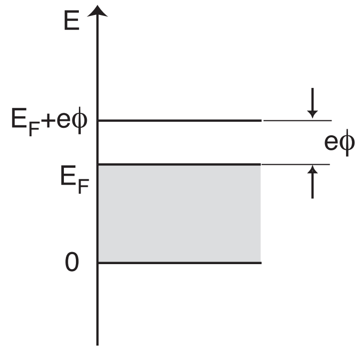
ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Exercices de Physique du Solide — Prof. H. Brune

Série No. 8 — **8 Avril 2025**

But de cette série : étudier quelques propriétés des métaux qui sont bien décrites par le modèle des électrons libres

1. Emission thermoélectronique



En 1873, Guthrie a découvert qu'un métal chaud émet des électrons. Pour quitter le métal, les électrons doivent avoir suffisamment d'énergie cinétique dans la direction perpendiculaire à la surface pour échapper à l'attraction des ions. Dans cet exercice on cherche à quantifier cette émission d'électrons, dite thermoélectronique (parfois thermoionique).
Une surface métallique plane (cathode) perpendiculaire à l'axe z est portée à la température T. ϕ est le potentiel d'extraction des électrons libres (de conduction), eϕ est le travail de sortie.
Par simplicité, on va approximer le potentiel chimique $\mu(T)$ par sa valeur à $T = 0$, c'est-à-dire E_F.

(a) Dans l'espace des vecteurs d'onde, on repère par k_x, k_y et k_z la position d'un élément de volume de dimensions dk_x, dk_y et dk_z. Quelle condition, exprimée sous la forme d'une inégalité, est imposée sur la composante k_z du vecteur d'onde pour que les électrons contenus dans cet élément de volume soient susceptibles de sortir du métal ?

Indication : passer d'une condition sur la composante de la vitesse à une condition sur la composante de k.

(b) Montrer que la densité d'électrons dn dans l'élément $dk_x dk_y dk_z$ à la température T est donné par :

$$dn = \frac{dk_x dk_y dk_z}{4\pi^3} f(E)$$

(c) Déduire l'expression de la densité de courant élémentaire dj_z en fonction de T :

$$dj_z = -\frac{e}{4\pi^3} \frac{\hbar k_z}{m} \exp(\frac{E_F}{\mathrm{k}_B T}) \exp(-\frac{\hbar^2 k^2}{2m\mathrm{k}_B T}) \, dk_x dk_y dk_z$$

Indication : faire une approximation pour la distribution de Fermi-Dirac en tenant compte du fait que $e\phi \gg \mathrm{k}_B T$.

(d) En déduire la densité de courant totale émise par la cathode. Montrer que le résultat final peut se mettre sous la forme (loi de Richardson-Dushman) :

$$j_z = A T^2 \exp\left(-\frac{e\phi}{\mathrm{k}_B T}\right)$$

Expliciter l'expression et la valeur numérique de A.

Indications :

- dans l'intégration, pour les valeurs de k_z on considère bien la condition trouvée dans la partie (a) ;

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

(e) En réalité les valeurs expérimentales de A dependent du matériau et sont inférieures à la valeur théorique qui néglige en particulier la réflexion interne, sur l'interface métal/vide, des électrons susceptibles de sortir de la cathode. A partir des données expérimentales de A et de ϕ données dans le tableau ci-dessous, évaluer les densités de courant émises par les cathodes respectives, chacune étant portée à une température de fonctionnement T_{fonct} légèrement inférieure à la température de fusion.

	cathodes		
	W	BaO + SrO sur Ni	LaB_6
A (10^4 A m^{-2} K^{-2})	75	0.05	40
ϕ (V)	4.5	1	2.4
T_{fonct} (K)	2700	1100	1800

2. Conductivité électrique dans le modèle de Sommerfeld - Temps de vol

Dans le modèle de Sommerfeld, la probabilité de collision d'un électron avec un ion du réseau est supposée indépendante du temps. La probabilité qu'un électron subisse une collision durant l'intervalle de temps infinitésimal dt est proportionnelle à dt, soit $\dfrac{dt}{\tau}$. La constante τ qui caractérise la collision s'appelle temps de relaxation.

(a) Montrer qu'un électron pris au hasard à l'instant $t = 0$ ne subira aucune collision pendant le temps t à venir avec une probabilité $e^{-t/\tau}$.

(b) Montrer que la probabilité qu'il subisse sa première collision entre t et $t + dt$ est donnée par $\dfrac{dt}{\tau} e^{-t/\tau}$.

(c) Montrer que, pour un électron donné, le temps moyen entre deux collisions (ou temps de vol moyen ou temps de relaxation) est égal à τ.

