

But de cette série : compréhension du modèle de Debye

1. Distribution de Planck ou de Bose-Einstein

La distribution de Planck ou de Bose-Einstein donne le nombre moyen de phonons dans le mode défini par \mathbf{k}, s :

$$\langle n_{\mathbf{k},s} \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{k_B T}\right) - 1} \quad (1)$$

- (a) Déterminer le comportement de la fonction $\langle n_{\mathbf{k},s} \rangle + \frac{1}{2}$ à haute température.

Indications :

- définir $x = \frac{\hbar\omega_s}{k_B T}$; à haute température $x \ll 1$;
 - faire un développement limité et montrer que $\langle n(x) \rangle \approx \frac{1}{x} \frac{1}{(1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2 + \dots)}$
 - faire un développement limité de la fonction $f(x) = \frac{1}{(1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2)}$
- pour trouver que $\langle n(x) \rangle \approx \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{x}{12}$

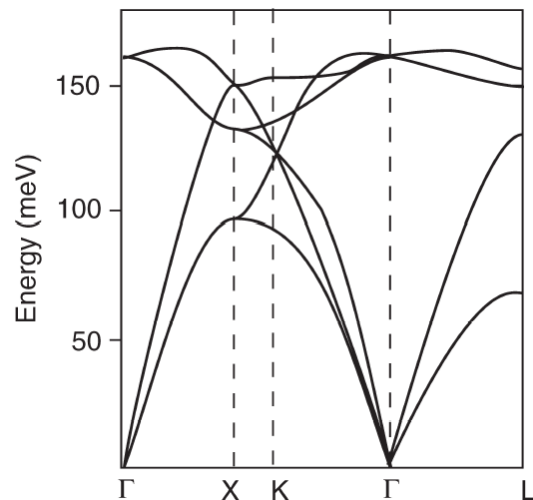
- (b) En calculant quelques valeurs point par point ou à l'aide d'un logiciel, dessiner $\langle n_{\mathbf{k},s} \rangle + \frac{1}{2}$ (expression exacte donnée par l'eq. 1) en fonction de $y = \frac{k_B T}{\hbar\omega_s}$.

2. Nombre d'occupation moyen, nombre de phonons

Nous avons vu au cours que $\langle n_{\mathbf{k},s} \rangle$ représente le nombre d'occupation moyen des phonons dans le mode normal \mathbf{k}, s :

$$\langle n_{\mathbf{k},s} \rangle = \frac{1}{\exp[\hbar\omega_s(\mathbf{k})/k_B T] - 1}$$

- (a) A partir des courbes de dispersion pour le diamant montrées à la figure ci-contre, estimer le nombre d'occupation $\langle n \rangle$ pour tous les modes au point L, à 300 K, à 1000 K et à 3000 K. ($k_B \approx 0.08617 \text{ meV K}^{-1}$).
- (b) Comment ces résultats expliquent qualitativement les valeurs de la chaleur spécifique du diamant en fonction de la température ? (voir pdf sur Moodle)



3. Vecteur d'onde de Debye

On considère successivement les réseaux suivants : un réseau unidimensionnel de maille a , un réseau bidimensionnel carré de côté a et un réseau cubique d'arête a . Chaque système est composé de N mailles primitives.

- (a) Considérer le réseau 1D. Utiliser les conditions aux bords périodiques et trouver les valeurs de k permises pour des modes normaux de vibration. Combien de valeurs k y a-t-il dans une maille primitive du réseau réciproque ?
- (b) Les réseaux ont une base mono-atomique. Donner les expressions du vecteur d'onde de Debye k_D pour les trois réseaux.
- (c) Dans le cas des réseaux 1D et 2D, représenter la 1ère zone de Brillouin ainsi que l'ensemble des vecteurs k pris en compte dans le modèle de Debye.
- (d) Considérer le système 2D avec maintenant une base di-atomique. Combien de mailles primitives et combien d'atomes y a-t-il ? Trouver l'expression de k_D , en sachant qu'on décrit toutes les branches dans ce modèle. Faire une représentation graphique analogue à celle du point (c).

4. Expression de c_v dans le modèle de Debye

Au cours nous avons trouvé l'expression pour la chaleur spécifique dans le modèle de Debye :

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{k^3 dk}{\exp(\hbar ck/k_B T) - 1}$$

En faisant le changement de variable $x = \frac{\hbar ck}{k_B T}$ et en définissant la température de Debye θ_D telle que $k_B \theta_D = \hbar ck_D$, montrer que

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

où n est la densité atomique.

