



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université Chadli Bendjedid-El Tarf Faculté des sciences et de la technologie Département de Physique

Polycopié de Cours

MATERIAUX

CONDENSES II



Réalisé par :

Dr. HAFS Ali

Ce cours est destiné aux étudiants de Master I Physique des Matériaux

Domaine Sciences de la Matière

-Année Universitaire 2023-2024-

Avant-Propos

Ce polycopié est destiné aux étudiants inscrit en Master I Physique des Matériaux, sciences de la matière, deuxième semestre de l'année universitaire. Son contenu est en parfaite adéquation avec le programme officiel du cours de Matériaux Condensés II, tel qu'enseigné dans le socle commun de la première année de Master, qui relève du domaine des sciences. L'objectif de sa création est de fournir aux étudiants un outil de travail complet et une référence couvrant l'ensemble des connaissances requises pour ce cours.

Le polycopié contient quatre chapitres :

- **Conductivité électrique** : L'étude a impliqué la mesure de la conductivité électrique de différents matériaux en fonction de la température. Les résultats obtenus ont permis de caractériser les propriétés électriques des matériaux étudiés, fournissant ainsi des informations cruciales pour diverses applications, notamment dans le domaine des matériaux conducteurs, des semi-conducteurs et des isolants électriques.

- **Conductivité thermique** : L'étude de la conductivité thermique vise à comprendre et à évaluer la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. Cette investigation implique la mesure de la conductivité thermique de différents matériaux en fonction de la température.

- Effet thermoélectrique : L'étude de l'effet thermoélectrique vise à explorer les phénomènes liés à la conversion directe entre différences de température et tensions électriques. Cette investigation met en lumière les propriétés thermoélectriques de matériaux spécifiques, souvent appelés matériaux thermoélectriques, qui présentent la capacité de générer de l'électricité à partir d'une différence de température.

~ I ~

- **Transport en présence de champ magnétique dans les matériaux** : L'étude du transport en présence de champ magnétique dans les matériaux explore les phénomènes liés à la mobilité des porteurs de charge sous l'influence d'un champ magnétique.

Dans le but d'aider l'étudiant à intégrer pleinement le contenu du cours, nous avons examiné plusieurs cas pratiques en détail.

On souhaite à tous nos étudiants un très bon cursus universitaire et un parcourt plein de réussite.

TABLE DES MATIERES

Avant-propos	I
--------------	---

Chapitre I

Conductivité électrique

I.1. Généralités1
I.2. Phénomène de transport1
I.2.1. Aspect expérimentaux2
I.3. Conducteurs, semi-conducteurs et isolants
I.4. Conductivité électrique des métaux5
I.4.1. Méthode classique (modèle Drude)5
I.4.2. Méthode quantique7
I.4.2.1. Approche simplifiée8
I.4.2.2. Approche rigoureuse
I.4.3. Méthode semi-classique (modèle de Lorentz)10
I.4.4. Ordre de grandeur13
I.4.5. Variation thermique de la résistivité des métaux14
I.4.5.1. Loi de Mathiessen14
I.4.5.2. Résistivité résiduelle15
I.4.5.3. Résistivité idéal15
I.5. Conductivité électrique des semi-conducteurs18
I.5.1. Semiconducteur intrinsèque19
I.5.1.1. Processus de génération de paires électrons-trous
I.5.1.2. Processus de recombinaison19
I.5.1.3. Évaluation des densités de porteurs ni et pi
I.5.2. Semiconducteurs extrinsèque24
I.5.2.1. Semiconducteurs donneurs (s/c dopé n)24
I.5.2.2. Semi-conducteurs accepteurs (s/c dopé P)25

I.5.3. Variation thermique de la résistivité	
I.6. Conductivité électrique des semi métaux	
I.7. Quasi cristaux	28
I.8. Supraconducteur	29
I.8.1. Historique des supraconducteurs	29
I.8.2. Propriétés générales des supraconducteurs	
I.8.2.1. Résistivité nulle	
I.8.2.2. Effet Meissner	31
I.8.3. Types de supraconducteurs	
I.8.3.1. Supraconducteurs type I	
I.8.3.2. Supraconducteurs type II	34
I.8.4. Les théories phénoménologiques	
I.8.4.1. Théorie de London	35
I.8.4.2. Théorie de Ginzburg-Landau	
I.8.4.3. Théorie de BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer)	

Chapitre II

Conductivité thermique

II.1. Introduction	
II.2. Loi de Fourier et principe de mesure	
II.3. Aspect cinétique	
II.4. Mécanismes de conduction thermique	40
II.5. Conductivité thermique électronique	42
II.5.1. Mécanisme de conduction	42
II.5.2. La loi Wiedeman - Franz	42
II.5.3. Conductivité thermique électronique des métaux purs	45
II.6. Conductivité thermique de réseau	48
II.6.1. Chaleur spécifique de réseau	48
II.6.2. Expression de la conductivité thermique de réseau	49

II.6.3. Processus normaux et processus umklapp	50
II.6.4. Conductivité thermique des diélectriques (isolants électriques)	51
II.7. Conductivité de matériaux Cristallins	53
II.7.1. Diamant	53
II.7.2. Semimétaux du groupe V	53
II.7.3. Alliages métalliques	54
II.7.4. Supraconducteur	55
II.8. Conductivité de matériaux non cristallins	55

Chapitre III

Effet thermoélectrique

III. 1. Généralité	
III. 1.1. L'effet Seebeck	57
III. 1.2. L'effet Peltier	58
III. 1.3. L'effet Thomson	59
III. 1.4. L'effet Joule	59
III. 1.5. Effet Seebeck d'un couple	60
III. 1.6. Relation de Kelvin	61
III. 2. Mécanisme de génération thermoélectrique	63
III. 3. Expression du PTE des solides	63
III. 3.1. PTE de diffusion dans les métaux S_d	63
III. 3.2. PTE de réseau dans les métaux S_R	67

Chapitre IV

Transport en présence de champ magnétique dans les matériaux

IV.1. Généralités	69
IV.2. Effet Hall et magnétorésistance	69
IV. 2.1. Effet Hall et magnétorésistance classique	69

- v)

IV. 2.2. Effet Hall quantique	74
IV. 2.2.1. Effet Hall quantique entier	74
IV. 2.2.2. Effet Hall quantique fractionnaire	75
Bibliographie	76

Chapitre I

Conductivité électrique

I. 1. Généralité

La conductivité électrique, est un phénomène de transport, Dans les propriétés de transport, on s'intéresse à des particules on quasi-particules dont le mouvement, initialement isotrope lors qu'elles sont considérées dans leur ensemble, se voit dirigé préférentiellement sous l'action d'une ou de plusieurs forces extérieures.

I.2. Phénomène de transport

Nous avons représenté schématiquement à la figure I.1. L'effet d'une force extérieure sur un système de particules distribuées de manière quelconque dans l'espace des quantités de mouvement. Nous distinguons essentiellement deux cas particuliers : celui ou la force fait dériver le système de particules comme un ensemble rigide (figure I.1(a)) et celui ou la force provoque une distorsion de la distribution (figure I.1(b)).



Figure I. 1 : Représentation schématique dans l'espace de (a) L'effet d'une force externe sans subir de distorsion. Ceci est typiquement l'effet d'un champ électrique sur une distribution de particules chargées(b)L'effet d'une force externe qui provoque une distorsion de la distribution de particules ceci illustre l'effet d'un gradient de température sur un système de particules de particules chargées ou non chargées.

I.2.1. Aspect expérimentaux

Un conducteur électrique est un matériau qui possède des électrons libres permettant le transport d'un courant électrique. Lorsqu'un courant électrique d'intensité **I** traverse un conducteur de résistance **R**, on observe aux extrémités du conducteur une différence de potentiel **V** donnée par la loi d'Ohm :

$$V = R I$$
 I.1

Les unités utilisées pour V, R et I sont le volt (V), l'Ohm (Ω) et l'ampère (A). Connaissant les dimensions géométriques du conducteur, c'est-à-dire, la section (S) et la longueur (L) (figure I.2), on calcule la résistance spécifique ou résistivité électrique (ρ) du conducteur :





La résistivité (ρ), qui s'exprime en Ω .m, caractérise la résistance opposée au passage d'un courant électrique dans le matériau, pour une section et une longueur unitaire. Son inverse est **la conductivité électrique** (σ) qui est donc une mesure de la facilité de passage du courant électrique dans la matière. À partir de la loi d'Ohm et l'équation **I.2**, on obtient :

$$\rho = \frac{V.S}{I.L}$$
 I.3

I.3. Conducteurs, semi-conducteurs et isolants

Pour le physicien de solide, il existe deux classes de matériaux qui se distinguent du point de vue de la conductivité électrique et du transport de la charge en général : les conducteurs et les isolants.

D'un point due pratique une autre classification distingue parmi les isolants ceux qui, à des températures plus élevées, conduisent l'électricité, dans une bien moindre mesure toute fois que les conducteurs, ce sont les semi-conducteurs. La figure I. 3 représente l'ordre de grandeur des conductivités de divers types de solide á 300°K.



Figure I. 3 : Tableau comparatif des valeurs de la conductivité électrique intrinsèque σ pour les différentes classes de matériaux à température ambiante.

On voit à la figure I.3 que pour des métaux comme le cuivre et l'argent considérés comme les meilleurs conducteurs électriques à température ambiante on observe à cette température, une conductivité voisine de $10^8 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Tandis que pour les isolants électriques les plus performants comme le Polytétrafluoroéthylène (PTFE) elle passe à $10^{-16} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Pour les semi-conducteurs comme de germanium, la conductivité varier entre 10^0 à $10^4 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ suivant la concentration en impuretés qu'on y a intentionnellement ajoutée par dopage, cette concentration étant dans tous les cas très faible.

A présent, si on compare l'allure de la résistivité en fonction de la température des métaux et semi-conducteurs, on voit que cette allure et aussi très différente.

Pour un métal pur, aux très basses températures, la résistivité ne varie pratiquement pas avec sa température. Ensuite elle varie suivant une loi en T^5 puis augmente quasi linéairement avec la température (figure I.4(a)). Par ailleurs certains alliages intermétalliques comme le constantan (alliage cuivre - nickel) ou le manganin (alliage cuivre - manganèse - nickel) ou une résistivité plus élevée que celle des métaux purs.

Pour les semi-conducteurs classique ont en général une résistivité bien plus élevée que celle des métaux (figure I.4(b)) typiques ou des alliages intermétalliques, et cette résistivité diminue lorsque la température augmente dans certaines régions : comportement opposé à celui des métaux.

