

# TD19 : Chaleur spécifique du graphite

Le graphite est constitué de plans parallèles de carbone, appelés graphènes, liés par des forces faibles (type Van der Waals). Le réseau cristallin d'un plan est hexagonal, c'est-à-dire que chaque plan est constitué d'atomes de carbone répartis aux sommets d'hexagones réguliers, qui pavent le plan (figure 19.23). Les électrons  $\pi$ , à raison d'un électron par atome, participent à la cohésion de l'ensemble. On s'intéresse ici à ces électrons délocalisés, et on va utiliser pour cela un modèle très simple : on considère que ces électrons mis en commun sont astreints à rester dans un plan parallèle aux plans de carbone, mais qu'ils sont libres à l'intérieur de ce plan. Ils peuvent ainsi être assimilés à un gaz d'électrons libres, à deux dimensions. On considère donc un tel gaz, supposé dans un carré de côté  $L$ .

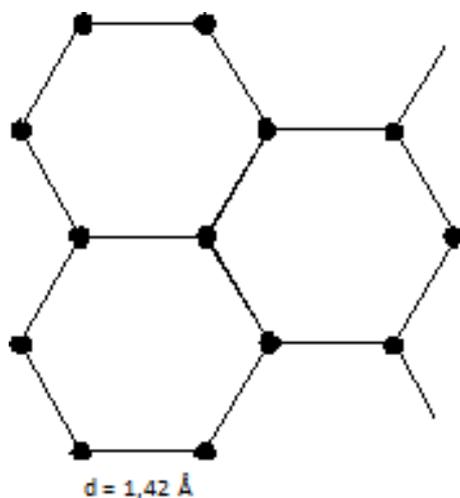


FIGURE 19.23 – Plan de graphène

## 19.1 Gaz d'électrons libres à 2 D

1. La distance entre 2 atomes de carbone voisins (côté de l'hexagone) est  $d = 0,142 \text{ nm}$ . Déterminer la densité surfacique  $\sigma$  d'électrons libres dans un

plan.

Solution

On a 1 électron par atome. Il y a 6 atomes de carbone par hexagone, et chaque sommet est partagé par 3 hexagones soit 2 électrons libres par hexagone.

On nomme  $A$  l'aire d'un hexagone :

$$A = d \left( d \frac{\sqrt{3}}{4} \right) \times 6 = \frac{3\sqrt{3}}{2} d^2 \approx 5,24 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

La densité est alors :  $\sigma = 2/A \approx 3,8 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$

2. Rappeler l'expression de l'énergie d'un état stationnaire d'un électron libre dans une boîte carrée de côté  $L$  (on notera  $n_1, n_2$  les deux entiers naturels qui quantifient l'énergie). En raisonnant graphiquement dans l'espace  $(n_1, n_2)$  des nombres quantiques, donner l'ordre de grandeur de l'écart maximal entre deux niveaux d'énergie, pour une boîte de dimensions macroscopiques ( $L = 1 \text{ cm}$ ). Comparer à  $k_B T$  à la température ambiante (300 K).

Solution

L'énergie d'un électron confiné à deux dimensions est  $E_{n_1, n_2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2)$ . L'écart entre  $E_{2,1}$  et  $E_{1,1}$  est donc :  $\Delta E = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \approx 2 \times 10^{-33}$  J pour  $L = 1$  cm. On trouve donc  $\Delta E \approx 10^{-14}$  eV ce qui est bien inférieur à l'énergie thermique (pour 300 K)  $k_B T \approx 1/40$  eV.

Même pour les valeurs élevées des  $n_i$ , l'écart d'énergie entre niveaux reste faible devant  $k_B T$  :

- Nombre d'électrons dans le carré  $N_{tot} = \sigma L^2$ . Chaque état peut accueillir 2 électrons (spin).
- On veut estimer la valeur maximale de l'écart d'énergie entre états occupés, donc on calcule la valeur maximale de  $E$ , donc de  $n^2 = n_1^2 + n_2^2$ . On raisonne graphiquement dans l'espace  $(n_1, n_2)$ . Dans cet espace, les états (points de coordonnées entières) forment un réseau carré unitaire : à chaque point peut être associé un carré de surface  $1 \times 1 = 1$ . Donc le nombre d'états contenus dans une surface  $S$  du plan  $(n_1, n_2)$  est tout simplement égal à cette surface, pourvu que l'on puisse négliger les effets de bord, c'est-à-dire que le nombre d'états soit grand (surface  $S$  grande devant 1). On obtient alors :  $N_{max}^2 \approx N_{tot}/2$ .
- Différence d'énergie entre 2 niveaux successifs près de  $E_{max}$  :

$$\Delta E_{max} \approx (n_{max} + 1)^2 - n_{max}^2 \text{ (ordre de grandeur)} \approx 2n_{max}$$

Ainsi  $\Delta E_{max} \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} 2n_{max} \approx 1,5 \times 10^{-7}$  eV ce qui est toujours négligeable devant  $k_B T$ .