1. Distribution de Planck ou de Bose-Einstein

(a) Comportement de la fonction $\langle n_{\mathbf{k},s} \rangle$ à haute température :

en faisant la substitution $x = \frac{\hbar\omega_s}{k_B T}$, on a $\langle n(x) \rangle = \frac{1}{e^x - 1}$.

Pour $x \ll 1$, on développe l'exponentielle : $e^x = 1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \dots$.

Note : En général, on arrête le développement de l'exponentielle au terme en x^2 . Il est nécessaire de considérer aussi le terme en x^3 pour expliquer les effets anharmoniques, comme la déviation de la chaleur spécifique par rapport à la loi classique de Dulong et Petit.

On trouve :

$$\langle n(x) \rangle \approx \frac{1}{(1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \dots) - 1} = \frac{1}{x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{6}x^3 + \dots} = \frac{1}{x} \frac{1}{(1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2 + \dots)}$$

Il s'agit maintenant de faire un deuxième développement limité au voisinage de $x = 0$.

On définit la fonction

$$f(x) = \frac{1}{(1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2)} \quad \rightarrow f(0) = 1$$

Pour $f'(x)$ on obtient :

$$f'(x) = -\frac{\frac{1}{2} + \frac{1}{3}x}{(1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2)^2} \quad \rightarrow f'(0) = -\frac{1}{2}$$

Pour $f''(x)$ on obtient :

$$f''(x) = \frac{-\frac{1}{3}(1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2)^2 + 2(1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2)(\frac{1}{2} + \frac{1}{3}x)}{(1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{6}x^2)^4} \quad \rightarrow f''(0) = -\frac{1}{3} + 2\frac{1}{4} = \frac{1}{6}$$

On a alors :

$$f(x) \approx f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2}f''(0)x^2 = 1 - \frac{1}{2}x + \frac{1}{12}x^2$$

Pour $\langle n(x) \rangle$ on trouve :

$$\langle n(x) \rangle \approx \frac{1}{x} \left(1 - \frac{1}{2}x + \frac{1}{12}x^2\right) = \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{x}{12}$$

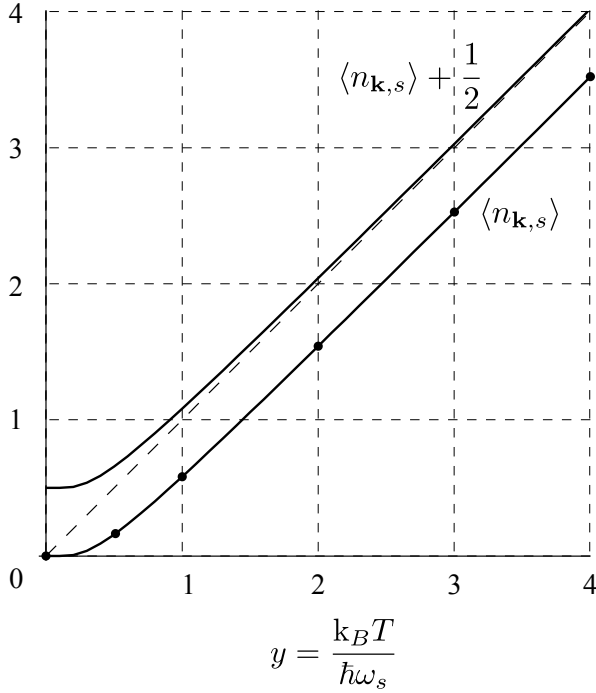
A très haute température ($x \ll 1$), $\langle n_{\mathbf{k},s} \rangle \rightarrow \frac{k_B T}{\hbar\omega_s} - \frac{1}{2}$, c'est-à-dire $\langle n_{\mathbf{k},s} \rangle + \frac{1}{2} \rightarrow \frac{k_B T}{\hbar\omega_s}$, ce qui correspond au comportement classique.

