

2. PROPRIETES THERMIQUES DES SOLIDES

1. La loi classique de Dulong et Petit

Dans le courant du XIX^e siècle, on avait noté que les chaleurs spécifiques de cristaux monoatomiques à la température ambiante étaient, pour une mole de matière, généralement très proches de 3R (loi de Dulong et Petit). L'explication fut fournie par Boltzmann en 1871 à partir du principe d'équipartition de l'énergie. Les mouvements des atomes dans les solides sont modélisés de la manière suivante : les atomes sont liés aux noeuds d'un réseau, et sont soumis à des forces de rappel, dérivant d'une énergie potentielle dont le minimum définit la position d'équilibre. Pour de faibles écarts à la position d'équilibre dans le cas d'une chaîne d'atomes, l'énergie s'écrit :

$$\varepsilon_x = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} f x^2$$

Le principe d'équipartition de l'énergie stipule que lorsque le système est en équilibre à la température T, chaque terme quadratique indépendant dans l'expression de son énergie a une valeur moyenne égale à $\frac{1}{2} k_B T$, soit :

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} f x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Pour un solide réel, prenant en considération les mouvements atomiques suivant les 3 directions de l'espace, l'énergie moyenne d'une mole est donc simplement

$$\bar{E} = 3 N_a k_B T = 3 RT$$

où $R \sim 2 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ce qui conduit à la loi de Dulong et Petit pour la chaleur spécifique

$$C_v = \frac{d\bar{E}}{dT} = 3R \tag{2.1}$$

Remarquons la généralité du résultat. C_v est complètement indépendant de la masse atomique ou de la valeur de la constante de rappel f. Par ailleurs, C_v est indépendante de la température. Notons également qu'il n'est pas besoin de préciser si la variation en température se fait à pression ou à volume constant, parce que la dilatation thermique

des solides est extrêmement faible; $\frac{C_p - C_v}{C_v} \sim 10^{-2}$ pour le cuivre à température ambiante.

Mais à la fin du XIX^e siècle, les mesures systématiques ont montré que certains corps, très durs comme le diamant avaient une chaleur spécifique inférieure à la valeur donnée par la loi de Dulong et Petit. De plus, en étendant le domaine des mesures aux basses températures, les chaleurs spécifiques devaient systématiquement bien plus faibles. Ainsi, aux basses températures, apparaît un gel, ou blocage, des degrés de liberté qu'il fallait expliquer.

L'interprétation correcte de cette observation a nécessité deux étapes : l'une due à Einstein (1907) et l'autre à Debye (1912).

2. Modèle d'Einstein

Le raisonnement d'Einstein est très ingénieux : par analogie avec l'idée de Planck de considérer l'échange entre un rayonnement de pulsation ω et le réservoir thermique, par quantum $\hbar\omega$, Einstein suppose qu'une vibration atomique à la pulsation ω ne peut échanger qu'un quantum $\hbar\omega$, avec le réservoir. Ainsi, l'agitation thermique ne peut exciter un oscillateur de pulsation ω que par quantum $\hbar\omega$. Cette hypothèse a été confirmée 20 ans plus tard, par le traitement quantique de l'oscillateur harmonique où l'énergie propre est quantifiée par quantum $\hbar\omega$ suivant la formule :

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \text{où} \quad \omega = \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (2.2)$$

où $n = 0, 1, 2, \dots$

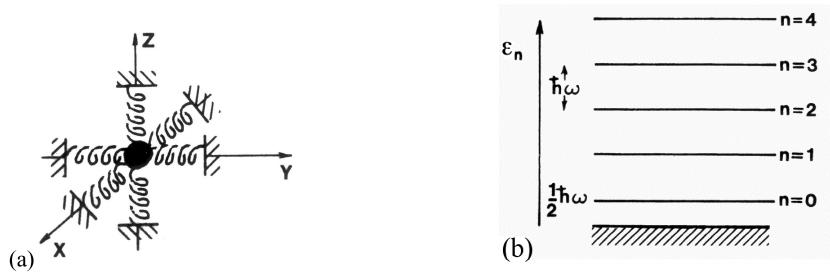


Fig 2.1 – Mouvements d'atomes schématisés à l'aide d'oscillateurs harmoniques (a) et niveaux d'énergie permis pour un oscillateur (b)

Dans le modèle d'Einstein, le solide est considéré comme une collection de N atomes dont les mouvements sont schématisés par les mouvements de 3N oscillateurs indépendants de fréquence unique ω_0 .

L'énergie moyenne d'un atome est:

$$\bar{\varepsilon}(T) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n P_n = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\varepsilon_n / k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n / k_B T}}$$

où P_n est la probabilité que l'oscillateur soit dans l'état n. L'exponentiel $e^{-\varepsilon_n / k_B T}$ est le facteur de Boltzmann qui donne la probabilité que l'état d'énergie ε_n soit occupé et la somme au dénominateur assure la normalisation.

On pose $y = e^{-\hbar\omega_0 / k_B T} < 1$. Dès lors :

$$\bar{\varepsilon}(T) = \frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{\hbar\omega_0 \sum_{n=0}^{\infty} n y^n}{\sum_{n=0}^{\infty} y^n}$$

$$\bar{\varepsilon}(T) = \frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{y \hbar\omega_0}{(1-y)}$$

et

$$\bar{\varepsilon}(T) = \frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0 / k_B T} - 1} = \left(\bar{n}(\omega_0, T) + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 \quad (2.3)$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}(T) &= \frac{\hbar\omega_0}{2} + \hbar\omega_0 e^{-\hbar\omega_0 / k_B T} & k_B T \ll \hbar\omega_0 \\ &= k_B T & k_B T \gg \hbar\omega_0 \end{aligned}$$

L'énergie moyenne totale pour 3N oscillateurs indépendants est donc:

$$\bar{E}(T) = 3N \left(\frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0 / k_B T} - 1} \right)$$

On obtient le résultat suivant pour la chaleur spécifique d'une mole de matière :

$$C_v = 3 N_A k_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{où} \quad x = \frac{\hbar\omega_0}{k_B T}$$

Donc,

$$\begin{array}{ll} C_v \approx e^{-\hbar\omega_0 / k_B T} & k_B T \ll \hbar\omega_0 \\ \approx 3R & k_B T \gg \hbar\omega_0 \end{array}$$

Explication «qualitative» satisfaisante, mais quantitativement cela ne marche pas parfaitement : à basse température, la variation thermique des données expérimentales ne suit pas une loi en $\exp(-\hbar\omega_0/k_B T)$ mais en T^3 . Le gel est trop fort!

Le modèle d'Einstein sera amélioré par Debye en considérant une collection de modes de vibration variable ω . Il n'est pas possible, en effet, de considérer les noyaux comme des oscillateurs harmoniques indépendants, puisque tous ces noyaux interagissent fortement entre eux. L'oscillation forcée d'un noyau entraînerait une oscillation des noyaux voisins, et ainsi de suite.

3. Modes de vibration de la chaîne atomique

Considérons une chaîne de N atomes de même masse. Soit a le paramètre de maille et $L = Na$, la longueur totale de la chaîne. Soit x_n la position du n -ième atome déplacé de sa position d'équilibre $x_n^0 = na$. On appellera $u_n = x_n - x_n^0$, le déplacement de l'atome à partir de la position d'équilibre. Pour simplifier, on suppose que les atomes interagissent par un potentiel dépendant de la distance entre 2 atomes consécutifs (force à courte portée). On suppose en réalité une suite d'atomes de masse m , reliés par des ressorts de raideur f dont l'amplitude des déplacements est faible devant a :

$$|u_n|, |u_{n+1}| \ll a$$

L'hamiltonien se met sous la forme

$$H = \sum_n \frac{m \dot{u}_n^2}{2} + \frac{f}{2} \sum_n (u_n - u_{n+1})^2$$

L'équation du mouvement du n -ième atome, soumis à 2 forces (l'une provenant du ressort de gauche $n-1$, l'autre provenant du ressort de droite $n+1$), est simplement donnée par

$$m \ddot{u}_n = -f(u_n - u_{n-1} + u_n - u_{n+1})$$

Remarque : Dans le modèle d'Einstein, où chaque atome est soumis à une force de rappel harmonique, identique et indépendante des autres atomes, seul le terme en $2u_n$ intervient.

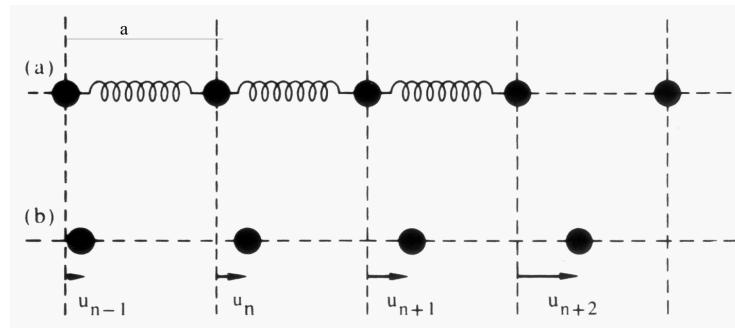


Fig 2.2 - La chaîne linéaire d'atomes à l'équilibre (a) et déplacée de sa position d'équilibre (b).

Cette équation admet une solution sous la forme d'onde progressive :

$$u_n(t) = A e^{i(qna - \omega t)}$$

où A désigne l'amplitude, q le vecteur d'onde et ω la fréquence.

L'équation de mouvement de l'atome n se réduit à :

$$\begin{aligned} -m\omega^2 u_n &= f(e^{iqn} + e^{-iqn} - 2) u_n \\ \omega^2 &= \frac{f}{m} (2 - 2\cos qa) = \frac{4f}{m} \sin^2 \frac{qa}{2} \end{aligned}$$

ce qui conduit à la relation de dispersion

$$\omega = 2\sqrt{\frac{f}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (2.4)$$

Par ailleurs, pour une chaîne de longueur finie $L = Na$, on applique les conditions aux limites périodiques de Born - von Karman définies comme suit :

$$u(x) = u(x + L) \quad (2.5)$$

Ces conditions, qui reviennent à former une boucle avec la chaîne, permettent de se débarrasser des problèmes d'extrémités et d'obtenir des solutions en termes d'ondes progressives. Ce choix est justifié car on sait d'expérience que les propriétés de volume d'un cristal macroscopique ne sont pas influencées par des effets de surface. Les atomes

en volume sont extrêmement nombreux par rapport aux atomes en surface et leur mouvement n'est pas influencé par la surface.

