



HAL
open science

Conductibilité thermique des diélectriques à basse température

P. Résibois

► **To cite this version:**

P. Résibois. Conductibilité thermique des diélectriques à basse température. Journal de Physique et le Radium, 1958, 19 (10), pp.776-780. 10.1051/jphysrad:019580019010077600 . jpa-00235927

HAL Id: jpa-00235927

<https://hal.science/jpa-00235927>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE DES DIÉLECTRIQUES A BASSE TEMPÉRATURE

Par P. RÉSIBOIS,

Université Libre de Bruxelles (Belgique).

Résumé. — Nous présentons une objection à l'argument de Peierls sur le rôle spécial joué par les « Umklappprozess » dans la conductibilité thermique à basse température : par définition même, il semble que la quantité $\mathbf{J} = \sum \hbar \mathbf{k} n_{\mathbf{k}}$ soit seulement définie à un vecteur du réseau réciproque près ; nous ne pouvons donc pas donner « a priori » un rôle particulier à ces U. P.

Nous discutons l'expression du flux thermique et nous montrons que la condition nécessaire pour obtenir une conductibilité thermique finie est l'existence de chocs à trois phonons de fréquences ω , ω' et ω'' telles que ω' et ω'' restent finis quand $\omega \rightarrow 0$; les U. P. forment une classe particulière de tels processus.

Abstract. — We raise an objection against Peierls' argument concerning the special role played by « Umklappprozesse » in thermal conduction at low temperature : by the very definition of wave vectors, it seems that the quantity $\mathbf{J} = \sum \hbar \mathbf{k} n_{\mathbf{k}}$ is only defined « modulo » a reciprocal lattice vector ; we may then no more give « a priori » a particular importance to U. P. Discussing the expression for the thermal flow, we show that the condition to obtain a finite thermal conductivity is the existence of three phonons collisions of frequencies ω , ω' and ω'' , in which ω' and ω'' remain finite when $\omega \rightarrow 0$; U. P. are a particular kind of such processes.

1. Introduction. — La conductibilité thermique des diélectriques dépend d'une manière complexe de la température. En effet, tant que nous nous limitons au modèle du cristal « harmonique » idéal, les quanta de vibration, ou phonons, se propagent librement sans atténuation. Pour rendre compte de la résistance thermique, il faut considérer des effets d'ordre supérieur comme : 1° l'anharmonicité du potentiel d'interaction entre les atomes du cristal, ce qui produit des « chocs » entre phonons ; 2° la présence d'impuretés (y compris les isotopes) ou d'imperfections qui diffusent ces phonons ; 3° les dimensions finies du cristal.

En fait, pour des cristaux assez purs de dimensions normales, le premier effet est prépondérant tant que la température n'est pas trop basse. Nous nous limitons ici à la région de température située dans les limites approximatives $10 \lesssim \frac{\Theta}{T} \lesssim 20$ (où Θ est la température caractéristique de Debye de l'échantillon), pour laquelle la quantification est déjà importante tandis que les facteurs 2° et 3° ne jouent pas encore un grand rôle.

La formulation du problème due à Peierls [1] consiste à considérer les phonons comme des corpuscules plus ou moins localisables (ce qu'on peut justifier en formant des paquets d'onde de phonons) et à écrire une « équation de Boltzmann » d'équilibre stationnaire entre la variation du nombre de phonons d'espèce k ($k \equiv (\mathbf{k}, s)$; \mathbf{k} : vecteur d'onde ; s : polarisation) due au flux sous l'action du gradient de température, soit $\left. \frac{dN_k}{dt} \right|_{\text{flux}}$, et celle due aux chocs entre phonons, soit $\left. \frac{dN_k}{dt} \right|_{\text{chocs}}$:

$$\left. \frac{dN_k}{dt} \right|_{\text{flux}} + \left. \frac{dN_k}{dt} \right|_{\text{chocs}} = 0. \tag{1}$$

Le premier terme de cette expression se calcule facilement [1] ; à des termes d'ordre supérieur en $\partial T / \partial x$:

$$\left. \frac{dN_k}{dt} \right|_{\text{flux}} \simeq - \frac{\hbar \omega_k}{kT^2} (N_k^0 + 1) N_k^0 \frac{\partial T}{\partial x} (v_G)_x \tag{2}$$

où ω_k est la fréquence du phonon k ,

$N_k^0 = \left(\exp \frac{\hbar \omega_k}{kT} - 1 \right)^{-1}$ donne la distribution d'équilibre,

$(v_G)_x = \frac{\partial \omega}{\partial f_x}$ donne la composante, selon la direction x du gradient de température, de la vitesse de groupe des phonons k .