Pour certains métaux, alliages intermétalliques et céramiques au-dessus d'une température de transition, une disparition totale de résistance électrique (figure I.4(a)), c'est le phénomène de supraconductivité.



Figure I. 4 : (a) L'allure de la résistivité électrique des métaux et des supraconducteurs en fonction de la température (b) celle des semi-conducteurs en fonction de la température. Dans ce dernier cas, la densité d'éléments dopants est indiquée sur la courbe.

I.4. Conductivité électrique des métaux

Il existe trois méthodes utilisées pour établir une expression de la conductivité électrique des métaux qui sont :

- Méthode classique
- Méthode semi classique
- Méthode quantique

I 4.1. Méthode classique (modèle Drude)

Drude a émis l'hypothèse que chaque atome participe an transport par ces électrons de valence qui appartient. Ces élections se combinent pour former un gaz de électrons á partir d'électrons libres.

Drude à négligées les forces de répulsion entre les électrons ou les forces de gravitationnelles par les ions positifs et considère les électrons comme un gaz parfait, la seule chose qui handicap leur mouvement est la collision avec les ions statiques de manière flexible (souple) formant la résistance électrique.



Figure 1. 5 : Description élémentaire de la conductivité électrique des métaux par la théorie corpusculaire de Drude-Lorentz : (a) champ électrique nul E = 0, mouvements aléatoires des électrons ; (b) $E \neq 0$, mouvements orientés des électrons dans une direction de potentiel électrique décroissant ($V_2 > V_1$).

Une description du modèle physique utilisé est représentée à la figure I. 5. À température ambiante et en l'absence de champ électrique externe, les électrons sont animés de mouvements aléatoires dans le métal et la vitesse thermique moyenne est nulle $\langle V_{th} \rangle = 0$.

Dès qu'un champ électrique (gradient de potentiel électrique) est appliqué aux extrémités du conducteur, le déplacement des électrons libres se fait dans une direction de potentiel électrique décroissant ($V_2>V_1$).

Donc:
$$\langle V \rangle = \langle V_{th} \rangle + \langle V_d \rangle$$
 I.4

 $\langle V_{th} \rangle$: La vitesse thermique moyenne ou aléatoire.

 $\langle V_d \rangle$: La vitesse moyenne de dérive des électrons, dépend de la force qui vient de champ électrique **E**.

Puisque
$$\langle V_{th} \rangle = 0 \Rightarrow \langle V \rangle = \langle V_d \rangle$$
 I.5

En présence d'un champ électrique externe **E**, chaque électron est exposé à la force du champ électrique F = qE et acquiert une vitesse supplémentaire dérivée de la deuxième loi du mouvement :

$$F = m \frac{dv}{dt} = qE$$
 I.6

où m est la masse de l'électron et e sa charge. On peut exprimer la vitesse moyenne supplémentaire $\langle V_d \rangle$ entre deux collisions par :

$$m\frac{dv}{dt} = qE \Rightarrow \frac{dv}{dt} = \frac{q}{m}E \Rightarrow \int_0^{v_d} dv = \frac{q}{m}E \int_0^{\tau} dt$$

Donc $v_d = \frac{q\tau}{m}E$ I.7

au: le temps de relaxation entre deux collisions

Pour calculer la conductivité électrique σ , nous calculons d'abord la densité de courant **J**, causé par le champ électrique due aux électrons :

$$J = n_0 q v_d = n_0 q \frac{q \tau}{m} E = n_0 \frac{q^2}{m} \tau E \qquad \text{I.8}$$

Suivant la loi d'Ohm :
$$J = \sigma E$$
 I.9

I.10

La conductivité électrique est donc : $\pmb{\sigma}=\pmb{n_0}rac{q^2}{m}\pmb{ au}$

I. 4.2. Méthode quantique

C'est Sommerfeld qui pour la première fois appliquée les lois de la mécanique quantique pour étudier le mouvement des élections libres dans un solide. Depuis, à partir de ces principes, on raisonne en se fondant pour la notion de surface de Fermi. Dans un système d'électrons libres, la surface de Fermi est sphérique et sa projection pour un plan $\mathbf{k_{x-k_y}}$ nous donne circonférence centrée à l'origine O. Cette circonférence, présentée à la figure I.6(a) indique que dans le plan $\mathbf{k_{x-k_y}}$ les électrons ont une distribution isotrope de vitesse et qu'initialement il n'y a pas de courant électrique dans ce plan.



Figure I. 6 : Représentation schématique de l'effet d'un champ électrique sur la projection d'une surface de Fermi sphérique sur un plan k_x - k_y . circonférence présenté en (a) champ électrique nul E = 0 (b)l'effet d'un champ électrique.

Sous l'influence d'une force extérieure **F** le vecteur d'onde **K** varier par rapport au temps suivant l'expression :

$$\hbar \frac{dk}{dt} = F$$
 I.11

L'effet d'un champ électrique E sur chaque état quantique k donne donc lieu au déplacement de la sphère de Fermi dans son ensemble (figure I.6(b)). La force provoquerait un déplacement de la sphère sans en modifier sa forme et à une vitesse constante :

$$\frac{dk}{dt} = \frac{qE}{\hbar}$$
 I.12

Le décalage δk entre les deux sphères(figure I.6(b)) se stabilise donc à une certaine valeur dépendant du champ électrique et du temps de relaxation τ :

$$\delta k = \frac{qE\tau}{\hbar}$$
 I.13

I. 4.2.1. Approche simplifiée

Partant de **I.13**, on exprime l'accroissement de la quantité de mouvement pour chacun des électrons $\hbar \delta k$ et sachant que :

$$m\delta v = \hbar \delta k$$
 I.14

On trouve l'accroissement de vitesse d'un seul électron, en supposant le champ électrique dans la direction \mathbf{x} (figure I.6(b)) :

$$\delta v_{\chi} = \frac{qE_{\chi}\tau}{m}$$
 I.15

Pour une densité de $m{n_0}$ électrons, la densité de courant électrique s'exprime alors :

$$J_x = n_0 q \delta v_x \qquad \qquad \text{I.16}$$

Compte tenu de la loi d'Ohm I.9 ($J = \sigma E$) et de la relation I.15, on retrouve l'expression de

$$\sigma$$
: $\sigma = n_0 \frac{q^2}{m} \tau$

I.4.2.2. Approche rigoureuse

Si nous voulons être rigoureux, nous devons considérer dès le départ le système globale d'électrons. Dans cette optique, l'effet d'un champ électrique sur cet ensemble ne s'est manifesté que par l'occupation d'un croissant initialement vide et par le dépeuplement d'un croissant initialement occupé (figure I.7). Ce qui reste n'a nullement été modifié par le champ électrique.



Figure I. 7 : Projection d'un élément de volume dans l'espace des k sur un plan k_x - k_y . Pour calculer la densité de courant **J** résultant du champ électrique, considérons un volume unité. Il en résulte que chaque état électronique de vecteur d'onde **k** occupe le volume $(2\pi)^3$ dans l'espace des **k**. Comme deux électrons de spin opposé peuvent occuper chaque état **k**, la densité d'équilibre des électrons dans l'espace des **k** est :

$$f_0(k) = \frac{1}{4\pi^3}$$
 pour $k < k_F$ I.17

En présence d'un champ électrique, seuls les électrons dont le vecteur d'onde dans le croissant représenté sur la figure I.6(b) contribuer au courant. Or le nombre des électrons de la partie de ce croissant, comprise entre θ et $\theta + d\theta$ (figure I.7) est :

$$\delta n_0 = rac{volume \, occup \acute{
m e}}{4\pi^3}$$
 I.18

volume occupé = Surface $\times k_F$ sin θ Surface = $\delta k k_F$ cos $\theta d\theta$ volume occupé = $2\pi k_F^2$ sin $\theta d\theta \delta k$ cos θ

$$\delta n_0 = \frac{2\pi k_F^2 \sin\theta d\theta \delta k \cos\theta}{4\pi^3}$$
 I.19

L'épaisseur du croissant à l'angle θ , est $\delta k \cos \theta$. Ces électrons contribuent à la densité de courant suivant **Ox** par :

$$dJ = \delta n_0 q v_F cos \theta \qquad \qquad \text{I.20}$$

Puisque leur vitesse projetée suivant Ox est $v_F cos\theta$, si $v_F = \hbar k_F/m$ est la vitesse de fermer des électrons. La densité de courant total s'obtient en intégrant **I.20**.

puisque $\int_0^{\pi} \sin\theta \cos^2\theta d\theta = \frac{2}{3}$

soit :

$$J = \frac{q\hbar}{m} \frac{k_F^3}{3\pi^2} \delta k$$
 I.22

En remplaçant δk par sa valeur **I.13**, on obtient aisément :

$$J = \frac{q\hbar}{m} \frac{k_F^3}{3\pi^2} \frac{qE\tau}{\hbar} \quad \Rightarrow J = \frac{q^2\tau}{m} \frac{k_F^3}{3\pi^2} E$$

Puisque :

$$\boldsymbol{n_0} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$
 I.23

 $m{n_0}$ est le nombre total des électrons par unité de volume. La conductivité est donc :

$$\sigma = n_0 \frac{q^2}{m} \tau \qquad \qquad \text{I.24}$$

Nous retombons ainsi sur une même expression de la conductivité électrique.

I.4.3. Méthode semi-classique (modèle de Lorentz)

Lorentz a fait une correction de la théorie de Drude. Supposé que les électrons n'ont pas la même vitesse thermique que celle déclarée par Drude. Il est plutôt soumis à une distribution statique qui est la distribution classique de Maxwell-Boltzmann est donnée par l'énergie comme suit :

$$f_0(E) = \frac{N}{v} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)$$
 I.25

où en fonction de la vitesse

$$f_0(v) = \frac{N}{v} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right)$$
 I.26

10

Il représente la probabilité que l'électron ait une énergie (vitesse v) ou l'énergie des électrons change et n'est pas identique, comme c'est le cas dans le module Drude.

La fonction de distribution est $f(k, r, t) = d_3kd_3r$ représente le nombre d'électrons contenu dans l'élément de volume d_3r et ayant un vecteur d'onde k pointant dans l'élément de volume d_3k de l'espace des k.

Sous l'influence d'un champ électrique faible et uniforme, la fonction de distribution passe de f_0 à f_1 et un changement dans le temps peut s'écrire comme suit:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{champ} + \frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{collision}$$
 I.27

La vitesse de variation de f est proportionnel à l'écart $f - f_0$ par rapport à la distribution d'équilibre, ce que l'on traduit par l'équation :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{collision} = \frac{f - f_0}{\tau}$$
 I.28

 τ : temps de relaxation est le temps moyen nécessaire pour que les électrons retrouvent, après perturbation leur distribution d'équilibre.

