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

Simon Charles

Introduction

- Ce cours présente une introduction au niveau « licence de physique » de la physique statistique appliquée au calcul microscopique des grandeurs importantes.

- trois contributions importantes pour C_p et S:
  - Phonons
  - Electrons
  - Spins

Conductivité électrique

- conductivité électrique $\sigma = Ne^2\tau/m$ (Boltzmann)

où N est la densité de charges, e la charge de l'électron, τ le temps de vie d'un électron balistique et m la masse de l'électron.

Ne est la charge, e/m l'accélération et τ le temps d'accélération.

- En réalité, ce modèle oublie complètement le coté quantique de l'électron et est souvent très faux. Cet aspect sera développé par le cours de R. Frésard.

Conductivité thermique

- 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 $1/3\ C_p\ v^2\ \tau$.
- Pour les électrons: $\pi^2/3\ (k_B/e)^2 T\sigma$ (loi de Wiedemann-Franz). $2\ 10^{-8}$ W Ω/K^2.
- les temps de relaxation peuvent être différents dans la conductivité thermique et électrique.

Pouvoir thermoélectrique

- pouvoir thermoélectrique noté ici S_J (pour le distinguer de l'entropie
- S_J est relié au flux d'entropie par particule dS/dN.
- $dU=TdS+\mu dN=0$
- $J_U = T\ J_S + \mu\ J_N$

- effet Seebeck: $S_J = k/e\ \mu/kT = 1/e\ dS/dN$.
- 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.
- $k/e = 0.86\ \mu V/K$
- Dans la réalité, c'est plus complexe et cette approximation est très limitante.

Rappels de thermodynamique statistique

- la thermodynamique statistique suppose que la probabilité de rencontrer un état d’énergie E est proportionnelle à $\exp(-\beta E)$, où β 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.

Exemple

- 1 spins ½ dans un champ magnétique H.
- L'énergie Zeeman vaut $-\mu H/2$.
- La probabilité $p(½) = \exp(-\beta\mu H/2)/Z$ et

$p(-½) = \exp(\beta\mu H/2)/Z$ où

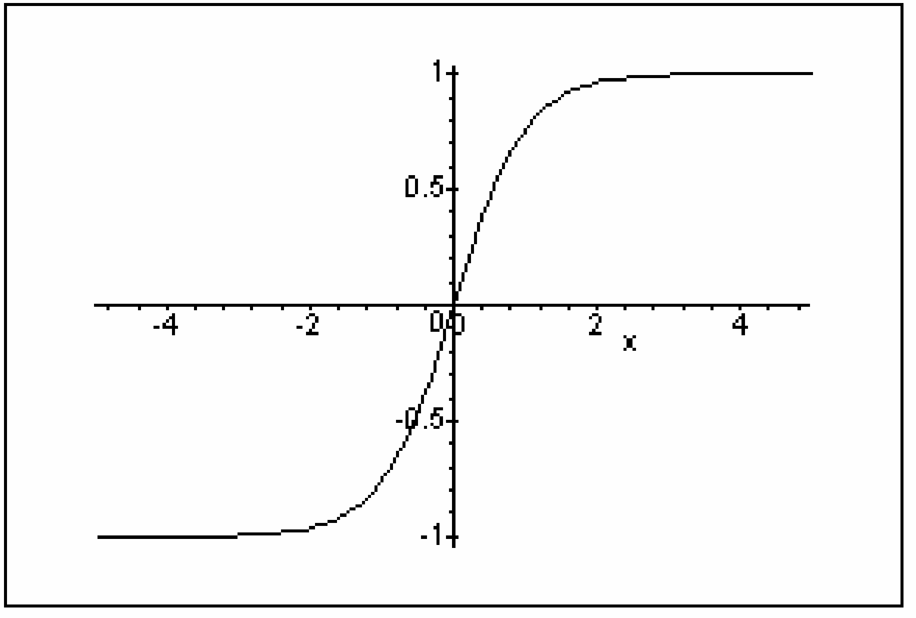
$Z = \exp(\beta\mu H/2) + \exp(-\beta\mu H/2)$ est le facteur de normalisation.

