

## Introduction à la physique statistique: pouvoir thermoélectrique, chaleur spécifique et conductivité thermique

Simon Charles

Laboratoire CRISMAT, Caen, France  
courriel: charles.simon@ensicaen.fr

(version provisoire non validée destinée aux notes des étudiants participant à l'école de Carcans mai 2008)

### Introduction :

Ce cours présente une introduction au niveau « licence de physique » de la physique statistique appliquée au calcul microscopique des grandeurs importantes dans cette école. Il existe trois contributions importantes pour le calcul de la chaleur spécifique : les phonons, les électrons et les spins. Je vais insister principalement sur le calcul de la chaleur spécifique  $C_p$ , et donc sur celui de l'entropie  $S$ , puisque c'est le point de départ du calcul.

La conductivité électrique  $\sigma$  est donnée dans la théorie de Boltzmann par  $Ne^2\tau/m$  où  $N$  est la densité de charges,  $e$  la charge de l'électron,  $\tau$  le temps de vie d'un électron balistique et  $m$  la masse de l'électron.  $Ne$  est la charge,  $e/m$  l'accélération et  $\tau$  le temps d'accélération. En réalité, ce modèle oublie complètement le côté quantique de l'électron et est souvent très faux. Cet aspect sera développé par le cours de R. Frésard. La conductivité thermique  $K_{th}$  va avoir plusieurs origines : les phonons, les électrons et les spins. Pour les phonons, on aura dans un modèle simple  $1/3C_p v^2 \tau$ . Pour les électrons:  $\pi^2/3 (k_B/e)^2 T \sigma$  (loi de Wiedemann-Franz).  $2 \cdot 10^{-8} W \Omega/K^2$ . Mais attention, là encore, les temps de relaxation peuvent être différents dans la conductivité thermique et électrique. Pour le calcul du pouvoir thermoélectrique noté ici  $S_J$  pour le distinguer de l'entropie, on peut se reporter au cours de Ch. Goupil qui montre que  $S_J$  est relié au flux d'entropie par particule  $dS/dN$ . On peut également montrer directement (merci à R. Frésard de m'avoir fait cette remarque) que :  $dU=TdS+\mu dN=0$ . En écriture en flux,

$$J_U = T J_S + \mu J_N$$

En l'absence de flux de courant (ce sont les conditions de l'effet Seebeck)  $S_J = k/e \mu/kT = 1/e dS/dN$ . Le sens du pouvoir thermoélectrique est assez clair : on a un flux de particules (phonons, électrons ou spins) qui portent éventuellement une charge (courant électrique), une énergie (courant de chaleur) et le pouvoir thermoélectrique correspond à l'entropie du porteur. Pour l'avoir en  $\mu V/K$ , c'est le rapport  $k/e$  qui intervient ( $0.86 \mu V/K$ ). Dans la

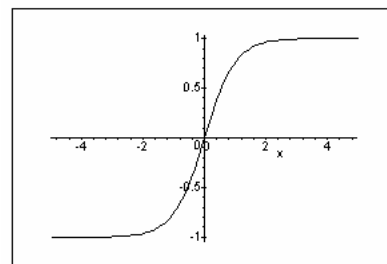
réalité, c'est plus complexe et cette approximation est très limitante.

### Partie 1: Rappels de thermodynamique statistique

Pour calculer les quantités thermodynamiques, nous allons utiliser la thermodynamique statistique. Elle suppose que la probabilité de rencontrer un état d'énergie  $E$  est proportionnelle à  $\exp(-\beta E)$ , où  $\beta$  est une constante. Pour montrer que la probabilité doit avoir cette forme, il suffit d'écrire que le résultat doit être indépendant du choix du zéro d'énergie : soit  $f(E)$  la fonction recherchée. La probabilité vaut  $f(E)/\Sigma f(E) = f(E+a)/\Sigma f(E+a)$ , donc il faut que  $f(E+a)=f(E)f(a)$ . Seule l'exponentielle convient. On voit ainsi que l'hypothèse de Boltzmann est très naturelle.