Puisque le champ est faible qui implique que

$$f - f_0 \ll 1$$
 I.29

Nous supposons que **E** suivant **Oy** alors le déplacement de f sera dans la même direction (figure I.8).



Figure I. 8 : Direction de E ainsi que le déplacement de f suivant Oy

Dr. HAFS Ali

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{champ} &= \frac{\partial f}{\partial v_y} \frac{\partial v_y}{\partial t} \end{aligned} \tag{130} \\ F &= -eE_y = m \frac{\partial v_y}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial v_y}{\partial t} = -\frac{e}{m}E_y \\ \text{donc}: \\ \frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{champ} &= -\frac{e}{m}E_y \frac{\partial f}{\partial v_y} \\ \frac{df}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{champ} + \frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{collision} = -\frac{e}{m}E_y \frac{\partial f}{\partial v_y} + \frac{f-f_0}{\tau} \end{aligned} \tag{131} \\ \text{Dans le système stationnaire } \frac{df}{dt} = \mathbf{0} \text{ qui implique que} \\ f &= f_0 + \frac{e\tau}{m}E_y \frac{\partial f}{\partial v_y} \\ \text{On a } f - f_0 \ll \mathbf{1} \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial v_y} \approx \frac{\partial f_0}{\partial v_y} = \frac{\partial v}{\partial v_y} \frac{\partial f_0}{\partial v_y} \\ v^2 &= v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \Rightarrow 2v \frac{\partial v}{\partial v_y} = 2v_y \Rightarrow \frac{\partial v}{\partial v_y} = \frac{v_y}{v} \\ \text{Puisque } v_x^2 &= v_y^2 = v_z^2 = \mathbf{1} \Rightarrow v^2 = \mathbf{3} \Rightarrow v = \sqrt{\mathbf{3}} \Rightarrow \frac{\partial v}{\partial v_y} = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \text{Donc :} \end{aligned}$$

$$f = f_0 + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{e\tau}{m} E_y \frac{\partial f_0}{\partial v}$$
 I.33

On calcule maintenant la densité de courant

$$J_y = -e \int v_y \, dn$$
; puisque $dn = f(v) 4\pi V^2 dV$

dn: concentration des électrons en volume élémentaire $4\pi V^2 dV$

$$J_{y} = -e \int_{0}^{\infty} v_{y} \left(f_{0} + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{e\tau}{m} E_{y} \frac{\partial f_{0}}{\partial v} \right) 4\pi V^{2} dV$$
 I.34

A l'équilibre
$$J_{y_0} = -e \int_0^\infty v_y f_0 4\pi V^2 dV$$
 I.35

Il nous reste qu'à calculer le terme

$$J_{y} = -e \int_{0}^{\infty} \frac{v}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{e\tau}{m} E_{y} \frac{\partial f_{0}}{\partial v} \right) 4\pi V^{2} dV$$
 I.36

Puisque
$$\tau = \frac{\ell}{\nu} \Rightarrow J_y = \frac{e^2 4\pi \ell E_y}{3m} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \nu}\right) V^2 dV$$
 I.37

$\boldsymbol{\ell}$: libre parcourt moyen

Après avoir remplacé $f_0(v)$ par sa relation on trouve :

$$J_{y} = \frac{4\pi e^{2}\ell}{3(2\pi m k_{B}T)^{\frac{1}{2}}} E_{y}$$
 I.38

Or, selon la loi d'Ohm :

$$J_y = \sigma E_y$$
 I.39

D'où l'expression de la conductivité électrique

$$\sigma = \frac{4\pi e^2 \ell}{3(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}}$$
 I.40

Cette relation est similaire à la relation de Drude.

I.4.4. Ordre de grandeur

L'énergie de fermi de métal ceux situés à quelques électrons volts ($\varepsilon_F = 7 \ eV$ pour les cuivres).

La vitesse des électrons au niveau de Fermi \boldsymbol{v}_F s'exprime

$$v_F = \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m}} = 1.6 \times 10^8 \, m/s$$
 I.41

On définit la mobilité comme étant la vitesse de dérive des électrons, v_d pour un champ électrique appliqué **E**, unitaire

$$\mu = \frac{v_d}{E}$$
 I.42

Dans les métaux la mobilité $\mu \sim 10 - 50 \frac{cm^2}{Vs}$

$$\mu(Cu) = 32 \ cm^2/_{VS}$$
; $\mu(Al) = 12 \ cm^2/_{VS}$

Le libre parcours moyen, $\boldsymbol{\ell}$ est la distance moyenne que parcouru l'électron entre deux collisions

$$\ell = v_0 \tau \qquad \qquad \text{I.43}$$

I.4.5. Variation thermique de la résistivité des métaux

I.4.5.1. Loi de Mathiessen

La conductivité σ ou son inverse la résistivité ρ varient considérablement en fonction de la température.

Aux très baisse températures, la résistivité reste pratiquement constante. Celle-ci varier ensuite en fonction de T^5 puis en fonction de T à plus haute température (figure I.9). Cette variation de résistivité en fonction de la température et en fonction du nombre de défauts du cristal, s'exprime par la loi de Mathiessen :

$$\rho_t = \rho_r + \rho_i \qquad \qquad \text{I.44}$$

 ρ_t : Résistivité totale

 ρ_r : Résistivité résiduelle due aux défauts statique (collision entre électron-impureté)

 ρ_i : Résistivité idéal (collision entre électron-phonon)

$$\rho_t = \rho_{r_{(\acute{e}-imp)}} + \rho_{i_{(\acute{e}-Ph)}}$$
 I.45

à $T = 0 \Rightarrow \rho_t = \rho_r$ donc $\rho_i(T) = 0$ puisque ρ_i dépend de la température. résistivité totale ρ résistivité idéale ρ_i constant résistivité résiduelle ρ_r $\rho_i \alpha T^5$

Figure I. 9 : Allure générale de la résistivité d'un métal en fonction de la température

I.4.5.2. Résistivité résiduelle

On mesure la résistance à 300 °K (**R**₃₀₀) et à la température d'ébullition de l'hélium liquide à pression atmosphérique (**R**_{4,2}). Ensuite, on calcule le rapport $RRR = \frac{R_{300}}{R_{4,2}} = \frac{\rho_{300}}{\rho_{4,2}}$.

Ce rapport *RRR* (résidual resistivity ratio) et un très bon critère de perfection cristalline. Plus il est élevé, plus l'échantillon temps vers la perfection.

$$RRR = \frac{R_{300}}{R_{4,2}} = \frac{\rho_{300}}{\rho_{4,2}}$$
 I.46

RRR est grand l'échantillon est pure

RRR est petit l'échantillon contient des impuretés

De nos jours ce rapport est compris entre1000 et dépassé 60000 (RRR = 8600 pour le cuivre).

I.4.5.3. Résistivité idéal

Contrairement à la résistivité résiduelle, la résistivité idéale est une propriété intrinsèque du conducteur considéré. Elle ne dépend pas en principe de la pureté ou de la perfection cristalline de l'échantillon et est généralement déterminée l'interaction électron-phonon. Dans un métal, les électrons qui participent effectivement aux phénomènes de transport sont ceux qui se situent au voisinage de la surface de Fermi.

Considérons un électron définit initialement par $k \sim k_F$ et son vecteur d'onde et son énergie $\varepsilon(k)$ où $\varepsilon(k) \sim \varepsilon_F$ interagissant avec un phonon, défini par **q** (vecteur d'onde) et son énergie $\varepsilon(q)(où \varepsilon(q) = \hbar \omega(q)$, pour porter l'électron à son état final $k', \varepsilon(k')$.

La conservation de l'énergie s'exprime :

$$\varepsilon(\mathbf{k}') = \varepsilon(\mathbf{k}) + \varepsilon(\mathbf{q})$$
 I.47

La quantité de mouvement s'écrit :

$$\hbar \mathbf{k}' = \hbar \mathbf{k} + \hbar \mathbf{q}$$
 I.48

Dans un métal l'énergie du phonon est faible donc est négligeable.

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{k}') = \boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{k})$$
 I.49

Afin de mieux comprendre la variation du temps de relaxation en fonction de la température, nous allons distinguer de sorte de collision électron-phonon :

Les collisions à grand angle

Ces collision, présentées à la figure I. 10(a) sont très efficace et constituent un processus résistif important puisque la composante horizontale de la vitesse de l'électron a changé de sens après collision. A haute température les collisions à grand angle son prédominant.

Les collisions à petit ongle

En voit à la figure I. 10(b) que ces collisions soient moins efficaces que les précédentes. Ici, la composante horizontale de la vitesse n'a pas changé de sens mais sa norme à légèrement diminue. A basse température tendance avoir du collision (é-ph) à faible $\boldsymbol{\theta}$ (à petit ongle).



Figure I. 10 : (a) Collisions à grand angle (b) collisions à petit angle Variation de la conductivité et la résistivité à haute et basse température

Pour des températures supérieures à la températures de Debye θ_D , l'énergie moyenne d'un phonon est de $k_B \theta_D$.

$$T > \theta_D \Rightarrow \epsilon_{Ph} = k_B \theta_D (\theta_D = 400^\circ K \text{ pour plupart des métaux})$$

et pour des températures inferieure à θ_D elle est égale a $k_B T$.

$$T < \theta_D \Rightarrow \epsilon_P = k_B T$$

 $T > \theta_D \left(\varepsilon_{Ph} = k_B \theta_D \right)$

$$\tau \propto \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \rho \propto T \quad \Rightarrow \sigma \sim \frac{1}{T}$$

Plus des phonons \rightarrow Il a des collisions \rightarrow le τ de relaxation est faible.

 $T < \theta_D \left(\varepsilon_{Ph} = k_B T \right)$

Les collisions à petite angle prédominantes

 $\varepsilon_{Ph} = k_B T$ (L'énergie du phonon dominant est proportionnelle à $k_B T$)

La diffusion en avant privilégiée (faible angle). La norme du vecteur d'onde correspondant **q**. L'angle de diffusion $\boldsymbol{\theta}_{\boldsymbol{D}}$ varie donc avec la température de même que le nombre de phonon.

Si $\tau(\theta)$ est le temps de relaxation qui exprime une probabilité de collision pour angle donné θ . Le temps de relaxation pour la conductivité peut s'écrire :

$$\tau = \tau(\theta) \times \frac{1}{(1-\cos\theta)}$$
 I.50

Aux basses températures, la loi en T^5 est plus délicate à apprécier.

