



Filière : SMP -- Semestre : VI

Module : Physique des Matériaux II

Chapitre3 : Vibration des Phonons

Pr Khechoubi El Mostafa

khechoubi@umi.ac.ma

Année universitaire 2024/2025



INTRODUCTION

Chapitre1 : Rappel Théorie des bandes – Propriétés des Semi-conducteur

Chapitre2 : Application – Physique des Semi-conducteurs

Chapitre3 : Vibration des Phonons

Chapitre4 : Défauts dans les cristaux

Chapitre5 : Propriétés optiques des matériaux

Chapitre6 : Propriétés électriques, magnétiques, supraconductivité

Les 2 grands types de phénomènes étudiés en physique des Matériaux sont :

Etude des propriétés des électrons

Du modèle classique (Drude) jusqu'à la théorie des bandes



Compréhension de tous les phénomènes électriques (Conducteurs
Semi-conducteur intrinsèque ou dopé ...)

Association d'une onde électronique à la dynamique des électrons

Etude des vibrations du réseau (Phonons)

Ondes de vibration



Ces vibrations sont quantifiées et le quantum d'énergie associé est le phonon

Compréhension des phénomènes de transport de chaleur



Ces vibrations jouent un rôle important dans les propriétés thermodynamiques et thermiques du cristal et interviennent aussi dans les excitations électroniques mettant en jeu des photons

Les phonons sont au son, ce que les photons sont à la lumière

Par définition

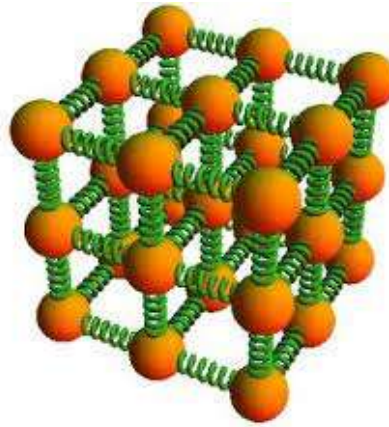
le photon est la plus petite unité d'énergie que peut posséder un mode de vibration lumineuse

le phonon est la plus petite quantité d'énergie que peut posséder un mode de vibration cristalline (vibration des atomes dans un solide).

Vibrations du réseau

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré que les atomes (ou ions) étaient fixes dans le cristal

En réalité, les atomes (ou ions) sont animés de vibrations autour de leur position d'équilibre



Ces vibrations ont des conséquences

Directes sur les propriétés des solides

Chaleur spécifique

Fusion

Conductivité thermique

Indirectes via leurs effets sur les électrons

Résistivité

Interaction attractive qui conduit au phénomène de supraconductivité

Dans ce qui suit, nous devons inclure le déplacement des atomes, autour de leurs positions d'équilibre, dans le réseau cristallin



