $g(E)$ est constante, donc $\mu = E_F$ à toutes les températures.

Ces résultats peuvent aussi être obtenus de façon plus quantitative en utilisant la relation (voir expression 4.48, Ch. 4 du cours) :

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

On trouve alors :

$$\mu(T) = \begin{cases} E_F \left(1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right) & 1D \\ E_F & 2D \\ E_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right) & 3D \end{cases} \quad (4)$$

En notant que $k_B T / E_F = T / T_F$, où $T_F \approx 5 \times 10^4$ K, on obtient qu'à température ambiante la variation de μ par rapport à E_F est de l'ordre de 0.01%.

- (e) L'équation 4.17 du polycopié donne la relation suivante entre l'énergie Fermi et la densité des électrons de conduction, n :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (5)$$

En substituant les valeurs nous obtenons $E_F = 2.12$ eV.

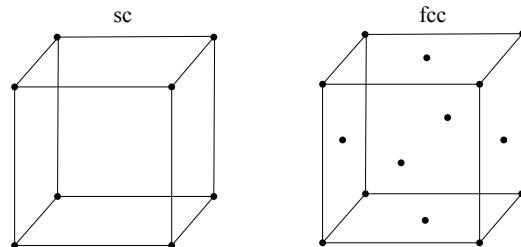
Maintenant que nous connaissons E_F , nous pouvons calculer la densité d'états au niveau de Fermi :

$$g(E_F) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{1/2} = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} = 6.19 \cdot 10^{46} \text{ m}^{-3} \text{ J}^{-1} = 9.9 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3} \text{ eV}^{-1} \quad (6)$$

La largeur de la zone de transition de la distribution de Fermi-Dirac à température ambiante est environ 100 meV correspondant à $1.6 \cdot 10^{-20}$ J. En multipliant par la densité d'états à E_F on obtient qu'il y a $\approx 1 \cdot 10^{27}$ électrons m^{-3} qui participent à la redistribution, ce qui correspond à $\approx 7.1\%$ du nombre total d'électrons libres du potassium.

3. Questions de compréhension - Chapitres 1, 2 3

- (a) sc : la cellule conventionnelle est un cube, avec un point (ou un noeud) du réseau de Bravais dans chaque vertex du cube. Cela fait 1 point du réseau par maille, donc la maille primitive coïncide avec la maille conventionnelle, et elles ont le même volume V .
 fcc : la cellule conventionnelle est un cube, avec un point (ou un noeud) du réseau de Bravais dans chaque vertex du cube et un point au centre de chaque face du cube. Cela fait $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ points du réseau par maille conventionnelle. La maille primitive ne peut pas coïncider avec la maille conventionnelle. Comme elle doit contenir un seul point du réseau de Bravais, on en déduit que son volume est $V/4$.



- (b) La liaison covalente est due au partage des électrons entre les atomes. Elle est favorable lorsqu'on est en présence d'orbitales de valence partiellement remplies. Pour le diamant, le nombre de coordination est 4. A partir des orbitales atomiques $2s$ et $2p_x, 2p_y, 2p_z$, les atomes forment 4 orbitales hybrides sp^3 qui accueillent les 4 électrons de valence d'un atome de carbone ($2s^2 2p^2$).

- (c) Pour le mode identifié par k'_ν , le déplacement de l'atome n est tel que
- $$u_n(k'_\nu) \sim \exp(i k'_\nu n a) = \exp(i(k_\nu + 2\pi/a)n a) = \exp(i k_\nu n a) \cdot \exp(i 2\pi n) = \exp(i k_\nu n a) \sim u_n(k_\nu)$$
- (d) Les vecteurs d'onde \mathbf{k} sont discrets parce que le solide est de taille finie. Les conditions de bord (fixes ou périodiques) déterminent les valeurs \mathbf{k} admises.
 Nombre de \mathbf{k} dans PZB : i) N ; ii) $N/2$.
 Pour i), il y a N valeurs \mathbf{k} , 3 polarisations (L, T1, T2) donc on a $3N$ modes.
 Pour ii) il y a $N/2$ valeurs \mathbf{k} , 3 polarisations (branches) acoustiques, 3 polarisation (branches) optiques, donc on a $3N$ modes.
- (e) A basse température uniquement les phonons avec ω petit contribuent à c_v . Ces phonons se trouvent dans les branches acoustiques, à proximité du centre de la BZ. Les branches acoustiques sont linéaires à proximité du centre de la BZ, ce qui correspond au modèle de Debye. Par conséquent c_v est très bien décrite par ce modèle. Le modèle de Einstein considère une fréquence unique pour tous les modes, et donc il n'y a pas de modes qui peuvent être excités à basse température. Par conséquent, dans le modèle de Einstein c_v décroît trop vite (exponentiellement) en descendant en température au lieu d'être proportionnelle à T^3 .
- (f) Dans le modèle de Debye $\omega \propto \sqrt{\frac{C}{m}}|k|$. Il s'ensuit que ω_D dépend directement de la constante de rappel C et inversement de la masse m . Qualitativement, pour une énergie de cohésion E_{coh} grande, C sera grande. La température de Debye est définie comme $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$.
 On déduit que : $\theta_D(\text{Al}) = 428 \text{ K}$; $\theta_D(\text{Ag}) = 225 \text{ K}$; $\theta_D(\text{Pb}) = 105 \text{ K}$.
- (g) Les modes normaux sont les états stationnaires du hamiltonien harmonique. En l'absence de défauts et de surfaces (bords), ces états stationnaires sont imperturbés. Si une distribution de phonons ayant une vitesse de groupe moyenne non nulle se crée, cette distribution n'est pas modifiée lors de sa propagation dans le cristal et le courant thermique se propage indéfiniment.
- (h) Le transport de chaleur se fait par paquets d'ondes, donc par une superposition de plusieurs modes propres. Dans les processus normaux la quantité de mouvement n'est pas altéré, puisque le sens de propagation des phonons impliqués est le même avant et après collision. Donc la composition de ce paquet d'onde change légèrement, mais la propagation de la chaleur est peu affectée. Les processus Umklapp impliquent des modes avec de vecteurs \mathbf{k} plus grands et la conservation de la quantité de mouvement fait intervenir des vecteurs du réseau réciproque non nuls : $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}$. Le sens du vecteur \mathbf{k}_3 est opposé à celui de \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 . Ces processus changent la direction de propagation pour les modes propres après la collision. Cela modifie considérablement la propagation du paquet d'onde et donc la propagation de la chaleur, ce qui affecte la conductibilité thermique.