Le terme de choc peut se calculer également si l'on admet qu'il est le même que dans un système à température uniforme (hypothèse qui semble correcte dans le cas des gradients faibles) ; il est alors donné par l'équation de Peierls, quand on se limite aux termes cubiques dans le potentiel d'interaction :

$$\begin{aligned} \left. \frac{dN_k}{dt} \right|_{\text{flux}} &= N_k^0 (N_k^0 + 1) \left. \frac{dg_k}{dt} \right|_{\text{flux}} \\ &= - \sum_{k'k''} L(k'k''k) \omega_k \omega_{k'} \omega_{k''} \{ N_k^0 (N_k^0 + 1) (N_{k'}^0 + 1) \\ &\quad (g_k - g_{k'} - g_{k''}) \delta(\omega_k - \omega_{k'} - \omega_{k''}) \\ &\quad + 2(N_k^0 + 1) (N_{k'}^0 + 1) N_{k''}^0 (g_k + g_{k'} - g_{k''}) \\ &\quad \delta(\omega_k + \omega_{k'} - \omega_{k''}) \}. \tag{3} \end{aligned}$$

Dans cette expression, nous avons introduit la fonction g_k pour mesurer l'écart à l'équilibre :

$$N_k - N_k^0 = n_k = N_k^0 (N_k^0 + 1) g_k ; \tag{4}$$

$L(kk'k'')$ est une constante de couplage qui est

nulle sauf pour les processus qui satisfont la relation de conservation des vecteurs d'onde à un vecteur du réseau réciproque, soit \mathbf{K} , près :

$$\mathbf{f} \mp \mathbf{f}' - \mathbf{f}'' = \mathbf{K} \tag{5}$$

le signe devant \mathbf{f}' est le même que celui qui intervient dans la conservation de l'énergie :

$$\omega(\mathbf{f}, s) \mp \omega(\mathbf{f}', s') - \omega(\mathbf{f}'', s'') = 0 \tag{6}$$

assurée grâce aux fonctions delta de Dirac introduites dans (3).

On appelle les processus pour lesquels $\mathbf{K} = 0$ des processus normaux (P. N.) et ceux avec $\mathbf{K} \neq 0$ des Umklappprozesse (U. P.).

2. Rôle « a priori » des Umklappprozesse. — L'équation de stationnarité obtenue grâce à (1), (2) et (3) est très difficile à résoudre. Aussi Peierls, et après lui d'autres auteurs [2, 3], ont toujours, pour obtenir malgré tout une solution qualitative du problème, étudié la grandeur suivante :

$$J_x = \sum_k \hbar f_x n_k^{st} \tag{7}$$

(n_k^{st} : nombre de phonons k à l'équilibre stationnaire)

définie à partir des vecteurs d'onde \mathbf{f} .

Rappelons le raisonnement de Peierls : J_x reste invariant au cours d'une collision du type normal ; seuls les U. P. sont susceptibles de le modifier ; si on réalise une situation initiale avec $J_x \neq 0$, les U. P. seront indispensables pour amener le système à l'équilibre thermodynamique, pour lequel on doit avoir $J_x = 0$. Ayant établi ainsi le rôle fondamental des U. P., on en déduit facilement que la conductivité thermique doit être de la forme :

$$\kappa \sim T^b \exp. \theta/bT \quad (b \simeq 2). \tag{8}$$

Il semble cependant qu'on puisse élever la critique suivante à cet argument : on sait que les vecteurs d'onde f (nous traitons le cas à une dimension mais la généralisation est immédiate) s'introduisent lorsqu'on effectue la transformation canonique qui permet de passer des coordonnées individuelles des atomes, soient (x_n, p_n) aux coordonnées normales (q_f, \dot{q}_f) ; on pose à cet effet la relation :

$$x_n(t) = \sum_f \exp. i f a n \cdot q_f(t) \tag{9}$$

c'est-à-dire que f intervient uniquement dans l'argument d'une exponentielle imaginaire. Il en résulte qu'on ne change rien quand on ajoute à f un multiple entier de $2\pi/a$. Autrement dit, aucune grandeur ayant une signification physique ne peut dépendre de la valeur exacte de f ; elle ne peut dépendre que de f . (modulo $2\pi/a$).