A petit angle
$$(1 - \cos\theta) \approx \frac{\theta^2}{2} \approx \left(\frac{T}{\theta^2}\right)^2 \approx T^2$$

Le nombre de phonon à basse température

$$au(heta) = au_{basse T}$$
 va dépend de n_{Ph}
 $n_{Ph} = rac{arepsilon_{tot Ph}}{arepsilon_{Ph}}$; $arepsilon_{tot Ph} pprox T^4$; $arepsilon_{Ph} pprox T$

 $\varepsilon_{tot Ph}$: L'énergie totale due aux vibrations thermique du réseau est proportionnelle à T^4 , or ε_{Ph} : L'énergie moyenne d'un phonon est proportionnelle à T.

Donc, et par conséquence au(heta) est proportionnelle à T^3

$$au(oldsymbol{ heta}) pprox T^3$$

```
17
```

Finalement cela donne une fréquence de relaxation $au_{(\acute{e}-Ph)}$ varient en $rac{1}{T^5}$.

$$\sigma \sim \tau \sim \frac{1}{T^5}$$
$$\sigma \sim \tau \sim \frac{1}{\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5} \qquad \text{Loi de Bock}$$

 $T << \theta_D$



La variation de la conductivité en fonction de la température est illustrée sur la figure I.11.



Figure I. 11 : Variation de la conductivité en fonction de la température

I.5.Conductivité électrique des semi-conducteurs

Un semi-conducteur n'est autre qu'un isolant ayant une bande interdite relativement étroite. La situation est donc la même pour le semi-conducteur et l'isolant à la limite du zéro absolu. Mais, lorsque la température augmente, une conductivité électrique peut être observée dans le semi-conducteur.

I.5.1. Semiconducteur intrinsèque

Un semiconducteur est dit intrinsèque s'il ne comporte aucune impureté (semiconducteur pur) dans ce cas sa conductivité est uniquement fonction de la température.

I.5.1.1. Processus de génération de paires électrons-trous

Sous l'effet de l'agitation thermique (ionisation thermique ou activation thermique) les électrons du haut de la bande de valence vont acquérir assez d'énergie pour franchir le gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction ($E_g = E_C - E_V$), ils vont ainsi peupler le bas de la bande de conduction.

Or, en quittant leur bande les électrons vont laisser des niveaux d'énergie vide dans la bande de valence, ces vides sont appelés trous et sont traité comme des quasi particules de charge +e. Au niveau des atomes ces trous peuvent participer à la conduction par saut successifs des électrons d'un atome à un autre afin de combler ce vide (trous). Tout ce passe comme si la vacation se déplace dans le sens opposé au déplacement des électrons.



Figure I. 12 : Ionisation thermique - génération des paires électron-trou

Ce processus est appelé **processus de génération des paires électron-trou** sous l'effet de l'agitation thermique (figure I.12).

I.5.1.2. Processus de recombinaison

En parallèle au processus de génération de pair, existe un autre processus qui tend à ramener des électrons quasi-libres (de la bande de conduction) dans les vacations existantes dans les couches périphériques des atomes du réseau (trous dans la bande de valence). Ce processus est appelé recombinaison des paires électron-trou (figure I.13). Il y a donc disparition d'une paire électron - trou.



Figure I. 13 : Recombinaison de paires électron-trou

En effet, ce processus permet de **repeupler** les couches externes des atomes responsables des liaisons interatomiques du solide et sans lui le solide cristallin finira par se liquéfier après un certain temps même pour des températures relativement modérées.

La vitesse de génération /recombinaison de paires est définie par le nombre de paires générées /recombinées par unité de temps.

L'équilibre thermodynamique est atteint quand la vitesse de génération des paires électrontrou est égale à la vitesse de recombinaison.

I.5.1.3. Évaluation des densités de porteurs n_i et p_i

Densité totale d'électrons dans la bande de conduction (nombre d'électrons de conduction par unité de volume du semiconducteur).

$$\boldsymbol{n} = \int_{E_c}^{E_{max}} \boldsymbol{D}_c(E) \cdot \boldsymbol{f}_e(E) \cdot \boldsymbol{d}E \qquad \qquad \text{I.51}$$

Densité totale de trous dans la bande de valence (nombre de trous par unité de volume du semiconducteur).

$$p = \int_{E_{min}}^{E_V} D_V(E) \cdot f_p(E) \cdot dE$$
 I.52



Figure I. 14 : Densités d'électrons et de trous.

Semi-conducteur non dégénéré

Le semiconducteur est dit non dégénéré si le niveau de Fermi se trouve au milieu de la bande interdite, ce qui est le cas dans la majorité des semiconducteurs, de telle manière que :

Dans la bande de conduction :

$$E - E_F \ge E_C - E_F > K_B T \Rightarrow \exp(\frac{E - E_F}{k_B T}) \gg 1 \text{ et } f_e(E) \approx \exp(\frac{E - E_F}{k_B T})$$

Dans la bande de valence :

$$E_F - E \ge E_F - E_V > K_B T \Rightarrow \exp(-\frac{E - E_F}{k_B T}) \gg 1 \text{ et } f_p(E) \approx \exp(\frac{E - E_F}{k_B T})$$

C'est-à-dire que la distribution de Fermi-Dirac est quasiment égale à la distribution de Boltzmann.

Dans ce cas la densité de porteurs de charges dans la bande de conduction est donnée par :

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_c}^{E_{max}} (E - E_c)^{\frac{1}{2}} exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) dE$$
 I.53

Où m_c est la masse effective de densité d'état

Cette intégrale est égale à l'aire sous la courbe $D_C(E)$. $f_e(E)$ qui est représentée dans la figure I.14.

Avec

On remarque que la même intégrale (aire sous la courbe) de E_{max} à + ∞ est négligeable, on peut donc l'ajouter à l'intégrale précédente ce qui donne

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_c}^{+\infty} (E - E_c)^{\frac{1}{2}} exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) dE$$
 I.54

On pose : $x = \frac{E - E_c}{k_B T} \rightarrow dx = \frac{dE}{k_B T} \rightarrow dE = k_B T dx$ on obtient

$$n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi . m_c k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(- \left(\frac{E_c - E_F}{k_B T} \right) \int_{E_c}^{+\infty} (x)^{\frac{1}{2}} . exp(-x) . dx$$
 I.55
Or
$$\int_0^\infty x^{1/2} \exp(-x) \, dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

D'où
$$n = N_C \exp - \left(\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right)$$
 I.56

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_c k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$
 I.57

Est appelée **densité d'états effective** (ou densité d'états équivalente) dans la bande de conduction.

La densité d'états effective peut être aussi donnée numériquement

$$N_{C} = 2, 5.10^{19} \left(\frac{m_{c}}{m_{0}}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T}{300}\right)^{\frac{3}{2}} cm^{-3}$$

La densité de porteurs de charges dans la bande de valence est donnée par :

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_V}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_{min}}^{E_V} (E_V - E)^{\frac{1}{2}} exp\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right) dE$$
 I.58

Où m_V est la masse effective de densité d'état

Cette intégrale est égale à l'aire sous la courbe $D_C(E)$. $f_e(E)$ qui est représentée dans la figure I.3.

On remarque que la même intégrale (aire sous la courbe) de $-\infty$ à E_{min} est négligeable, on peut donc l'ajouter à l'intégrale précédente ce qui donne

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_V}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{E_V} (E_V - E)^{\frac{1}{2}} exp\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right) dE$$
 I.59

On pose: $x = \frac{E_V - E}{k_B T} \rightarrow dx = \frac{dE}{k_B T} \rightarrow dE = k_B T dx$ on obtient

$$p = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi . m_V k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{E_F - E_V}{k_B T} \right) \int_{E_C}^{+\infty} (x)^{\frac{1}{2}} . exp(-x) . dx$$
 I.60

D'où

$$p = N_V \exp - \left(\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right)$$
 I.61

Avec

 $N_{V} = 2 \left(\frac{2\pi . m_{V} k_{B} T}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}}$ I.62

Est appelée densité d'états effective (ou densité d'états équivalente) dans la bande de valence.

La densité d'états effective peut être aussi donnée numériquement

$$N_V = 2, 5.10^{19} \left(\frac{m_V}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T}{300}\right)^{\frac{3}{2}} cm^{-3}$$

Le tableau I.1 donne les valeurs des densités effectives dans les deux bandes pour différents semiconducteurs à T = 300 K.

Semiconducteur	m _c	m _V	$N_{C} (10^{19})$	$N_V (10^{19})$
	m ₀	m ₀	cm ⁻³)	cm ⁻³)
Si	1,06	0,59	2,7	1,1
Ge	0,55	0,36	1	0,5
GaP	0,78	0,83	1,72	1,9
GaAs	0,067	0,64	0,04	1,3
InP	0,073	0,87	0,05	2

Densité de porteurs intrinsèque - loi d'action de masse

Dans un semiconducteur intrinsèque le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence les deux densités sont appelées densités de porteurs intrinsèques.

$$n_i = p_i \Rightarrow n_i \cdot p_i = n_i^2$$

D'où

$$n_i^2 = N_C \cdot N_V \cdot \exp \left(\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \cdot \exp \left(\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) \Rightarrow n_i = p_i = \sqrt{N_C \cdot N_V} \exp \left(\frac{E_g}{k_B T}\right)$$

La densité intrinsèque est une fonction du gap $E_g = E_C - E_V$ et de la température (à travers l'exponentielle et à travers N_C et N_V .

Le tableau I.2 donne les densités intrinsèques pour différents semiconducteurs.

	Si	Ge	GaAs	InP
n _i (cm ⁻³)	10 ¹⁰	2,33.10 ¹³	1,3.106	3.107

Position du niveau de fermi

Le niveau de Fermi dans un semiconducteur intrinsèque est donné par l'égalité

$$n_i = p_i \implies N_C \exp - \left(\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) = N_V \exp - \left(\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right)$$

En prenant le logarithme népérien de cette équation, on trouve

$$E_{Fi} = E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{1}{2} k_B T ln \left(\frac{N_V}{N_C}\right)$$

Où

$$E_{Fi} = E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4} k_B T ln\left(\frac{m_V}{m_C}\right)$$
 I.63

Le rapport des masses effectives étant proche de 1, le niveau de Fermi dans un semiconducteur intrinsèque est donc au voisinage du milieu de la bande interdite.

