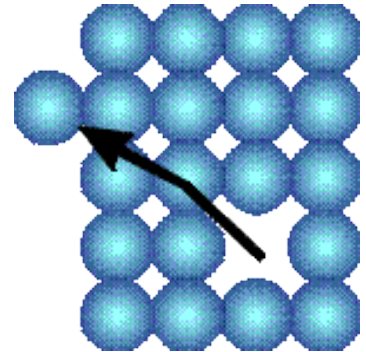


TDN°5: Entropie statistique de l'état solide

1- Sites cristallographiques

Un cristal est constitué par un réseau régulier de N sites. A température nulle, tous les sites sont occupés. Lorsque la température augmente, divers défauts apparaissent, parmi lesquels des lacunes (défaut d'occupation des sites) que nous étudions dans ce problème. Des lacunes se forment dans le réseau cristallin lorsque des atomes migrent de l'intérieur du cristal vers sa surface. On notera ϵ l'énergie de création d'une lacune, et on considérera que les lacunes sont sans interactions au cours de leur formation, autrement dit, l'énergie du cristal comprenant n lacunes vaut $E = n\epsilon$.



- 1- Quels sont les degrés de liberté qui permettent de caractériser les micro-états du cristal en présence de lacunes ?
- 2- On se place désormais dans l'ensemble microcanonique, et on considère le cristal dans le macro-état à n lacunes, d'énergie $E = n\epsilon$ fixée. Calculer la dégénérescence de ce macro-état, c'est-à-dire le nombre Ω de configurations microscopiques différentes (micro-états) correspondant à ce même macro-état d'énergie.
- 3- En déduire l'expression de l'entropie.
- 4- On introduit la concentration en lacunes $c = \frac{n}{N}$. En utilisant l'approximation de Stirling, montrer que l'entropie du cristal s'écrit : $S = kN [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]$
- 5- Utiliser le deuxième principe de la thermodynamique dans sa forme différentielle pour retrouver l'expression donnant la température T à partir de l'entropie
- 6- Utiliser la définition de la température pour montrer que la concentration en lacunes c vérifie $c = \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon}}$ où $\beta = \frac{1}{kT}$ est une constante
- 7- On donne $\epsilon = 1 \text{ eV}$. Calculer la concentration en lacunes à la température ambiante de 27°C
- 8- Calculer la température de fusion du cristal si l'on estime que 10 % de lacunes suffissent à faire effondrer (et donc fondre) le cristal.

Solution :

- 1) Les degrés de liberté sont l'occupation ou la non-occupation (atome ou lacune) d'un site du réseau cristallin. Or, on n'a que deux possibilités : 2^N micro-états
- 2) On se restreint aux micro-états d'énergie $E = n\epsilon$ ($n = n^\circ$ lacunes). Ainsi $\Omega = C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ Donnant les n places de lacunes parmi N sites cristallins
Remarque : $\sum_{n=0}^N C_N^n = 2^N$
- 3) L'entropie est simplement : $S = k \ln(\Omega) = k \ln\left(\frac{N!}{n!(N-n)!}\right)$
- 4) La formule de Stirling est une approximation des factorielles des grands nombres :

$$\ln(n!) = n \ln(n) - n$$

Ainsi dans notre cas,

$$\frac{S}{k} = \ln\left(\frac{N!}{n!(N-n)!}\right) = \ln(N!) - \ln(n!(N-n)!) = \ln(N!) - \ln(n!) - \ln((N-n)!)$$

Avec le développement de Stirling :

$$\frac{S}{k} = N \ln(N) - N - n \ln(n) + n - (N - n) \ln((N - n)) + (N - n)$$

$$\frac{S}{k} = N \ln(N) - n \ln(n) - (N - n) \ln((N - n))$$

Comme :

$$(N - n) \ln((N - n)) = (N - n) \ln\left(N \left(1 - \frac{n}{N}\right)\right) = (N - n) \ln(N) + (N - n) \ln\left(1 - \frac{n}{N}\right)$$