C'est seulement ensuite, puisqu'il n'y a que N

coordonnées normales indépendantes, qu'il s'avère commode de définir les valeurs possibles de f dans la première zone de Brillouin $\left(-\frac{\pi}{a} \leq f < \frac{\pi}{a}\right)$.

Il paraît clair qu'on ne peut pas attribuer de sens physique quelconque à une grandeur en se basant sur cette convention commode. Si l'on veut discuter la grandeur J_x , on est obligé de la définir de la manière suivante :

$$J_x = \sum_k \hbar n_k^{st} \left(f_x \pm l \frac{2\pi}{a} \right) \quad (l = 0, 1, \dots). \tag{7'}$$

Dans ces conditions, s'il est bien évident qu'un P. N. conserve J_x invariant, un U. P. ne le modifie pas non plus, à cause de l'indétermination modulo $2\pi/a$. Dès lors les U. P. ne jouent plus, *a priori*, aucun rôle fondamental dans l'amortissement du flux thermique.

3. Conductivité thermique dans un modèle simple. — Comme on ne voit plus très bien quelle signification physique intéressante on peut attribuer à J_x , il est bien préférable de considérer le flux thermique lui-même, soit :

$$\Phi_x = \sum_k \hbar \omega_k n_k^{st} \left(\frac{\partial \omega_k}{\partial f_x} \right) \tag{10}$$

comme la vitesse de groupe n'est pas la même pour les trois phonons qui entrent en collision, Φ_x n'a, malgré les relations de conservation (5) et (6), aucune raison de rester invariant, ni dans un P. N., ni dans un U. P.

Nous allons rechercher la condition nécessaire pour obtenir une conductivité thermique finie et nous montrerons, d'une manière approchée, qu'on doit s'attendre également à une relation du type (8).

Supposons que l'équation d'évolution (5) puisse être remplacée approximativement par une expression :

$$-\frac{dN_k}{dt} = -\frac{dn_k}{dt} = \frac{n_k}{\tau_k} \tag{11}$$

où τ_k est le temps de relaxation des phonons k .

On a, grâce à (1), (2) et (11) :

$$n_k^{st} = \frac{\hbar \omega_k}{kT^2} \frac{\partial T}{\partial x} (v_{G|x} \tau_k N_k^0 (N_k^0 + 1)). \tag{12}$$

Dans l'expression du flux thermique (10), on passe d'une somme sur \mathbf{f} à une intégrale en remplaçant le spectre de dispersion exact par un spectre de Debye, $\omega_s = C_s |f|$ (C_s : vitesse du son dans la branche de polarisation s) ; on obtient alors facilement pour le coefficient de conductivité thermique [2] :

$$\kappa \sim T^3 \int_0^{\theta/T} \frac{\tau(x) \exp. x}{(\exp. x - 1)^2} x^4 dx \tag{13}$$

où on a posé, pour simplifier,

$$x = \frac{\hbar \omega}{kT}. \tag{14}$$

Pour avoir une évaluation du temps de relaxation τ , il suffit de poser $g' = g'' = 0$ dans (3); ceci fournit un coefficient de conductibilité thermique « brownien », c'est-à-dire qu'on suppose que chaque mode normal se comporte comme s'il se trouvait dans un milieu complètement à l'équilibre thermodynamique. Nous discuterons cette approximation plus loin. Il vient ainsi, passant de la somme sur \mathbf{f}' à une intégrale :

$$\tau^{-1}(x) \sim \omega(e^x - 1) \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'} \int d\mathbf{f}' \left[\frac{\omega' \omega'' \delta(\omega - \omega' - \omega'')}{(e^{x'} - 1)(e^{x''} - 1)} + 2 \frac{\omega' \cdot \omega'' \cdot e^{x'}}{(e^{x'} - 1)(e^{x''} - 1)} \delta(\omega + \omega' - \omega'') \right]. \quad (15)$$

Dans cette formule, nous avons supposé que le coefficient $L(kk'k'')$ était approximativement indépendant de k, k', k'' . De plus, pour \mathbf{f} et \mathbf{f}' donnés, \mathbf{f}'' et $\omega(\mathbf{f}'')$ sont entièrement déterminés par (5).