**Donc, l'écart d'énergie entre deux niveaux successifs reste négligeable devant  $k_B T$  à l'ambiante.**

## 19.2 Densité d'états électroniques

1. Dénombrer les états dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + dE$ . On notera  $dN$  ce nombre. En déduire la densité d'états électroniques .

Solution

Dans l'espace  $(n_1, n_2)$  les états de même énergie  $E$  sont sur le cercle d'équation :  $n_1^2 + n_2^2 = \frac{2mL^2E}{\hbar^2\pi^2}$  de rayon  $R = \sqrt{\frac{2mL^2E}{\hbar^2\pi^2}}$

Les états dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + dE$  sont donc compris dans la couronne circulaire située entre les cercles correspondants de rayon  $R$  et  $R + dR$ . dont la surface est :  $dS = 2\pi R dR = \pi d(R^2)$ . Par définition  $dE$  est petit, mais il peut être considéré grand devant  $\Delta E$  (ce qui assure que  $dS$  contient un grand nombre d'états)

En tenant compte du spin qui double le nombre des états, et des conditions aux limites qui imposent de ne considérer que le quart de la couronne dans le premier quadrant ( $n_i > 0$ ), le nombre d'états cherché est donc :

$$dN = 2 \frac{1}{4} \pi d(R^2) = \frac{\pi 2mL^2}{2 \hbar^2 \pi^2} dE = \frac{4\pi mL^2}{h^2} dE$$

La densité d'états électroniques est donc :

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{4\pi mL^2}{h^2} = \text{cte}$$

(On peut éventuellement la ramener à l'unité de surface.)

Remarque :  $g(E) = \text{cte}$  tient au fait que l'on est à 2D ; à 3D,  $g(E)$  est proportionnelle à  $\sqrt{E}$  (on aurait :  $g(E)dE = 2L^2 \frac{4\pi p^2 dp}{h^2}$ , voir cours), et à une dimension,  $g(E)$  est proportionnelle à  $1/\sqrt{E}$  ( car  $g(E)dE = 2Ldp/h$ ).

- Retrouver directement cette densité  $g(E)$  en utilisant l'approximation classique.

Solution

Puisque chaque état quantique occupe un volume  $h$  par degré de liberté d'impulsion dans l'espace des phases (cf. cours), le nombre d'états pour un électron dans l'élément  $d\Gamma$  est donné par (avec un facteur 2 dû au spin) :

$$dB = 2 \frac{d\Gamma}{h^2} = 2 \frac{dx dy dp_x dp_y}{h^2} = 2 \frac{dx dy 2\pi p dp}{h^2} = 4\pi m \frac{dx dy dE}{h^2}$$

Les particules étant libres, l'énergie ne dépend pas de la position, et après intégration sur toute la surface on retrouve la densité d'états pour un électron dans le plan  $L \times L$  :

$$g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{4\pi m L^2}{h^2} = \text{cte}$$

### 19.3 Niveau de Fermi

1. En calculant le nombre total d'électrons,  $N_{tot}$ , donner la relation qui lie le potentiel chimique  $\mu$  et la densité d'électrons  $\sigma$ .

On donne :

$$\int_{-\beta\mu}^{\infty} \frac{dx}{e^x + 1} = \ln(e^{\beta\mu} + 1)$$

Solution

Le nombre total d'électrons est :

$$N_{tot} = \sigma L^2 = \int_0^{\infty} f(E)g(E)dE$$

où  $f(E)$  est le taux d'occupation de l'état d'énergie  $E$ , donné dans le cadre de la statistique de Fermi-Dirac par :

$$f(E) = \frac{1}{\exp[\beta(E - \mu)] + 1}$$

. En utilisant l'intégrale fournie,

$$\sigma L^2 = \frac{4\pi m L^2}{h^2} \frac{1}{\beta} \ln(e^{\beta\mu} + 1)$$

soit :

$$e^{\beta\mu} = e^{\beta \frac{\pi \hbar^2 \sigma}{m}} - 1$$

En supposant  $\mu \gg k_B T$ , on obtient finalement  $\mu \approx \frac{\pi \hbar^2 \sigma}{m}$   
On remarque que le résultat est alors indépendant de  $T$ .