L'aimantation du système vaut

- $M = p(1/2)M(1/2) + p(-1/2)M(-1/2)$

$= \mu/2(\exp(\beta\mu H/2) - \exp(\beta\mu H/2))/(\exp(\beta\mu H/2) + \exp(-\beta\mu H/2))$

$= \mu/2 \mathrm{Th}(\beta\mu H/2)$



- et l'énergie du système se calcule de même
- $E = - \mu H/2 \, Th(\beta \mu H/2)$.
- Sens de β? on calcule la susceptibilité χ à partir de l'aimantation dM/dH et on trouve

$\chi = \beta \, (\mu/2)^2$ loi de Curie $\beta = 1/kT$

Gaz parfait idem.

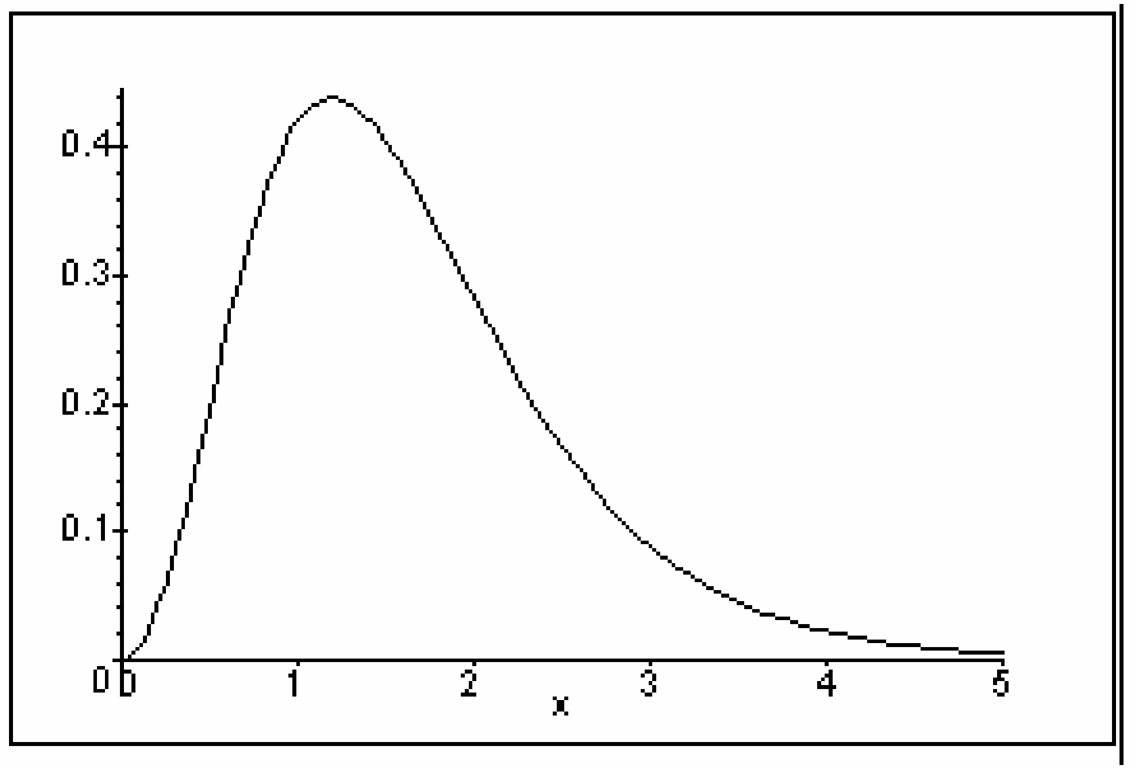
- et l’énergie du système se calcule de même
- $E = - \mu H/2 \ Th(\beta \mu H/2)$.
- Sens de β?