Notion de vibration du réseau

Ces vibrations sont reliées

aux propriétés thermiques des cristaux

Capacité thermique

Conductivité thermique

Dilatation thermique

aux propriétés mécaniques des cristaux

Capacité à propager le son

Dilatation thermique



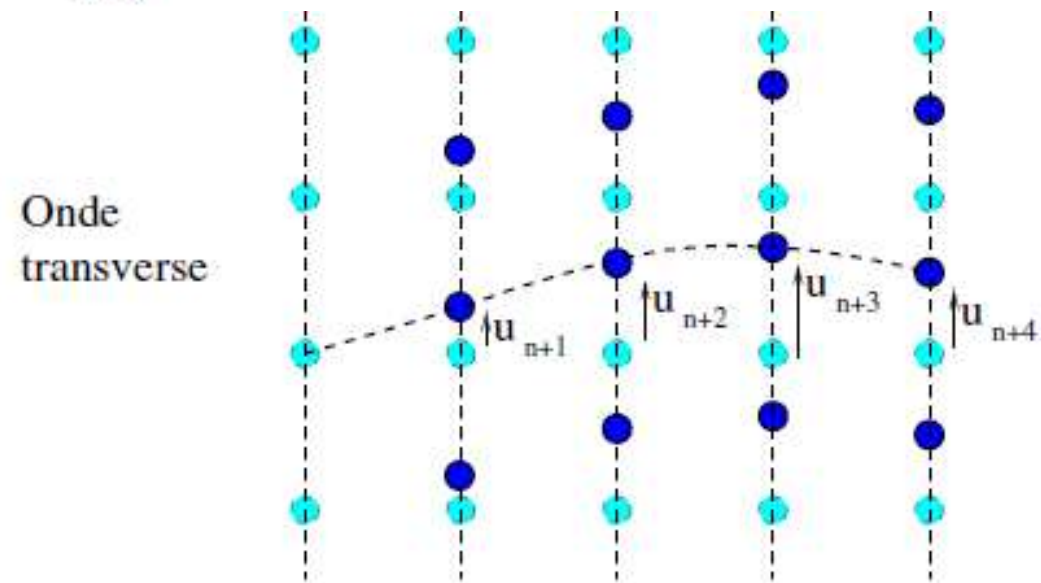
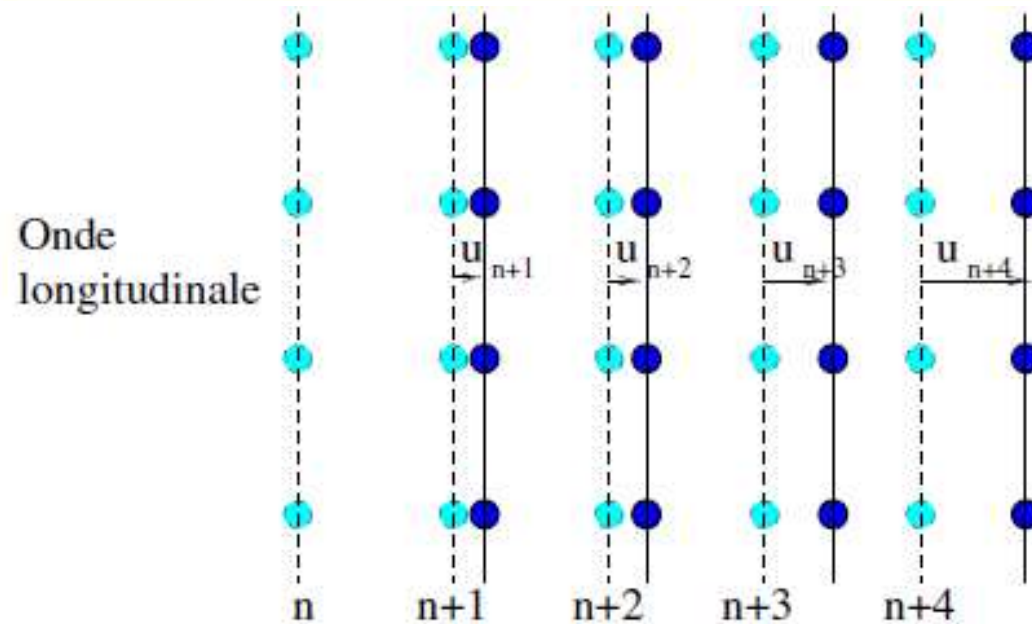
Une onde est une perturbation locale des propriétés du milieu qui se propage et qui transporte de l'énergie mais sans transport de matière

Les atomes ne se propagent pas, seule la vibration se propage

En mécanique quantique les corpuscules (matériels ou non) sont décrits par une onde (la fonction d'onde)

Cette fonction d'onde sert à décrire les propriétés de la particule

Les phonons correspondent à une vibration des atomes du cristal par rapport à leurs positions d'équilibre.



On considère les vibrations des atomes d'un cristal selon une direction privilégiée ([100], [110]...)