(b) Pour la représentation graphique, il est utile de choisir $y = \frac{k_B T}{\hbar\omega_s}$. On peut calculer quelques valeurs de $\langle n(y) \rangle = \frac{1}{e^{1/y} - 1}$:

$y = 0$	$\langle n(y) \rangle \approx 0$
$y = 0.5$	$\langle n(y) \rangle \approx 0.16$
$y = 1$	$\langle n(y) \rangle \approx 0.58$
$y = 2$	$\langle n(y) \rangle \approx 1.54$
$y = 3$	$\langle n(y) \rangle \approx 2.53$
$y = 4$	$\langle n(y) \rangle \approx 3.52$

On voit que la fonction $\langle n(y) \rangle$ tend rapidement vers $y - \frac{1}{2}$.

On peut aussi montrer que $\langle n(y) \rangle$ tend vers zéro avec une dérivée nulle.



La figure montre les fonctions

$\langle n(y) \rangle$ et $\langle n(y) \rangle + \frac{1}{2}$

pour $y = \frac{k_B T}{\hbar \omega_s}$.

2. Nombre d'occupation moyen, nombre de phonons

On déduit les valeurs de $\hbar \omega$ au point L à partir du graphe. Il y a 6 modes (dont 2 sont dégénérés à deux à deux). Les valeurs approximatives sont reportées à la première colonne du tableau. Pour calculer le nombre d'occupation des ces modes on calcule d'abord la valeur de $k_B T$ pour les trois températures :

$T = 300$ K, $k_B T \approx 26$ meV (Note : typiquement par simplicité on fait le calcul avec 25 meV)

$T = 1000$ K, $k_B T \approx 86$ meV

$T = 3000$ K, $k_B T \approx 260$ meV

Ensuite on utilise l'expression de $\langle n \rangle$ pour calculer les valeurs aux trois températures (voir tableau) :

$\hbar \omega$ (meV) en L	$T = 300$ K $\langle n \rangle$	$T = 1000$ K $\langle n \rangle$	$T = 3000$ K $\langle n \rangle$
70	0.073	0.79	3.2
130	0.007	0.28	1.5
150	0.003	0.21	1.3
155	0.002	0.20	1.2

On voit que à température ambiante ($T = 300$ K) le nombre d'occupation est très faible même pour le mode à plus basse énergie. Cela signifie que seulement une petite partie de tous les modes du solide est excitée, ce qui explique le fait que à température ambiante la valeur de c_v du diamant est beaucoup plus basse que la valeur de Dulong et Petit.

A $T = 1000$ K, le nombre de phonons moyen est encore inférieur à 1.

A $T = 3000$ K, le nombre d'occupation moyen est > 1 pour les 4 modes : tous les modes du solide peuvent être excités aisément. Les valeurs de $\langle n \rangle + 1/2$ approchent la limite classique, et en effet à cette température la chaleur spécifique atteint la valeur de Dulong et Petit.

Dans le diamant la constante de rappel est très grande (c'est lié au fait que la liaison covalente est très rigide) et la masse des atomes est faible. Ces facteurs impliquent que les modes de vibration ont des énergies élevées.

3. Vecteur d'onde de Debye

(a) On impose que

$$u(na) = u(na + Na) \text{ avec } u = a_k e^{i(kna - \omega t)}$$

$$a_k e^{i(kna - \omega t)} = a_k e^{i(k(n+N)a - \omega t)} \rightarrow 1 = e^{i(kNa)} \rightarrow k_j = \frac{2\pi}{Na} j \text{ avec } j \in \mathbb{Z}$$

Pour $j = N$, on trouve $k = 2\pi/a$, donc $k \equiv G$, un vecteur du réseau réciproque. Par conséquent, il y a N vecteurs k permis dans une maille primitive du réseau réciproque.

On peut choisir la première zone de Brillouin au lieu d'une maille primitive quelconque. Dans ce cas, pour $j = \pm N/2$ on trouve $k = \pm\pi/a$, vecteurs correspondant aux bords de la première zone de Brillouin. Comme attendu, il y a N valeurs k permises dans la première zone de Brillouin.

(b) Pour conserver le nombre de modes, k_D doit être tel que la "sphère" (à 1D c'est un segment et à 2D un disque) de Debye contient le même nombre de vecteurs k qu'il y a dans la première zone de Brillouin, c'est-à-dire N .

