

Chapitre 5- Phonons II: Propriétés Thermiques

1. Capacité calorifique du réseau

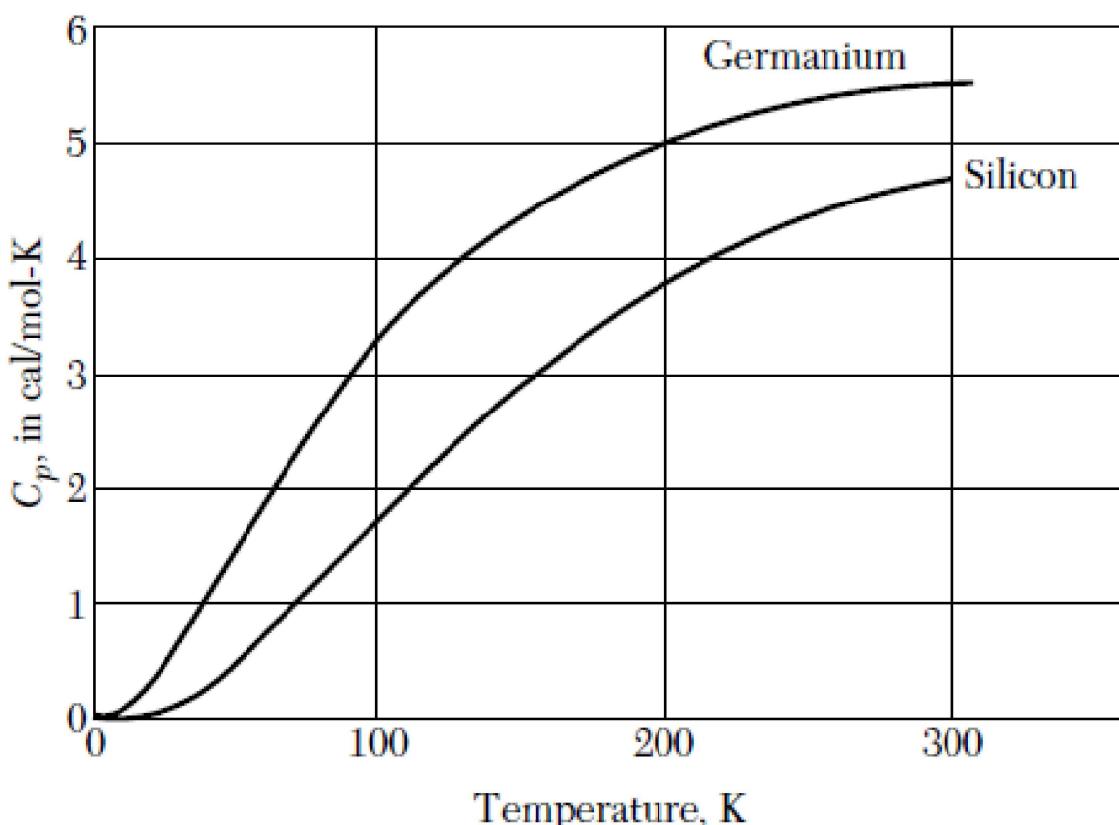
Par capacité calorifique, nous entendons habituellement la capacité calorifique à volume constant, plus fondamentale que celle à pression constante que l'on détermine par l'expérience. La capacité calorifique à volume constant est définie par:

$$C_v \equiv T \sum \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Où S est l'entropie, U l'énergie, et T la température

Les caractéristiques expérimentales de la capacité calorifique des solides non organiques sont les suivantes:

- Au voisinage de la température ambiante, la valeur de la capacité calorifique de presque tous les solides monoatomiques est proche de $3Nk_B$.
- Au température plus basse, la capacité calorifique décroît considérablement et, au voisinage de zéro, varie en T^3 dans les isolants et en T dans les métaux.



Capacité calorifique du silicium et du germanium

Les modes normaux de vibration d'un réseau sont indépendants si l'on peut appliquer la loi de Hooke. Par conséquent, l'énergie d'un mode ne dépend que de sa fréquence ω et de sa population de phonon n .