De (2.5), on déduit :

$$u_0(t) = u_N(t)$$

soit

$$e^{iqNa} = 1$$

ce qui impose des valeurs discrètes pour les vecteurs d'onde q permis

$$q = p \frac{2\pi}{L} \quad \text{où } p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.6)$$

Quelles sont les parties de ce spectre qui correspondent réellement aux modes de vibration ? Les modes q et $q + 2\pi/a$ décrivent la même vibration collective puisque :

$$u_n^q = u_n^{q+2\pi/a}$$

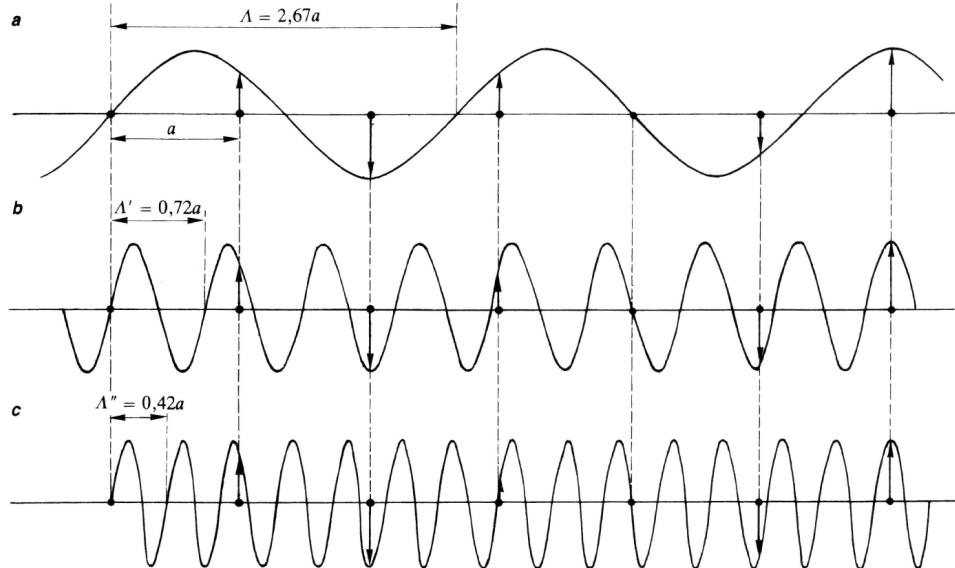


Fig 2.3 – Déplacements atomiques identiques pour toutes les ondes de vecteur d'onde $q + p \cdot 2\pi/a$:
(a) $p=0$, (b) $p=1$, (c) $p=2$

Seul l'intervalle de base de longueur $2\pi/a$ comporte les modes indépendants dont le nombre est

$$\frac{2\pi}{a} \frac{1}{2\pi/L} = \frac{L}{a} = N$$

Ce sont les N degrés de liberté.

Cet intervalle contenant les valeurs successives de q séparées par $\Delta q = 2\pi/L$ est la *première zone de Brillouin*. Les valeurs de q extérieures à la première zone de Brillouin reproduisent les mouvements atomiques déjà décrits pour les valeurs de q appartenant à l'intervalle $-\pi/a < q \leq \pi/a$ ou $\lambda \geq 2a$.

La relation de dispersion (2.4) montre qu'il y a une distribution des pulsations comprises entre 0 et une fréquence de coupure $2\sqrt{f/m}$. Bien que la courbe de dispersion soit en fait discontinue, pour N suffisamment grand, la courbe $\omega(q)$ a l'aspect continu indiqué sur la figure 2.4. Un état de mouvement arbitraire de la chaîne finie peut être représenté par une superposition linéaire des modes normaux associés indépendants.

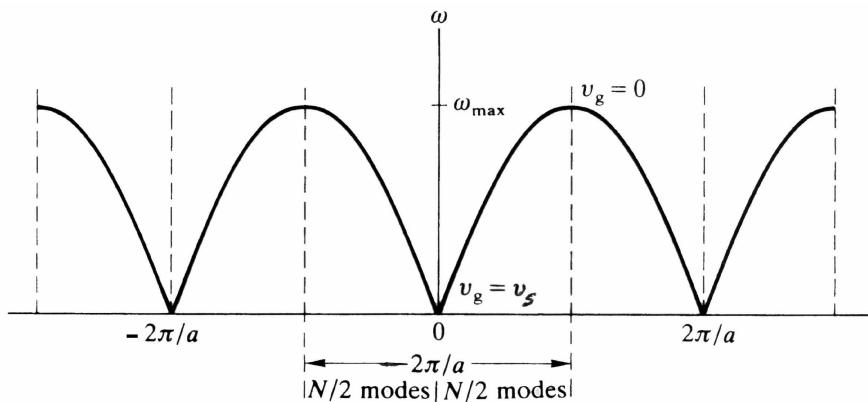


Fig 2.4 - Courbe de dispersion d'une chaîne monoatomique

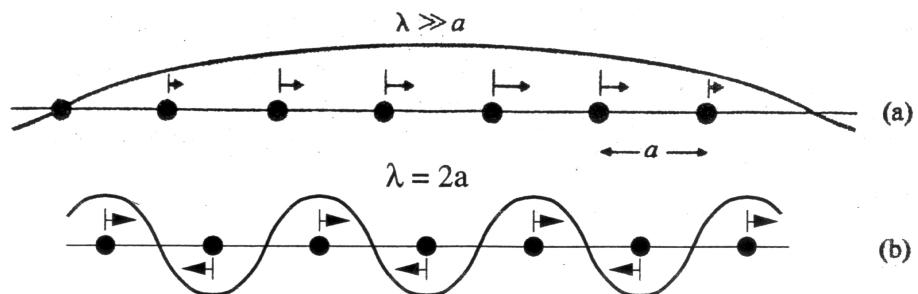


Fig 2.5 - (a) Déplacements atomiques dans la limite des grandes longueurs d'onde.
(b) Déplacements atomiques pour $\lambda = 2a$ ou $q = \pi / a$.

La *vitesse de propagation de l'énergie vibratoire* dans le milieu est la vitesse de groupe (vitesse du paquet d'ondes) définie par

$$v_g = \frac{d\omega}{dq} \quad (2.7)$$

Suivant la relation de dispersion (2.4), cette vitesse vaut :

$$v_g = \pm \sqrt{\frac{fa^2}{m}} \cos \frac{qa}{2}$$

où le signe + (-) est pris lorsque q est positif (négatif). On constate que la vitesse de groupe est nulle en bord de zone de Brillouin ($q = \pm\pi/a$) où la déformation du réseau est maximale.

Aux longueurs d'onde grandes devant la distance interatomique ($|q| \ll \pi/a$), la vitesse de phase, ω/q et la vitesse de groupe, $\partial\omega/\partial q$, sont égales et indépendantes de ω . En effet, d'après (2.4), on a :

$$\omega \approx a \sqrt{\frac{f}{m}} |q|$$

On retrouve la relation linéaire entre ω et q de la théorie des ondes élastiques se propageant dans un milieu continu. Au temps où l'on ignorait encore la structure atomique de la matière, on traitait un solide comme un milieu élastique continu. Il peut y avoir, évidemment, des *ondes acoustiques* dans un tel milieu élastique continu. Par analogie avec les ondes sonores, on définit alors la vitesse du son v_s :

$$v_s = a \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (2.8)$$

dont les valeurs typiques sont de quelques km/s dans les solides (5100m/s dans l'Al et 1230m/s dans le Pb). C'est donc la partie linéaire du spectre de vibration qui décrit la limite acoustique.

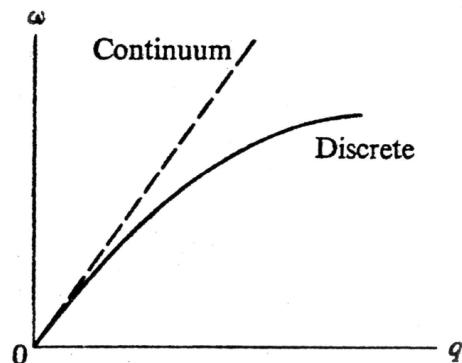


Fig 2.6 - Courbes de dispersion dans un milieu discret et dans un milieu élastique continu.

Nous avons considéré les seuls déplacements longitudinaux des atomes, c'est-à-dire suivant la direction de la chaîne. Dans un cristal réel avec un atome par maille, les atomes peuvent se déplacer dans toutes les directions et le nombre de coordonnées nécessaires pour définir l'ensemble des déplacements est $3N$. A chaque vecteur d'onde \mathbf{q} peut ainsi être associé un mode longitudinal et 2 modes transverses indépendants orthogonaux. Les constantes élastiques associées aux déplacements longitudinaux et transverses sont à priori différentes. Par suite, les vitesses du son et les branches de dispersion transverses et longitudinales sont distinctes. Aux N vecteurs \mathbf{q} permis de la première zone de Brillouin correspondent ainsi $3N$ modes normaux de vibration acoustiques, ce qui est exactement le nombre de degré de liberté du système. Comme nous le verrons dans la suite, la situation se complique lorsque le cristal possède plusieurs atomes par maille.

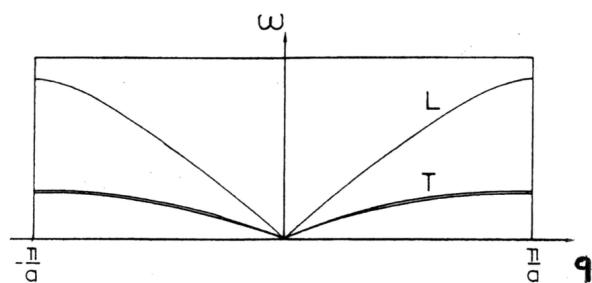


Fig 2.7 - Les branches de dispersion des modes longitudinal et transverses

4. Modèle de Debye

Traitons le cas à 3 dimensions. Le milieu est considéré comme isotrope et le cristal de volume V contient un atome par maille. L'approximation de Debye consiste à adopter pour chacune des branches acoustiques la limite du milieu élastique continu et à extrapoler ainsi la relation linéaire $\omega = v_s q$ à toute fréquence. Une fréquence de coupure, la *fréquence de Debye*, est alors introduite en vue de limiter le nombre total de modes au nombre de degrés de liberté, c'est-à-dire $3N$, pour un solide contenant N atomes.