2. En supposant que  $\mu \gg k_B T$ , montrer que  $\mu$  varie très peu avec la température, et peut être assimilé au niveau de Fermi  $E_F = \mu(T = 0)$ . Le déterminer en fonction de  $\sigma$ , et donner sa valeur numérique en eV.

Solution

En supposant  $\mu \gg k_B T$ , on obtient finalement  $\mu \approx \frac{\pi \hbar^2 \sigma}{m}$

On remarque que le résultat est alors indépendant de  $T$ .

L'énergie de Fermi est, à température nulle, égale au potentiel chimique :

$$E_F = \mu(T = 0K) = \frac{\pi \hbar^2 \sigma}{m}$$

Ceci pouvait bien entendu être trouvé directement en remarquant qu'à 0 K, la distribution de Fermi-Dirac vaut 1 entre 0 et  $E_F$  puis 0 ailleurs. Il en résulte :

$$\sigma L^2 = \int_0^{E_F} g(E) dE = \frac{4\pi m L^2}{h^2} E_F$$

On trouve numériquement que l'énergie de Fermi vaut :

$$E_F = \frac{3,8 \times 10^{19} \times (6,63)^2 \times 10^{-68}}{4\pi \times 0,9 \times 10^{-30}} \times \frac{1}{1,6 \times 10^{-19}} \approx 9,2 \text{ eV}$$

L'hypothèse  $\mu \gg k_B T$  se trouve donc justifiée à posteriori, même à température ambiante.

## 19.4 Capacité calorifique

1. Déterminer l'énergie moyenne des électrons et en déduire leur contribution à la capacité calorifique du graphène.

On utilisera la relation suivante, valable pour  $\beta\mu \gg 1$  :

$$\int_0^\infty \frac{E^p}{\exp[\beta(E - \mu)] + 1} dE \approx \mu^{p+1} \left( \frac{1}{p+1} + \frac{\pi^2}{6} \frac{p}{(\beta\mu)^2} \right)$$

Solution

$\bar{E}$  est l'énergie moyenne par électron, l'énergie moyenne totale du système vaut :

$$\begin{aligned} N_{tot}\bar{E} &= \int_0^\infty E f(E) g(E) dE = \frac{mL^2}{\pi\hbar^2} \int_0^\infty \frac{E dE}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \\ &\approx \frac{mL^2}{\pi\hbar^2} \mu^2 \left( \frac{1}{2} + \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{(\beta\mu)^2} \right) \end{aligned}$$

On en déduit ainsi :

$$\bar{E} \approx \left( \frac{\mu}{2} + \frac{\pi^2}{6} \frac{(k_B T)^2}{\mu} \right)$$

La chaleur spécifique molaire des électrons libres est  $C_e = N_A \left[ \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right]_{N_{tot}}$ .  
ce qui donne, puisque  $\mu \approx \mu_F = \text{cte}$  :

$$C_e = N_A \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 \mu} = R \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 E_f}$$

car  $R = k_B N_A$  et  $\mu \approx E_F$ .

2. Comparer le résultat obtenu aux données expérimentales suivantes sur le graphite : Capacité calorifique molaire expérimentale du graphite :
- à 300 K :  $C = 8,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .
  - à  $T < 2 \text{ K}$  :  $C = 0,0325T^3 + 0,031T$ , en  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Solution

Numériquement :  $C_e \approx 2,61 \times 10^{-4} T$ , en  $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

A 300 K,  $C_e \approx 0,076 \text{ J mole}^{-1}$  et la capacité calorifique de vibration du réseau (phonons) est largement prédominante ; la contribution électronique est négligeable.

On peut montrer qu'à très basse température ce sont les vibrations du réseau (phonons) qui sont responsables du terme en  $T^3$ , le terme en  $T$  étant la contribution  $C_e$  des électrons libres. On retrouve bien ici la dépendance en  $T$ , mais elle est trop faible : le modèle du gaz plan apparaît trop simpliste pour décrire les propriétés du graphite.