On décrit les vibrations classiquement par la résolution de l'équation de la dynamique

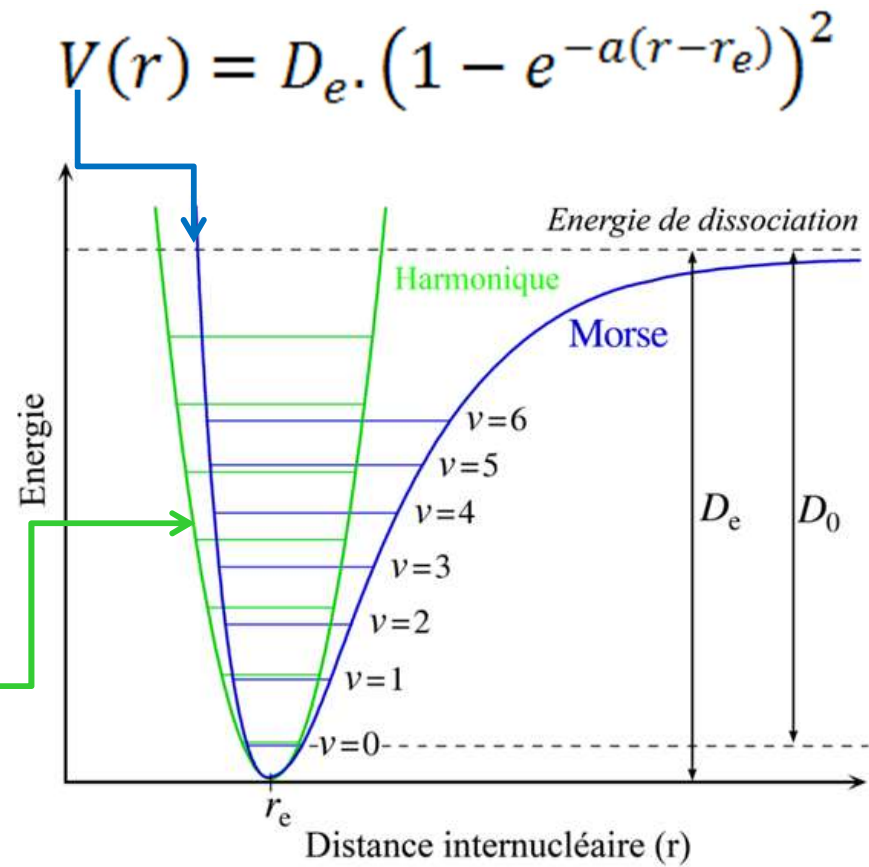
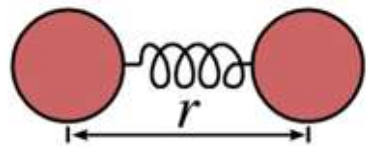
$$M \cdot \vec{a} = \sum \vec{F}_{ext}$$



Le potentiel de Morse est un modèle d'interaction pour une molécule constituée de deux atomes :

$$V(r) = D_e \cdot (1 - e^{-a(r-r_e)})^2$$

Autour de la position d'équilibre



Les interactions atomiques peuvent être approximées par un potentiel harmonique :