Prenons l'exemple d'un système de 1 spins  $1/2$  dans un champ magnétique  $H$ . L'énergie Zeeman vaut  $-\mu H/2$ . La probabilité de trouver  $1/2$  est  $\exp(-\beta\mu H/2)/Z$  et celle de  $-1/2$  est  $\exp(\beta\mu H/2)/Z$  où  $Z = \exp(\beta\mu H/2) + \exp(-\beta\mu H/2)$  est le facteur de normalisation. L'aimantation du système vaut

$$M = p(1/2)M(1/2) + p(-1/2)M(-1/2) \\ = \mu/2(\exp(\beta\mu H/2) - \exp(-\beta\mu H/2)) / (\exp(\beta\mu H/2) + \exp(-\beta\mu H/2)) = \mu/2 \text{Th}(\beta\mu H/2)$$



**Figure 1** : aimantation d'un spin  $1/2$  en fonction du champ magnétique appliqué (en unité de  $2kT/\mu$ )

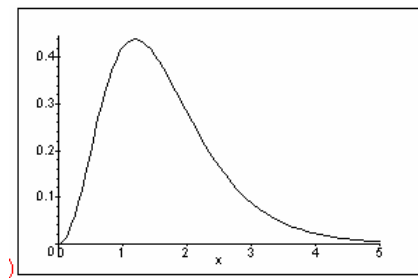
et l'énergie du système se calcule de même

$$E = -\mu H/2 \text{Th}(\beta\mu H/2).$$

Quel est le sens de  $\beta$ ? En supposant le champ H petit, on peut calculer la susceptibilité  $\chi=dM/dH$  et on trouve:  $\chi = \beta (\mu/2)^2$ . En l'identifiant à la loi de Curie d'un composé paramagnétique, on trouve  $\beta = 1/kT$ , où k est la constante de Boltzmann. Le même calcul peut être effectué pour le gaz parfait, qui est un gaz de particules sans interactions d'énergie  $\frac{1}{2} m v^2$ .  $mv = \hbar k$  avec  $k=n 2\pi/L$ . Il faut calculer la pression P dans un modèle cinématique et trouver le résultat bien connu du gaz parfait  $P=1/\beta$ . En l'identifiant à  $PV=NkT$ , on retrouve  $\beta =1/kT$ .

La chaleur spécifique est obtenue en dérivant deux fois par rapport à la température:

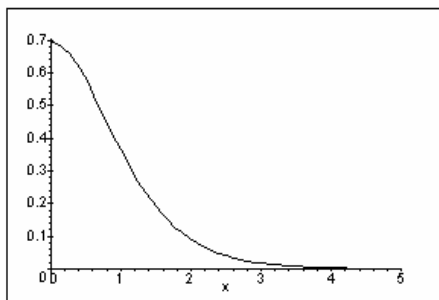
$$C_{1/2} = k (\beta\mu H/2)^2 / \text{Ch}^2(\beta\mu H/2).$$



**Figure 2** : chaleur spécifique d'un spin  $\frac{1}{2}$  en fonction du champ magnétique appliqué (en unité de  $2kT/\mu$ )

Pour accéder à l'entropie, il faut intégrer  $\int C/T dT$ , ce qui conduit à

$$S = k (\ln(2\text{Ch}(\beta\mu H/2)) - (\beta\mu H/2) \text{Th}(\beta\mu H/2)).$$



**Figure 3** : entropie d'un spin  $\frac{1}{2}$  en fonction du champ magnétique appliqué (en unité de  $2kT/\mu$ )

Cette expression n'est pas très simple, mais a deux limites simples :  $k \ln(2)$  en champ nul ou température infinie, 0 dans l'autre limite. L'entropie correspond à  $k \ln(\text{nombre d'états})$ .