A cause de la fonction δ , l'intégration s'effectue sur la surface S de l'espace des \mathbf{f}' qui satisfait les conditions de conservation (5) et (6).

L'expression (15) croît rapidement avec ω : en effet dès que x est suffisamment grand les facteurs exponentiels se simplifient approximativement à cause de la conservation d'énergie (6); il reste un intégrant qui croît avec ω et qu'il faut sommer sur une surface qui, elle aussi, augmente avec ω . Il en résulte que le temps de relaxation lui-même décroît très vite avec la fréquence; dans un calcul grossier comme celui-ci, nous pourrions nous limiter à calculer τ pour les petites valeurs de x , qui seules donneront des contributions importantes à (13).

Or pour de faibles fréquences ω , on peut distinguer deux types de solutions qui satisfont les conditions de conservations (5) et (6) :

1° *Type I* : ω' et $\omega'' \rightarrow 0$ quand $\omega \rightarrow 0$.

2° *Type II* : ω' et ω'' restent finis quand $\omega \rightarrow 0$ (pour la condition de résonance $\omega'' = \omega + \omega'$ seulement).

On peut décomposer τ^{-1} en deux parties, correspondant à cette classification :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_I} + \frac{1}{\tau_{II}} \quad (16)$$

où τ_I^{-1} et τ_{II}^{-1} sont toujours donnés par (15) mais où les surfaces respectives sur lesquelles on intègre, soient S_I et S_{II} , satisfont la première à la condition 1°, la seconde à la condition 2°.

Pour ω petit, le premier type de solution donne, puisque $S_I \sim \omega^2$ [4] :

$$\frac{1}{\tau_I} \sim \omega^2 T \int_{S_I} d\mathbf{f}' \delta(\omega - \omega' - \omega'') \sim \omega^4 T. \quad (17)$$

On voit immédiatement que si ce type de solution existait seul, on aurait, portant ce résultat dans (13),

$$x \sim \int_0^{\theta/T} \frac{\exp.x \, dx}{(\exp.x - 1)^2}$$

qui diverge pour les basses fréquences. Ceci signifie qu'on aurait une conductivité thermique infinie parce que les phonons de grande longueur d'onde ne seraient pas suffisamment amortis.

Par contre, si les fréquences ω' et ω'' sur lesquelles doivent porter l'intégration sont toutes finies, on peut poser $\hbar\omega' \simeq \hbar\omega'' = \theta/b$ ($b > 1$ mais fini). Il en résulte pour τ_{II}^{-1} une expression de la forme :

$$\frac{1}{\tau_{II}} \sim \frac{1}{T^{n-3}} f\left(\frac{\theta}{T}\right) \exp - \frac{\theta}{bT} \quad (18)$$

où $f(\theta/T)$ est une fonction qui varie comme une certaine puissance de θ/T ; en effet dans ce cas-ci, la surface sur laquelle se fait l'intégration ne dépend en général plus de ω dans la limite $\omega \rightarrow 0$ [4]. Portant ce résultat dans (13), l'intégrale ne diverge plus et on obtient un résultat de la forme.

$$x \sim T^n \exp \theta/bT. \quad (19)$$

4. Rôle de la loi de dispersion. — La formule (19) montre que la conductivité thermique dépend exponentiellement de la température dans la région considérée ($10 < \frac{\theta}{T} < 20$), pour autant qu'il existe des processus du type II; dans le cas contraire, notre modèle prévoit l'absence de toute résistance thermique.

Le problème se pose donc de vérifier si les lois de dispersion usuelles fournissent effectivement de telles solutions.

Nous discuterons brièvement les trois cas suivants :

1° Approximation des milieux continus.

2° Approximation de Brillouin-Debye.

3° Lois de dispersion exacte, tenant compte de l'anisotropie cristalline.