Quelle est la densité de k permis ? On peut trouver le volume associé à chaque valeur k et donc la densité de valeurs k permises :

à 1D, volume associé = $\frac{2\pi}{Na}$	densité = $\frac{Na}{2\pi}$
à 2D, volume associé = $\frac{(2\pi)^2}{Na^2}$	densité = $\frac{Na^2}{(2\pi)^2}$
à 3D, volume associé = $\frac{(2\pi)^3}{Na^3}$	densité = $\frac{Na^3}{(2\pi)^3}$

Pour les "sphères" de Debye :

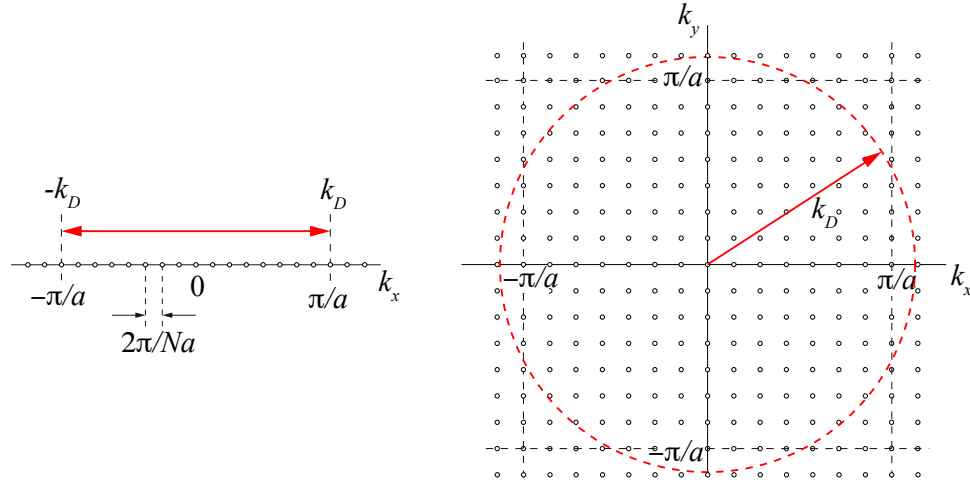
$2k_D \frac{Na}{2\pi} = N$	\Rightarrow	$k_D = \frac{\pi}{a}$	à 1D
$\pi k_D^2 \frac{Na^2}{(2\pi)^2} = N$	\Rightarrow	$k_D = \frac{2\sqrt{\pi}}{a} \approx 1.13 \frac{\pi}{a}$	à 2D
$\frac{4}{3} \pi k_D^3 \frac{Na^3}{(2\pi)^3} = N$	\Rightarrow	$k_D = \frac{\sqrt[3]{(6\pi^2)}}{a} \approx 1.24 \frac{\pi}{a}$	à 3D

Autrement dit, si on se réfère par exemple au cas 2D, la superficie délimitée par la circonférence de Debye est identique à celle de la 1ère zone de Brillouin, mais la forme est différente car la circonférence de Debye n'est pas affectée par le réseau cristallin (et est

uniquement fonction de la densité atomique). De façon équivalente, à 3D le volume de la sphère de Debye est égal au volume de la première zone de Brillouin.

L'existence des branches longitudinales et transversales est prise en compte par un facteur multiplicatif lors du calcul de u et de c_p .

- (c) Cas 1D à gauche, cas 2D à droite. Les valeurs k permises par les conditions aux bords périodiques sont représentées par les petits cercles. En réalité, comme N est très grand (taille macroscopique du solide), les valeurs de k sont très denses, quasi-continues.