On remplace :

$$\frac{S}{k} = N \ln(N) - n \ln(n) - (N - n) \ln(N) - (N - n) \ln\left(1 - \frac{n}{N}\right)$$

$$\frac{S}{k} = N \ln(N) - n \ln(n) - N \ln(N) + n \ln(N) - (N - n) \ln\left(1 - \frac{n}{N}\right)$$

$$\frac{S}{k} = -n \ln(n) + n \ln(N) - (N - n) \ln\left(1 - \frac{n}{N}\right) = N \left(-\frac{n}{N} \ln(n) + \frac{n}{N} \ln(N) - \left(1 - \frac{n}{N}\right) \ln\left(1 - \frac{n}{N}\right)\right)$$

$$S = -kN \left(\frac{n}{N} \ln\left(\frac{n}{N}\right) + \left(1 - \frac{n}{N}\right) \ln\left(1 - \frac{n}{N}\right)\right)$$

$$\boxed{S = -kN(c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c))}$$

5) $dS = \frac{dE}{T} \rightarrow T = \frac{dE}{dS}$

Nous avons pour l'énergie : $E = n\epsilon = Nc\epsilon$ une variation de celle-ci implique donc une variation de la concentration c :

$$dE = N \epsilon dc$$

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = \frac{1}{N\epsilon} \frac{dS}{dc} = \frac{1}{N\epsilon} \frac{d(-kN(c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c)))}{dc}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{N\epsilon} \left(-kN \left(\ln(c) + \frac{c}{c} - \ln(1 - c) - \frac{1 - c}{1 - c}\right)\right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{N\epsilon} (-kN(\ln(c) - \ln(1 - c))) = -\frac{k}{\epsilon} (\ln(c) - \ln(1 - c)) = \frac{k}{\epsilon} \ln\left(\frac{1 - c}{c}\right) = \frac{k}{\epsilon} \ln\left(\frac{1}{c} - 1\right)$$

$$\boxed{T = \frac{\epsilon}{k} \left[\ln\left(\frac{1}{c} - 1\right)\right]^{-1}}$$

6) A partir de $T = \frac{\epsilon}{k} \left[\ln\left(\frac{1}{c} - 1\right)\right]^{-1}$ on cherche l'équation pour la concentration $c(T)$

$$\frac{kT}{\epsilon} = \frac{1}{\ln\left(\frac{1}{c} - 1\right)} \rightarrow \ln\left(\frac{1}{c} - 1\right) = \frac{\epsilon}{kT} \rightarrow \frac{1}{c} - 1 = e^{\frac{\epsilon}{kT}}$$

$$\frac{1}{c} = 1 + e^{\frac{\epsilon}{kT}} \rightarrow \boxed{c(T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon}{kT}}} = \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon}}}$$

$$7) \text{ Avec } \epsilon = 1 \text{ eV et } T = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K} \rightarrow \beta = \frac{1}{kT} = \left(8.62 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \cdot 300 \text{ K}\right)^{-1} = 38.66 \frac{1}{\text{eV}}$$

$$c(T) = \frac{1}{1 + e^{38.66}} = 1.6 \cdot 10^{-17} = \frac{n}{N}$$

$$8) \quad c = 0.1$$

$$T = \frac{1}{8.62 \cdot 10^{-5}} \left[\ln\left(\frac{1}{0.1} - 1\right) \right]^{-1} = 5280 \text{ K}$$

2- Diffusion dans les solides : dopage de semi-conducteurs

A température suffisamment élevée, des atomes d'impuretés déposées sur un cristal peuvent sauter d'un site à l'autre du réseau cristallin et migrer. Le processus de diffusion est appliqué industriellement au dopage des semi-conducteurs. Pour comprendre ce phénomène, on étudiera un modèle à une dimension qui schématise un fil de cuivre porté à quelques centaines de degrés. A l'instant $t = 0$, on marque les atomes Cu placés en $x = 0$. Chaque atome marqué peut effectuer des sauts le long de l'axe O_x avec la même probabilité, où l est la distance entre 2 atomes voisins du Cu dans le cristal. Les sauts sont indépendants et le temps moyen qui s'écoule entre deux sauts successifs d'un atome est t . Le temps t , pratiquement infini à la température ordinaire, est une fonction rapidement décroissante de la température.

- a- Calculer la probabilité $P(n)$ pour que l'atome de Cu. fasse n sauts à droite au bout du temps $t = Nt$ (N grand). Combien de sauts a-t-il fait à gauche ?
- b- Faire une application numérique pour un atome effectuant 4 sauts. Si $l = 15 \text{ Å}$, quelle distance $x(n)$ avance-t-il en chaque cas ?
- c- En déduire $\langle n \rangle$ et $\langle x \rangle$

Solution :