Indication : $\displaystyle\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \qquad (n > 0, a > 0).$

3. Conductivité électrique dans le modèle de Sommerfeld

Dans le modèle de Sommerfeld la densité de courant s'écrit

$$\mathbf{j} = -\frac{e^2}{4\pi^3\,\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d^3k\,\tau(\mathbf{k}) \left(\mathbf{E} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}}\right) \mathbf{v}(\mathbf{k})$$

τ est le temps de vol. f_0 est la distribution de Fermi-Dirac en termes de $\mathbf{k}$. $\mathbf{v}$ est la vitesse des électrons. $\mathbf{E}$ est le champ électrique appliqué. Nous considérons ici $\mathbf{E} = (E_x, 0, 0)$.

Montrer que pour un gaz d'électrons libres à $T = 0$ K

$$\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E} \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{ne^2\tau(E_F)}{m}.$$

Indications :

$\dfrac{\partial f_0}{\partial E} = -\delta(E - E_F) \qquad$ (E est l'énergie) ;

utiliser les coordonnées sphériques pour calculer les intégrales ;

$\int \cos^2 x\, dx = \frac{x}{2} + \frac{\sin 2x}{4} + C \qquad \int \sin^3 x\, dx = \frac{\cos^3 x}{3} - \cos x + C$.

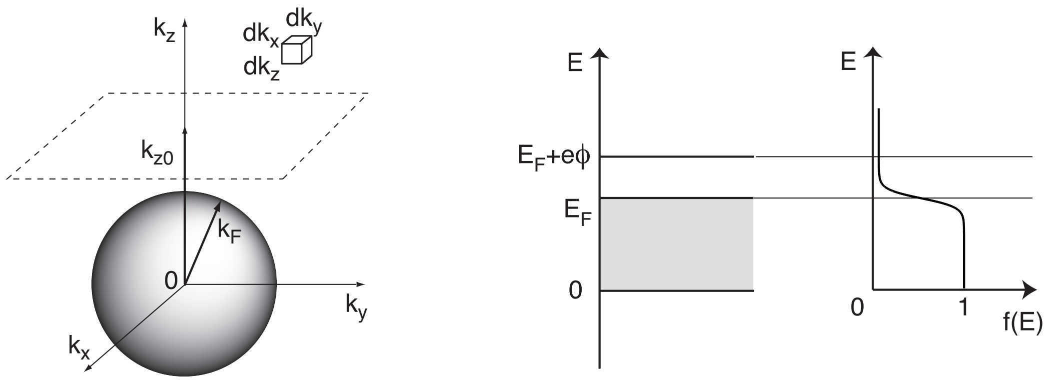
1. Emission thermoélectronique

(a) Les électrons susceptibles de sortir de la cathode doivent avoir une vitesse dont la composante suivant z est telle que :

$$\frac{1}{2}mv_z^2 \;\geq\; \frac{1}{2}mv_{z0}^2 \;=\; E_F + e\phi$$

$$\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \;\geq\; \frac{\hbar^2 k_{z0}^2}{2m} \;=\; E_F + e\phi$$

où nous avons utilisé la relation entre quantité de mouvement et vecteur d'onde. k_{z0} et v_{z0} correspondent à l'énergie minimale pour pouvoir sortir du métal.



(b) La densité d'électrons dn dans l'élément $dk_x dk_y dk_z$ en fonction de T est donné par

$$dn = \frac{2}{V}\,\frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3/V}\,f(E) = \frac{dk_x dk_y dk_z}{4\pi^3}\,f(E)$$

où le facteur 2 tient compte des deux orientations du spin, on a divisé par V parce que on cherche une densité, $(2\pi)^3/V$ est le volume occupé par un état (correspondant à un vecteur $\mathbf{k}$), et la fonction $f(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac qui décrit la probabilité d'occupation en fonction de la température. L'énergie est donnée par $E = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$ et $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$.

(c) La densité de courant élémentaire dj_z est donnée par :

$$dj_z = -\,dn\,e\,v_z = -\frac{dk_x dk_y dk_z}{4\pi^3} f(E)\,e\,\frac{\hbar k_z}{m}$$

On s'intéresse seulement aux électrons qui ont une énergie E suffisante pour sortir du métal, c.-à-d. que $E \geq E_F + e\phi$.

De plus, on a précisé dans l'énoncé que $e\phi \gg \mathrm{k}_B T$, ce qui implique que $E \gg \mathrm{k}_B T$ est aussi vrai.