En équilibre thermique à la température T , la population d'un mode de phonon est donnée par la distribution de Planck:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

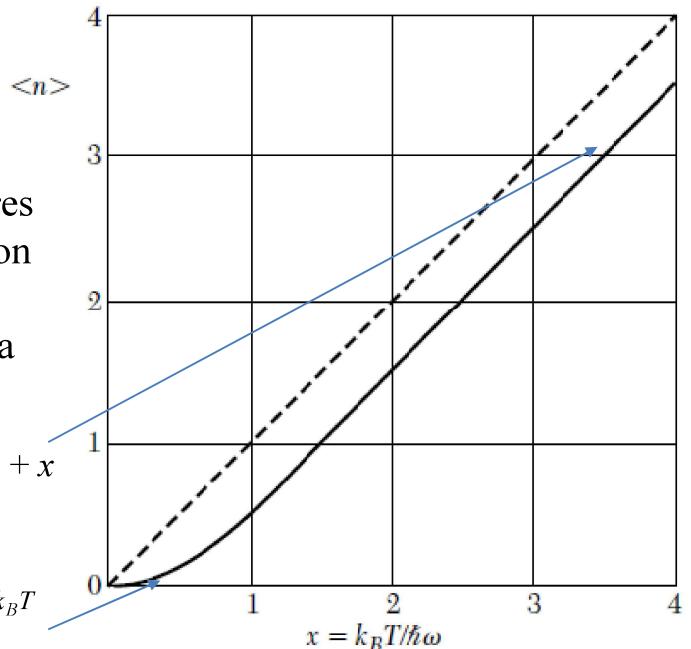
Graphe de la distribution de Planck.

Notez que pour les hautes températures la population d'un état est une fonction approximativement linéaire de la température. La droite pointillée est la limite classique

À haute température: $x = \hbar\omega/k_B T \ll 1$, $e^x \approx 1 + x$

$$\langle n \rangle \approx \hbar\omega / k_B T$$

À basse température $x \rightarrow \infty$ $\langle n \rangle \approx e^{-\hbar\omega/k_B T}$



2. Modèle d'Einstein

Albert Einstein a été le premier à fournir une explication cohérente de la capacité thermique des solides en introduisant la théorie des phonons.

L'énergie moyenne d'un oscillateur de fréquence ω est $\langle n \rangle \hbar\omega$ pour N oscillateurs **à une dimension**, ayant tous la même fréquence.

L'énergie d'origine thermique est:

$$U = N \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{N \hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

La capacité calorifique de ces oscillateurs est:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

C'est le résultat du modèle d'Einstein pour la contribution à la capacité calorifique d'un solide due à N oscillateurs de même fréquence.

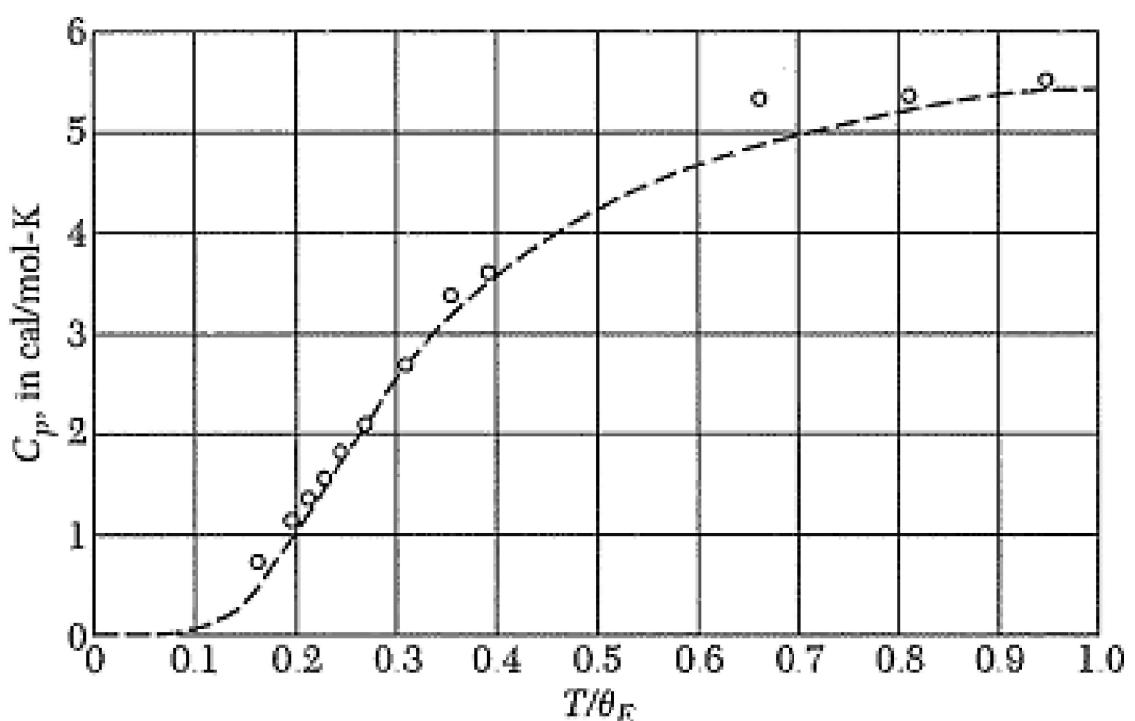
Dans un modèle tridimensionnel, on remplace N par 3N car chaque atomes a trois degrés de liberté;