I.5.2. Semiconducteurs extrinsèque

La conductibilité électrique des semi-conducteurs est trop faible. Pour qu'on puisse les utiliser, on améliore leurs conductibilités en leurs ajoutant de façon contrôlée des impuretés (dopage). Ces impuretés sont de type n selon leurs nombre d'électrons de valence qui est respectivement plus petit ou plus grand de 4.

I.5.2.1. Semiconducteurs donneurs (s/c dopé n)

Considérons par exemple un semiconducteur de la colonne IV comme le silicium, dans lequel on introduit un atome de la colonne V tel que l'arsenic (As). Dans le réseau cristallin, l'atome d'arsenic remplace un atome de silicium (Si) et établit des liaisons avec ces quatre voisins (As comportant cinq électrons sur la couche externe).

L'atome d'arsenic étant donneur d'électrons, on parle de dopage de type n, devient l'atome d'arsenic un ion positif As^+ (figure I.15).



Figure I. 15 : (a) Impureté d'As en substitution dans un semi-conducteur de Si. (b) niveau donneur E_d. (1) électron de conduction provenant du niveau donneur. (2) électron de conduction provenant de la BV (intrinsèque).

I.5.2.2. Semi-conducteurs accepteurs (s/c dopé P)

Chapitre I

Dans ce cas, on introduit un atome de la colonne III tel que le Bore (B). Un tel atome ne peut pas engager que trois liaisons avec les atomes de silicium (Si) voisins. Une liaison est donc incomplète et présente un trou (figure I.16).



Figure I. 16 : (a) Impureté de B en substitution dans un semi-conducteur de Si. (b) niveau accepteur E_a . (1) trou provenant du niveau accepteur. (2) trou crée par l'excitation d'un électron vers la BC (intrinsèque).

I.5.3. Variation thermique de la résistivité

Suivant la relation de la conductivité $\sigma = \frac{q^2 n_0 \tau}{m}$ et $\sigma = q n_0 \mu$; $\mu = \frac{q \tau}{m}$ (la mobilité) que nous avons démontrée est tout aussi valable pour les semiconducteurs que pour les métaux. Pour décrire la variation de σ en fonction de la température, il suffit d'expliquer celle de n et de μ . D'après la figure I.6 nous observons que nvarie avec la température. A très basse température, les centres donneurs (accepteurs) vont les premiers libérer leurs électrons ou (trous) et au fur à mesure que la température augmente jusqu'à ce que tous les centres donneurs (ou accepteurs) soient ionisés. Si la température est encore trop basse pour que les porteurs soient libérés en nombre suffisant, ce qui est généralement le cas, n est indépendant de la température jusqu'à la température ou l'excitation intrinsèque manifeste. La région où n est constant s'appelle **la région d'appauvrissement**. A température ambiante le silicium et le germanium sont extrinsèques. Si nous élevons la température, l'excitation intrinsèque prend le dessus et, à ce moment, n augmente rapidement, ainsi que le nombre égal de trous p. Lorsque les électrons et les trous agissent simultanément, la conductivité totale σ est égal à la somme de la contribution des électrons σ_n et des trous σ_p





Figure I. 17 : Variation de la densité des porteurs en fonction de la température pour 6 échantillons de germanium dopés au moyen de quantités différentes d'impureté de type de donneur (n).

Dans le cas de la conductivité intrinsèque : $n_i = p_i$

La mobilité est déterminée par les interactions avec le réseau, les impuretés ionisées ou non ionisées et les autres défauts statiques. La variation en température est toutefois différente de celle des métaux quoi qu'elle diminue aussi lorsque la température augmente (figure I.18).



Figure I. 18 : Variation de la mobilité des porteurs en fonction de la température

I.6. Conductivité électrique des semi métaux

Dans un semi métal, la bande de valence et la bande de conduction se recouvrent légèrement, et le niveau de Fermi tombe dans cette zone (niveau de Fermi se trouve dans les bandes de valence et de conduction à 0 K) de recouvrement, ou la densité d'état électroniques est faible.

Suivant le semi métal considéré, on peut procéder soit par dopage soit par insertion. Dans le cas des semi métaux du groupe (Bi,Sb,As). En effet, l'étain Sn (groupe IV) diminue et augmente respectivement la densité en électrons du bismuth (groupe VI).

La figure I.19 représente l'effet de l'addition d'étain Sn sur le niveau de Fermi du bismuth à 0K. On voit que l'addition de l'étain abaisse le niveau de Fermi. Ceci est traduit par une

augmentation de la densité de trous au point T de zone de Brillouin et une diminution de la densité d'électrons.



Figure I. 19 : Dopage de Bi par Sn. On voit que pour des concentration dopants le ε_F s'abaissent le nombre de trous croit au détriment des e⁻

I.7.Quasi cristaux

La caractéristique la plus marquante des quasi cristaux est la valeur élevée de la résistivité électrique. Celle-ci est pratiquement toujours supérieure à $10^{-3}\Omega$ dans les quasi cristaux de bonne qualité, par exemple dans le système Al-Cu-Fe. Pour la majorité des quasi cristaux, la résistivité électrique augmente légèrement quand la température diminue.

La figure I.20 nous montre la courbe de résistivité électrique en fonction de la température.

Conductivité électrique



Figure I. 20 : Résistivité électrique pour le quasi cristaux Al-Cu-Fe en fonction de la température.

I.8. Supraconducteur

L'avènement des supraconducteurs a marqué une révolution fondamentale dans le domaine de la science des matériaux et de la technologie. Ces matériaux spéciaux, capables de conduire l'électricité sans aucune résistance, ont ouvert la porte à d'innombrables possibilités dans divers domaines tels que l'énergie, la médecine, les télécommunications, et bien plus encore.

I.8.1. Historique des supraconducteurs

En **1911**, le phénomène de la supraconductivité a été découvert par le physicien hollandais Heike Kamerlingh Onnes d'université de Leiden qui a montré qu'aux très basses températures, quelques Kelvins, certains métaux changent de propriétés physiques. En particulier la résistance électrique de ces matériaux devient inférieure à toute valeur mesurable. Ainsi un courant électrique continu peut circuler sans dissipation d'énergie, donc quasi indéfiniment.

C'est en **1933** que Walter Meissner et Robert Ochsenfeld découvrent la deuxième propriété des supraconducteurs : le diamagnétisme parfait. Un matériau supraconducteur soumis à un champ magnétique extérieur crée des courants induits dans le matériau qui expulse alors ce champ magnétique. Cet effet de non-pénétration du champ magnétique est nommé effet Meissner.
En 1935, les deux frères Fritz et Heinz London développèrent, en s'appuyant sur ces différentes observations, la première théorie phénoménologique de la supraconductivité, en ajoutant aux équations de Maxwell de l'électromagnétisme des équations constitutives prenant en compte les résultats expérimentaux concernant la résistance nulle et l'effet Meissner. Ils déduisirent ainsi que le champ extérieur appliqué ne disparaissait pas brutalement à la surface du supraconducteur, mais diminuait progressivement dans la profondeur des matériaux.

En **1950**, V. L. Ginzburg et L. D. Landau élaborent une théorie phénoménologique pour mieux comprendre la supraconductivité. Cette théorie consiste à utiliser les techniques de description des transitions de phase du second ordre à la transition supraconductrice en affectant comme paramètre d'ordre la fonction d'onde des électrons supraconducteurs.

Près de **45 ans** après la découverte du phénomène de supraconductivité, une théorie nommée BCS, du nom de ses inventeurs John Bardeen, Leon Cooper et John Schrieffer parvint à expliquer le phénomène de manière convaincante, celle-ci, fut publiée en **1957**. Cette théorie explique qu'à très basse température, les électrons s'apparient, en quelque sorte on se mettant en couple. On dit qu'ils forment des paires de Cooper.

En **1986**, Johannes Bednorz et Alex Müller découvrent dans des matériaux de structure pérovskite de cuivre à base de lanthane une supraconductivité ayant une température critique de 35 K, le record était battu. Mais ce n'était qu'un début : 9 mois après, Y-Ba-Cu-O avec une température critique égale à 92 K, Bi-Sr-Ca-Cu-O en 1988 avec une température critique égale à 110 K, puis également en 1988 Tl-Ba-Ca-Cu-O avec une température critique égale 125 K furent découverts.

I.8.2. Propriétés générales des supraconducteurs

I.8.2.1. Résistivité nulle

La disparition totale de la résistance en dessous d'une certaine température appelée température critique Tc est la propriété la plus connue des matériaux supraconducteurs (figure I.21). Cette température sépare le comportement de l'état normal du matériau de celui de son état supraconducteur. La transition entre les états normal et supraconducteur apparaît dans un intervalle de température extrêmement réduit pour des matériaux très purs et de quelques milli Kelvin pour les matériaux à bas température critique Tc.



Figure I. 21 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température.

I.8.2.2. Effet Meissner

En 1933, W. Meissner et R. Ochsenfeld découvrirent que lorsqu'un échantillon supraconducteur est refroidi au-dessous de sa température critique Tc puis placé dans un champ magnétique, celui-ci est expulsé de l'échantillon (diamagnétisme parfait). Cette expulsion s'explique par l'apparition de supra courants circulant à la périphérie de l'échantillon sur une profondeur de l'ordre de quelques milliers d'Angström. Ces courants empêchent le champ magnétique de pénétrer à l'intérieur de l'échantillon supraconducteur (figure I.22).



Figure I. 22 : Effet Meissner dans une sphère supraconductrice.

Ainsi, lorsqu'un conducteur parfait, sous champ nul à température ambiante, est refroidi en dessous de T_c puis soumis à un champ magnétique extérieure B_{ext}, alors des supre-courants vont

être induits pour créer une aimantation (M = - H) qui permet d'annuler l'induction magnétique B à l'intérieur (Figure I. 23. (a)).



Figure I. 23 : Différence entre un conducteur parfait et un supraconducteur : l'effet Meissner. (a) S'il n'existe aucun champ magnétique extérieur $B_{ext} = 0$ avant que le matériau soit refroidi, chaque matériau possède une induction magnétique interne nul en dessous de Tc. (b) Un conducteur parfait piège le champ magnétique appliqué avant refroidissement. (c) Le champ magnétique est toujours expulsé par un supraconducteur en dessous de T_c, soit pour un refroidissement sous ou hors champ magnétique appliqué.