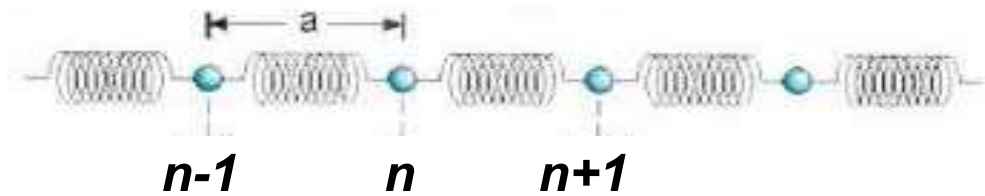
$$V(r) = \frac{\gamma}{2}(r - r_e)^2$$

γ : est la constante de force de rappel

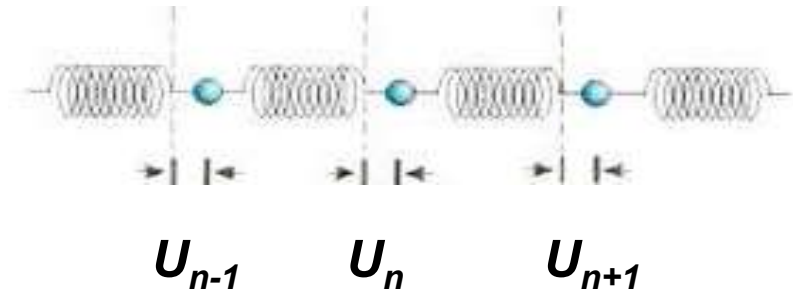
r_e : distance à l'équilibre

Chaîne monoatomique

Positions d'équilibres



Déplacements des
atomes par rapport aux
positions d'équilibres



Autour de la position d'équilibre, on peut considérer le potentiel harmonique

$$V(r) = \frac{\gamma}{2} (r - r_e)^2$$

L'atome (n) est repéré par : $x_n = n \cdot a + u_n$

L'énergie potentielle sur le plan « n » est alors donnée par la relation :

$$V_n = \frac{1}{2} \sum_p \gamma_p (u_n - u_p)^2$$

On ne s'intéressera qu'aux interactions entre premiers voisins

$$V_n = \frac{1}{2} \gamma [(u_n - u_{n-1})^2 + (u_n - u_{n+1})^2]$$

On appelle F_n la force s'exerçant sur l'atome (n) par ses voisins

La force dérivant du potentiel : $F_n = -\frac{dV_n}{du_n}$

$$F_n = -\gamma(u_n - u_{n-1}) - \gamma(u_n - u_{n+1})$$

$$F_n = \gamma(u_{n-1} + u_{n+1}) - 2\gamma u_n$$

$$M \cdot \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \gamma(u_{n-1} + u_{n+1}) - 2\gamma u_n$$

Nous cherchons des solutions harmoniques de la forme

$$u_n(t) = U_n e^{i\omega t}$$

Nous appliquons à la fonction U_n le théorème de Bloch

$$U_n = U_{n-1} e^{ika} = U_0 e^{in ka}$$

$$U_{n-1} = U_0 e^{i(n-1)ka}$$

$$U_{n+1} = U_0 e^{i(n+1)ka}$$

$$-M\omega^2 U_n e^{i\omega t} = [\gamma(U_{n-1} + U_{n+1}) - 2\gamma U_n] e^{i\omega t}$$

$$-M\omega^2 U_0 e^{inka} = \gamma[U_0 e^{i(n-1)ka} + U_0 e^{i(n+1)ka} - 2U_0 e^{inka}]$$