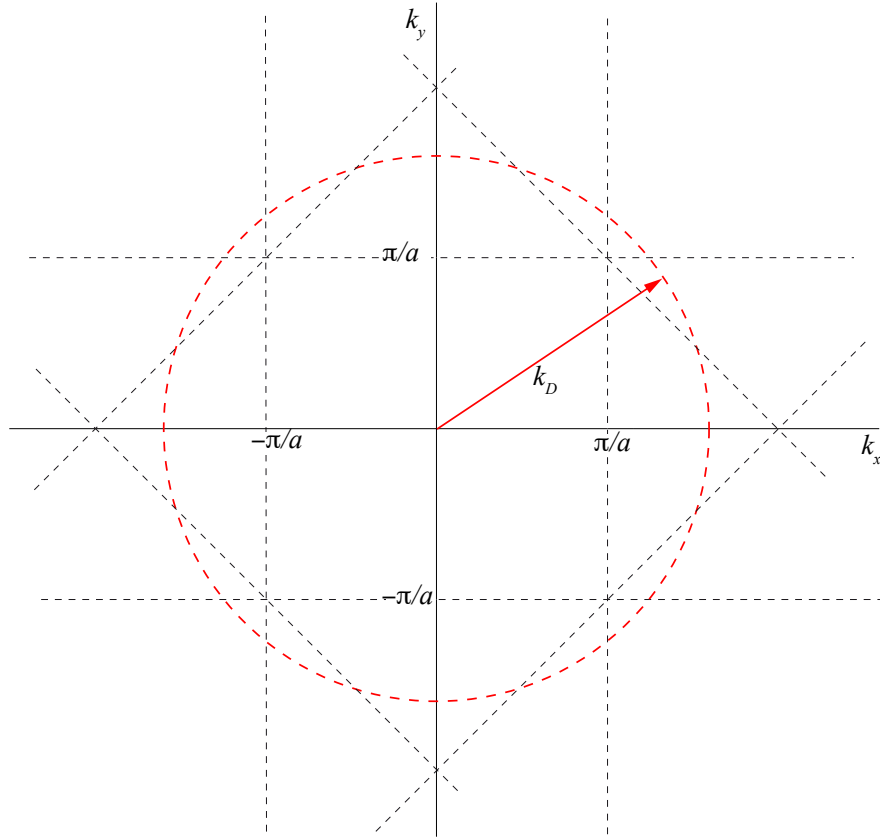


- (d) Comme le nombre de mailles est N , le nombre d'atomes est $2N$. Avec deux atomes par maille dans un système 2D, la "sphère" de Debye doit contenir $2N$ valeurs k (si l'on considère un schéma de zones étendu comme montré dans la figure à la page suivante) puisque il faut aussi tenir compte des branches optiques. Dans cette figure, par simplicité, les k_x, k_y admis par les conditions aux bords (c'est-à-dire les petits cercles de la figure précédente), ne sont pas représentés explicitement. Donc on a :

$$\pi k_D^2 \frac{Na^2}{(2\pi)^2} = 2N \quad \Rightarrow \quad k_D = \frac{2\sqrt{2\pi}}{a} \approx 1.59 \frac{\pi}{a}$$

On obtiendrait le même résultat en considérant un schéma de zones réduit : dans ce cas pour chaque vecteur k dans la première zone de Brillouin il y a 2 valeurs ω (une pour la branche acoustique et une pour la branche optique), d'où le facteur 2 par rapport au cas discuté en (b).

On peut aussi l'exprimer en disant que la "sphère" de Debye doit contenir autant de vecteurs k qu'il y en a dans deux zones de Brillouin. Le "volume" de la "sphère" de Debye est égal à 2 fois le "volume" d'une zone de Brillouin.



4. Expression de c_v dans le modèle de Debye

Au cours nous avons trouvé l'expression pour la chaleur spécifique dans le modèle de Debye :

$$\begin{aligned}
 c_v &= \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{k^3 dk}{e^{\hbar ck/k_B T} - 1} \\
 &= \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{-k^3 dk e^{\hbar ck/k_B T} \left(-\frac{\hbar ck}{k_B} \frac{1}{T^2} \right)}{(e^{\hbar ck/k_B T} - 1)^2} \\
 &= \frac{3(\hbar c)^2}{2\pi^2 k_B} \frac{1}{T^2} \int_0^{k_D} \frac{k^4 dk e^{\hbar ck/k_B T}}{(e^{\hbar ck/k_B T} - 1)^2}
 \end{aligned}$$

changement de variable : $x = \frac{\hbar ck}{k_B T} \rightarrow k = \frac{k_B T}{\hbar c} x, dk = \frac{k_B T}{\hbar c} dx$

definitions : $k_B \theta_D = \hbar ck_D = \hbar \omega_D$; $x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}$

$$\begin{aligned}
c_v &= \frac{3(\hbar c)^2}{2\pi^2 k_B} \frac{1}{T^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \\
&= \frac{3k_B}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \\
&= \frac{3k_B}{2\pi^2} k_D^3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \\
&= 9nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}
\end{aligned}$$

où dans le dernier passage nous avons utilisé $k_D^3 = 6\pi^2 n$, avec n la densité atomique.