Soit $g(\omega)$, la "densité de modes" ou densité spectrale. La fréquence de Debye ω_D est obtenue directement en écrivant que :

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N \quad (2.9)$$

Le nombre de modes tels que $\omega \leq \omega_D$ épouse exactement le nombre de degrés de liberté du réseau. On obtient la densité spectrale en dénombrant le nombre de modes de vibration entre ω et $\omega + d\omega$. Le calcul s'effectue prenant en compte la quantification des vecteurs d'onde donnée par (2.6) et les 3 polarisations possibles des ondes acoustiques (on suppose que les vitesses du son pour les modes longitudinal et transverse sont égales ($v_L = v_T = v_s$)). Le nombre de modes $N(q)$ dont la fréquence est inférieure à une valeur particulière $\omega(q)$ est tout simplement le nombre de modes dont le vecteur d'onde est inférieur à la sphère de rayon $|q|$.

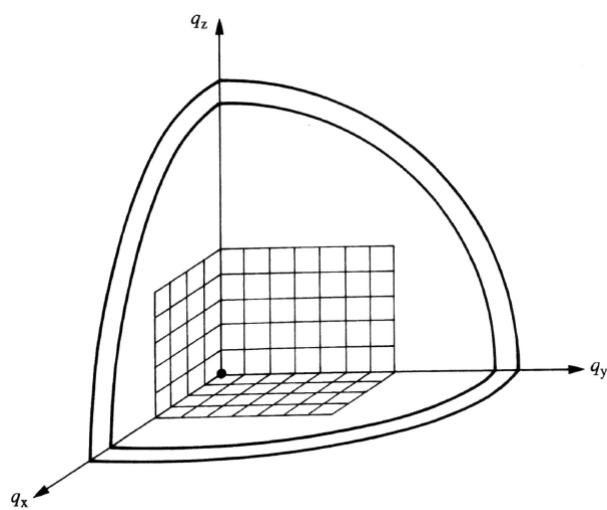


Fig 2.8 – Calcul de la densité de modes de vibrations dans l' "espace des vecteurs \mathbf{q} "

On peut donc écrire :

$$N(q) = \int_0^{\omega(q)} g(\omega) d\omega = \frac{3(4\pi q^3 / 3)}{(2\pi)^3 / V}$$

et également

$$N(\omega) = \frac{\omega^3}{2\pi^2 v_s^3 / V}$$

On déduit $g(\omega)$ en dérivant chaque membre par rapport à ω :

$$g(\omega) = \frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3} \quad (2.10a)$$

Plus généralement, on obtient :

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left[\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right] \omega^2 \quad (2.10b)$$

La fréquence de Debye ω_D est obtenue directement en utilisant (2.9) :

$$\frac{V}{2\pi^2} \left[\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right] \frac{\omega_D^3}{3} = 3N$$

relation qui définit ω_D en fonction de la densité atomique $n_a = N/V$ et des vitesses du son v_L et v_T . En supposant que $v_L = v_T = v_s$, on obtient :

$$\omega_D = v_s (6\pi^2 n_a)^{1/3} \quad (2.11)$$

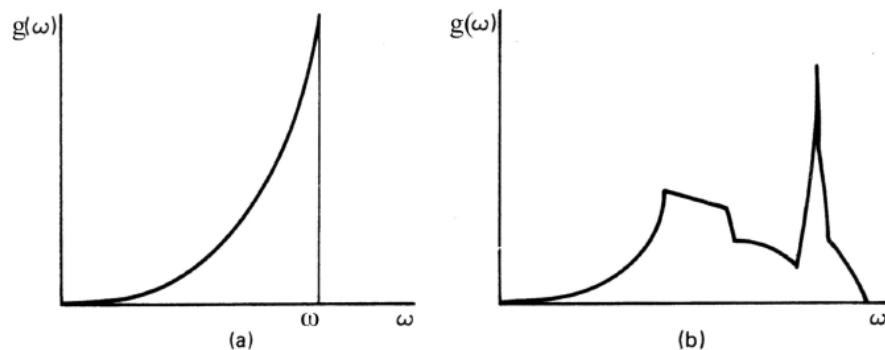


Fig 2.9 - Densité de modes de vibration en fonction de la fréquence pour : (a) le solide de Debye, (b) une structure cristalline réelle

Dans ces conditions $g(\omega)$ peut se réécrire sous la forme

$$\begin{aligned} g(\omega) &= 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} & \omega < \omega_D \\ &= 0 & \omega > \omega_D \end{aligned} \quad (2.12)$$

Dans le cadre de la théorie harmonique, on établit que l'énergie totale vibratoire du cristal est identique à celle d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants. A chaque mode vibratoire est ainsi associé un oscillateur, de sorte que le nombre d'oscillateurs est égal au nombre de degrés de liberté du systèmes d'atomes. Comme l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique de fréquence ω est donnée par (2.3)

$$\bar{\varepsilon}(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

On obtient pour l'énergie moyenne

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_D} g(\omega) \bar{\varepsilon}(\omega, T) d\omega \quad (2.13)$$

ou encore :

$$\bar{E} = \bar{E}(0) + \bar{E}(T) = \int_0^{\omega_D} \frac{1}{2} \hbar\omega g(\omega) d\omega + \int_0^{\omega_D} \hbar\omega g(\omega) \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega$$

où dans l'expression ci-dessus

$$\bar{E}(0) = \int_0^{\omega_D} \frac{9N\hbar\omega^3}{2\omega_D^3} d\omega = \frac{9}{8} N k_B \theta_D$$

constitue l'énergie du réseau en $T = 0$ et où $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ est la température de Debye.

La chaleur spécifique est alors donnée par

$$C_v = k_B \int_0^{\omega_D} g(\omega) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} d\omega \quad (2.14)$$

$$\text{où } x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}.$$

A haute température ($x \ll 1$), chaque mode est complètement excité et on obtient la limite classique $\bar{\varepsilon} = k_B T$; Ceci conduit à la loi classique de Dulong et Petit (2.1), $\bar{E} = 3N k_B T$ et $C_v = 3N k_B$.

A basse température, seule la partie basse fréquence du spectre est excitée et l'approximation de Debye (limite acoustique) se trouve validée.

Alors :

$$C_v = k_B \int_0^{\omega_D} \frac{9N \omega^2}{\omega_D^3} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} d\omega$$

$$C_v = 9N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Lorsque $T \rightarrow 0$, l'intégrale tend vers

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$$

et finalement

$$C_v \approx 234 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (2.15)$$

La variation de la chaleur spécifique de divers solides en fonction de T/θ_D est reprise à la figure 2.10. Les valeurs expérimentales pour la température de Debye θ_D (tableau 2.1) se situent au voisinage de la température ordinaire, pour la plupart des solides. Mais elle est de 88K pour le Pb et de 1860K pour le diamant, le premier étant un solide particulièrement mou et le second un solide particulièrement dur, ce qui indique une relation entre cette température de Debye et les forces de liaison entre les atomes du cristal. Pour un bon nombre de solides, cependant, $\theta_D \sim 300K$ ce qui correspond à une fréquence de Debye $\omega_D \sim 3 \cdot 10^{13} \text{ rad.s}^{-1}$ (fréquence IR). Une valeur très proche peut être déduite de la relation 2.11, en utilisant $v_s \sim 5 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ et $n_a \sim 10^{22} \text{ at./cm}^3$. La figure 2.9 montre que la densité spectrale utilisée dans l'approximation de Debye est différente de la densité réelle. Cette différence est surtout importante aux fréquences élevées. Néanmoins, le modèle de Debye conduit à une représentation relativement satisfaisante des résultats expérimentaux, en particulier à basse température où le comportement en T^3 est bien vérifié pour tous les solides isolants.

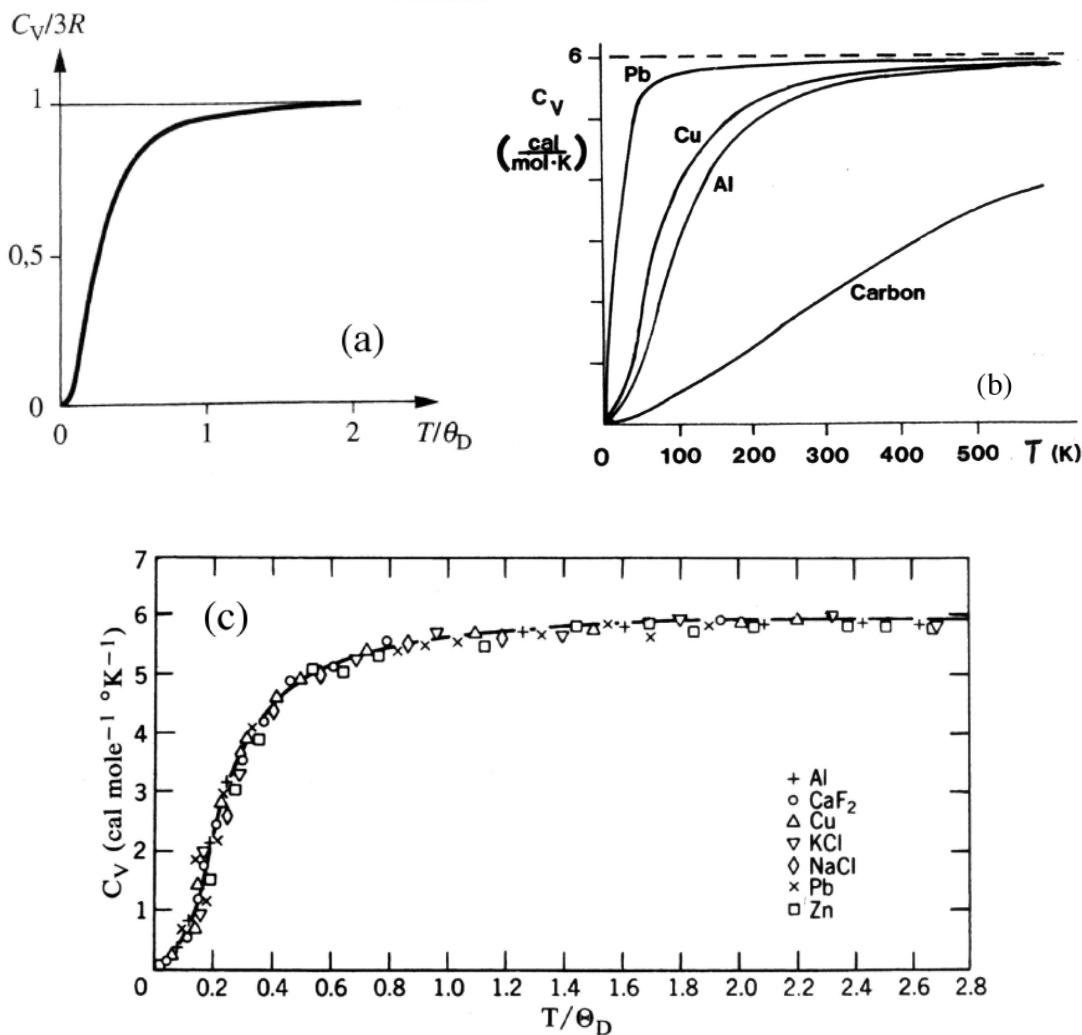


Fig 2.10 – (a) Chaleur spécifique calculée dans le cadre du modèle de Debye
 (b) Chaleur spécifique de divers solides en fonction de la température
 (c) Comparaison entre les chaleurs spécifiques calculées dans le cadre du modèle de Debye et les valeurs expérimentales obtenues sur différents métaux.