Par conséquent on peut approximer la fonction de Fermi-Dirac comme suit :

$$f(E) = \frac{1}{\exp\frac{E-E_F}{\mathrm{k}_B T} + 1} \approx \exp(\frac{E_F}{\mathrm{k}_B T})\,\exp(-\frac{E}{\mathrm{k}_B T})$$

On peut donc récrire la densité de courant élémentaire :

$$dj_z = -\frac{e}{4\pi^3}\,\frac{\hbar k_z}{m}\,\exp(\frac{E_F}{\mathrm{k}_B T})\;\exp(-\frac{\hbar^2 k^2}{2m\mathrm{k}_B T})\;dk_x dk_y dk_z$$

(d) La densité de courant est donnée par l'intégrale dj_z sur l'espace tel que $k_z > k_{z0}$. En omettant le signe $-$, qui précise simplement que le courant est compté positivement dans le sense opposé au mouvement des électrons, et en définissant $\alpha = \dfrac{\hbar^2}{2m\mathrm{k}_B T}$ on trouve :

$$
\begin{aligned}
j_z =& \frac{e\,\hbar}{4\pi^3\,m}\ \exp(\frac{E_F}{\mathrm{k}_B T}) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha k_x^2) dk_x \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha k_y^2) dk_y \int_{k_{z0}}^{+\infty} \exp(-\alpha k_z^2)\, k_z\, dk_z \\
& \text{(poser } k_z^2 = \xi \text{)} \\
=& \frac{e\,\hbar}{4\pi^3\,m}\ \exp(\frac{E_F}{\mathrm{k}_B T}) \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \frac{1}{2\alpha} \exp(-\alpha k_{z0}^2) \\
=& \frac{e\,m\mathrm{k}_B^2}{2\pi^2\,\hbar^3}\, T^2 \exp(\frac{E_F}{\mathrm{k}_B T})\ \exp(-\frac{\hbar^2 k_{z0}^2}{2m\mathrm{k}_B T}) \\
=& \frac{4\pi e\,m\mathrm{k}_B^2}{h^3}\, T^2\ \exp(-\frac{e\phi}{\mathrm{k}_B T}) \\
=& A\,T^2\ \exp(-\frac{e\phi}{\mathrm{k}_B T})
\end{aligned}
$$

On peut calculer la valeur numérique de $A = \dfrac{4\pi e\,m\mathrm{k}_B^2}{h^3} = 1.2 \cdot 10^6 \mathrm{A\ m^{-2} K^{-2}}$

(e) Tableau des résultats :

	cathodes		
	W	BaO + SrO sur Ni	LaB_6
A (10^4 A m^{-2} K^{-2})	75	0.05	40
ϕ (V)	4.5	1	2.4
T_{fonct} (K)	2700	1100	1800
$e\phi/\mathrm{k}_B T$	19.3	10.5	15.5
j (A cm^{-2})	2.27	1.6	24

Le pouvoir thermoélectrique du tungstène (W) est comparable et même légèrement supérieur à celui des cathodes à oxydes, mais ces dernières nécessitent la mise en oeuvre d'une puissance de chauffage beaucoup plus faible et la largeur énergétique des faisceaux émis est plus étroite ; par contre elles sont sensibles à la contamination et supportent mal les remises à l'air ; elles sont donc presque exclusivement utilisées dans les tubes scellés (oscilloscopes, diodes à vide, etc.). En microscopie électronique, l'emploi de filaments de tungstène est concurrencé par des cathodes en hexaborure de lanthane (LaB_6) qui délivrent des densités de courant au mois dix fois plus importantes et constituent des sources émissives de taille plus réduite.

2. Conductivité électrique dans le modèle de Sommerfeld - Temps de vol

(a) La probabilité qu'un électron subisse une collision durant l'intervalle de temps infinitésimal dt est $\dfrac{dt}{\tau}$.

La probabilité qu'un électron ne subisse pas de collision pendant dt est $(1 - \dfrac{dt}{\tau})$.

Soit $P_{nc}(0,t)$ la probabilité de non-collision entre 0 et t. On divise l'intervalle de temps $[0,t]$ en n intervalles de durée $\Delta t = \frac{t}{n}$. On obtient :

$$P_{nc}(0,t) = \lim_{n\to\infty} \left(1 - \frac{\Delta t}{\tau}\right)^n = \lim_{n\to\infty} \left(1 - \frac{t}{n\tau}\right)^n = e^{-t/\tau}$$

par définition du nombre e.

