Systèmes à deux niveaux

Première partie

1. Il suffit d'utiliser la relation du cours pour la statistique de Maxwell-Boltzmann, avec $g_1 = g_2 = g$

$$n_1^o = \frac{Ng}{Z}\ e^{-\beta\varepsilon_1} \ \text{ et } n_2^o = \frac{Ng}{Z}\ e^{-\beta\varepsilon_2}$$

avec

$$\begin{aligned} Z &= ge^{-\beta\varepsilon_1} + ge^{-\beta\varepsilon_2} \\ &= ge^{-\beta\varepsilon_1}\left(1 + e^{-\beta\varepsilon}\right) \end{aligned}$$

ainsi

$$g = \frac{Z\ e^{\beta\varepsilon_1}}{\left(1 + e^{-\beta\varepsilon}\right)}$$

et finalement

$$n_1^o = \frac{N}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} \quad , \quad n_2^o = \frac{Ne^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}$$

Les probabilités correspondantes sont donc

$$P\left(\varepsilon_1\right) = \frac{n_1^o}{N} = \frac{1}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} \quad \text{et} \quad P\left(\varepsilon_2\right) = \frac{n_2^o}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}$$

2. La quantité $\beta\varepsilon$ est sans dimension, c'est le rapport de deux températures, ainsi $\theta = \varepsilon/k$. En posant $x = T/\theta$ On obtient alors

$$\begin{aligned} n_1^o &= \frac{N\ e^{\beta\varepsilon/2}}{e^{\beta\varepsilon/2} + e^{-\beta\varepsilon/2}} = \frac{N\ e^{\frac{\beta\varepsilon}{2}}}{2\text{ch}\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)} \\ n_2^o &= \frac{Ne^{-\frac{\beta\varepsilon}{2}}}{e^{\frac{\beta\varepsilon}{2}} + e^{-\frac{\beta\varepsilon}{2}}} = \frac{N\ e^{-\frac{\beta\varepsilon}{2}}}{2\text{ch}\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)} \\ n_1^o - n_2^o &= N\left(\frac{1\ - e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}\right) = N\ \text{th}\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right) \end{aligned}$$

   (a) Si $T \ll \theta$ alors

$$n_1^o \to N,\ n_2^o \to 0 \text{ et } n_1^o - n_2^o \to N$$

   Les particules se rassemblent sur le niveau de plus basse énergie (le fondamental)

   (b) Si $T \gg \theta$ (hautes températures) alors

$$n_1^o \to \frac{N}{2},\ n_2^o \to \frac{N}{2} \text{ et } n_1^o - n_2^o \to 0$$

   Les particules se répartissent également sur les deux niveaux car leurs poids statistiques (g) sont égaux. La différence entre les deux niveaux d'énergie est négligeable devant l'agitation thermique, les particules ne perçoivent qu'un seul niveau d'énergie de dégénérescence 2.

3. Pour calculer U on peut faire un calcul direct ou bien utiliser la fonction de partition :

   (a) Calcul direct

$$\begin{aligned} U &= n_1^o\varepsilon_1 + n_2^o\varepsilon_2 \\ &= \frac{N\varepsilon_1\ e^{\frac{\beta\varepsilon}{2}}}{2\text{ch}\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)} + \frac{N\ \varepsilon_2 e^{-\frac{\beta\varepsilon}{2}}}{2\text{ch}\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)} \end{aligned}$$

   et comme $\varepsilon_2 = \varepsilon + \varepsilon_1$ il vient

$$\begin{aligned} U &= \frac{N}{2\text{ch}\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)}\left(2\varepsilon_1\text{ch}\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right) +\ \varepsilon e^{-\frac{\beta\varepsilon}{2}}\right) \\ &= N\left(\varepsilon_1 +\ \varepsilon\frac{e^{-\frac{\beta\varepsilon}{2}}}{2\text{ch}\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)}\right) \end{aligned}$$

(b) En utilisant la relation

$$U = -N\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

il vient

$$\ln Z = -\beta\varepsilon_1 + \ln(g) + \ln\left(1 + e^{-\beta\varepsilon}\right)$$

ainsi

$$U = N\left(\varepsilon_1 + \varepsilon\frac{1}{1 + e^{\beta\varepsilon}}\right)$$

on retrouve bien la même expression...