Une analyse plus fine du comportement de C_v à très basse température révèle une différence entre les métaux et les isolants (voir Fig. 2.11). En effet, on trouve pour les métaux une loi du type

$$C_v = aT + bT^3 \quad (2.16)$$

le terme linéaire provenant d'une contribution du gaz électronique. Ce point sera discuté dans la suite.

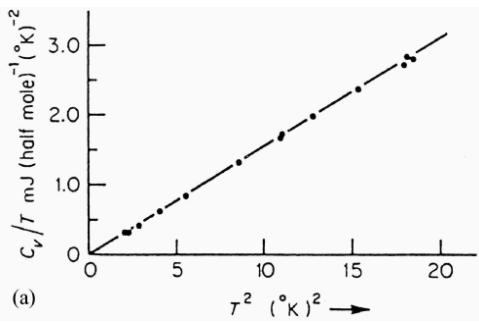


Fig 2.11a - Chaleur spécifique du KCl.

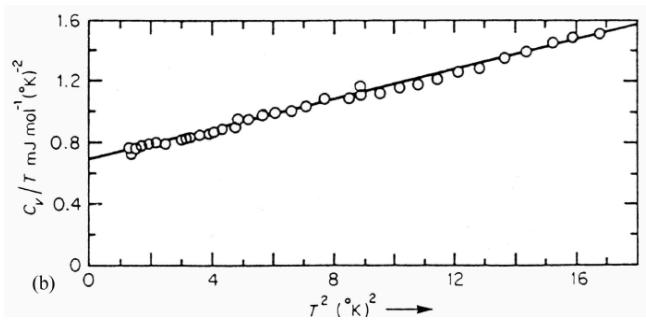


Fig 2.11b - Chaleur spécifique du cuivre.

Dans un cristal monoatomique, tous les atomes jouent exactement le même rôle: le fait théorique, vérifié dans le domaine des hautes températures ($T > \Theta_D$), c'est que l'énergie moyenne de vibration est indépendante de la nature de l'atome et vaut $3k_B T$ par atome. Ce résultat peut être étendu au cristal polyatomique, si l'on admet que, malgré leurs liaisons particulières, tous les atomes du composé vibrent indépendamment. Si p est le nombre d'atomes par molécule, la mole contient $N_a p$ atomes; l'énergie thermique molaire est $N_a p \cdot 3k_B T$ et la chaleur spécifique molaire, $3Rp$.

ELEMENT	Θ_D (K)	ELEMENT	Θ_D (K)
Li	400	A	85
Na	150	Ne	63
K	100	Cu	315
Be	1000	Ag	215
Mg	318	Au	170
Ca	230	Zn	234
B	1250	Cd	120
Al	394	Hg	100
Ga	240	Cr	460
In	129	Mo	380
Tl	96	W	310
C (diamond)	1860	Mn	400
Si	625	Fe	420
Ge	360	Co	385
Sn (grey)	260	Ni	375
Sn (white)	170	Pd	275
Pb	88	Pt	230
As	285	La	132
Sb	200	Gd	152
Bi	120	Pr	74

^a The temperatures were determined by fitting the observed specific heats c_v to the Debye formula (23.26) at the point where $c_v = 3nk_B/2$. Source: J. de Launay, *Solid State Physics*, vol. 2, F. Seitz and D. Turnbull, eds., Academic Press, New York, 1956.

Tableau 2.1 – Température de Debye de divers solides

5. Modes de vibration d'une chaîne linéaire diatomique

Considérons maintenant une chaîne linéaire de longueur L dont la maille élémentaire (de longueur a) contient 2 types d'atomes : A de masse m_1 et B de masse m_2 (on supposera $m_1 < m_2$). A l'équilibre, les atomes A et B sont séparés d'une distance $a/2$. On supposera que les constantes de rappel des ressorts reliant les différents atomes sont identiques. Nous considérons uniquement les mouvements longitudinaux et les interactions entre premiers voisins. On appelle u_n le déplacement du n-ième atome A et v_n celui du n-ième atome B par rapport à leur position d'équilibre. L'énergie potentielle est de la forme

$$U = \frac{f}{2} \sum_n \left((u_n - v_n)^2 + (u_{n+1} - v_n)^2 \right)$$

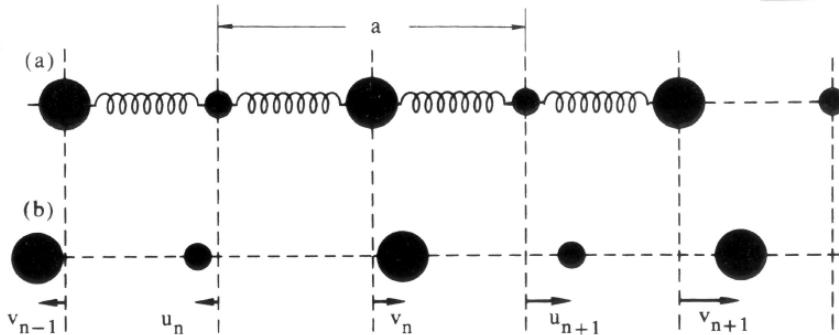


Fig 2.12 - La chaîne linéaire à 2 atomes par maille

Les forces qui s'exercent sur les atomes A et B sont respectivement égales à :

$$m_1 \ddot{u}_n = f(v_n + v_{n-1} - 2u_n)$$

$$m_2 \ddot{v}_n = f(u_n + u_{n+1} - 2v_n)$$

On cherche des solutions sous la forme d'ondes de propagation :

$$u_n = C e^{i(nqa - \omega t)}$$

$$v_n = D e^{i((n+1/2)qa - \omega t)}$$

où C et D sont les amplitudes différentes prises par l'onde sur les masses m_1 et m_2 . En reportant ces expressions dans les équations de mouvement, on obtient un système d'équations linéaires et homogène en C et D :

$$\begin{pmatrix} 2f - m_1\omega^2 & -2f \cos qa/2 \\ -2f \cos qa/2 & 2f - m_2\omega^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = 0$$

Ce système n'admet de solutions non nulles en C et D que si le déterminant est nul :

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2f(m_1 + m_2) \omega^2 + 4f^2 \sin^2 qa/2 = 0$$

$$\Rightarrow \omega^2 = f \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4m_1 m_2 \sin^2 \frac{qa}{2}}{(m_1 + m_2)^2}} \right] \quad (2.17)$$

Les courbes de dispersion sont représentées sur la figure 2.13. On constate qu'il existe maintenant 2 bandes de fréquence et que l'on peut se limiter aux valeurs $-\frac{\pi}{a} < q < \frac{\pi}{a}$.

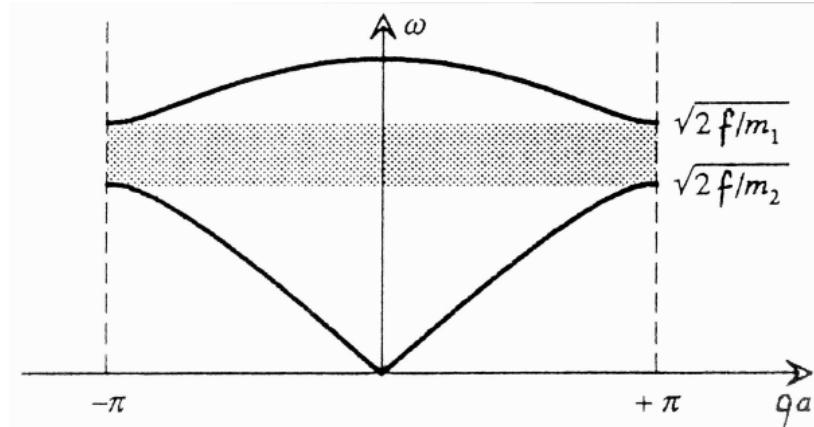


Fig 2.13 - Courbes de dispersion d'une chaîne linéaire diatomique. La bande de pulsations interdites est indiquée en gris.

Cet intervalle de vecteur d'onde est cependant réduit d'un facteur 2 par rapport au cas d'une chaîne atomique de même masse. Pour chaque longueur d'onde, on peut ainsi avoir une onde de vibration de basse fréquence, dite *acoustique* et une onde de vibration de haute fréquence, dite *optique*, pour des raisons qui seront explicitées par la suite. La courbe de dispersion ci-dessus montre l'existence d'une bande interdite de fréquences.

Examinons maintenant les cas limites $qa \rightarrow 0$ et $qa = \pm\pi$ et voyons comment les atomes vibrent les uns par rapport aux autres.

Dans la limite des grandes longueurs d'onde ($qa \rightarrow 0$) :

$$\omega^2 \approx f \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left[1 \pm \left(1 - \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} q^2 a^2 \right) \right]$$

$$\omega_- \approx \left(\frac{f}{2} \frac{1}{m_1 + m_2} \right)^{1/2} qa$$

$$\omega_+ \approx \left(2f \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^{1/2}$$

ω_- correspond au mode acoustique et ω_+ au mode optique.

Les déplacements de deux atomes identiques (A ou B) voisins sont tels que :

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{v_{n+1}}{v_n} = e^{iq a} \approx +1$$

alors que le rapport des déplacements de deux atomes différents consécutifs dépend du mode de vibration.

* Mode acoustique

$$\frac{C}{D} = \frac{2f \cos qa/2}{2f - m_1 \omega_-^2} \approx +1$$

Les atomes vibrent en phase : il y a un déplacement d'ensemble, comme dans les vibrations acoustiques, d'où l'expression mode acoustique.