$\beta = 1/kT$ à partir de la susceptibilité $\chi = dM/dH = \beta (\mu/2)^2$

- Idem pour le gaz parfait $PV=kT$

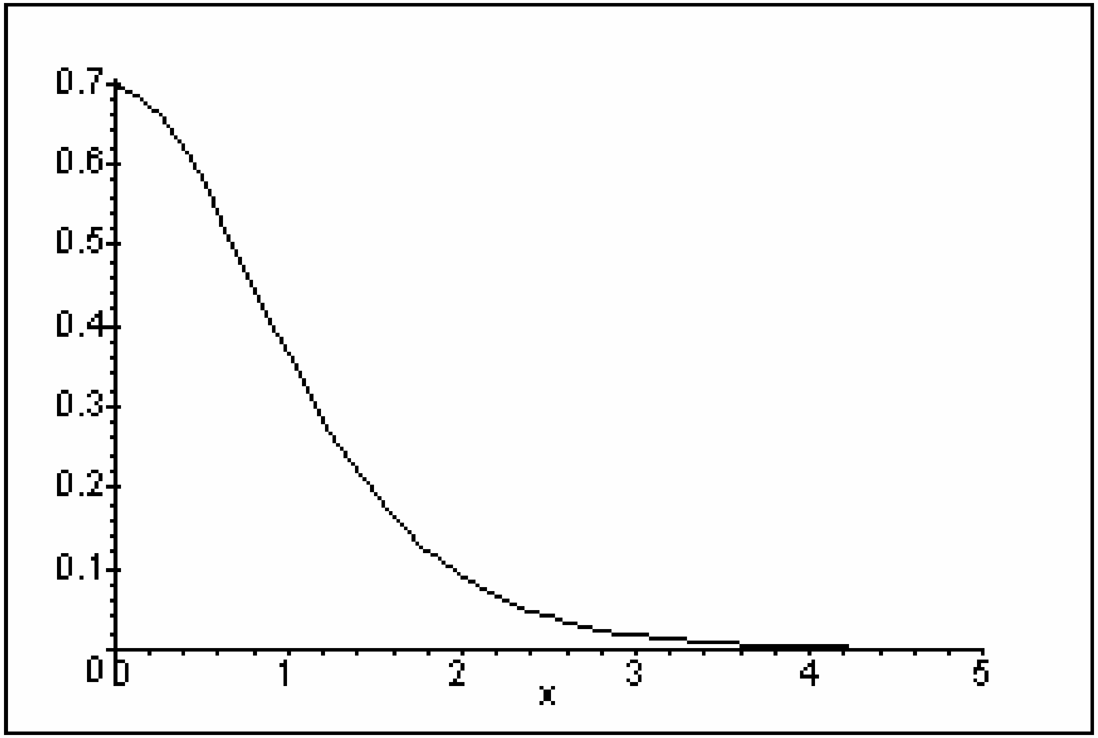
- On dérive deux fois E par rapport à la température

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



Entropie

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



Limites
Ln(2)
0

Corrélations?