Si $x \to 0$, alors $U \to N\varepsilon_1$, si $x \to +\infty$, alors $U \to \dfrac{N}{2}(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)$, U est une fonction monotone de x

4. C'est un calcul direct

$$\begin{aligned} C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V &= \frac{\partial \beta}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V \\ &= -k\beta^2\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V \end{aligned}$$

soit pour une mole

$$c_v = R\frac{\beta^2\varepsilon^2 e^{\beta\varepsilon}}{\left(e^{\beta\varepsilon} + 1\right)^2}$$

en écrivant que

$$\left(e^{\beta\varepsilon} + 1\right)^2 = \left(e^{\frac{\beta\varepsilon}{2}}\right)^2\left(2\mathrm{ch}\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)\right)^2$$

on a donc finalement

$$c_v = R\frac{\beta^2\varepsilon^2}{4\mathrm{ch}^2\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)}$$

(a) Si $T \ll \theta$ soit $\beta\varepsilon \gg 1$ on a $\mathrm{ch}^2\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right) \simeq e^{\beta\varepsilon}$ ainsi

$$C_v \simeq R(\beta\varepsilon)^2 e^{-\beta\varepsilon} \to 0 \quad \text{si } \beta\varepsilon \to +\infty$$

(b) Si $T \gg \theta$ soit $\beta\varepsilon \ll 1$ on a $\mathrm{ch}^2\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right) \simeq 1$ et

$$C_v \simeq \frac{R}{4}(\beta\varepsilon)^2 \to 0 \text{ si } \beta\varepsilon \to 0$$

(c) La fonction étant clairement continue si $\beta\varepsilon > 0$, la courbe doit passer par un ou plusieurs maxima, étudions la question. Il est clair que

$$\begin{aligned} \frac{4}{R}\frac{\partial c_v}{\partial \beta} &= \frac{2\beta\varepsilon^2}{\mathrm{ch}^2\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)} - \frac{\beta^2\varepsilon^3\mathrm{sh}\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)}{\mathrm{ch}^3\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)} \\ &= \frac{2\beta\varepsilon^2\left(\mathrm{ch}\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right) - \frac{\beta\varepsilon}{2}\mathrm{sh}\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)\right)}{\mathrm{ch}^3\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right)} \end{aligned}$$

on a donc

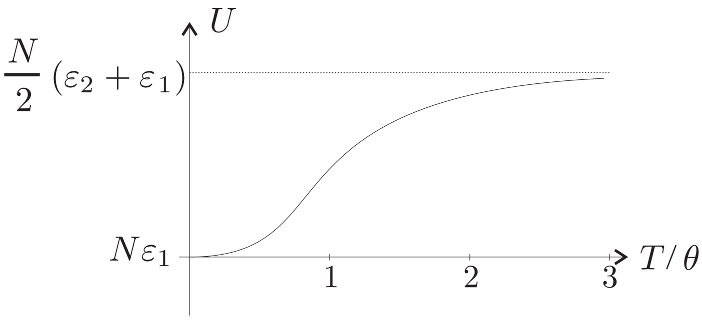
$$\frac{\partial c_v}{\partial \beta} = 0 \quad \Longrightarrow \mathbf{coth}\left(\frac{\beta\varepsilon}{2}\right) = \frac{\beta\varepsilon}{2}$$

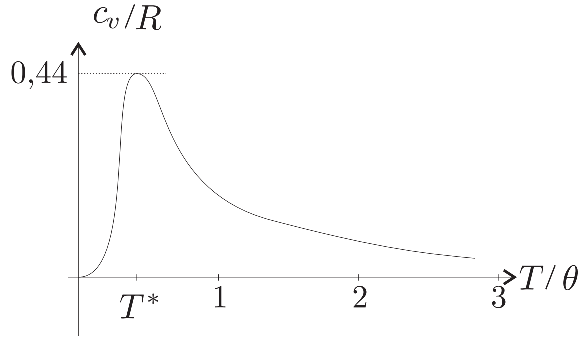
La seule solution positive de cette équation est $\frac{\beta\varepsilon}{2} \simeq \frac{6}{5}$, la courbe présente un maximum unique pour la température T^* telle que

$$\frac{\varepsilon}{2kT^*} \simeq \frac{6}{5} \quad \Longrightarrow T^* \simeq \frac{5\varepsilon}{12k} = \frac{5\theta}{12} \simeq 0,41\ \theta$$

les courbes représentatives de U et c_v sont donc les suivantes

Partie B





1. En prenant $\mu = 0$ comme origine des énergies et une densité d'état constante égale à $\frac{N}{2\delta}$ on a directement

$$n_1 = \frac{N}{2\delta}\int_{\delta}^{3\delta}\frac{d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}+1} \quad \text{et} \quad n_2 = \frac{N}{2\delta}\int_{5\delta}^{7\delta}\frac{d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}+1}$$