$$-M\omega^2 = \gamma[e^{-ika} + e^{ika} - 2]$$

$$M\omega^2 = 2\gamma[1 - \cos(ka)]$$

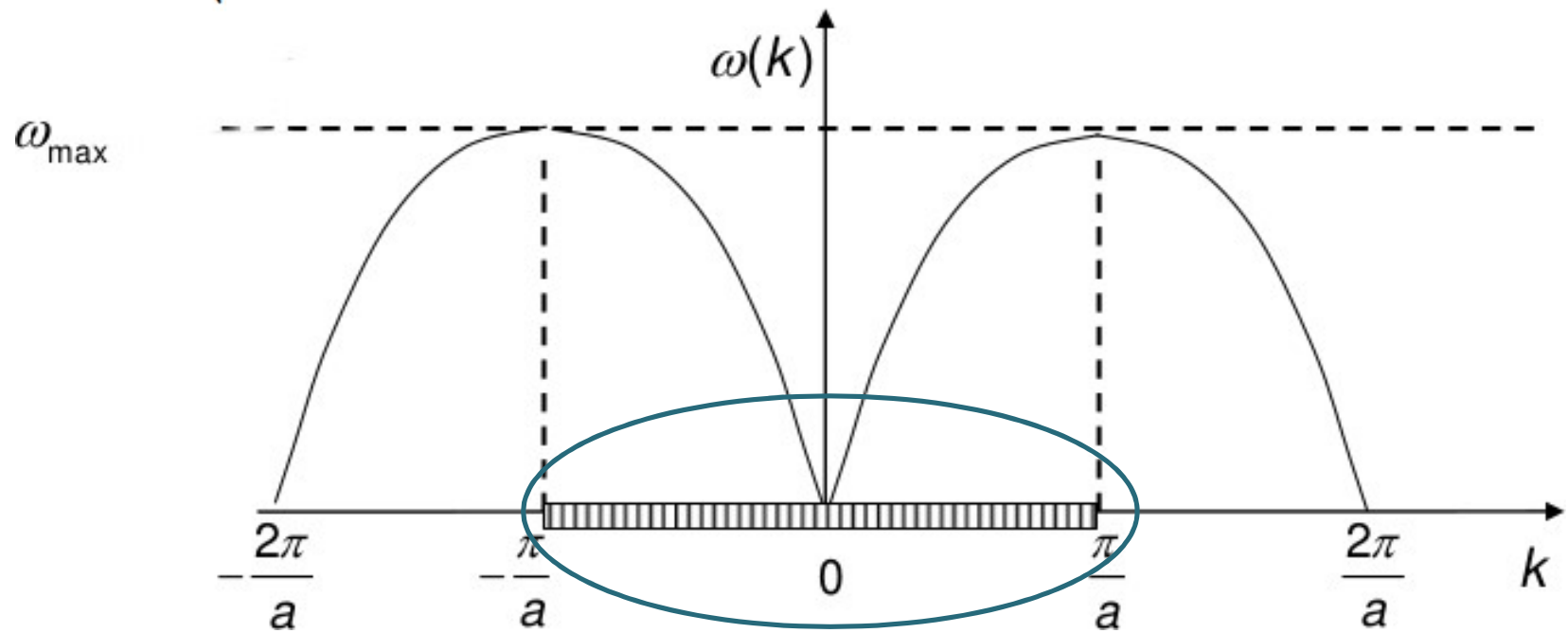
$$\omega^2 = \frac{4\gamma}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4\gamma}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

Relation de dispersion



$$\omega_{max} = \sqrt{\frac{4\gamma}{M}}$$



On peut se limiter à la 1^{ère} zone de Brillouin

Vitesse du son dans le cristal

On définit la vitesse du son (V_s) par la relation : $\omega = k \cdot V_s$