* Mode optique

$$\frac{C}{D} = \frac{2f \cos qa/2}{2f - m_1 \omega_+^2} \approx -\frac{m_2}{m_1}$$

Les atomes vibrent en opposition de phase, le centre de gravité de deux atomes A et B successifs étant fixe. Dans les cristaux ioniques, ces modes peuvent être excités par une onde électromagnétique et sont responsables, en grande partie, du comportement optique de ces cristaux : d'où l'expression mode optique. Ainsi, les modes optiques des halogénures alcalins (comme le NaCl) sont excités par la lumière infrarouge, qui met les ions positifs et négatifs en mouvement forcé, suivant des directions opposées.

Pour $qa = \pm \pi$, les pulsations sont égales à :

$$\omega^2 = f \frac{m_1 + m_2 \pm |m_2 - m_1|}{m_1 m_2}$$

et le rapport des déplacements de deux atomes identiques voisins vaut :

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = -1$$

Le système (2.15) devient :

$$(2f - m_1 \omega^2) C = 0$$

$$(2f - m_2 \omega^2) D = 0$$

Là encore, il faut distinguer les deux modes de vibration :

* Mode acoustique

$$\omega_-^2 = \frac{2f}{m_2} \Rightarrow C = 0$$

Les atomes les plus légers ne vibrent pas et les atomes les plus lourds vibrent en opposition de phase.

* Mode optique

$$\omega_+^2 = \frac{2f}{m_1} \Rightarrow D = 0$$

Les atomes les plus lourds ne vibrent pas et les atomes les plus légers vibrent en opposition de phase.

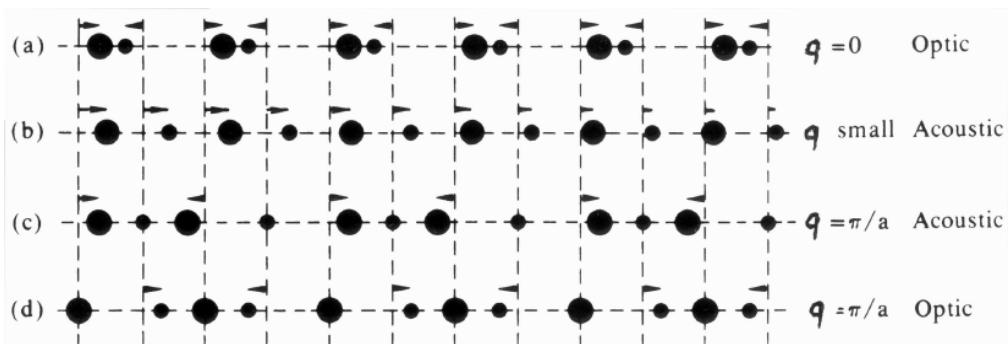


Fig 2.14 - Représentation schématique des déplacements atomiques dans 4 cas extrêmes :
(b,c) modes acoustiques; (a,d) modes optiques

Dans le cas limite $m_1 = m_2 = m$, il ne devrait y avoir qu'une seule branche! En fait, la maille a maintenant pour paramètre $a/2$: $\Rightarrow -2\pi \leq qa \leq 2\pi$. La limite de la courbe (Fig.2.15), lorsque $m_1 \rightarrow m_2$, est la branche de phonons du cas monoatomique repliée sur elle-même.

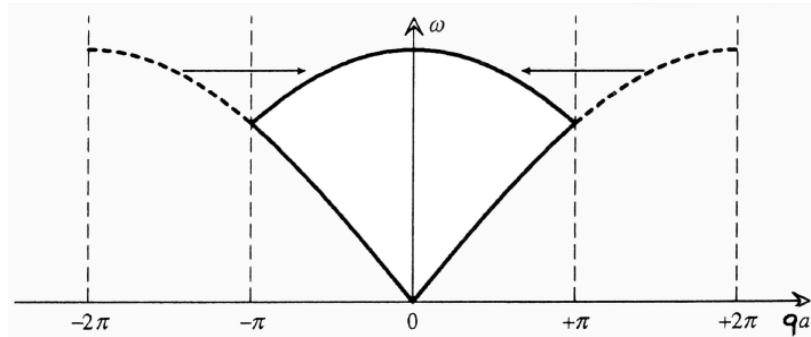


Fig 2.15 - Courbe de dispersion dans la zone de Brillouin repliée sur elle-même.

Dans un cristal réel à p atomes par maille, le nombre total de vecteurs d'onde \mathbf{q} permis dans la première zone de Brillouin est égal au nombre de mailles du cristal (N) de sorte que le nombre de modes normaux est égal au nombre de degrés de liberté du système d'atomes ($3pN$). Un tel cristal présente 3 branches de dispersion acoustique et $3p-3$ branches de dispersion optiques. En conséquence, pour spécifier un mode vibratoire, il y a lieu d'indiquer son vecteur d'onde \mathbf{q} et sa branche de dispersion. A cause de la symétrie du cristal, il est courant que les branches transverses soient dégénérées, comme dans le cas du silicium (figure 2.16b). La diffusion inélastique des neutrons est la méthode idéale de détermination expérimentale de la courbe de dispersion des ondes élastiques dans un cristal.

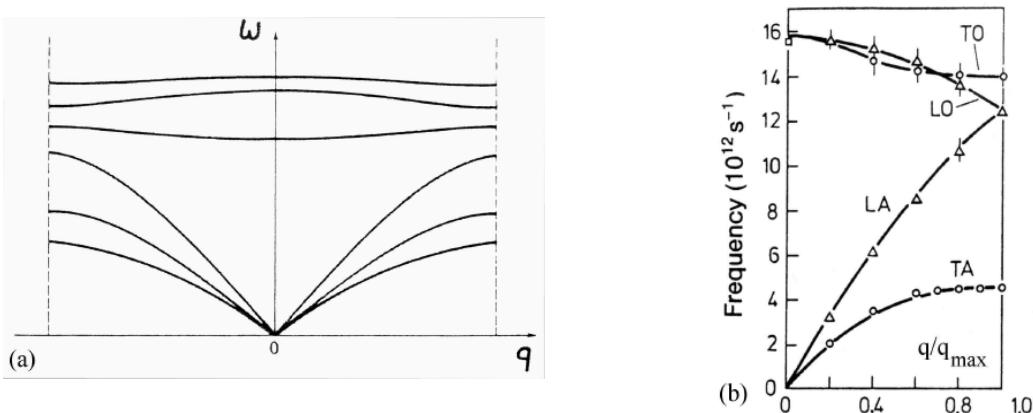


Fig 2.16 - Branches de dispersion relatives aux modes normaux de vibration d'un cristal à 2 atomes par maille (a) Le cas du silicium pour une direction <100>.

6. Les phonons

La théorie quantique nous apprend que l'énergie d'un oscillateur harmonique est quantifiée. L'énergie que l'on peut emmagasiner dans une onde de vibration d'un type donné est donc également quantifiée. Au lieu de dire que l'oscillateur harmonique associé à un mode quelconque de fréquence ω et de vecteur d'onde \mathbf{q} est excité dans son n ème état, on peut dire qu'il y a $\bar{n}(\omega_q, T)$ quanta de vibration associés à ce mode, chacun étant porteur d'une énergie $\hbar\omega_q$. La relation entre de tels quanta et l'onde vibratoire associée est similaire à la relation entre les quanta de lumière et les ondes lumineuses : les uns sont appelés *phonons* tandis que les autres sont appelés photons. Au lieu de parler d'un ensemble d'ondes de vibration qui se propagent dans toutes les directions dans un solide donné, nous pouvons donc parler d'un ensemble de phonons. A chaque mode de vibration possible correspond un autre type de phonons. Dans le cadre du modèle de Debye, l'énergie maximale des phonons est fixée par la fréquence de coupure ω_D . Cette énergie est très petite ($\hbar\omega_D \sim 25$ meV lorsque $\theta_D \sim 300K$).

Quand le solide se trouve à la température T , nous pouvons dire qu'il contient un certain nombre de phonons des différents modes possibles. A partir de la relation 2.3, on déduit le nombre moyen \bar{n} de ces phonons :

$$\bar{n}(\omega_q, T) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_q/k_B T} - 1} \quad (2.18)$$

puisque $\bar{\epsilon} = (\bar{n} + 1/2) \hbar\omega_q$. A $T=0$, $\bar{n}=0$ mais \bar{n} augmente avec la température.

En effet :

$$\begin{aligned} \bar{n} &\rightarrow e^{-\hbar\omega_q/k_B T} & k_B T &<< \hbar\omega_q \\ \bar{n} &\rightarrow k_B T / \hbar\omega_q & k_B T &>> \hbar\omega_q \end{aligned}$$

Ainsi, des phonons sont simplement créés en augmentant la température du solide. Nous pouvons relier l'amplitude du déplacement d'un mode donné au nombre de phonons occupant ce mode. Considérons le mode $u = u_0 \cos qx \cos \omega t$, où u est le déplacement d'un élément de volume par rapport à sa position d'équilibre dans le cristal. Il est pratique de représenter ce déplacement réel par la superposition de 2 ondes progressives complexes de vecteurs d'onde $\pm \mathbf{q}$. La valeur moyenne temporelle de l'énergie de l'oscillateur est pour moitié d'origine cinétique et pour moitié d'origine potentielle. La densité d'énergie cinétique est $1/2 \rho(\partial u / \partial t)^2$, où ρ est la densité

massique. Dans un cristal de volume V , la moyenne temporelle de l'énergie cinétique est :

$$\frac{1}{4} \rho V \omega^2 u_0^2 = \frac{1}{2} \left(\bar{n} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

et le carré de l'amplitude vaut :

$$u_0^2 = 2 \left(\bar{n} + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{\rho V \omega}$$

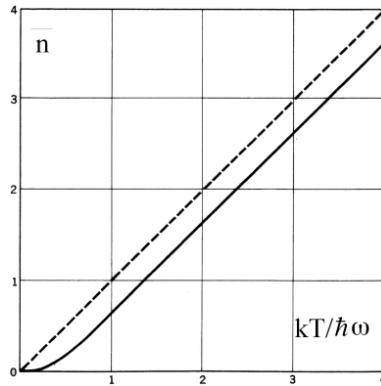


Fig 2.17 – Graphe de la distribution de Bose-Einstein (trait continu) et limite classique (trait hachuré)

Remarquons que les phonons sont des *bosons*. En effet, la relation 2.18 correspond à un nombre moyen de particules obéissant à la statistique de *Bose-Einstein*. Aux 3 degrés de liberté possibles pour l'orientation du vecteur de polarisation, correspondent, en effet, 3 degrés de liberté pour l'orientation du spin 1 du phonon.