Méthode alternative :

$$P_{nc}(0,t+dt) = P_{nc}(0,t)\left(1 - \frac{dt}{\tau}\right)$$

puisque la probabilité d'avoir une collision entre t et $t+dt$ est indépendante du temps dans ce modèle. On trouve :

$$\frac{P_{nc}(0,t+dt) - P_{nc}(0,t)}{dt} = -\frac{P_{nc}(0,t)}{\tau} = \frac{dP_{nc}(0,t)}{dt}.$$

La solution de cette équation différentielle est $P_{nc}(0,t) = Ae^{-t/\tau}$. Pour $t \to 0$, la probabilité de non-collision tend vers 1. On a : $P_{nc}(0,0) = 1 = A$. La probabilité de non-collision entre 0 et t est donc

$$P_{nc}(0,t) = e^{-t/\tau}$$

(b) Soit un électron qui subit une première collision à $t = 0$. On cherche, pour le même électron, la probabilité qu'il ne subisse pas de collision entre 0 et t et qu'il en subisse une entre t et $t + dt$. Puisque ces probabilités sont indépendantes, on a :

$$P_{nc}(0,t)\frac{dt}{\tau} = e^{-t/\tau}\frac{dt}{\tau} = \frac{e^{-t/\tau}}{\tau}\,dt = P_c(0,t)dt.$$

On voit que la densité de probabilité $P_c(0,t)$ a la forme d'une distribution exponentielle :

$$P_c(0,t) = \frac{1}{\tau}e^{-t/\tau}.$$

NB : $P_c(0,t)$ n'est pas la densité de probabilité de subir une collision entre 0 et t, mais celle de subir la première collision après un temps t.

(c) En utilisant $P_c(0,t)$, on peut calculer la valeur moyenne de t, $\langle t\rangle$, c'est-à-dire le temps moyen entre deux collisions (ou le temps de vol moyen) pour un électron :

$$\langle t\rangle = \int_0^\infty t\, P_c(0,t)\, dt = \frac{1}{\tau}\int_0^\infty t\, e^{-t/\tau}\, dt = \tau.$$

3. Conductivité électrique dans le modèle de Sommerfeld

$$\mathbf{j} = -\frac{e^2}{4\pi^3\,\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} d^3k\,\tau(\mathbf{k})\left(\mathbf{E}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{k}}\right)\mathbf{v}(\mathbf{k}) = -\frac{e^2}{4\pi^3\,\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} d^3k\,\tau(\mathbf{k})\left(\mathbf{E}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}}\right)\mathbf{v}(\mathbf{k})$$

attention, E est l'énergie, $\mathbf{E}$ est le champ électrique

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial E}{\partial k_x}, \frac{\partial E}{\partial k_y}, \frac{\partial E}{\partial k_z}\right) = \frac{\hbar^2}{2m}(2k_x, 2k_y, 2k_z) = \frac{\hbar^2}{m}\mathbf{k}$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{m}\mathbf{k}$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi^3\,\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} d^3k\,\tau(\mathbf{k})\,\frac{\partial f_0}{\partial E}\left(\mathbf{E}\cdot\frac{\hbar^2\mathbf{k}}{m}\right)\frac{\hbar\mathbf{k}}{m} = -\frac{e^2}{4\pi^3}\int_{-\infty}^{\infty} d^3k\,\tau(\mathbf{k})\,\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\frac{\hbar^2}{m^2}(\mathbf{E}\cdot\mathbf{k})\,\mathbf{k}$$

Comme $\mathbf{E} = (E_x, 0, 0)$, $\mathbf{E}\cdot\mathbf{k} = E_x k_x$

$$\mathbf{j} = -\frac{e^2}{4\pi^3}\int_{-\infty}^{\infty} d^3k\;\tau(\mathbf{k})\,\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\frac{\hbar^2}{m^2}E_x\,k_x\,\mathbf{k}$$

On peut regarder les différentes composantes de $\mathbf{j}$:

$$j_x = -\frac{e^2}{4\pi^3}\int_{-\infty}^{\infty} d^3k\;\tau(\mathbf{k})\,\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\frac{\hbar^2}{m^2}\,E_x\,k_x\,k_x$$

$$j_y = -\frac{e^2}{4\pi^3}\int_{-\infty}^{\infty} d^3k\;\tau(\mathbf{k})\,\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\frac{\hbar^2}{m^2}\,E_x\,k_x\,k_y$$

$$j_z = -\frac{e^2}{4\pi^3}\int_{-\infty}^{\infty} d^3k\;\tau(\mathbf{k})\,\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\frac{\hbar^2}{m^2}\,E_x\,k_x\,k_z$$

On utilise les coordonnées sphériques pour résoudre ce type d'intégrale et faire apparaître la norme k, pour pouvoir intégrer ensuite en fonction de l'énergie E. En coordonnées sphériques on a

$$k_x = k\sin\theta\cos\varphi$$
$$k_y = k\sin\theta\sin\varphi$$
$$k_z = k\cos\theta$$
$$d^3k = k^2dk\,\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$$