Si $\beta\delta \gg 1$, alors pour tout $\varepsilon > \delta$ on a $\beta\varepsilon \gg 1$ et donc sur les deux domaines d'intégration $e^{\beta\varepsilon} \ggg 1$, on peut donc écrire que

$$n_1 \simeq \frac{N}{2\delta}\int_{\delta}^{3\delta} e^{-\beta\varepsilon}\, d\varepsilon \quad et \quad n_2 \simeq \frac{N}{2\delta}\int_{5\delta}^{7\delta} e^{-\beta\varepsilon}\, d\varepsilon$$

en intégrant il vient

$$n_1 \simeq \frac{N}{2\delta\beta}\left(e^{-\beta\delta}-e^{-3\beta\delta}\right) \simeq \frac{Ne^{-\beta\delta}}{2\delta\beta} \quad \text{et } n_2 \simeq \frac{N}{2\delta\beta}\left(e^{-5\beta\delta}-e^{-7\beta\delta}\right) \simeq \frac{Ne^{-5\beta\delta}}{2\delta\beta}$$

Si $\beta\delta \gg 1$, on a donc

$$n_2 \ll n_1$$

seule la première bande de conduction contient des électrons... et encore pas beaucoup...

2. Les expressions s'écrivent directement comme la limite continue des sommes discrètes de toutes les particules ayant une énergie dans les intervales considérés, en notant $f(\varepsilon)$ la fonction de Fermi nous avons donc

$$N_v = \int_{\varepsilon_v'}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon) f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_{\varepsilon_v'}^{\varepsilon_v} \frac{g_v(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} d\varepsilon$$

et de même

$$N_c = \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_c'} g_c(\varepsilon) f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_c'} \frac{g_c(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} d\varepsilon$$

3. L'hypothèse $kT \ll \varepsilon_c - \mu \implies \beta(\varepsilon_c-\mu) \gg 1$ ainsi pour tout $\varepsilon > \varepsilon_c$ et donc par exemple sur l'intervalle d'intégration de N_c, on a $\beta(\varepsilon-\mu) \gg 1$ on peut donc largement négliger 1 devant $e^{\beta(\varepsilon-\mu)}$, il vient donc

$$N_c \simeq \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_c'} g_c(\varepsilon)\, e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} d\varepsilon$$

Sur l'intervalle d'intégration, la fonction $e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$ est très rapidement décroissante, seuls vont contribuer à l'intégrale les termes provenant du début de l'intervalle d'intégration sur lequel on peut écrire $g_c(\varepsilon) \simeq \sqrt{2R_c}\,(\varepsilon-\varepsilon_c)^{1/2}$, on obtient donc

$$N_c \simeq \sqrt{2R_c}\int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_c'} (\varepsilon-\varepsilon_c)^{1/2}\, e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} d\varepsilon$$

on peut aussi pousser l'intégration jusqu'à $+\infty$ car les termes correspondants sont tués par l'exponentielle, il vient donc finalement

$$N_c \simeq \sqrt{2R_c}\int_{\varepsilon_c}^{+\infty} (\varepsilon-\varepsilon_c)^{1/2}\, e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} d\varepsilon$$

qu'il ne reste plus qu'à calculer; en posant $x = \beta(\varepsilon-\varepsilon_c)$, il vient

$$N_c \simeq \frac{\sqrt{2R_c}}{\beta^{3/2}} e^{-\beta(\varepsilon_c-\mu)} \int_{\varepsilon_c}^{+\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \sqrt{\frac{\pi R_c}{2}}\frac{e^{-\beta(\varepsilon_c-\mu)}}{\beta^{3/2}}$$