- la limite haute température de C_v devient alors $3Nk_B$, valeurs donnée par Dulong et Petit. ($x \ll 1, e^x \approx 1 + x$ avec $x = \hbar\omega / k_B T$).

$$C_v = 3Nk_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = 3Nk_B \frac{x^2 (1+x)}{(1+x-1)^2} = 3Nk_B (1+x) = 3Nk_B$$

- A basse température $C_v \propto e^{-\hbar\omega/k_B T}$, alors que expérimentalement on sait que $C_v \propto T^3$; ceci sera expliqué par le modèle de Debye.

Le modèle d'Einstein est limité par le fait que les ondes élastiques n'ont pas toutes la même fréquence dans le solide.



Comparaison des valeurs expérimentales de la capacité calorifique du diamant avec les valeurs calculées par le modèle d'Einstein en utilisant la température caractéristique $\theta_E = \frac{\hbar\omega_0}{k_B} = 1320K$

3. Modèle de Debye

L'énergie thermique est donnée par

$$U = \int d\omega D(\omega) < n > \hbar\omega$$

En supposant que le cristal ait $d\omega D(\omega)$ modes de vibration dans le domaine de fréquence $[\omega, \omega + d\omega]$

Avec $D(\omega)$ la densité d'états par unité de fréquence: $D(\omega) = \frac{V \cdot \omega^2}{2\pi^2 v^3}$

Où V: volume du cristal et v: vitesse du son

$$U = \int_0^{\omega_D} d\omega \left[\frac{V \cdot \omega^2}{2\pi^2 v^3} \right] \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad \text{où } \omega_D \text{ est la pulsation limite de Debye, au-delà de laquelle les modes de vibration ne sont pas occupés.}$$

Pour chaque type de polarisation (2 transversales et 1 longitudinale). Pour abréger, nous supposons que la vitesse des phonons est indépendante de la polarisation, nous multiplions donc par 3 pour obtenir

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \left[\frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right]$$

$$\text{On pose } x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T}, \quad x_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta_D}{T} \quad \text{avec} \quad \theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

$$C_V = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right] \quad \text{la température de Debye}$$

$$C_V = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \left[\frac{\omega^3}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \right] \left[\frac{\hbar\omega}{k_B T^2} e^{\hbar\omega/k_B T} \right]$$

$$C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \left[\frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \right] \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} \omega &\equiv \frac{k_B T}{\hbar} x \\ d\omega &= \frac{k_B T}{\hbar} dx \end{aligned}$$

$$\text{Finalement la capacité calorifique s'écrit : } C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Et l'énergie thermique s'écrit :

$$U = \left(\frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \right) \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

- À haute température ($T \gg \theta_D$), $x \ll 1$, $e^x \approx 1 + x$, et l'intégrale

$$\int_0^{\frac{\theta_D}{T}} dx \cdot x^2 = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 \Rightarrow C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

$$\Rightarrow C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} dx \frac{x^4}{x^2} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 = 3Nk_B$$

Valeurs donnée par Dulong et Petit

- À basse température ($T \ll \theta_D$), $x_D \rightarrow \infty$, et l'intégrale.

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{15} \Rightarrow U \equiv \frac{3\pi^4 N k_B}{5\theta_D^3} T^4$$

$$\Rightarrow C_V \equiv \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

Ceci met en évidence l'approximation en T^3 de Debye. Ce qui convient assez bien avec l'expérience car seuls des modes acoustiques de grandes longueurs d'onde sont excités. En effet, l'énergie des modes de courtes longueurs d'onde est trop élevée pour leur permettre d'être peuplés aux basses températures.