L'énergie vibratoire étant répartie sur les différents modes, on obtient :

$$\bar{E} = \int_0^\infty \hbar \omega_q g(\omega) \left(\bar{n}(\omega_q, T) + \frac{1}{2} \right) d\omega \quad (2.19)$$

où $g(\omega)$ représente la densité spectrale donnée en (2.12) dans le cadre de la théorie de Debye. La partie dépendante de la température dans (2.19) est analogue à l'expression du rayonnement du corps noir si l'on remplace (2.10a) par $g(\omega) = \omega^2 V / \pi^2 c^3$ pour tenir compte des 2 polarisations possibles de l'onde électromagnétique et du fait que $v_s = c$. Le produit $\bar{N}(\omega) = g(\omega) \bar{n}(\omega_q, T)$ correspond au nombre moyen de phonons de fréquence ω , tous modes confondus. Il est dès lors possible de définir un phonon

dominant à chaque température. Pour $T \geq \theta_D$, le phonon dominant possède une énergie $k_B\theta_D$ alors que pour $T < \theta_D$, l'énergie du phonon dominant est de l'ordre de $k_B T$ (cfr figure 2.18).

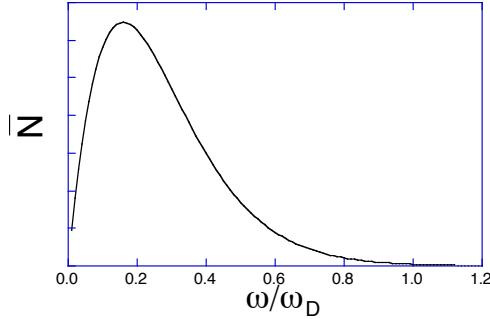


Fig 2.18 - Dépendance en fréquence du nombre moyen de phonons de fréquence ω pour $T=0.1\theta_D \ll \theta_D$ dans le cadre de l'approximation de Debye. Le maximum correspond à $\hbar\omega \sim 1.6k_B T$

Un phonon de vecteur d'onde \mathbf{q} interagit avec les particules, par exemple les photons, les neutrons et les électrons, comme s'il possédait une quantité de mouvement $\hbar\mathbf{q}$ (appelé parfois moment cristallin). Cependant, un phonon n'a pas réellement de quantité de mouvement, les vibrations atomiques ne faisant intervenir que les coordonnées relatives des atomes. Ainsi, la quantité de mouvement réelle d'un cristal contenant N atomes

$$p = m \frac{d}{dt} \sum_{s=0}^{N-1} u_s$$

est nulle. En effet, lorsque le cristal transporte le phonon \mathbf{q} ,

$$p = m \left(\frac{du}{dt} \right) \sum_{s=0}^{N-1} e^{i\mathbf{q}\mathbf{s}a} = m \left(\frac{du}{dt} \right) \left(\frac{1 - e^{i\mathbf{q}Na}}{1 - e^{i\mathbf{q}a}} \right)$$

où nous avons utilisé le développement en série :

$$\sum_{s=0}^{N-1} x^s = \left(\frac{1 - x^N}{1 - x} \right) \quad \text{avec } x < 1$$

Comme $q = \pm n 2\pi/Na$ où n est un entier, nous en déduisons que $e^{iqNa} = e^{\pm in2\pi} = 1$ et dès lors la quantité de mouvement est nulle. Notons que lorsque $q=0$, tous les u_s sont égaux à u , ce qui implique que $p = Nm(du/dt)$. Ce mode représente une translation uniforme de l'ensemble du cristal et une telle translation ne transporte pas de quantité de mouvement.

7. Interactions anharmoniques dans les cristaux

L'approche des vibrations du réseau se fait dans le cadre des 2 hypothèses suivantes :

1. *Hypothèse des petites oscillations.* Il est supposé que, même si les ions ne sont pas rigidement liés à leurs sites d'équilibre, leurs déplacements par rapport à ces sites sont faibles.
2. *Approximation harmonique.* Il est supposé que l'expression de l'énergie d'interaction ionique autour de sa valeur d'équilibre est limitée aux termes quadratiques (forces interatomiques strictement linéaires aux déplacements atomiques).

L'hypothèse des petites oscillations semble raisonnable dans la plupart des solides à des températures bien au-dessous du point de fusion. De toute manière, elle nous est imposée par une nécessité de calcul. Lorsqu'elle s'effondre, il faut recourir à des méthodes d'approximation très complexes dont la validité est loin d'être évidente. Lorsque l'hypothèse des petites oscillations est valable, on est tenté de conclure que les corrections de l'approximation harmonique n'ont d'intérêt que pour des calculs de haute précision. Ce n'est pas correct. Il existe plusieurs phénomènes physiques majeurs qui ne peuvent être expliqués dans une théorie purement harmonique, car ils sont entièrement dus aux termes d'ordres supérieurs négligés dans le développement de l'énergie d'interaction ionique autour de sa valeur à l'équilibre. Ceux-ci peuvent être regroupés en propriétés d'équilibre et de transport.

- Propriétés d'équilibre. Il existe une large classe de propriétés d'équilibre dans les cristaux, observables à toute température, dont l'explication cohérente requiert la présence des termes anharmoniques dans l'énergie d'interaction ionique. Le plus important de ces termes correspond à la dilatation thermique. Dans un cristal rigoureusement harmonique, le volume à l'équilibre ne dépendrait pas de la température. L'existence des termes anharmoniques provient aussi du fait que les constantes élastiques dépendent du volume et de la température, et que les constantes élastiques adiabatiques et isothermes ne sont pas les mêmes.

- Propriétés de transport. La conductivité thermique d'un solide isolant est limitée dans un cristal parfait uniquement par les termes anharmoniques dans l'énergie d'interaction ionique. Un cristal parfait, infini et rigoureusement harmonique aurait une conductivité thermique infinie. C'est probablement la propriété de transport principale déterminée par les termes anharmoniques, mais ceux-ci jouent aussi des rôles essentiels dans presque tous les processus dans lesquels les vibrations du réseau transmettent de l'énergie.

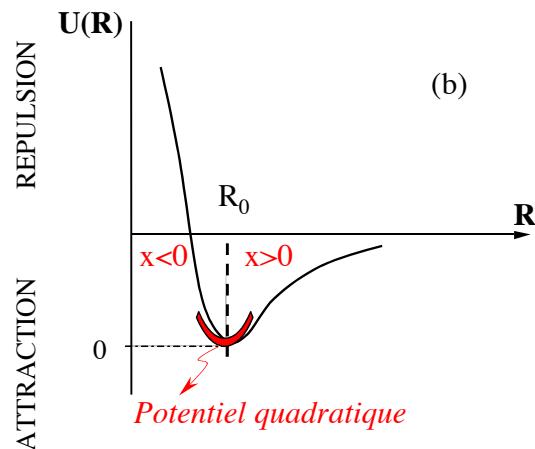


Figure 2.19 – Anharmonicité du potentiel interatomique

Dilatation thermique

On peut expliquer la dilatation thermique en considérant l'influence, sur l'éloignement de 2 atomes, des termes anharmoniques dans l'expression de l'énergie potentielle, à une température T. Cette énergie s'écrit

$$U(x) = Ax^2 - Bx^3 - Cx^4 + \dots \quad (2.20)$$

où $x = R - R_0$ est le déplacement d'un atome par rapport à sa position d'équilibre à $T=0$ et A, B, C sont positifs. Le terme en x^3 représente l'asymétrie de la répulsion mutuelle des atomes et le terme en x^4 représente l'affaiblissement de la vibration aux fortes amplitudes. Le minimum pour $x=0$ n'est pas un minimum absolu, mais pour de petites oscillations cette expression fournit une représentation adaptée du potentiel interatomique. Calculons le déplacement moyen en utilisant la distribution de Boltzmann qui accorde aux valeurs possibles de x un poids correspondant à leur probabilité thermodynamique

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-U(x)/kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U(x)/kT} dx}$$

Pour simplifier le calcul, ne prenons en considération que le terme anti-symétrique Bx^3 . Pour de petits déplacements et une faible anharmonicité ($Bx^3 \ll kT$), nous pouvons développer l'exponentielle :

$$e^{-U(x)/kT} = \left(1 + \frac{Bx^3}{kT}\right) e^{-Ax^2/kT}$$

d'où

$$\bar{x} = \frac{B A^{-5/2} (kT)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \eta^4 e^{-\eta^2} d\eta}{A^{-1/2} (kT)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta}$$

et

$$\bar{x} = \frac{3B kT}{4A^2} \quad (2.21)$$

Nous trouvons un allongement proportionnel à T , ce qui est généralement observé expérimentalement pour des températures voisines ou supérieures à la température ambiante. Pour un barreau de longueur L , le *coefficient de dilatation linéaire* α est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (2.22)$$

Comme la dilatation thermique résulte d'un écartement homogène de tous les atomes, on obtient pour une chaîne de sphères atomiques distantes de R_0 à $T = 0$.

$$\alpha = \frac{1}{R_0} \frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{3B k}{4A^2 R_0} \quad (2.23)$$

Le coefficient de dilatation thermique est proportionnel au coefficient d'anharmonicité B , ce qui démontre l'absence de dilatation thermique dans un cristal rigoureusement harmonique. Pour bon nombre de solides, la valeur de α tourne autour 10^{-5} K^{-1} au voisinage de la température ambiante. Il peut être d'un ordre de grandeur supérieur dans les matériaux polymères.