On va aussi remplacer $\tau(\mathbf{k}) = \tau(k)$ puisque $E(k)$ est isotrope.

$$j_x = -\frac{e^2}{4\pi^3}E_x\int_{-\infty}^{\infty} d^3k\;\tau(k)\,\frac{\partial f_0}{\partial E}\,\frac{\hbar^2}{m^2}\,(k_x)^2 = -\frac{e^2}{4\pi^3}E_x\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} k^2dk\,\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\frac{\partial f_0}{\partial E}\frac{\hbar^2}{m^2}k^2\,\sin^2\theta\,\cos^2\varphi =$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi^3}E_x\int_0^{2\pi}\cos^2\varphi\,d\varphi\;\int_0^{\pi}\sin^3\theta\,d\theta\;\int_0^{\infty}k^4dk\,\tau(k)\frac{\partial f_0}{\partial E}\frac{\hbar^2}{m^2}$$

L'intégrale en dk : on fait un changement de variable de k à E, avec $E = \hbar^2 k^2/(2m)$:

$$\int_0^\infty k^4 dk\, \tau(k) \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\hbar^2}{m^2} = \int_0^\infty \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{m}{\hbar^2} \frac{\hbar^2}{m^2} \tau(E) \frac{\partial f_0}{\partial E}\, dE = -\int_0^\infty \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{\tau(E)}{m} \delta(E - E_F) dE =$$

$$= -\left(\frac{2mE_F}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{\tau(E_F)}{m} = -k_F^3 \frac{\tau(E_F)}{m} = -3\pi^2\, n\, \frac{\tau(E_F)}{m}$$

En calculant aussi les intégrales sur $d\varphi$ et $d\theta$ on trouve :

$$j_x = -\frac{e^2}{4\pi^3} E_x\, \pi\, \frac{4}{3} \cdot (-3\pi^2\, n) \frac{\tau(E_F)}{m} = \frac{n\, e^2\, \tau(E_F)}{m} E_x$$

Les intégrales pour j_y et j_z sont nulles. Par exemple :

$$j_z = -\frac{e^2}{4\pi^3} E_x \int_0^{2\pi} \cos\varphi\, d\varphi \int_0^{\pi} \sin^2\theta\, \cos\theta d\theta \int_0^\infty k^4 dk\, \tau(k) \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\hbar^2}{m^2}$$

L'intégrale de $\cos\varphi$ de 0 à 2π est nulle.

Donc on trouve que $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$

Si le champ électrique est dans une direction quelconque $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$ on a que

$$\mathbf{j} \propto -\int_{-\infty}^{\infty} d^3k\, (\mathbf{E} \cdot \mathbf{k})\, \mathbf{k} = -\int_{-\infty}^{\infty} d^3k\, (E_x k_x + E_y k_y + E_z k_z)\, \mathbf{k}$$

Pour j_x :

$$j_x \propto -\int_{-\infty}^{\infty} d^3k\, (E_x k_x + E_y k_y + E_z k_z)\, k_x$$

seulement le premier terme, celui en $k_x k_x$, est différent de zéro.

De façon équivalente pour j_y on trouve que seulement le terme en $k_y k_y$ est non nul, et pour et j_z c'est le terme en $k_z k_z$.

On a montré que $\mathbf{j}$ est parallèle à $\mathbf{E}$, que σ est un scalaire. Ceci est vrai dans le modèle des électrons libres (relation $E(\mathbf{k})$ isotrope), mais pas en général.

σ est un tenseur $\sigma_{\alpha\beta}$ avec $\alpha, \beta = x, y, z$, qui n'est pas forcement diagonal (dans l'expression, E est l'énergie et E_β une composante du champ électrique) :

$$j_\alpha = -\frac{e^2}{4\pi^3\, \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d^3k\, \tau(\mathbf{k})\, \frac{\partial f_0}{\partial E} \sum_\beta E_\beta \frac{\partial E}{\partial k_\beta}\, v_\alpha = -\frac{e^2}{4\pi^3\, \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d^3k\, \tau(\mathbf{k})\, \frac{\partial f_0}{\partial E} \sum_\beta v_\alpha \frac{\partial E}{\partial k_\beta}\, E_\beta =$$

$$= \sum_\beta \left(-\frac{e^2}{4\pi^3\, \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d^3k\, \tau(\mathbf{k})\, \frac{\partial f_0}{\partial E} v_\alpha \frac{\partial E}{\partial k_\beta} \right) E_\beta = \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta}\, E_\beta$$