Cette introduction s'intéressait à un seul spin  $\frac{1}{2}$ . C'est encore un peu simpliste et on peut généraliser simplement aux spins plus élevés en comptant le nombre d'états possibles (voir par exemple les formules complètes dans le livre de Diu de physique statistique). Pour N spins identiques, indépendants et discernables, il suffit de multiplier le résultat par N et la chaleur spécifique ou l'entropie par spin reste identique.

Le cas où il existe des corrélations entre les spins est bien plus complexe. Il conduit à l'existence de transitions de phases et ne sera pas traité ici. En ce qui concerne les phonons, ce sont en général des petits termes correctifs, mais pour les électrons, c'est très important (Fermions lourds, transition isolant métal, ...). Pour le magnétisme, cela conduit aux phases magnétiques (ferromagnétisme, etc...) qui auront donc des propriétés différentes. Juste un mot, à ce sujet : une approximation très utilisée est celle du champ moyen, où l'effet des spins voisins est introduit par le biais d'un champ moyen agissant sur le spin du site considéré. Dans le magnétisme, cette approximation est en général très mauvaise.

## Partie 2: Le cas des phonons.

Les phonons sont des bosons, ils peuvent donc prendre des valeurs d'énergie d'un oscillateur quantique. Pour simplifier, commençons par des modes localisés, un atome qui vibre dans la cage formées par ses voisins. Soit  $\omega$  la fréquence propre de vibration. L'énergie de l'oscillateur est  $\hbar\omega$  et sa probabilité

$$\exp(-\beta\hbar\omega)/Z$$

avec  $Z = \sum \exp(-\beta n \hbar \omega) = 1/(1 - \exp(-\beta \hbar \omega))$

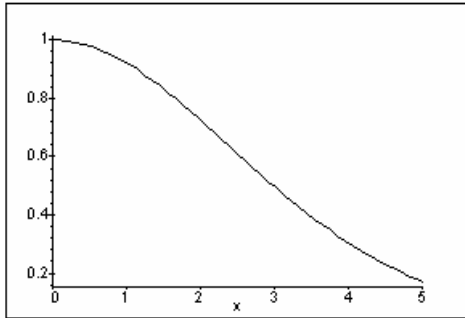
On peut alors calculer E, puis  $C_p$  comme dans le cas des spins, en supposant les phonons indépendants.

$$C = (\beta\hbar\omega)^2 \exp(\beta\hbar\omega) / (\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2$$

Ce modèle s'appelle le modèle d'Einstein, il conduit à une limite exponentielle à basse température, et une limite d'une entropie de k par oscillateur à haute température.

Une généralisation simple est celle du modèle de Debye, qui suppose le cas d'une chaîne linéaire d'atomes identiques, et étudie ses modes propres : on peut montrer que ces modes sont indexés par un nombre d'onde k, quantifiés en  $n 2\pi/L$  où L est la longueur de la chaîne et n un entier. L'énergie vaut alors  $ck$ , où c est la vitesse du son, et on peut calculer l'énergie totale en sommant tous les modes jusqu'à une fréquence limite qu'on appelle la fréquence de Debye et qui correspond à la vibration

en opposition de phase de deux atomes voisins. On trouve alors une loi en  $T^3$  à basse température et une limite constante  $k$  à haute température



**Figure 4** : chaleur spécifique du modèle d'Einstein en fonction de  $\beta$ .

En ce qui concerne la conductivité thermique  $K_{th}$  Debye a proposé de la calculer dans une théorie cinétique avec un libre parcours moyen et un temps de relaxation  $\tau$ . Le flux de particules est  $nv$ . Si  $C$  est la chaleur spécifique, en passant d'une région de température  $T$  à  $T+dT$ , la particule gagne  $CdT$  et  $dT = dT/dx \cdot v \tau$ . Le flux d'énergie vaut alors

$$v_x^2 C \tau \frac{dT}{dx}$$

et  $K_{th} = v^2 C \tau / 3$ . (Le facteur 3 vient de la moyenne spatiale à trois dimensions).