On travaille dans les conditions telles que : $ka \ll 1$

$$\sin\left(\frac{ka}{2}\right) \approx \frac{ka}{2} \qquad \omega \approx \frac{ka}{2} \sqrt{\frac{4\gamma}{M}} = ka \sqrt{\frac{\gamma}{M}}$$

La vitesse du son est alors donnée par la relation : $v_s = a \sqrt{\frac{\gamma}{M}}$

Vitesse de groupe

La vitesse de groupe représente la vitesse du centre du paquet d'ondes

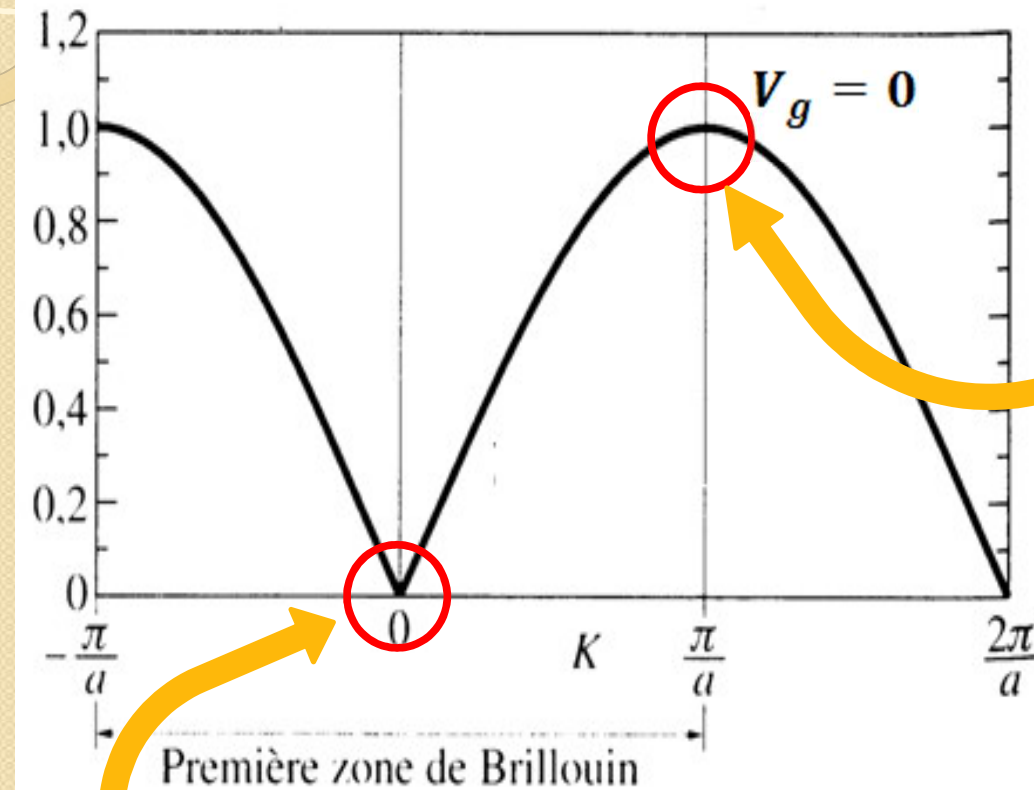
Elle est définie par la relation $V_g = \frac{d\omega}{dk}$