Si au contraire, le conducteur parfait est soumis à un champ magnétique avant d'être refroidi, alors, lorsque le champ magnétique extérieur B_{ext} est ramené à zéro, des courants de piégeage seront induits pour piéger l'induction magnétique à l'intérieur (figure I. 23(b)). Il en va tout à fait différemment dans le cas d'un supraconducteur :

- Dans le premier cas où le refroidissement est sous champ nul, le conducteur parfait et le supraconducteur se comportent de manière identique car l'induction magnétique est toujours nulle dans le matériau, voir figure I. 23(a).
- Dans le second cas où le refroidissement est sous champ, les lignes de l'induction magnétique sont brutalement expulsées du supraconducteur dès qu'il est refroidit, en dessous de sa température critique, voir figure I. 23(b).

Ce comportement est connu sous le nom d'effet Meissner : il s'agit de l'expulsion de toute induction magnétique de l'intérieur du supraconducteur, qu'elle soit là avant que le spécimen soit devenu supraconducteur ou pas. Le diamagnétisme parfait est une propriété intrinsèque d'un supraconducteur, qui n'est cependant valable que si la température et le champ magnétique sont en tout point inférieurs à leur valeur critique $T < T_c$ et $H < H_c$.

I.8.3. Types de supraconducteurs

Tous les supraconducteurs n'ont pas le même comportement en présence d'un champ magnétique, la supraconductivité disparaît selon deux scénarios déférents. Ces scénarios conduisent à un classement des matériaux en supraconducteurs de type I et de type II.

I.8.3.1. Supraconducteurs type I

Pour les supraconducteurs type I, il n'existe qu'un seul champ magnétique critique H_{C1} , et ainsi que deux états : supraconducteur ou normal (figure I.24). Les supraconducteurs de ce type sont essentiellement des corps purs, comme le mercure (Hg), l'indium (In), l'étain (Sn) et le plomb (Pb).

De plus la variation du champ magnétique critique en fonction de la température vérifie la relation :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\mathbf{0}} \left[\mathbf{1} - \left(\frac{\mathbf{T}}{\mathbf{T}_{\mathbf{C}}} \right)^2 \right]$$
 I.65

Où **H**₀ correspond au champ critique à T =0 K et Tc la température maximale à laquelle le matériau existe à l'état supraconducteur lorsque H =0. On obtient alors le diagramme de phase de la figure I. 24. La valeur de champ critique Hc est toujours très faible pour ce type I sont en tous inférieur à 0,11T. De ce fait ces matériaux sont impropres à une utilisation pratique.



Figure I. 24 : Supraconducteur de type I : variation du champ critique Hc en fonction de la température.

I.8.3.2. Supraconducteurs type II

Les supraconducteurs type II possèdent deux champs critiques, le deuxième nettement plus grand que le premier ($H_{C2} >> H_{C1}$), il peut atteindre plusieurs dizaines de Tesla. De plus la densité de courant critique peut atteindre des valeurs importantes, ces deux caractéristiques favorisent l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de l'électrotechnique. Le comportement d'un supraconducteur type II en présence d'un champ magnétique est décrit sur la figure I.25. On distingue trois zones différentes :

- Zone 1 : L'état supraconducteur, l'état Meissner se caractérise par un diamagnétisme parfait.
- Zone 2 : L'état mixte se caractérise par une pénétration partielle du champ magnétique sous forme de vortex, et donc d'un diamagnétisme partiel.
- Zone 3 : Etat normal avec une forte résistance électrique, pour des valeurs de champ supérieures à H_{C2}.



Figure I. 25 : Supraconducteur de type II : variation des champs critiques H_{C1} et H_{C2} en fonction de la température.

I.8.4. Les théories phénoménologiques

I.8.4.1. Théorie de London

En 1935 les frères LONDON, présentèrent une autre explication de l'effet Meissner : un champ magnétique \vec{B} qui décroît à l'intérieur du supraconducteur de façon exponentielle avec la distance et une longueur caractéristique λ_L , dite longueur de pénétration de London. L'équation de champ magnétique \vec{B} en fonction de profondeur de pénétration λ_L est :

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}$$
 I.66

Si on considère un supraconducteur infini et uniforme dans la région x > 0 et si on applique un champ magnétique B_0 parallèle à la surface, le champ à l'intérieur du supraconducteur est donné par une solution de cette équation :

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}_{0} \boldsymbol{e} \boldsymbol{x} \boldsymbol{p} \left(-\frac{\boldsymbol{x}}{\boldsymbol{\lambda}_{L}}\right)$$
 I.67

Le champ magnétique décroît exponentiellement à l'intérieur du supraconducteur, sur une longueur caractéristique L, comme le montre la figure I.26.



Figure I. 26 : Pénétration du champ magnétique

I.8.4.2. Théorie de Ginzburg-Landau

En 1950, GINZBURG et LANDAU décrivirent d'une façon phénoménologique la supraconductivité. Ils introduisirent la notion de paramètre d'ordre supraconducteur qui est fonction d'onde complexe dont l'amplitude donne la probabilité de présence des électrons supraconducteurs, et dont la phase conditionne la circulation du courant.

La théorie de GINZBURG et LANDAU (théorie GL) est basé sur la théorie générale des transitions de phases qui considère l'existence d'un paramètre d'ordre. Dans le cas de la supraconductivité, ce dernier est $\Psi(\vec{r})$ complexe, nul dans la phase normale, et non nul dans la phase supraconductrice (figure I.27).



Figure I.27 : Effet Meissner parfait.

I.8.4.3. Théorie de BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer)

En 1957, J. BARDEEN, L. COOPER et R. SCHRIEFFER proposèrent une théorie microscopique. Aujourd'hui connue sous le nom de théorie BCS, c'est la seule théorie un tant soit peu prédictive et qui s'applique bien à la plupart des supraconducteurs conventionnels.

J. Bardeen s'intéressait à l'interaction entre les électrons et les vibrations d'ion du réseau cristallin. Il avait observé qu'elle peut conduire indirectement à une attraction entre électrons. Le passage des électrons se déplace par paires. Sur le schéma (figure I. 28), la paire de Cooper est constituée des deux électrons du milieu. On s'aperçoit que lorsqu'il se déplace, le premier électron modifie (déforme le réseau cristallin) légèrement la position des ions situés sur son parcours, à cause des forces coulombiennes classiques. Cette distorsion ou déformation du réseau est appelée un phonon, qui est en réalité une petite zone chargée positivement. Le second électron de la paire, situé "derrière" le premier, sera attiré par ce phonon, ce qui entraînera son déplacement.



Figure I. 28 : *Mécanisme de la théorie BCS, qui explique parfaitement la supraconduction des matériaux classiques.*

Chapitre II

Conductivité thermique

II. 1. Introduction

La conductivité thermique ou diffusion thermique est un mode de transfert thermique provoqués par une différence de température entre deux régions d'un même milieu, ou entre deux milieux et se réalisant sans déplacement global de matière (à l'échelle macroscopique) par opposition à la convection (transport de chaleur par le corps en mouvement) qu'est un autre transfert thermique.

II.2. Loi de Fourier et principe de mesure

C'est Fourier qui exprimant pour la première fois de manière précise, la proportionnalité entre le flux thermique, $\frac{P}{A}$, et le gradient de température $\frac{\Delta T}{\Delta x}$.

$$\boldsymbol{Q} = \frac{P}{A} = -\boldsymbol{\kappa} \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right)$$
 II.1

 \boldsymbol{Q} : Le flux thermique

P: Pouvoir thermique c'est-à-dire la quantité de chaleur traversant par seconde un plan perpendiculaire au flux de chaleur.

A : Surface traversée par le courant thermique

K: Coefficient de la conductivité thermique (W/m.K)

(-): Le signe moins indique que la chaleur, est transportée du chaud vers le froid.

II. 3. Aspect cinétique

A partir d'un modèle unidimensionnel très simplifié, on peut obtenir l'expression de la conductivité thermique κ . Considérons un fluide dans lequel les molécules ne peuvent se déplacer que vers la droite ou vers la gauche, le long de l'axe **Ox** (figure II.1). Le libre parcours

moyen des molécules étant ℓ , considérons deux plan P₁ et P₂ de section unité, distants de ℓ , perpendiculaire à l'axe Ox, respectivement à la température T+ Δ T et T, avec $\Delta T = \ell \frac{dT}{dx}$. Le mécanisme de conduction thermique est alors le suivant :

Les molécules se thermalisent (par collisions) au niveau du plan P₁, c'est-à-dire qu'elle acquièrent la température locale T+ΔT. La moitié d'entre elles se déplacent vers la droite, traversent le plan moyen P (figure II.1) et viennent déposer leur excédent d'énergie en se thermalisant dans le plan P₂. Le flux d'énergie, à travers le plan P, dû à ces molécules est, par unité de surface et de temps :

$$Q_{+} = \frac{N}{2} V \varepsilon (T + \Delta T)$$
 II.2

N : Nombre de molécules par unité de volume

 $\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{T} + \Delta \boldsymbol{T})$: L'énergie transportée par chacune des molécules « chaudes »

De la même façon, les molécules se thermalisent dans le plan P₂ à la température T : la moitié d'entre elles se propagent vers la gauche, contribuent au flux d'énergie :



Figure II.1 : Représentation schématique les plans $P_1(plan chaud)$ et $P_2(plan froid)$ sont distants de ℓ , libre parcours moyen

à travers le plan P. Remarquons que le flux net de particules à travers le plan P est nul.

Le flux net de chaleur à travers \mathbf{P} est donc :

$$Q = Q_{+} - Q_{-} = \frac{N}{2} V \varepsilon (T + \Delta T) - \frac{N}{2} V \varepsilon (T)$$
 II.4

 $\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{T} + \Delta \boldsymbol{T})$: énergie spécifique

$$\boldsymbol{Q} = \frac{N}{2} \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{X}} \boldsymbol{\varepsilon} [(\boldsymbol{T} + \Delta \boldsymbol{T}) - \boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{T})] \Rightarrow \boldsymbol{Q} = \frac{N}{2} \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{X}} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}{\partial \boldsymbol{T}}\right) \Delta \boldsymbol{T} \qquad \text{II.5}$$

Le flux de chaleur
$$Q = \frac{1}{2} V_x C \Delta T$$
 II.6

Avec $\boldsymbol{C} = \boldsymbol{N}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)$ la chaleur spécifique

Puisque
$$\Delta T = -\ell \frac{dT}{dx} \Rightarrow Q = \frac{1}{2} V_x C \ell \left(-\frac{dT}{dx}\right)$$
 II.7

Donc :

$$\kappa_x = \frac{1}{2} V_x C \ell \qquad \qquad \text{II.8}$$

Libre parcours moyen $\ell = V_x \tau \Rightarrow \kappa_x = \frac{1}{2} V_x^2 C \tau$ II.9

On a
$$\langle V_x \rangle^2 = \langle V_y \rangle^2 = \langle V_z \rangle^2 = \frac{2}{3} \langle V \rangle^2$$
 II.10

Ce que donne le coefficient de conductivité thermique à trois dimension est :

$$\kappa_{3D} = \frac{1}{2} \frac{2}{3} V^2 C \tau \implies \kappa_{3D} = \frac{1}{3} V^2 C \tau \qquad \text{II.11}$$

En aspect Cinétique $\Rightarrow \kappa = \frac{1}{3} V C \ell$

Dans l'extension au solide le coefficient de conductivité thermique est :

$$\kappa = \frac{1}{3} V C \ell \qquad \qquad \text{II.12}$$

Cette relation reste valable décrire le transport de chaleur par les élections, ou par les phonons.