Pour diminuer la conductivité thermique, il existe deux possibilités : on peut diminuer la chaleur spécifique, ou la constante de temps  $\tau$ . Pour la chaleur spécifique, il s'agit principalement du nombre de modes (nombre d'atomes par maille). Une méthode alternative est de diminuer le libre parcours moyen : c'est ce qui est fait en introduisant des atomes libres dans des cages (« rattling »), qui sont mal couplés au reste de la structure. Récemment, il a été proposé d'utiliser des nanomatériaux où le libre parcours moyen est fixé par la taille des objets.

### Partie 3: Le gaz de Fermi

En ce qui concerne les électrons, le problème se complique un peu car ce sont des fermions. L'entropie par porteur n'est pas du tout  $3/2k$ . Elle est à peu près  $k \pi^2/2 T/T_F$ , où  $T_F$  est appelée température de Fermi. Un seul électron peut occuper un état quantique (deux si on tient compte du spin). A température nulle, tous les états sont occupés jusqu'au niveau de Fermi exactement. La température qui correspond à l'énergie de Fermi est

très élevée (20 000K), donc on est à très basse température.

Pour calculer la dépendance linéaire de la chaleur spécifique électronique, on utilise une astuce : on coupe l'intégrale qui calcule l'énergie moyenne en deux termes : l'un à température nulle, qu'il n'y a pas à calculer pour la chaleur spécifique puisqu'il ne dépend pas de la température, l'autre contient la différence entre les deux termes.

$$C = k^2 \pi^2 / (m v_F^2) T = \gamma T$$

L'énergie transportée par porteur est  $v_F^2 C \tau$  où  $C = k \pi^2 / 2 kT/E_F$ .

$$K_{th} = k^2 \pi^2 / 3 T N \tau / m$$

ce qui ressemble à la conductivité électrique  $Ne^2 \tau / m$ .

Pour le pouvoir thermoélectrique,

$$S_j = k/e \pi^2 / 3 kT \frac{d \ln(n(E))}{dE}$$

(formule de Mott). Cela permet de sonder le nombre de porteurs au niveau de Fermi. (très utilisé dans les cuprates où l'effet Hall ne marche pas bien à cause des macles et des joints de grains). Dans les semi-conducteurs de gap  $E_g$ ,

$$S_j = k/e E_g / kT$$

Ceci suppose qu'il n'y a pas de corrélations électroniques et un seul type de porteurs. En première approximation, on introduit une masse effective qui prend en compte les corrélations et augmente la masse des porteurs. Dans le cas des fermions lourds, l'augmentation de masse peut atteindre un facteur 50. Un article de Kamran Behnia [1] montre qu'il existe une relation linéaire entre le pouvoir thermoélectrique et le coefficient  $\gamma$  de la chaleur spécifique.

Dans la formule de Boltzmann, on exprime le pouvoir thermoélectrique à partir de la fonction  $\sigma(E)$  de corrélation des vitesses  $v(k)$  et on obtient :

$$S_j = k/e \pi^2 / 3 kT \left( \frac{d \ln(\sigma(E))}{dE} \right)$$

avec

$$\sigma(E) = e^2 \tau(E) \int dk \delta(E-E(k)) v(k) v(k)$$

où  $\tau(E)$  est le temps de relation qui peut dépendre de  $E$ . Dans la limite où  $T$  est petit,  $\tau(E) = \tau_0 \exp(\zeta)$  ce qui donne  $\zeta/E_F$  pour le premier terme de  $S_j$ . Le deuxième terme donne  $3/2E_F$ .