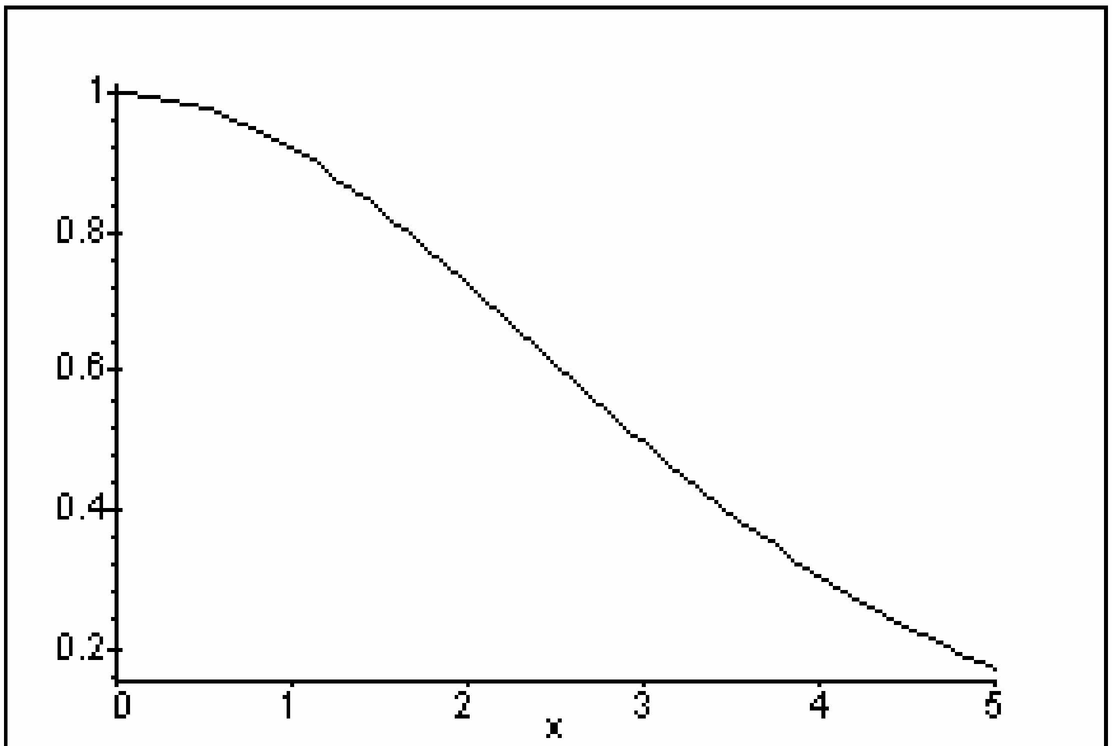
- Hypothèse champ moyen

Les phonons

- Oscillateurs harmoniques indépendants
- $P(\omega) = \exp(-\beta\hbar\omega)/Z$
- avec $Z=\Sigma \exp(-\beta\hbar\omega)= 1/(1-\exp((\beta\hbar\omega))$
- On peut alors calculer E, puis Cp comme dans le cas des spins, en supposant les phonons indépendants.

Modèle d'Einstein

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



Modèle de Debye

- On prend une chaîne linéaire d'atomes et on cherche les modes propres
- Les modes sont indexés par un nombre d'onde $k=n\ 2\pi/L$ (L longueur de la chaîne)
- L'énergie vaut $\omega = c\ k$ (c vitesse du son)
- Cp est en T^3 à basse température.

Conductivité thermique

- Debye théorie cinétique avec un libre parcours moyen et un temps de relaxation τ.
  - Le flux de particules est nv.
  - en passant d'une région de température T à T+dT, la particule gagne CdT et dT= dT/dx v t. Le flux d'énergie vaut alors
- $v_x^2 C\tau$ 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

- on peut diminuer la chaleur spécifique, il s’agit principalement du nombre de modes (nombre d’atomes par maille).
- ou la constante de temps τ. 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

Le liquide de Fermi

- 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 $p^2/2$ T/T_F, où T_F est appelée température de Fermi.

- Un seul électron peut occuper un seul 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 chaleur spécifique, 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.
- $C = k^2 \pi^2/(m\, v_F^2)\ \ T = \gamma\, T$

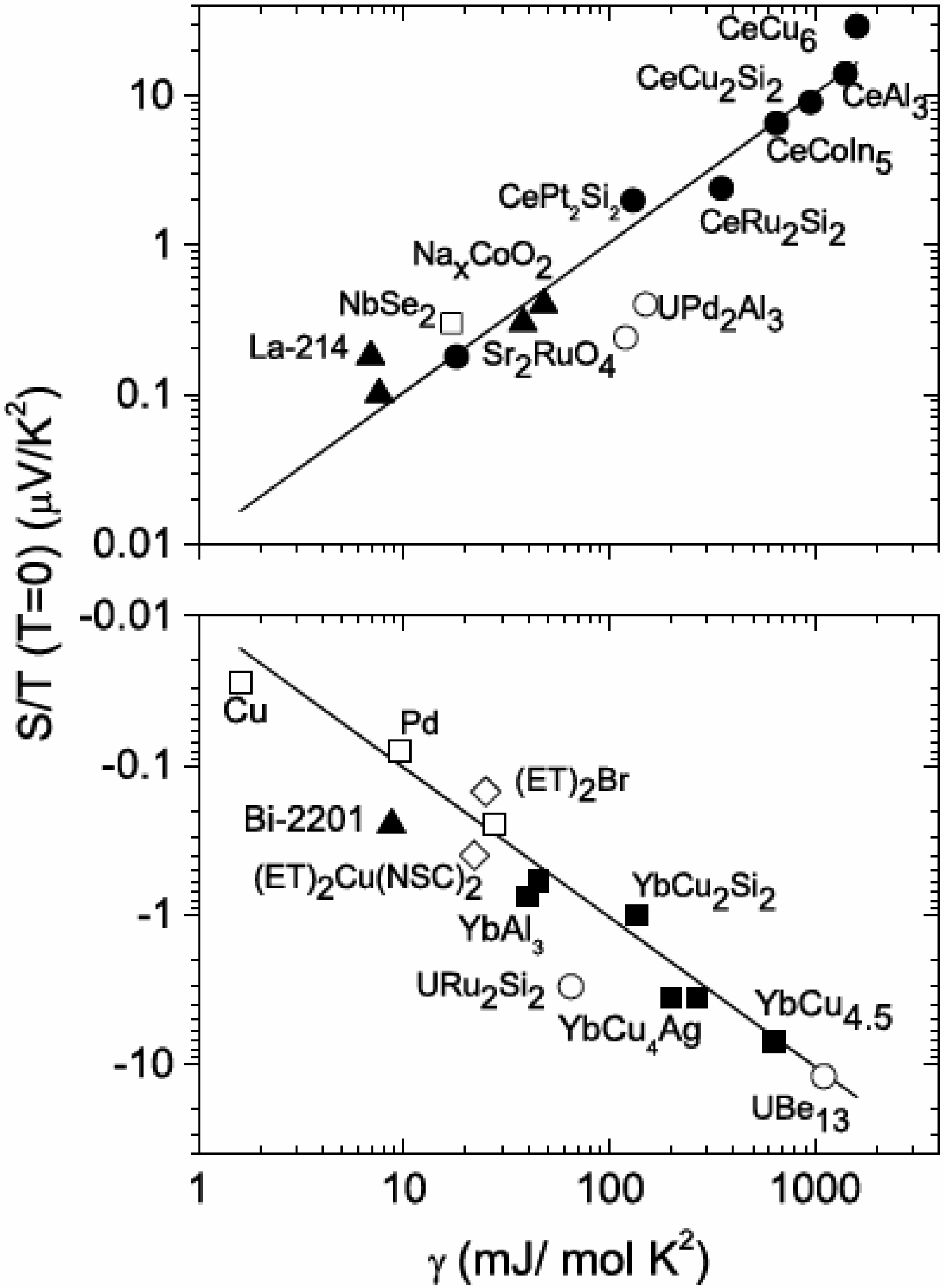
- L'énergie transportée par porteur est $v_F^2 C\tau$ où $C = k\, \pi^2/2\ kT/E_F$.