- a- Par hypothèse $P = 1/2$. Le nombre total de sauts est N . La probabilité $P(n)$ que l'atome de cuivre marqué fasse n sauts à droite est donnée par la loi de probabilité binomiale (2 choix possibles : à D ou à G)

$$P(n) = C_N^n P^n (1-P)^{N-n} = \frac{N!}{n! (N-n)!} P^n (1-P)^{N-n}$$

$$P(n) = \frac{N!}{n! (N-n)!} 0.5^n (0.5)^{N-n}$$

Application numérique pour 4 sauts :

$$P(n=0) = \frac{4!}{0! (4)!} (0.5)^4 = 0.0625$$

$$P(n=1) = \frac{4!}{1! (3)!} 0.5^1 (0.5)^3 = 0.25$$

$$P(n=2) = \frac{4!}{2! (2)!} 0.5^2 (0.5)^2 = 0.375$$

$$P(n=3) = \frac{4!}{3! (1)!} 0.5^3 (0.5)^1 = 0.25$$

$$P(n=4) = \frac{4!}{4! (0)!} 0.5^4 = 0.0625$$

Donc les probabilités pour les sauts à gauches sont les réciproques

- b- Le déplacement le long du fil : $x(n) = nl - (N - n)l = (2n - N)l$

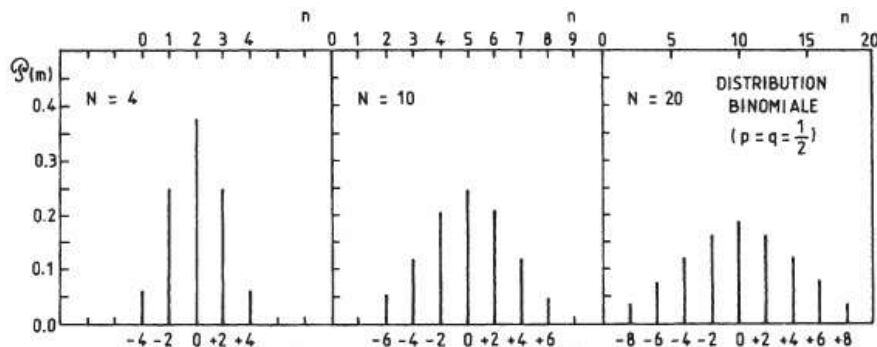
$$x(n=0) = (-N)l = -4 \times 15 = -60 \text{ Å} \quad \vec{e}_x$$

$$x(n=1) = (2 - 4)l = -2 \times 15 = -30 \text{ Å} \quad \vec{e}_x$$

$$\begin{aligned}
 x(n=2) &= (4 - 4)l = 0 \text{ \AA } \vec{e}_x \\
 x(n=3) &= (6 - 4)l = 2 \times 15 = +30 \text{ \AA } \vec{e}_x \\
 x(n=4) &= (8 - 4)l = 4 \times 15 = +60 \text{ \AA } \vec{e}_x
 \end{aligned}$$

c- Valeur moyenne $\langle x \rangle$:

$$\begin{aligned}
 \langle n \rangle &= Np = 4 \times 0.5 = 2 \\
 \langle x \rangle &= (2 \langle n \rangle - N)l = 0
 \end{aligned}$$



3- Solide paramagnétique

Une approximation simple est de ramener ce système à une assemblée de N spins de valeur $\frac{1}{2}$ fixés sur un réseau et qui peuvent s'orienter librement et sans interactions. On pose μ_i la projection du moment magnétique du spin i selon l'axe z . En mécanique quantique, μ_i ne peut prendre que deux valeurs :

$$\mu_i = \pm \mu$$

Les deux états du moment magnétique sont souvent notés $\uparrow$ ou $\downarrow$ (Up et Down). On ne s'intéresse aux micro-états. Pour décrire un de ces états, il suffit de donner la valeur des N moments magnétiques μ_i . Si on connaît l'état microscopique du système, on peut déterminer sa magnétisation. Posons $N \uparrow$ le nombre de moments magnétiques $N \downarrow = N - N \uparrow$ le nombre de moments magnétiques $\downarrow$. Alors la magnétisation M

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i = \mu(N \uparrow - N \downarrow)$$

En fait, il est plus pratique de parler du taux d'aimantation m défini par :

$$m = \frac{M}{\mu N}$$

Ce taux m est compris entre -1 (tous les moments magnétiques sont vers le bas) et $+1$ (ils sont tous vers le haut). Si m et M peuvent être facilement mesurés, ils ne permettent pas, bien sûr, de reconstituer le micro-état, puisqu'il y a en général beaucoup de micro-états correspondant à une valeur de m donnée. Comment savoir dans quel micro-état se trouve le système à l'équilibre thermodynamique ?

- a- Quel est le nombre de micro-états accessibles pour système de N spins entièrement libre (sans contrainte sur l'aimantation). Quelle est la probabilité pour chaque micro état ? Pour des systèmes physiques macroscopiques $N \approx 10^8$, que deviennent le nombre d'états accessibles et leur probabilité ?

