Magistère des Sciences de la Matière **Thierry Dauxois**

Physique Statistique
T.D. N° 2

Un cristal est formé d'un assemblage d'atomes disposés régulièrement. Toutefois, il existe des atomes qui vont occuper des sites intersticiels, laissant des défauts dits de Frenkel et des atomes qui vont se placer en surface, laissant des défauts dits de Schottky.

I. Défauts de Frenkel dans les cristaux. (Examen de Janvier 1991)

Les N atomes d'un cristal dans son état fondamental (c.a.d $T = 0$) sont disposés en un réseau parfaitement régulier. Le potentiel, exercé sur l'un quelconque des atomes par les $(N - 1)$ autres atomes, présente un minimum à l'endroit du noeud occupé par cet atome, mais peut aussi présenter des minima secondaires, moins profonds, en d'autres positions appelées “sites intersticiels”; ces sites correspondent à une énergie $(+\varepsilon)$ par rapport au fondamental, et sont inoccupés à température nulle. En fournissant l'énergie ε, on peut faire migrer l'un des atomes depuis l'un des des N noeuds du réseau vers l'un des $N^{'}$ sites intersticiels: on crée ainsi un défaut, dit défaut de Frenkel. Plus généralement, si on chauffe le cristal il peut se créer un nombre macroscopique (mais petit devant N) de défauts de Frenkel, et le désordre engendré par ce processus augmente en même temps que l'énergie interne du cristal. Un modèle simplifié consiste à admettre que l'énergie interne d'une configuration où n atomes sont déplacés est $n\varepsilon$, l'énergie du fondamental étant prise comme zéro d'énergie.

1. Dans l'ensemble microcanonique, on se propose de déterminer le nombre moyen de défauts à la température T en se plaçant tout d'abord dans l'ensemble microcanonique. Calculer le nombre total de microétats équiprobables correspondant à une répartition de $(N - n)$ atomes sur les N sites du réseau, et des n atomes restant sur les $N^{'}$ sites intersticiels; les sites sont supposés discernables mais les atomes ne le sont pas.

2. Calculer l'entropie en fonction de N, $N^{'}$ et de l'énergie interne u du cristal. En déduire la température T et le nombre moyen n de défauts à cette température en tenant compte du fait que n est généralement faible devant N et $N^{'}$.

3. En guise d'application calculer n pour une mole de cristal à la température ambiante, si $N^{'} = N$ et $\varepsilon = 0,5\ eV$.

4. Reprendre le calcul dans l'ensemble canonique. Exprimer la fonction de partition du cristal désordonné à la température T à partir des niveaux d'énergie accessibles et de leur dégénérescence. La somme ne peut pas se calculer explicitement mais dans la limite où N devient très grand, on

peut remplacer le logarithme de la somme par le logarithme du terme le plus grand. En déduire le nombre moyen n de défauts à la température T en l'identifiant au nombre le plus probable.

5. Calculer ensuite l'énergie libre, l'énergie interne et l'entropie du cristal, et finalement la chaleur spécifique dûe aux défauts.

6. A partir des données du paragraphe précédent, calculer la contribution des défauts à la chaleur spécifique, à la température ambiante. Comparer cette contribution à celle des vibrations du réseau cristallin qu'on estimera à partir de la loi de Dulong et Petit.

II. Défauts de Schottky dans les cristaux.

En fait, il est souvent plus avantageux pour les atomes de ne pas se mettre sur ces sites intersticiels mais plutôt de venir se placer sur le pourtour de la surface (on négligera toute évaporation) : le cristal est maintenant constitué de lacunes et d'atomes en nombre total N (atomes) et $n^{'}$ (lacunes). Ici aussi on se placera dans le cas $n^{'} \ll N$. L'énergie pour créer une lacune est ici $\varepsilon^{'} < \varepsilon$.

1. Calculer l'entropie du cristal et son énergie libre.

2. Déterminer la valeur de $n^{'}$ à l'équilibre.

3. Application numérique: calculer à 300 K et 1200 K le nombre de défauts dans le Silicium avec $N = 10^{24}$ cm^{-3} et $\varepsilon^{'} = 1\ eV$.