La vitesse de groupe est la vitesse de transmission de l'énergie dans le milieu

$$\omega = \sqrt{\frac{4\gamma}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

$$v_g = \sqrt{\frac{\gamma a^2}{M}} \cos\left(\frac{ka}{2}\right)$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{\gamma}{M}} a \cos\left(\frac{ka}{2}\right)$$



$$v_g = \sqrt{\frac{\gamma a^2}{M}}$$

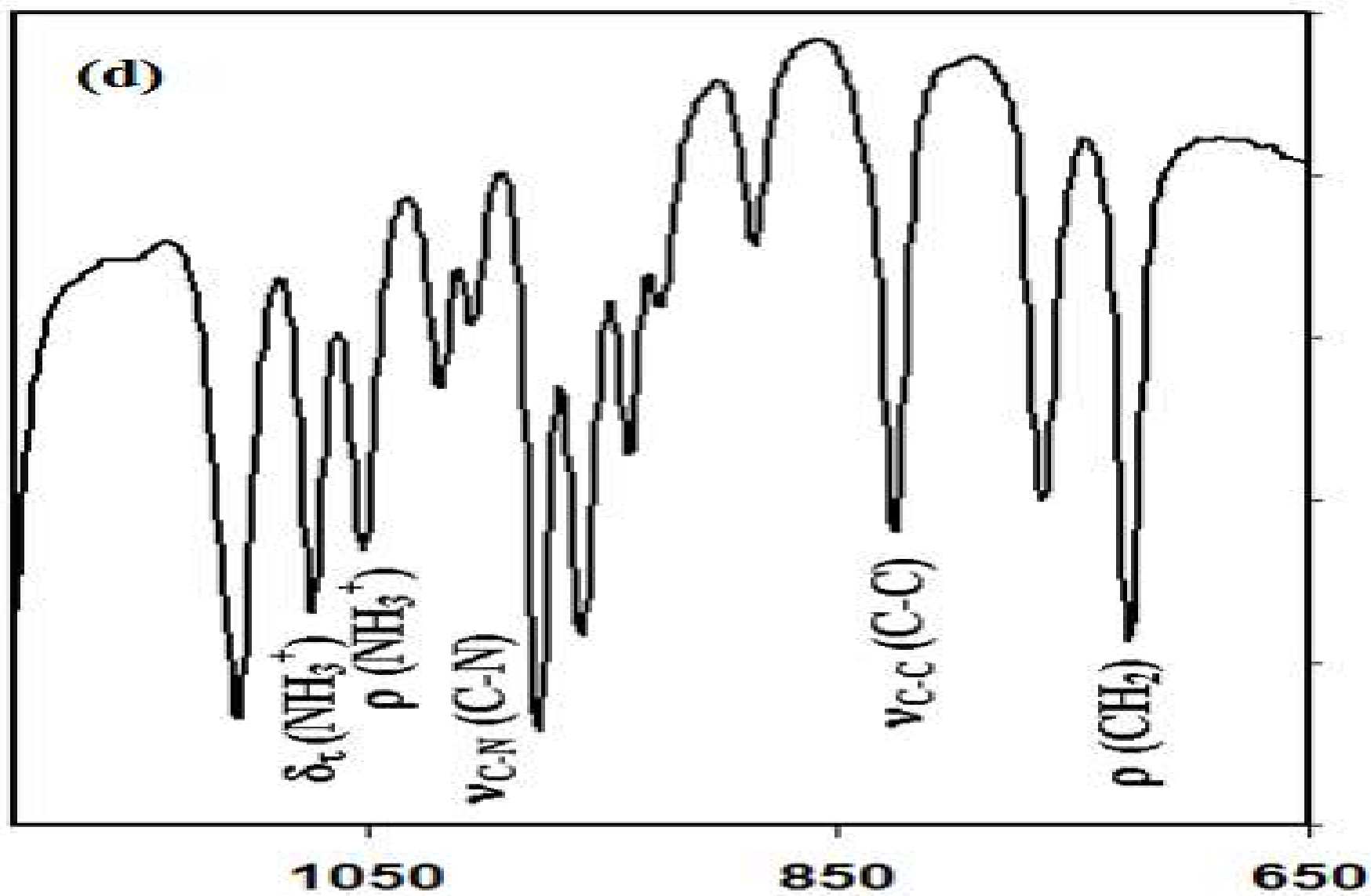
$$v_s = a \sqrt{\frac{\gamma}{M}}$$

$$v_g = v_s$$

Un autre exemple de la réflexion de Bragg !!!

Toute onde (vibration ou autres) est diffractée à la FZB

Il en résulte une onde stationnaire avec une vitesse de groupe nulle



Chaleur spécifiques des solides

Le traitement quantique du réseau d'oscillateurs harmoniques couplés que constitue le réseau cristallin permet de calculer l'énergie associée aux modes de vibration

Lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence ν gagne ou cède de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets d'énergie : $h\nu$

Ce paquet est considéré comme une quasi-particule, c'est à-dire une particule fictive « appelée phonon ». Les phonons sont décrits comme des bosons, ils obéissent à la statistique de Bose-Einstein.

La fonction d'occupation d'un niveau d'énergie $h\nu$ est donnée par la relation

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

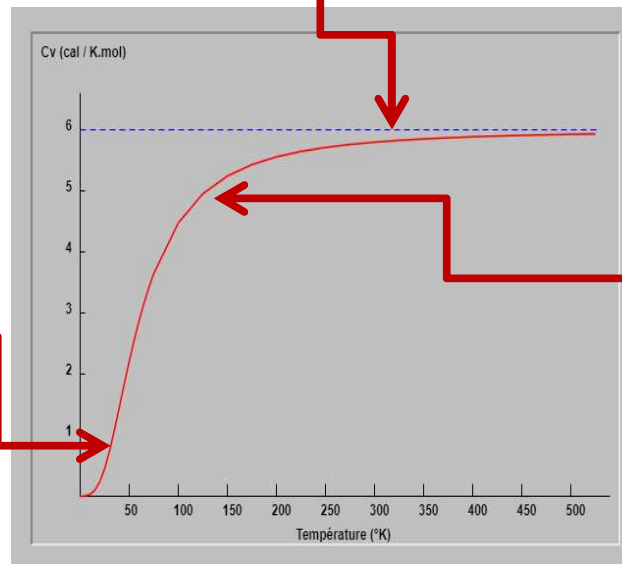
Propriétés thermiques en relation avec les phonons

Au début du **XX^{ème}** siècle les études sur les vibrations du réseau cristallin, à basses températures, ont permis le développement de deux modèles

À haute température cependant, les deux modèles concordent avec la loi de Dulong et Petit

***Modèle de Debye
1912***

Chaque atome du réseau cristallin se comporte comme un oscillateur harmonique quantique 3d
Les atomes vibrent tous à la même fréquence