Dans (2.21), l'énergie kT est l'énergie classique moyenne de l'oscillateur dans l'approximation harmonique. Plus généralement, on obtient donc :

$$\bar{x} = \frac{3B\bar{\varepsilon}}{4A^2} \quad (2.24)$$

où $\bar{\varepsilon}$ est l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique de fréquence ω (Eq.2.3). Nous pouvons également définir le coefficient de dilatation volumique dans le cas simple d'un cristal cubique :

$$\alpha_V \equiv \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = 3\alpha \quad (2.25)$$

Plus généralement, en sommant sur tous les vecteurs d'onde \mathbf{q} et les branches j , on obtient :

$$\alpha_V(T) \propto \sum_{\mathbf{q},j} \frac{d\bar{\varepsilon}(\omega(\mathbf{q},j), T)}{dT}$$

Par conséquent, la variation thermique de la dilatation thermique suit celle de la chaleur spécifique (Figs.2.20 & 2.21). En particulier, il devrait tendre vers une constante à des températures supérieures à la température de Debye et devrait s'annuler comme T^3 lorsque la température tend vers zéro. La variation en température du coefficient de dilatation entraîne que l'accroissement de taille ΔL d'un barreau porté d'une température T_0 à T_1 est donné par :

$$\Delta L = L(T_0) \int_{T_0}^{T_1} \alpha(T) dT$$

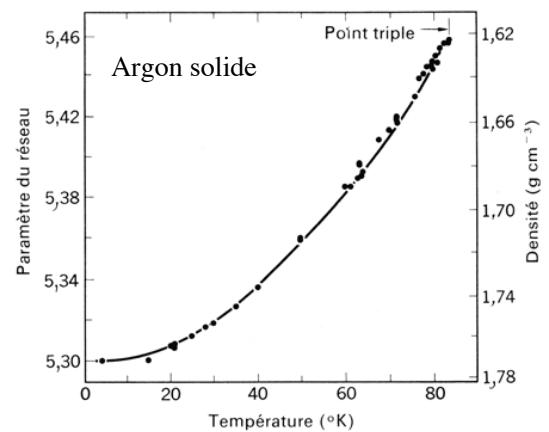
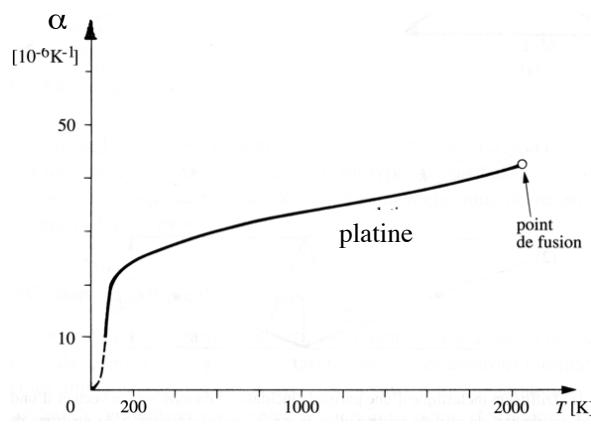


Figure 2.20 – Dépendance en température de la dilatation thermique du platine et de l'argon solide

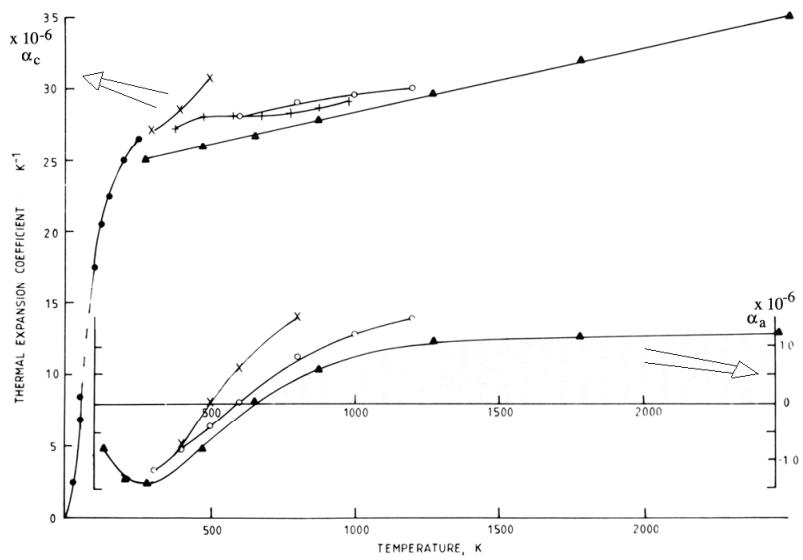


Figure 2.21 – Dépendance en température de la dilatation thermique du graphite dans les plans carbonés α_a et perpendiculairement à ceux-ci α_c .

Conductivité thermique du réseau

Nous savons que l'énergie thermique peut être emmagasinée dans les modes normaux de vibration du cristal. Puisque ces modes sont des ondes élastiques, l'énergie thermique peut aussi être transportée à travers le réseau d'ions en construisant des paquets d'ondes adéquats de modes normaux, exactement de la manière dont on peut envoyer des impulsions le long d'une corde tendue en donnant un coup à l'un des 2 bouts. A basse température, le fait que les énergies permises d'un mode normal sont quantifiées a une importance critique, et il est beaucoup plus pratique de décrire ce transport d'énergie dans le langage de phonons.

La *conductivité thermique* est définie comme la constante de proportionnalité entre le flux d'énergie calorifique traversant le solide Q (quantité d'énergie par unité de temps et de surface) et le gradient de température ($\partial T / \partial x$ dans le cas d'un long barreau) soit

$$Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.26)$$

où κ est exprimé en W/m-K. Si l'énergie potentielle d'un atome dans un cristal parfait infini était exactement quadratique avec le déplacement de la position d'équilibre, les ondes thermiques se propageraient sans interaction les unes avec le autres, donnant lieu à une conductivité infinie.

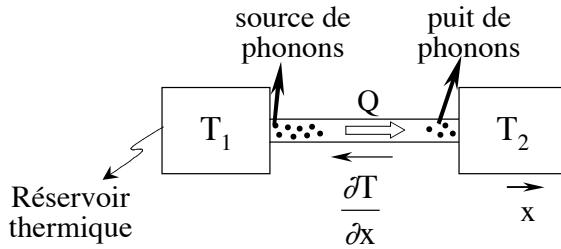


Figure 2.22 – Principe de la mesure de la conductivité thermique

En réalité, la propagation de la chaleur à travers la matière se fait de manière lente et diffuse, le gaz de phonons subissant de nombreuses collisions (situation semblable à celle d'un gaz ordinaire). Nous savons que ces phonons obéissent à la statistique de Bose-Einstein. Quand le solide se trouve à la température T , nous pouvons dire qu'il contient un certain nombre de phonons des différents modes possibles. A partir de la relation 2.18, on déduit le nombre moyen \bar{n} de ces phonons pour un mode donné (ω, \mathbf{q}). Lorsque l'on maintient une différence de température entre les extrémités de cette boîte, il y a un plus grand nombre de phonons à l'extrémité chaude qu'à l'extrémité froide. A cause du gradient de concentration de phonons, un plus grand nombre d'entre eux se dirige des régions chaudes vers les régions froides qu'en sens inverse, assurant ainsi le transfert thermique entre les 2 extrémités.

Grâce à cette image corpusculaire, nous pouvons appliquer certains résultats de la théorie cinétique des gaz. Dans un gaz, toute molécule transporte son énergie d'un point à l'autre de l'enceinte tant qu'elle ne subit pas un autre choc. Les transferts d'énergie au sein du gaz ne se font donc qu'au cours des collisions entre molécules. Toutefois, des différences apparaissent entre le gaz réel (où le nombre total de particules ne varie pas) et le gaz de phonons. Dans le cas d'un cristal en contact avec une source chaude et une source froide à ses extrémités, des phonons sont créés à l'extrémité chaude et d'autres sont extraits à la partie froide.

La théorie cinétique des gaz conduit à l'expression suivante de la conductivité thermique de réseau

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v v_s \Lambda \quad (2.27)$$

où C_v est la chaleur spécifique, v_s la vitesse du son et Λ le libre parcours moyen des phonons, distance moyenne parcourue entre 2 chocs successifs. Dans un cristal diélectrique pur, le libre parcours moyen des phonons est déterminé principalement par

la diffusion aux frontières du cristal et la diffusion par d'autres phonons. Comme discuté ci-après, les collisions entre phonons, qui traduisent les interactions entre ondes élastiques, résultent de l'anharmonicité des forces interatomiques. Puisque v_s varie peu avec la température, la dépendance en température est principalement due à C_v et Λ .

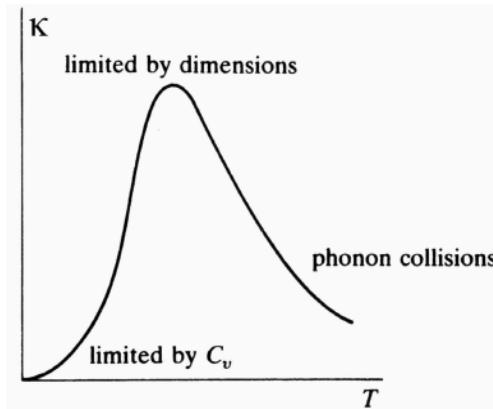


Figure 2.23 - Variation en température de la conductivité thermique de cristaux isolants électriques

A basse température ($T \ll \theta_D$), peu de phonons sont excités et ont de grandes longueurs d'onde. Le libre parcours moyen est très élevé, de l'ordre de la taille du cristal (ou des cristallites dans le cas d'un solide polycristallin). Dans ce cas, Λ est indépendant de la température et κ suit la variation de la chaleur spécifique, ce qui conduit généralement à une loi en T^3 pour κ . Un effet de taille se manifeste lorsque le libre parcours moyen des phonons devient comparable au diamètre de l'échantillon.

A haute température ($T > \theta_D$), C_v est constant et l'interaction au sein du gaz de phonons est accrue. La conductivité thermique chute en $1/T$ ce qui s'explique aisément si l'on suppose que $\Lambda \sim \bar{n}^{-1}$ où \bar{n} est la densité de phonons ($\bar{n} \sim T$) .

Pour des températures intermédiaires, les défauts cristallins ponctuels (distorsions locales, atomes d'impuretés, présence de lacunes ou d'isotopes, à cause de leurs masses différentes, ...) jouent un rôle important et limitent la conductivité. Une courbe classique de la conductivité thermique de réseau est montrée à la figure 2.23 et un effet de taille à la figure 2.24.

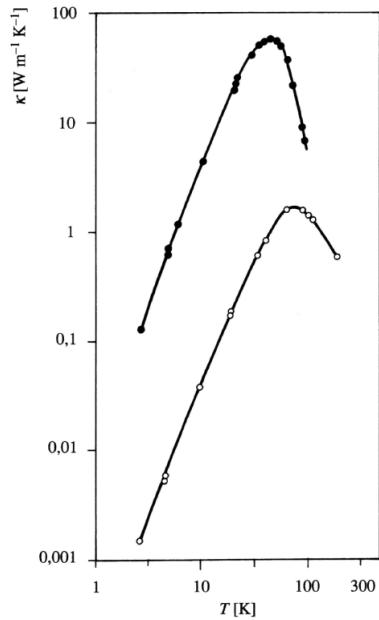


Figure 2.24 - Variation en température de la conductivité thermique d'un monocristal de Al_2O_3 (courbe supérieure) comparée à celle d'un polycristal à grains fins (courbe inférieure)

L'interaction entre les ondes élastiques est la conséquence des effets anharmoniques. Soit une onde élastique, disons longitudinale, de vecteur d'onde \mathbf{q}_1 , parcourant le cristal; cette onde produit une succession de domaines où le cristal est alternativement dilaté et contracté, qui suite à l'interaction anharmonique, module en espace et en temps la constante d'élasticité du cristal (Fig.2.25). Soit maintenant une seconde onde, de vecteur d'onde \mathbf{q}_2 . Du fait de la non-linéarité du cristal, la réponse des atomes à la sollicitation de l'onde \mathbf{q}_2 sera différente dans les 2 types de domaines. L'onde \mathbf{q}_1 agit comme un réseau qui donnera naissance à une onde diffractée, de vecteur d'onde \mathbf{q}_3 . Les conditions d'interférence conduisent à la relation : $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3$. Il se produit donc une certaine redistribution de l'énergie entre les différents modes du fait de ce couplage.