Pour obtenir une explication qualitative de la loi en T^3 de Debye, supposons que les modes de phonon de vecteur d'onde inférieur à K_T ont l'énergie classique $k_B T$ et que les modes compris entre K_T et K_D de coupure de Debye ne sont pas excités du tout. Des $3N$ modes possibles, la fonction d'entre eux à être excités est

$$(K_T / K_D)^3 = (T / \theta_D)^3$$

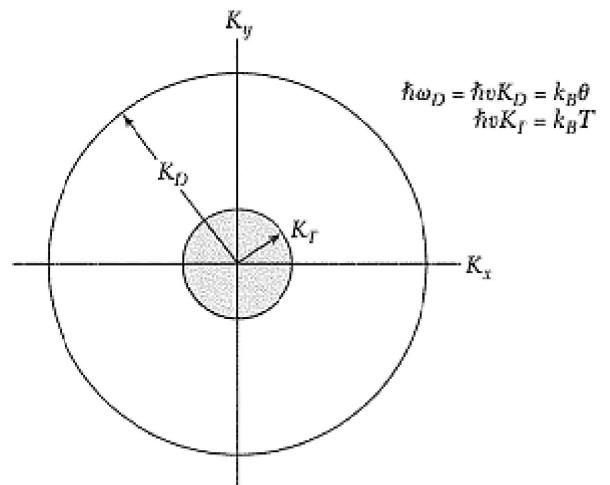
Car c'est le rapport du volume de la sphère intérieure au volume de la sphère extérieure.