II. 4. Mécanismes de conduction thermique

Il y a deux mécanismes essentiels :

• Le premier mécanisme de transport de chaleur ; la conductivité thermique par les électrons libres du solide ou **conductivité thermique électronique**, K_E . Ce mécanisme de transport prédomine dans les métaux purs à toutes les températures.

• Le deuxième mécanisme responsable du transport de la chaleur électronique, est la conductivité thermique de réseau ou conductivité thermique par phonons, K_R .Les solides conduisant mieux la chaleur que les meilleurs conducteurs métalliques à température ambiante, ce sont les isolants électriques comme le diamant ou le nitrure de bore.

Dans d'autre solide que les métaux purs et les isolants électriques. Les deux mécanismes peuvent contribuer simultanément à la conductivité thermique de solide. C'est le cas des semimétaux et des semiconducteurs. Dans ce cas, la conductivité thermique totale est égale à la somme des contributions dues aux électrons et au réseau :

$$\kappa = \kappa_E + \kappa_R \qquad \text{II.13}$$

A la figure II.2, nous avons représenté la variation en température de la conductivité thermique d'un isolant électrique, le diamant, et d'un conducteur électrique, le cuivre. Ce sont ces deux comportements typiques des solides cristallins. Pour le matériau non cristallin la silice amorphe est présenté.



Figure II.2 : Courbes illustrant la dépendance de la conductivité thermique de la température pour : (a) un métal (cuivre) ; (b) une céramique cristalline (diamant); (c) une céramique amorphe la silice (siO_2) .

II. 5. Conductivité thermique électronique

II. 5.1. Mécanisme de conduction

La conductivité thermique électronique est due au transport de la chaleur par les électrons. Ainsi, il est bien établi que le mécanisme de conduction thermique électronique est un processus cinétique comme pour les gaz parfaits.

$$\kappa_E = \frac{1}{3} V C \ell$$

Où $\boldsymbol{\mathcal{C}}$ devient la chaleur spécifique électronique

V La vitesse des électrons

 $\boldsymbol{\ell}$ Libre parcours moyen

Dans les solides, il est très rare que les collisions électron-électron $\ell_{(\acute{e}-\acute{e})}$ soient prépondérantes. se sont en générale les collisions électron-phonon $\ell_{(\acute{e}-ph)}$ prédominant à haute température et les collisions électron-impureté $\ell_{(\acute{e}-imp)}$ à basse température.

Donc :

$$\kappa_E = \frac{1}{3} V C_E \ell$$
collision
($e - e$) très rare

La transmission d'énergie thermique due aux électrons via de réseau cristallin grâce à la collision (é -ph). Les phonons étant plus nombreux dans la partie chaude, l'interaction (é -ph) va faire que l'énergie cinétique des élections accroit.

II. 5.2. La loi Wiedeman - Franz

Il existe une différence essentielle entre la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique. La conductivité électrique concerne un transport de charge sous l'effet d'un champ électrique, tandis que la conductivité thermique électronique est un processus de transport d'énergie sous l'effet d'un gradient thermique.

Comme la vitesse V_F des électrons, obéissant à la distribution de Fermi-Dirac, ne dépend pratiquement pas de la température, la conductivité thermique électronique κ_E est proportionnelle à la température absolue et au libre parcours moyen ℓ_E , des électrons.

La formule **II.12** se traduit donc par :

$$\kappa_E \sim \ell_E T$$
 II.14

Or nous avons que $\boldsymbol{\sigma} \sim \boldsymbol{\ell}$ et nous supposons que $\boldsymbol{\ell}_{\rm E} = \boldsymbol{\ell}$, nous pouvons écrire :

$$\kappa_E \sim \sigma T$$
 II.15

Dans un gaz d'électrons libre dégénérés, il est possible de calculer le coefficient de proportionnalité entre κ_E et σT qui prend alors le nom de nombre de Lorenz L. En effet, nous a vous vu que l'expression de chaleur spécifique d'un tel gaz est :

$$C_E = \left(\frac{\pi^2}{3}\right) k_B^2 n(\varepsilon_F) T$$
 II.16

 $oldsymbol{n}(oldsymbol{arepsilon_F})$: étant la densité d'état au niveau de Fermi

$$\boldsymbol{n}(\boldsymbol{\varepsilon}_F) = \frac{3n_0}{2\varepsilon_F} \qquad \qquad \text{II.17}$$

n_0 : étant la densité électronique

En introduisant l'expression II.16 dans celle de la conductivité thermique II.12 :

$$\kappa_E = \frac{1}{3} \mathbf{V}_{\mathrm{F}} \boldsymbol{C}_E \boldsymbol{\ell}_{\mathrm{E}}$$
 II.18

V_F : vitesse de Fermi

et en combinant avec celle de la conductivité électrique :

$$\sigma = q^2 n_0 \frac{\ell}{m V_F}$$
 II.19

on trouve :

$$\frac{\kappa_E}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3q^2}$$
 II.20

ou bien

$$\kappa_E = L_0 T \sigma \qquad \qquad \text{II.21}$$

 L_0 : étant le nombre de Lorentz pour un système d'électron libres qui a comme valeur $\frac{\pi^2 k_B^2}{3q^2}$,

soit **2**, **45** \times **10**⁻⁸ V^2K^{-2} .

On peut voir au tableau II.1 que la loi de Wiedemann-Franz est bien vérifie dans la plupart des métaux réel á température ambiante. Toutefois, cela n'est pas le cas à toutes les températures (figure II.3).

Tableau II.1 : Rapport $\frac{\kappa_E}{\sigma T}$ déterminés à 273K pour divers métaux purs ($\frac{\kappa_E}{\sigma T}$ est exprimé en $10^{-8}V^2K^{-2}$)

Métal	Ag	Au	Cd	Cu	Мо	Pb	Sn	Zn
$\frac{\kappa_E}{\sigma T}$	2.31	2.35	2.42	2.23	2.61	2.47	2.52	2.31

La variation du rapport $\frac{\kappa_E}{\sigma T}$ en fonction de température dans le cuivre très purs (figure II.3). On voit que, si à haute température ce rapport est et fort proche du nombre de Lorenz $(L = 2, 45 \times 10^{-8} V^2 K^{-2})$), il n'en pas de même à basse température, où l'écart fort important. On a représenté sur ce même diagramme, la variation en fonction de température de la conductivité thermique κ_E et électrique σ du même échantillon de cuivre.



Figure II.3: Variation du rapport $\frac{\kappa_E}{\sigma T}$ en fonction de température dans le cuivre très purs

Un exemple, de la variation du rapport $\frac{L}{L_0}$ en fonction de la température est représenté à la figure II.4. On peut observer que, la **courbe 1** concerne un métal idéalement pur, par contre, les **courbes de 2 à 4** contenant une densité de défauts de plus en plus grande.



Figure II.4 : Variation du rapport $\frac{L}{L_0}$ en fonction de la température

II. 5.3. Conductivité thermique électronique des métaux purs

A partir de la relation **II.18**, on peut prévoir comment varie la conductivité thermique électronique d'un métal en fonction de la température. D'après l'expression **II.16**, on voit que la chaleur spécifique et proportionnelle à la température $C_E \propto T$.la vitesse électronique au niveau de Fermi, V_F , et pratiquement indépendante de la température pour un gaz électronique dégénéré $V_F = Cte$. Il nous reste donc à examiner comment varie le libre parcours moyen, ℓ_E , avec la température.

A très basse température ($T \ll \theta_D$)

A très basse température ($T \ll \theta_D$), il est aussi aisé de comprendre le comportement de κ_E en effet, lorsque la température diminue, le n_{ph} diminue aussi, donc la probabilité de collision. Si on avait un cristal infini et parfait, à la limite le libre parcours moyen pourrait devenir infini ($\ell_E \rightarrow \infty$).

Dans un cristal idéalement parfait, lorsque le libre parcours moyen devient de l'ordre de grandeur de l'un des dimensions géométriques, les électrons se réfléchissent à sa surface. A la limite, $\boldsymbol{\ell}_{\rm E}$ est déterminer par les dimensions du cristal $\boldsymbol{\ell}_{\rm E} \approx \boldsymbol{D}$.

Toutefois, mis à part les dimensions finies, un cristal n'est jamais physiquement parfait. Il y a des défauts statiques du réseau cristallin. Ces défauts réduisent le $\boldsymbol{\ell}_{\mathbf{E}}$, et limité par des collisions avec les défauts statiques($\boldsymbol{\ell}_{\mathbf{E}} \approx$ nombre de défauts coexistant).

Donc la conductivité thermique électronique κ_E suit C_E . Puisque $C_E \propto T$, qui implique que $\kappa_E \propto T$.

$$\ell_{\rm E} \approx D$$
 et $\sigma \approx Cte \Rightarrow \kappa_{\rm E} \propto T$

A basse température ($T < \theta_D$)

Avec une augmentation relative de la température, l'effet des collisions avec des ions vibrants (phonons) apparaît. Et comme la vibration est un phénomène thermiquement actif, l'augmentation de la température mener à une diminution du libre parcours moyen, et l'augmentation des collisions. La relation entre le libre parcours moyen et la température est $\ell_E \approx \frac{1}{r^3}$

$$\ell_E \propto \frac{1}{n_{ph}} \approx \frac{1}{T^3}$$
 et $\sigma \approx \frac{1}{T^3} \Rightarrow \kappa_E \propto = \frac{1}{T^2}$

A haute température ($T > \theta_D$)

Ce sont surtout les phonons qui diffusent les électrons (collisions électronphonon $\ell_{(\acute{e}-ph)}$ prédominant). Le nombre de phonons n_{ph} augmentant linéairement avec la température, le ℓ_{E} et σ sont inversement proportionnelle à la température ($\ell_{E} \propto \frac{1}{T} et \sigma \propto \frac{1}{T}$). Ceci mène à une conductivité thermique électronique constante($\kappa_{E} = T \times \frac{1}{T} = Cte$), qui donne que, dans le cas des métaux κ_{E} ne change pas elle est constantes.

$$\ell_{\rm E} \propto \frac{1}{T} et \ \sigma \propto \frac{1}{T} \Rightarrow \kappa_{\rm E} = Cte$$

Nous avons représenté schématiquement à la figure I.5. La variation de la conductivité thermique électronique κ_E d'un métal en fonction de la température.