- $K_{th} = k^2 \pi^2/3\ TN\tau/m$
- ce qui ressemble à la conductivité électrique $Ne^2\tau/m$.
- Pour le pouvoir thermoélectrique,
- $S_J = k/e\ \pi^2/3\ \ kT\ \ d\ln(n(E))/dE$ (formule de Mott).

- Dans les semi-conducteurs de gap Eg
- $S_J = k/e\ Eg/kT$

- 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 joins de grains).

- 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 montre qu'il existe une relation linéaire entre le pouvoir thermoélectrique et le coefficient γ 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 :
- $S_J = k/e\ \pi^2/3 \quad kT \quad (\ d\ln(\sigma(E))/dE\ )$
- 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 ζ/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 :
- $S_J = C/e\ (1 + 2/3\ \zeta)$

- Boltzmann = approximation
- justifiée ? .

- Si on suppose que le temps de relaxation ne dépend pas de E, ζ =0. Dans un modèle où il y a un libre parcours moyen constant, ζ = - 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…)

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, le pouvoir thermoélectrique correspond à l'entropie portée par porteur de charge.

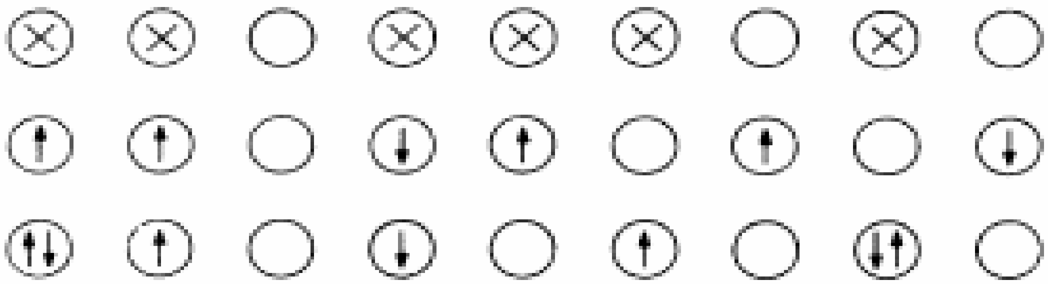
Exemple simple

- Par exemple, pour un système isolant avec une conductivité par sauts, S= k ln(g) où g est la dégénérescence de chaque état.
- S_J = k/e dln(g)/dN
- g = N ! / (Na ! (N-Na) !)

(utilisant la formule de Stirling ln(N !)=Nln(N)

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

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



Avec des spins

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