1° MILIEUX CONTINUS. — Un milieu continu peut être considéré comme le cas limite d'un milieu discret dont le nombre de degrés de libertés tend vers l'infini. On peut analyser ses vibrations en modes normaux (c'est-à-dire en série de Fourier avec un nombre infini de termes) et on détermine les longueurs d'onde possibles en supposant les conditions aux limites périodiques usuelles :

$$f_x = \frac{2\pi n_x}{L} \quad (n_x = 1, 2, \dots \rightarrow \infty). \quad (20)$$

La vitesse de propagation des ondes, pour une polarisation donnée, est indépendante de la longueur d'onde; on a donc la relation de dispersion simple :

$$\omega_s(\mathbf{f}) = C_s |\mathbf{f}|. \quad (21)$$

En outre puisque toutes les longueurs d'onde, si petites soient-elles, ont un sens physique parfaitement défini, la condition de conservation des vecteurs d'onde doit être exactement satisfaite,

c'est-à-dire que (5) doit être remplacée par la formule plus restrictive ;

$$f \mp f' - f'' = 0. \tag{5'}$$

Pour rechercher qualitativement les fréquences qui satisfont les conditions de résonance (5') et (6), nous utilisons la construction graphique de Peierls [1] dans le cas où les trois modes normaux étudiés ont la même direction ; rappelons brièvement cette méthode : dans un plan (ω, f), on indique sur la branche s le point P correspondant au mode initial (f, s) (fig. 1) ; à partir de ce point

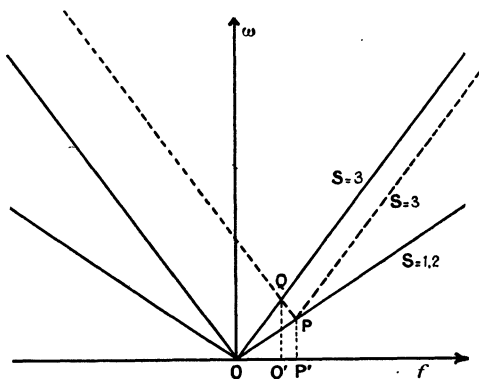


FIG. 1. — Milieu continu : Processus normal : $f = OP'$; $f' = P'Q'$; $f'' = OQ'$.

comme origine on retrace la branche s' (en pointillé) correspondant au second mode ; son intersection Q avec les lignes originales donne les solutions cherchées, comme on le vérifie facilement. Dans le cas des milieux continus qui nous occupe nous rejetons toutes les solutions qui correspondent à un simple glissement d'une branche sur elle-même ; il y en a une infinité mais elles ne peuvent physiquement correspondre à aucun processus réel car il suffirait un écart infinitésimal à la loi de dispersion (21) pour qu'elles disparaissent toutes. Dès lors, puisque les vitesses C_s sont toutes du même ordre de grandeur, on voit sur la figure que quand $\omega \rightarrow 0$ (c'est-à-dire quand P tend vers l'origine), les seules solutions possibles sont du type I.

L'approximation des milieux continus conduit donc à une conductivité thermique infinie.

2° APPROXIMATION DE BRILLOUIN-DEBYE. — Comme il est difficile de calculer exactement la loi de dispersion d'un milieu discontinu, on utilise souvent ce modèle qui repose sur les simplifications suivantes :

a) on néglige la dispersion et on suppose le milieu isotrope, c'est-à-dire qu'on conserve la relation simple (21) ;

b) on introduit un « cut-off » qui respecte le nombre total N de vibrations propres de chaque branche en remplaçant la surface qui limite la

première zone de Brillouin de l'espace des f par une sphère de rayon $f_{D,m}$.

Nous pouvons généraliser légèrement ce modèle en conservant en outre la notion de vecteur du réseau réciproque : nous remplaçons simplement chaque vecteur \mathbf{K} par un rayon-vecteur de longueur $2f_{D,m}$ et dont la direction est celle de \mathbf{K} .

Les conditions de résonance (5) et (6) s'écrivent alors :

$$f \mp f' - f'' = \begin{cases} 2f_{D,m} \text{ réciproque (U. P.)} \\ 0 \text{ (P. N.)} \end{cases} \tag{5''}$$

$$C_s f \mp C_{s'} f' - C_{s''} f'' = 0. \tag{6'}$$

Répétons la construction que nous avons décrite au paragraphe précédent en choisissant pour simplifier une direction dans laquelle se trouve un vecteur $2f_{D,mréc.}$; nous voyons (fig. 2) que pour