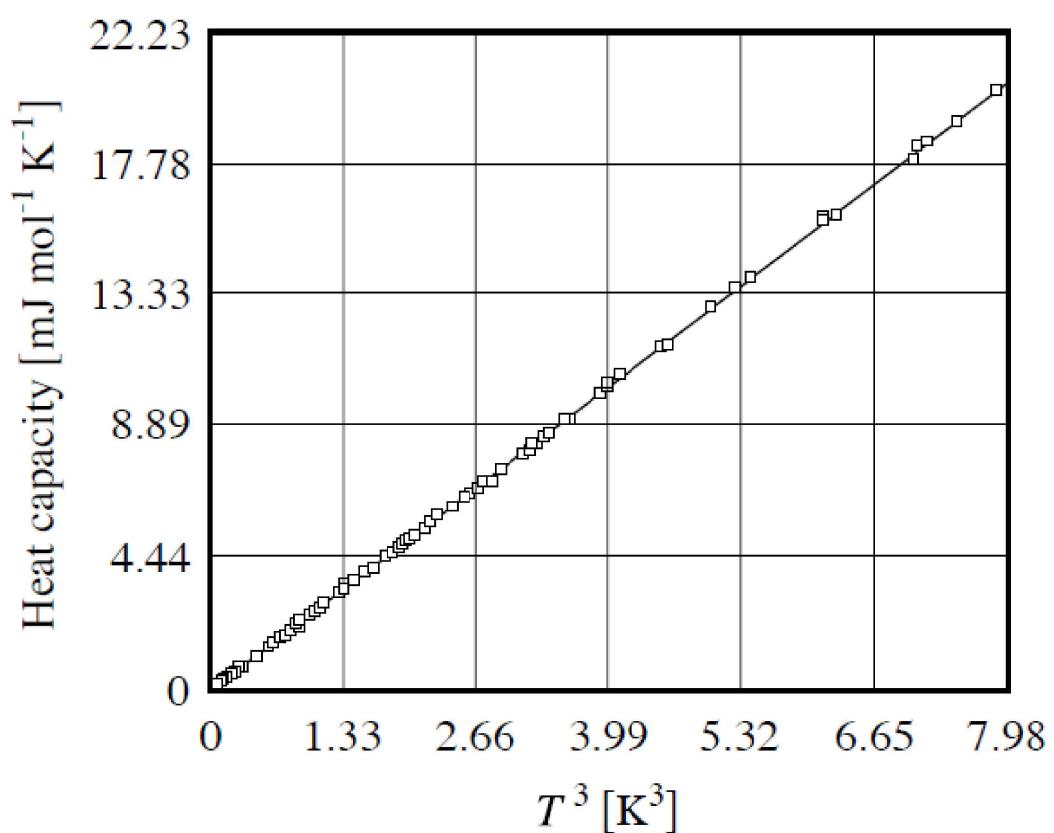
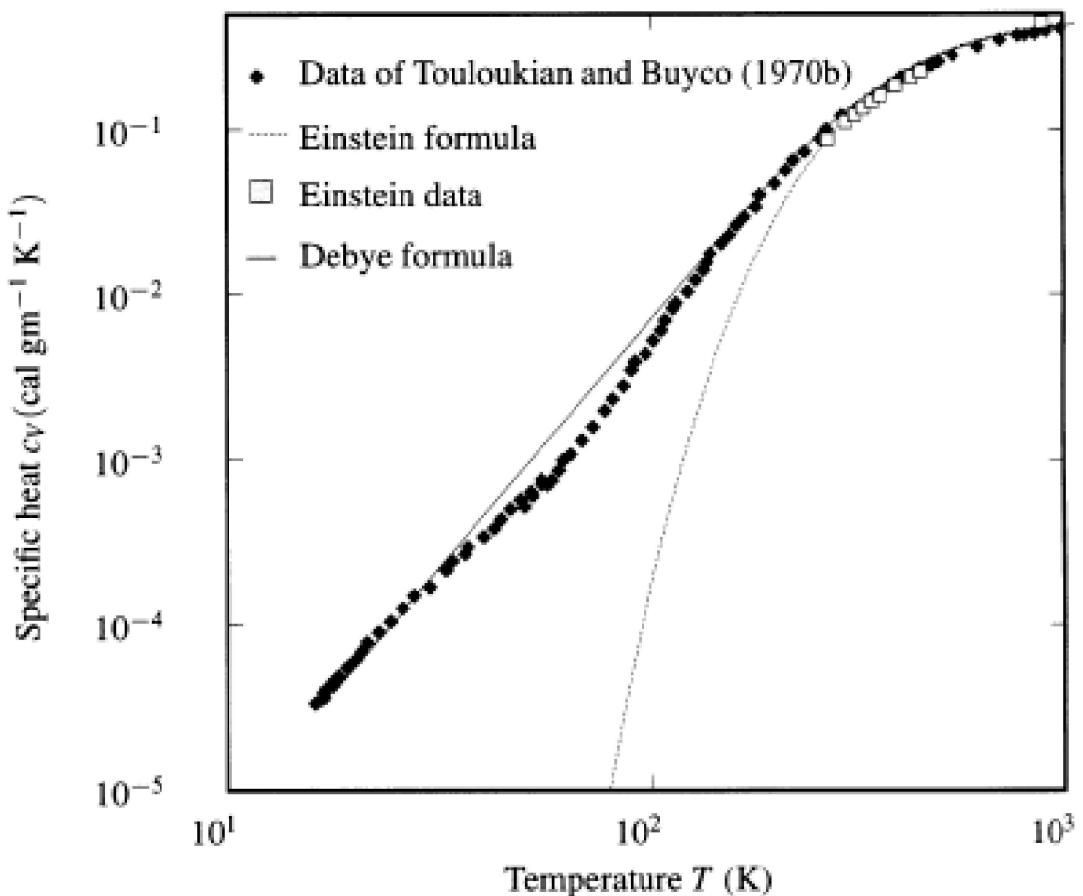
L'énergie est

$$U \approx k_B T \cdot 3N \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

Et la capacité calorifique est

$$C_V \approx 12Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \propto T^3$$





Capacité calorifique à basse température de l'argon solide, reportée en fonction de T^3 . Dans ce domaine de température, les résultats expérimentaux sont en excellent accord avec la loi de debye en T^3 avec $\theta_D=92,0\deg$

Température de Debye et conductibilité thermique

Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
344 0.85	1440 2.00													2230 0.27	1.29				75
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
158 1.41	400 1.56	Low temperature limit of θ , in kelvin Thermal conductivity at 300 K, in $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$												428 2.37	645 1.48				92
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
91 1.02	230 0.16	360. 0.16	420 0.22	380 0.31	630 0.94	410 0.08	470 0.80	445 1.00	450 0.91	343 4.01	327 1.16	320 0.41	374 0.60	282 0.50	90 0.02			72	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn _w	Sb	Te	I	Xe		
56 0.58	147 0.17	280 0.23	291 0.54	275 1.38	450 0.51	600 1.17	480 1.50	274 0.72	225 4.29	209 0.97	108 0.82	200 0.67	211 0.24	153 0.02			64		
Cs	Ba	La _f	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
38 0.36	110 0.14	142 0.23	252 0.58	240 1.74	400 0.48	430 0.88	500 1.47	420 0.72	240 3.17	165 71.9	71.9 0.46	78.5 0.35	105 0.08	119 0.08					
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			0.11	0.12	0.16		0.13		200 0.11	0.11	0.11	0.16	0.14	0.17	120 0.35	210 0.16			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
			163 0.54		207 0.28	0.06	0.07												