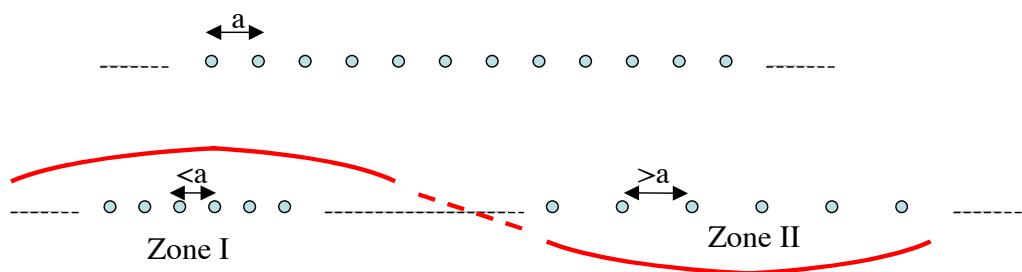


Figure 2.25 – Modulation de la constante d'élasticité suite aux effets anharmoniques

Ces interactions entre ondes élastiques s'interprètent en termes des collisions entre phonons. Considérons le mécanisme de collisions entre 2 phonons produisant un troisième phonon. La figure 2.26a montre comment, dans le cas de phonons colinéaires, il est possible que 2 phonons \mathbf{q}_1 et \mathbf{q}_2 se combinent pour donner un phonon \mathbf{q}_3 vérifiant à la fois la conservation du vecteur d'onde $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3$ et de l'énergie $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$.

On remarquera que l'existence d'une solution est liée au fait que la courbe de dispersion a plusieurs branches avec une courbure de sens convenable et que des phonons transversaux et longitudinaux doivent intervenir. Les modes optiques, en raison de leur faible vitesse de groupe, sont peu efficaces au transport de l'énergie thermique. Ils peuvent cependant affecter celui-ci en interagissant avec des phonons des modes acoustiques.

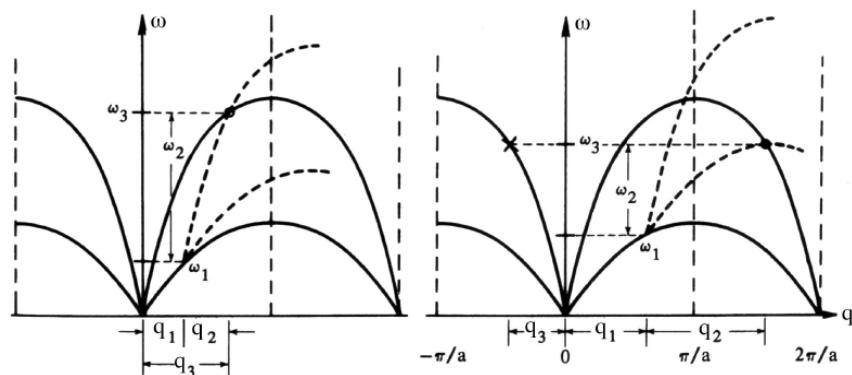


Figure 2.26 - Représentation des vecteurs d'onde à l'intérieur de la première zone de Brillouin lors de collisions phonon-phonon : processus normaux (a) et umklapp (b). Conservation du vecteur d'onde et de l'énergie représentée sur des diagrammes $\omega(\mathbf{q})$ pour de tels processus

Les collisions de ce type (appelés *processus normaux*) n'abaissent pas directement la conductivité thermique. La relation entre les vecteurs d'onde étant analogue à une condition de conservation de quantité de mouvement, on ne trouve pas de résistance à l'écoulement du flux de chaleur. L'accroissement de la température entraîne cependant l'apparition de phonons de plus petites longueurs d'onde. Dans ce cas, le phonon résultant peut avoir un vecteur d'onde supérieur à $\mathbf{G}/2$ où \mathbf{G} est un vecteur du réseau réciproque. Ce dernier (\mathbf{q}'_3) sort donc de la 1^{ère} zone de Brillouin et, pour des raisons de symétrie, correspond en fait à un phonon de vecteur d'onde \mathbf{q}_3 dans la 1^{ère} zone et peut donc être ramené à l'intérieur de la première zone de Brillouin par l'intervention d'un vecteur du réseau réciproque (Fig. 2.27).

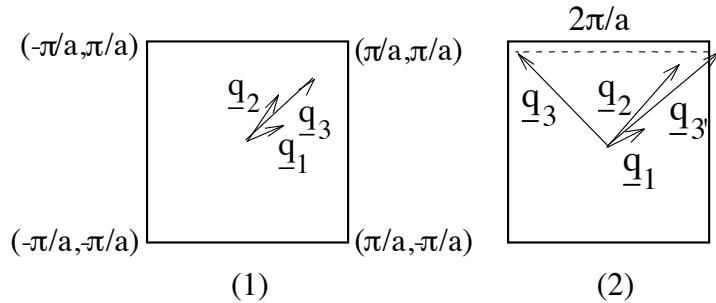


Figure 2.27 – Représentation à 2 dimensions de processus “normaux” (1) et “umklapp” (2)

Ce type de processus (appelé *processus umklapp*) s’oppose clairement à la propagation de la chaleur puisque \mathbf{q}_3 a une direction opposée à \mathbf{q}_1 et \mathbf{q}_2 .(Fig. 2.28). Par conséquent, dans un solide, les collisions entre 2 phonons obéissent aux lois de conservation du vecteur d’onde et de l’énergie :

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{G} \quad (2.28)$$

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$$

où $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ dans le cas de processus normaux et $\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$ dans le cas de processus umklapp. Les processus umklapp ne se manifestent qu’à suffisamment haute température puisqu’au moins un des phonons impliqués dans une collision doit avoir un vecteur d’onde qui n’est pas faible devant un vecteur non nul du réseau réciproque. Au contraire, à basse température, les seules diffusions qui peuvent se produire à un taux appréciable sont les processus normaux : les processus umklapp sont “gelés”.

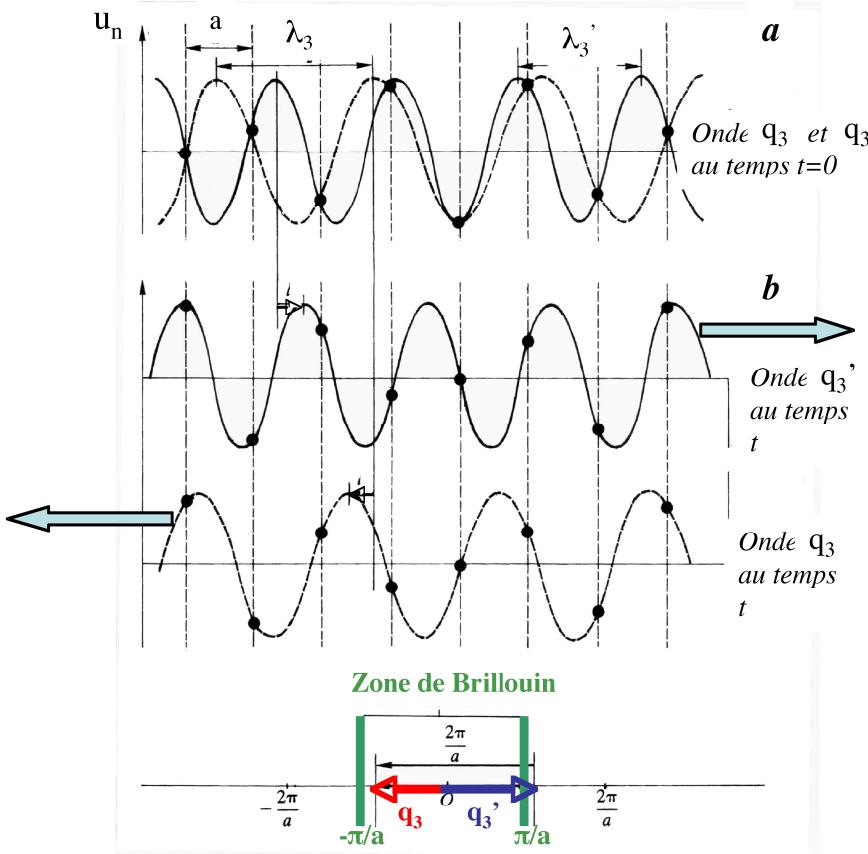


Figure 2.28 - Processus “umklapp” : (a) au temps $t = 0$, les déplacements sont représentés par l’onde de vecteur d’onde q_3' aussi bien que par l’onde de vecteur d’onde $q_3 = q_3' - 2\pi/a$; (b) au temps t , les déplacements sont représentés par l’onde q_3' translatée vers la droite et par l’onde q_3 translatée vers la gauche (note : $\lambda_3 = 2\pi/q_3$ représente la longueur d’onde, etc)

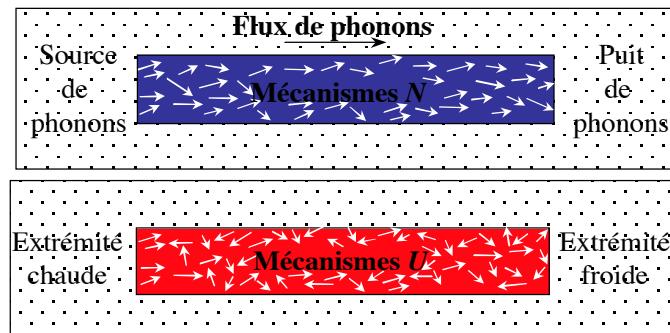


Figure 2.29 - Flux de phonons résultant d’un gradient thermique et illustration de mécanismes normaux (N) et umklapp (U)