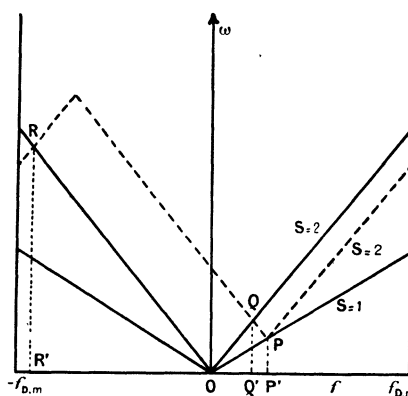


FIG. 2. — Milieu de Brillouin-Debye : Exemple de collision : $(s = 1) + (s = 2) \rightarrow (s = 2)$. Processus normal : $f = OP'$; $f' = P'Q'$; $f'' = OQ'$. Umklapprocess : $f = OP'$; $f' = P'R'$; $f'' = OR'$.

$\omega \rightarrow 0$, en plus de solutions du type I, nous obtenons aussi des solutions du type II correspondant à des U. P., du moins si le phonon appartient à une branche transversale. Le modèle de Brillouin-Debye conduit donc à une conductivité thermique finie pour les branches transversales, grâce à l'existence de U. P. ; par contre, pour la branche longitudinale, la résistance thermique est nulle, du moins tant qu'on se limite aux effets d'anharmonicité.

3° LOI DE DISPERSION EXACTE. — Analysant les propriétés des cristaux réels, Herring [4] a pu montrer que l'anisotropie cristalline introduisait nécessairement, pour une large catégorie de systèmes cristallographiques, des processus N du type II ; en plus, les U. P. existent évidemment toujours. L'existence de tels P. N. du type II est liée à des dégénérescences des fréquences, c'est-à-dire qu'il y a des surfaces ou des lignes de l'espace des f pour lesquelles les courbes $\omega_s = \omega_s(f)$ correspondant à des branches différentes se recoupent

C'est ce que nous avons représenté très schématiquement ci-contre dans la construction de Peierls à une dimension ; on voit facilement que quand $\omega \rightarrow 0$, on peut trouver ω' et ω'' finis. Il

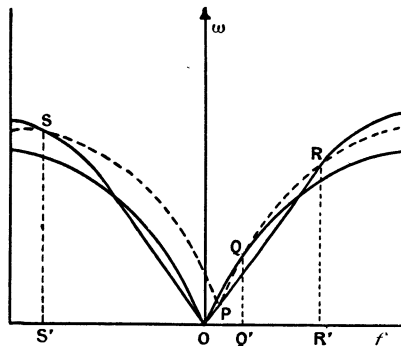


FIG. 3. — Milieu anisotrope :
P. N. du type II : OQ' et OR'.
U. P. du type II : OS'.

serait très difficile de calculer explicitement laquelle des deux sortes de solutions, P. N. ou U. P., est la plus importante mais nous sommes cependant assurés que pour chaque branche la condition

nécessaire pour que κ soit fini peut être satisfaite, du moins pour la grande majorité des cristaux.

En conclusion, il apparaît que ce sont les phonons à basse fréquence qui sont prépondérants dans le transport de l'énergie thermique ; la condition générale à remplir pour amortir suffisamment ces phonons est qu'il existe des processus dans lesquels un phonon de basse fréquence ω entre en collision avec un phonon ω' pour donner un nouveau quantum ω'' , de telle sorte que quand $\omega \rightarrow 0$, ω' et ω'' restent finis. Les U. P. forment un cas particulier de tels processus.

Remarquons encore que puisque les chocs importants se font avec des phonons de haute énergie qui sont beaucoup plus près de l'équilibre que ceux à basse fréquence, l'hypothèse brownienne que nous avons faite plus haut s'avère satisfaisante.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. le Professeur Prigogine pour les conseils qu'il m'a prodigués durant la réalisation de cette recherche. Je remercie aussi M. Philippot pour d'intéressantes discussions.

Manuscrit reçu le 18 juin 1958.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PEIERLS, *Ann. Physik*, 1929, **3**, 1055.
Quantum Theory of Solids, Oxford, 1955.
- [2] KLEMENS, *Proc. Roy. Soc., A*, 1951, **208**, 108.
- [3] LIEBFRIED et SCHLÖMANN, *Nachr. ak. Wiss. Gott.*, 1954, **4**, 71.
- [4] HERRING, *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 954.