4. conductibilité thermique

Le coefficient k de conductivité thermique d'un solide est défini par rapport au flux de chaleur, en régime permanent, le long d'un barreau où règne un gradient de température dT/dx :

$$j_v = -k \frac{dT}{dx}$$

Où j_v est le flux d'énergie thermique, c'est-à-dire l'énergie transmise, à travers une section unité, par unité de temps.

Dans la direction x: $j_v = -n < v_x > c \Delta T$

- n est la concentration en molécules,
- c est la capacité calorifique d'une particule
- ΔT entre les extrémités d'un libre parcours moyen de particules est donné par:

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} d = \frac{dT}{dx} v_x \tau$$

Où τ est le temps moyen séparant deux collisions,

Le flux résultant d'énergie (en considérant les deux sens du flux de particules) est donc:

$$\begin{aligned}
 j_v &= -n \langle v_x \rangle c \Delta T \\
 &= -n \langle v_x \rangle v_x \tau c \frac{dT}{dx} \\
 &= -n \langle v_x^2 \rangle \tau c \frac{dT}{dx} \\
 &= -\frac{1}{3} n \langle v^2 \rangle \tau c \frac{dT}{dx} \\
 &= -\frac{1}{3} v \ell C \frac{dT}{dx} = k \frac{dT}{dx}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle \\
 \Rightarrow \langle v_x^2 \rangle &= \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle
 \end{aligned}$$

Avec $C \equiv nc$
 $\ell = v\tau$

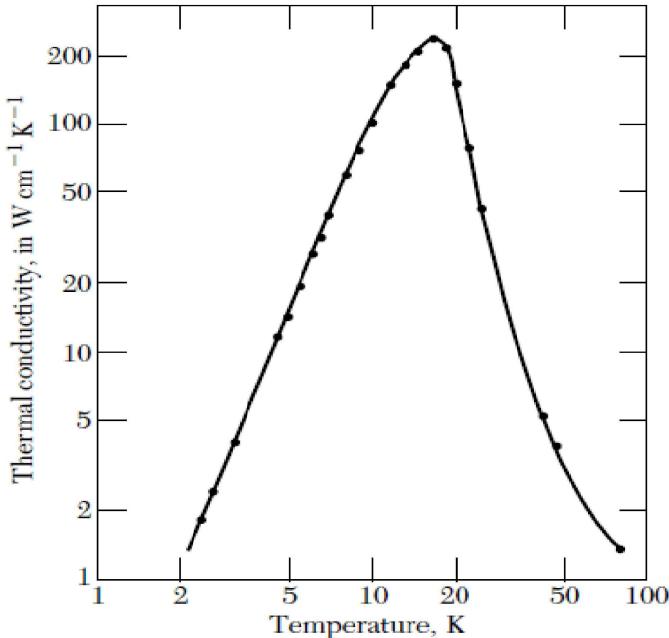
le libre parcours moyen des phonons, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par un phonon entre deux collisions successives

$$\implies k = \frac{1}{3} C v \ell$$

La conductivité thermique est déterminée par
 1) la capacité calorifique par unité de volume,
 2) la vitesse moyenne des molécules
 et 3) leur libre parcours moyen.

5. Conductibilité thermique en fonction de T

L'évolution de k en fonction de T est donnée dans le modèle cinétique par le produit $\tau(T) \cdot C_v(T)$. À très basse température l'évolution de k est déterminée par le comportement en T^3 de C_v et à haute température par le comportement en $1/T$ de τ car C_v est approximativement constant. k passe donc par un maximum dont la position et l'amplitude dépendent des imperfections et des dimensions du cristal.



Variation avec la température de la conductibilité thermique d'un cristal de fluorure de sodium de haute pureté.