- b- Comment expliquer que même si tous les états sont équiprobables (sans contrainte sur l'aimantation), d'un point de vue macroscopique, on s'attend à ce que le système laissé à lui-même ait une magnétisation nulle, et il est gênant de penser que, par hasard, le système puisse avoir tous ses spins alignés dans un même sens ?
- c- Donner une expression pour nombre de micro-états ayant un taux de magnétisation m quelconque en fonction de N et m . Evaluer le nombre de micro-états accessibles pour une magnétisation nulle et $N = 10$
- d- Supposons maintenant que l'on branche un champ magnétique extérieur de manière à magnétiser le système à $m = 0.8$. (Les moments magnétiques ont tendance à s'aligner avec le champ). Evaluer le nombre de micro-états accessibles si $N = 10$. Comparer avec le résultat précédent (magnétisation nulle) Conclure.
- e- Comment on peut traduire ses résultats en termes d'entropie et désordre du système ?

Solution :

- a- Tous les micro-états sont accessibles. Comme chacun des N moments magnétiques peut prendre deux valeurs différentes, le nombre total de micro-états est $\Omega_{\text{total}} = 2^N$

La probabilité est $P = \frac{1}{\Omega_{\text{total}}} = \frac{1}{2^N} = 2^{-N}$

- b- Pour un système réel où $N \approx 10^8$ on a $\Omega_{\text{total}} = 2^{10^8} = 2^{80}$ et $P = 2^{-80}$
Ce qui se passe, c'est qu'il y a beaucoup plus de micro-états désordonnés que de micro-états ordonnés et que, donc, on a toutes les chances d'observer le système dans l'un de ces états désordonnés ou les spins up vont s'annuler mutuellement avec les spins down.

- c- D'abord écrivons le taux de magnétisation en fonction des états N , $N \uparrow$

$$m = \frac{M}{\mu N} = \frac{\mu(N \uparrow - N \downarrow)}{\mu N} = \frac{(N \uparrow - N \downarrow)}{N}$$

Comme $N \downarrow = N - N \uparrow$

$$m = \frac{(N \uparrow - N + N \uparrow)}{N} = \frac{(2N \uparrow - N)}{N}$$

On sait aussi que $N = N \uparrow + N \downarrow$

Ainsi on peut écrire $N \uparrow$ et $N \downarrow$ en fonction de m et N

$$N \uparrow = \frac{N(1+m)}{2} \quad N \downarrow = \frac{N(1-m)}{2}$$

On détermine alors le nombre $\Omega(m)$ de micro-états ayant une magnétisation m en comptant le nombre de manières de choisir parmi les N moments magnétiques lesquels seront les $N \uparrow$

$$\Omega(m) = C_N^{N \uparrow} = \frac{N!}{N \uparrow! (N - N \uparrow)!} = \frac{N!}{\left(\frac{N(1+m)}{2}\right)! \left(\frac{N(1-m)}{2}\right)!}$$

$\Rightarrow N = 10$ et $m = 0$

$$\Omega(0) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} = \frac{10!}{5! 5!} = 3.6 \cdot 10^6$$

d- $\Rightarrow N = 10$ et $m = 0.8$

$$\Omega(0.8) = \frac{N!}{\left(\frac{N \cdot 1.8}{2}\right)! \left(\frac{N \cdot 0.2}{2}\right)!} = \frac{10!}{9! 1!} = 10$$

Le rapport entre les états d'occupation ou les réalisations dans un cas et l'autre :

$$\frac{\Omega(0.8)}{\Omega(0)} = \frac{10}{3.6 \cdot 10^6} = 0.27 \cdot 10^{-5}$$

Le système sans magnétisation est libre de choisir parmi tous les micro-états envisageables (très nombreux) donc les micro-états choisis auront presque certainement une magnétisation presque nulle. Tandis que pour une contrainte comme $m = 0.8$ on force un positionnement des spins (alignés avec le champ magnétique).

e- Il suffit simplement d'utiliser la formule de Boltzmann : $S = k_B \ln(\Omega)$.

Ainsi pour zéro magnétisation :

$$S_0 = k_B \ln(\Omega_0) = k \ln(3.6 \cdot 10^6) = 15.1 k_B \rightarrow \text{système désordonné}$$

Et pour un taux de magnétisation de 0.8 :

$$S_{0.8} = k_B \ln(\Omega_{0.8}) = k \ln(10) = 2.3 k_B \rightarrow \text{système ordonné}$$