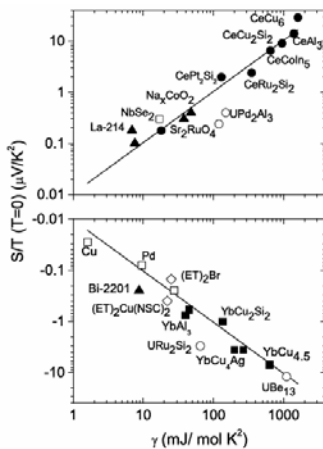
$$S_J = k/e \pi^2/2 \quad kT/E_F (1 + 2/3 \zeta)$$

On peut rapprocher cette formule de  $C/e = k/e \pi^2/2 \quad kT/E_F$  et donc obtenir :

$$S_J = C/e (1 + 2/3 \zeta)$$

Dans cette formule, le temps de relaxation apparaît dans le pouvoir thermoélectrique (il n'apparaît pas dans la chaleur spécifique, qui n'est pas une propriété de « transport »). Cependant, il y a dans la formule de Boltzmann une approximation et on peut se poser la question de savoir si elle est justifiée. Si on suppose que le temps de relaxation ne dépend pas de E,  $\zeta = 0$ . Dans un modèle où il y a un libre parcours moyen constant,  $\zeta = -1/2$ . Attention, C est ici la chaleur spécifique par porteur libre... (il faudra multiplier par un nombre de l'ordre du nombre d'Avogadro...)

Si on oublie ce problème, on voit que une augmentation des corrélations électroniques, qui augmentent la valeur de  $\gamma$ , va augmenter de la même façon le pouvoir thermoélectrique (à basse température, dans la zone linéaire en T). La figure ci dessous montre ce point de façon assez claire.



**Figure 5 :** d'après Behnia et al. Relation entre  $S_J/T$  et  $\gamma$  dans différents matériaux, montrant la relation générale entre pouvoir thermoélectrique et chaleur spécifique. En fait, ces données mélangent un peu les différentes gammes de température, mais ce type de graphe est très parlant.

#### Partie 4: L'entropie de spin

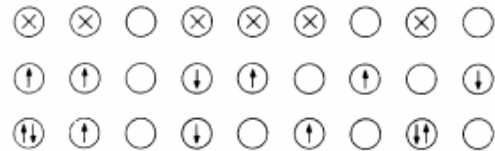
Nous avons regardé jusqu'ici la limite basse température où  $S_J$  varie en T. Plaçons nous maintenant dans l'autre limite (haute température) où  $S_J$  est constant. Dans cette limite, comme l'a montré C. Goupil dans son cours, le pouvoir thermoélectrique correspond à l'entropie portée par

porteur de charge. On peut le calculer dans des modèles simples de porteurs indépendants :

Par exemple, pour un système isolant avec une conductivité par sauts,  $S = k \ln(g)$  où g est la dégénérescence de chaque état. On calcule alors,

$$S_J = k/e \quad d \ln(g)/dN$$

$g = N! / (Na! (N-Na)!)$  et donc (utilisant la formule de Stirling  $\ln(N!) = N \ln(N)$ )



**Figure 6 :** Schéma de la conduction par sauts, sans spins, avec spins (état doublement occupés autorisés ou interdits).

$$S_J = k/e (\ln(Na/N) - \ln(1-Na/N))$$

Et avec des spins : JP Doumerc ajoute le rapport des dégénérescences de spin [2].

$$S_J = k/e (\ln(Na/N) - \ln(1-Na/N) + \ln(g) - \ln(g'))$$

Où g et g' sont les dégénérescences de spins et d'orbitales des deux états possibles de chaque site. Un exemple dans les cobaltites sera donné dans le cours de Sylvie Hébert où cela semble marcher très bien.

#### Conclusion

Nous avons présenté quelques exemples simples de calculs de l'entropie en physique statistique et montré sur ces cas simples que ces considérations permettent de comprendre assez simplement l'optimisation du facteur de mérite dans un matériau thermoélectrique. Cependant, les préfacteurs, qui permettent une optimisation plus fine sont très complexes à calculer et un cours comme celui-ci reste très grossier dans ses prédictions.

#### References :

On peut lire avec intérêt des livres de base comme : Thermodynamique statistique, C. Chahine P. Devaux (Dunod)

- 1- K. Behnia, D. Jaccard, and J. Flouquet, J. Phys. Condens. Matter 16, 5187 (2004).
- 2- JP Doumerc, JSSC 110, 419 (1994).