***Modèle d'Einstein
1907***

Chaque atome du réseau cristallin se comporte comme un oscillateur harmonique quantique 3d
Les atomes vibrent tous à la même fréquence

Modèle d'Einstein

Dans un solide, les interactions entre particules ne sont jamais négligeables. Le modèle d'Einstein suppose néanmoins que chacun des atomes ou ions du cristal vibre autour de sa position d'équilibre indépendamment des autres

Le principal intérêt du modèle d'Einstein réside dans sa très grande simplicité mais, de façon plus précise, la possibilité de ramener l'étude d'un solide à celle d'un système de particules indépendantes

Les N atomes ou ions du cristal, bien qu'identiques, sont discernables puisqu'ils occupent des sites différents ; dans ce modèle, on les considère comme indépendants ; la fonction de partition Z du système est donc de la forme : $Z = z^N$

z est la fonction de partition d'un atome

$$\begin{aligned}\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} &= -u_0 + \left[\left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \left(n_y + \frac{1}{2} \right) + \left(n_z + \frac{1}{2} \right) \right] \hbar \omega_E \\ z &= \sum_{n_x, n_y, n_z=0}^{\infty} \exp \beta [u_0 - (n_x + n_y + n_z) \hbar \omega_E] \quad z = e^{\beta u_0} \left(\frac{1}{2 \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_E / 2)} \right)^3 \\ Z &= z^N = e^{N \beta u_0} \left(\frac{1}{2 \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega_E / 2)} \right)^{3N}\end{aligned}$$

L'énergie moyenne du système

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z$$

$$\bar{E} = -Nu_0 + \frac{3}{2} N \hbar \omega_E \coth(\beta \hbar \omega_E / 2)$$

La capacité calorifique

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}} - 1 \right)^2} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\text{sh}^2 \left(\frac{\hbar \omega_E}{2k_B T} \right)}$$

A haute température : $C_V = 3Nk_B$

Conforme à la loi empirique de Dulong et Petit

Modèle de Debye

L'étude des N atomes constituant un cristal 3d se ramène à celle d'un système de $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants

Approximation de Debye

Les atomes ne vibrent pas tous à la même fréquence

Il n'y a pas un seul mode de vibration



On parle de modes normaux de vibration



Il y a un spectre continu de pulsations ω

On introduit une densité de modes $\rho(\omega)$ telle que

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk$$

On considère les modes acoustiques en prenant comme relation de dispersion

$$\omega = k \cdot c$$

où c est la vitesse de groupe
(approximation des grandes longueurs d'onde)

$$\rho(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}$$

De plus on considère **une fréquence limite ω_D** de façon à retrouver le nombre correct de modes.

$$3N = \int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega$$

$$\omega_D = \left(18\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} c$$

On définit également la température de Debye : $T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$

L'énergie moyenne du système

$$\bar{E} = -E_0 + \int_0^{\omega_D} \hbar \omega \cdot \rho(\omega) \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

$$\bar{E} = -E_0 + \frac{V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \hbar \omega^3 \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

La capacité calorifique

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \hbar \omega^3 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \right) d\omega$$

$$x = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \quad C_v = \frac{V}{2\pi^2 c^3} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Aux basses températures

$$T \ll T_D$$

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

$$C_V = \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

Phonons localisés sur une impureté

Soit un réseau linéaire d'atomes identiques de masse « M » équidistants de « a ».
On remplace l'atome situé au milieu de la chaîne atomique par un atome d'impureté de masse « M' » ($M' < M$).

1- Ecrire les équations du déplacement relatives aux déplacements de l'atome d'impureté et d'un atome pur de la chaîne; on admet que la constante de rappel « γ » entre proches voisins est la même quelque soit l'atome considéré.

2- L'atome d'impureté, plus léger, entraîne dans son mouvement les atomes voisins. On cherchera une solution en forme d'onde amortie :

$$u_n = u_0 e^{-\alpha|n|a} e^{ikna} e^{i\omega t}$$

Quelle sera la valeur de la fréquence maximale de vibration