4. Si la bande de valence était "pleine" la fonction de Fermi serait égale à 1 sur l'intervalle $[\varepsilon_v', \varepsilon_v]$ qui contiendrait donc

$$N_v^0 = \int_{\varepsilon_v'}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

si l'on suppose que les électrons qui manquent (trous) sont tous dans la bande de conduction on a donc

$$N_c = N_v^0 - N_v = \int_{\varepsilon_v'}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon)\left[1 - f(\varepsilon)\right] d\varepsilon$$

soit

$$N_c = \int_{\varepsilon_v'}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon)\left[1 - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}\right] d\varepsilon = \int_{\varepsilon_v'}^{\varepsilon_v} \frac{g_v(\varepsilon)}{1+e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} d\varepsilon$$

attention au signe de l'exponentielle... On peut alors reprendre le même type de raisonnement que dans la question précédente : si $\beta(\mu - \varepsilon_v) \gg 1$ alors pour tout $\varepsilon < \varepsilon_v$ et donc sur le domaine d'intégration considéré, $\beta(\mu - \varepsilon) \gg 1$ et donc $e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 1$, qui permet d'écrire que

$$N_c \simeq \int_{\varepsilon_v'}^{\varepsilon_v} g_v(\varepsilon)\, e^{-\beta(\mu-\varepsilon)} d\varepsilon$$

sur l'intervalle considéré la fonction $e^{-\beta(\mu-\varepsilon)}$ est très rapidement croissante, seuls les termes issus de la fin de l'intervalle d'intégration vont contribuer à l'intégrale, on peut donc remplacer $g_v(\varepsilon)$ par son approximation parabolique et sommer depuis $-\infty$, il vient alors

$$N_c \simeq \sqrt{2R_v} \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} (\varepsilon_v - \varepsilon)^{1/2} e^{-\beta(\mu-\varepsilon)} d\varepsilon$$

en posant à présent $x = \beta(\varepsilon - \varepsilon_v)$ on trouve

$$N_c \simeq \frac{\sqrt{2R_v}}{\beta^{3/2}} e^{-\beta(\mu-\varepsilon_v)} \int_{-\infty}^{0} (-x)^{1/2} e^{x} d\varepsilon$$

enfin avec $u = -x$ il vient

$$N_c \simeq -\frac{\sqrt{2R_v}}{\beta^{3/2}} e^{-\beta(\mu-\varepsilon_v)} \int_{+\infty}^{0} u^{1/2} e^{-u} du = \frac{\sqrt{2R_v}}{\beta^{3/2}} e^{-\beta(\mu-\varepsilon_v)} \int_{0}^{+\infty} u^{1/2} e^{-u} du = \sqrt{\frac{\pi R_v}{2}} \frac{e^{-\beta(\mu-\varepsilon_v)}}{\beta^{3/2}}$$

en écrivant l'égalité des deux expressions obtenues pour N_c on trouve

$$\sqrt{R_v} e^{-\beta(\mu-\varepsilon_v)} = \sqrt{R_c} e^{-\beta(\varepsilon_c-\mu)}$$

soit en prenant le logarithme

$$\mu = \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_c}{2} + \frac{1}{4\beta} \ln\left(\frac{R_v}{R_c}\right)$$

5. La conductivité est assurée par les électrons de conduction, leur nombre est donc donné par N_c, la conductivité s'écrit donc

$$\sigma \propto N_c \times e \times m = em\sqrt{\frac{\pi R_v}{2}} \frac{e^{-\beta(\mu-\varepsilon_v)}}{\beta^{3/2}}$$

si $m \propto \beta^{3/2}$ alors

$$\sigma \propto e\sqrt{\frac{\pi R_v}{2}} e^{-\beta(\mu-\varepsilon_v)}$$

dans l'expression du potentiel chimique que nous venons d'obtenir, si $R_v = R_c$ le logartithme se simplifie et $\mu = \frac{1}{2}(\varepsilon_v + \varepsilon_c)$, on a donc pour la conductivité

$$\sigma \propto e\sqrt{\frac{\pi R_v}{2}} e^{-\beta(\varepsilon_c-\varepsilon_v)/2}$$

en prenant le logarithme de cette expression et en explicitant β il vient

$$\ln \sigma \propto cste - \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_v)}{2kT}$$

La conductivité est l'inverse de la résistivité ρ qui se déduit directement de la résistance électrique $R = \rho L/S$, où L est la longueur de l'échantillon et S sa section. On mesure donc la résistance d'un barreau de semi-conducteur en fonction de sa température, on en déduit la conductivité correspondante en écrivant que

$$\sigma = \frac{L}{RS}$$

On trace ensuite la courbe expérimentale de $\ln \sigma$ en fonction de $\frac{1}{2kT}$, on doit obtenir une droite dont la pente est l'opposé du gap !