Figure II.5 : Variation de la conductivité thermique électronique κ_E d'un métal en fonction de la température.

La composante de la résistivité électrique qui varie avec la température et la résistivité électrique idéal et la loi de Matthiessen nous montre que les résistivités idéales et résiduelles s'additionnent pour donner la résistivité totale. L'analogue existe pour la résistivité thermique électronique **W**, qui peut composante comprendre aussi une composante résiduelle, **Wr** et une composante idéale **Wi**, et on a, comme pour le cas électronique :



Figure II.6 : La résistance thermique W d'un métal en fonction de la température absolue montrant les régions où la résistivité idéal **Wi** et la résistivité résiduelle **Wr**, prédominent.

La figure II.6 montre que la conductivité thermique électronique idéale est constante à haute température, ainsi la composante résiduelle augmente linéairement en fonction de la température. Ceci se voit directement à partir de la relation II.18 lorsque ℓ_E est constant car C_E est proportionnel à T.

II. 6. Conductivité thermique de réseau

Dans un solide cristallin, les atomes vibrent constamment autour de leur position d'équilibre et l'amplitude de ces vibrations croît avec la température. Si l'on fournit donc de l'énergie thermique à une des extrémités d'un cristal, l'amplitude des vibrations atomiques augmente à cette extrémité.

II. 6.1. Chaleur spécifique de réseau

A basse température, suivant la théorie de Debye, la chaleur spécifique des solides commence à varier sensiblement au-dessous d'une température caractéristique, la température de Debye, θ_D .

D'après la figure II.7, C_V , est proportionnelle à T^3 au voisinage de $T = 0, 1\theta_D$. Audessus de la température de Debye ($T > \theta_D$), la chaleur spécifique est pratiquement constante et égale 3 à 3R, R étant la constante universelle des gaz. A très basse température($\frac{T}{\theta_D} < 0, 1$) la chaleur spécifique égale $C_V = A \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$ où A est une constante universelle (A = 1950 J/K mole).



Figure II.7 : Variation C_V en fonction de la température

II. 6.2. Expression de la conductivité thermique de réseau

Afin de calculer la conductivité thermique de réseau, il nous faut tenir compte de la contribution au flux thermique de tous les phonons caractérisés par leur nombre d'onde, \mathbf{q} , et par l'énergie correspondante $\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{q})$. Le courant thermique dû au phonon \mathbf{q} est égal au produit de son énergie thermique :

$$\varepsilon(q) = h \nu(q)$$
 II.23

 $\nu(q)$: étant la fréquence, et de sa vitesse de propagation $V_s(q)$ ou vitesse de groupe (pour des phonons n'est autre que la vitesse du son dans le solide). Le flux thermique total peut alors s'exprimer :

$$\boldsymbol{Q} = \sum \boldsymbol{N}(\boldsymbol{q}) \, \boldsymbol{h} \, \boldsymbol{\nu}(\boldsymbol{q}) \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{s}}(\boldsymbol{q}) \qquad \text{II.24}$$

N(q): est le nombre de phonons de vecteur d'onde q, par unité de volume.

A l'équilibre thermique, les vitesse de groupe $V_s(q)$ sont égale et opposées pour des phonons +q et -q, et comme :

$$N(q) = N(-q)$$
 II.25

Car la distribution des phonons dans l'espace des phases est isotrope, et

$$u(q) = v(-q)$$
 II.26

Le flux thermique total est donc nul.

Afin d'observer un courant thermique, il nous faut mettre N(q) hors d'équilibre de manière que les phonons de vecteur d'onde +q et -q ne se compensent plus. Pour ce faire, il suffit de maintenir un gradient de température qui perturbe la distribution des phonons.

A partir de ces considérations, et en tenant compte pour le cas unidimensionnel de la relation entre le flux $Q = \frac{P}{A}$, et la conductivité thermique (II.1), on peut calculer la conductivité thermique de réseau, et on obtient l'expression généralisant (II.12) :

$$\kappa_R = \frac{1}{3} \int_{q_{min}}^{q_{max}} C_V(q) V_S^2 \tau(q) \, dq \qquad \text{II.27}$$

 $\tau(q)$: Etant le temps de relaxation des phonons

 $C_V(q)$: chaleur spécifique due aux phonons de vecteur d'onde q.

Le temps de relaxation des phonons est relié au libre parcours moyen $\,\ell\,_{\rm P},\,{
m par}$:

$$\ell_{\rm P} = V_s \, \tau$$
 II.28

Dans le cas de l'approximation du phonon dominant, on retombe sur l'expression simplifiée (**II.12**), qui prend le nom de relation de Deby pour la conductivité de réseau :

$$\kappa_R = \frac{1}{3} C_V V_S \ell_P \qquad \text{II.29}$$

II. 6.3. Processus normaux et processus umklapp

L'interaction phono-phonon la plus probable est celle qui met en cause trois phonons (figure II.8). Soit qu'à partir un phonon, donne naissance à deux autre (1), ou deux phonons entre en collision pour donner naissance à un troisième (2) (figure II.8(a)). Dans ce cas, l'énergie doit être conservée lors de collision, ceci veut dire que l'énergie du phonon résultant, $\varepsilon(q_3)$, doit égaler la somme des énergies des phonons initiaux, $\varepsilon(q_1)$ et $\varepsilon(q_2)$:

$$\varepsilon(q_1) + \varepsilon(q_2) = \varepsilon(q_3)$$
 II.30

Toutefois, après l'interaction, la direction du flux énergétique est dans le même sens que le flux original. Dans cette état, on parle de **processus normaux.**

Pour les processus normaux à deux dimension (intervenir le réseau cristallin) : un phonon q_1 interagit avec un phonos q_2 et le phonos résultant q_3 se maintient à l'intérieure de la zone de Brillouin (loi de la quantité de mouvement) (figure II.8(b)).

$$q_1 + q_2 = q_3 \qquad \qquad \text{II.31}$$

Dans les **processus « umklapp » (3)** (figure II.8(a)), il y a inversion de sens dans le flux énergétique après collision.

Les mécanismes à trois phonons faisant intervenir, dans la loi de conservation, un vecteur du réseau réciproque sont dissipatifs :

$$q_1 + q_2 = q_3 + G$$
 II.32

G: Vecteur du réseau réciproque



Figure II.8 : (a) Représentation schématique des processus « normaux » et « umklapp »



Figure II.8 : (b) Représentation a deux dimension des processus « normaux » et « umklapp »

Lors de la collision de deux phonons q_1 et q_2 , le phonon résultant q'_3 est en dehors de la zone de Brillouin. A cause de la périodicité du réseau, q_3 est équivalent à q'_3 , pour une zone de Brillouin rectangulaire, la valeur minimum de q'_3 , suivant un axe G correspondant à un processus « **umklapp** », n'est pas la même que suivant un autre axe.

II. 6.4. Conductivité thermique des diélectriques (isolants électriques)

Pour comprendre la variation de la conductivité thermique de réseau en fonction de la température, il suffit, à partir de ce que nous venons de décrire, d'examiner la variation des trois paramètres C_V, V_s et ℓ_P .

Nous avons vu que C_V à volume constante est constante, $C_V = Cte$ pour des températures supérieures à θ_D et varie comme T^3 aux très basses températures $(T = 0, 1\theta_D)$.

La vitesse de groupe des phonons V_s n'est autre que la vitesse du son dans le solide. Cette vitesse ne varie pas beaucoup d'un solide à l'autre ($V_s \sim 10^5 cm \ sec^{-1}$) et est pratiquement insensible à la température.

Le paramètre qu'il faut analyser de plus près est donc le libre parcours moyen $\ell_{\rm P}$.

A très basse température ($T \ll \theta_D$)

Pour un cristal parfait et infini, le libre parcours moyen tendrait vers l'infini ($\ell_E \rightarrow \infty$). Toutefois, lorsque ℓ_P devient de l'ordre de grandeur d'une dimensions géométriques du cristal, les phonons se réfléchissent sur la paroi, et, à la limite, ℓ_P est déterminer par les dimensions du cristal $\ell_P \approx D$.

La conductivité thermique (figure II.9(a)), décroit lorsque ℓ_P devient constant $\ell_P = Cte$ (figure II.9(b)) et cette décroissance en T^3 reflète alors exactement celle de la chaleur spécifique.

$$\ell_{\rm P} \approx D \Rightarrow \kappa_R \propto T^3$$

A basse température ($T < \theta_D$)

Aux basses températures, les phonons qui dominent sont des phonons de faible énergie. Nous devrons donc considérer les processus « **normaux** », et, dans une moindre mesure les processus « **umklapp** ».

A haute température ($T > \theta_D$)

A haute température, ce sont les interaction phonon-phonon par processus **« umklapp** » qui prédominant et comme nombre de phonons augmente avec la température, la probabilité d'interaction augmente et le libre parcours moyen varie comme l'inverse de température $\ell_P \propto \frac{1}{r}$. La conductivité thermique (figure II.9(a)), varie aussi comme ℓ_P (figure II.9(b)).

$$\ell_{\rm P} \propto \frac{1}{T} \Rightarrow \kappa_R \propto \frac{1}{T}$$



Figure II.9: Représentation schématique de la variation en température de la conductivité thermique de réseaux (a)et du libre parcours moyen des phonons(b)

II.7. Conductivité de matériaux Cristallins

II.7.1. Diamant

Le diamant figure parmi les meilleurs isolant électriques, c'est le meilleur conducteur thermique connu, cinq fois plus conducteur que le cuivre à température ambiante. En effet, la combinaison d'une conductivité thermique exceptionnelle et d'une résistivité électrique quasi infini en fait un candidat de choix pour des applications comme réservoir thermique en microélectronique pour évacuer la chaleur.

II.7.2. Semimétaux du groupe V

Le cas des semimétaux du groupe V, le bismuth, l'antimoine et l'arsenic est particulièrement intéressant. Les semimétaux partagent avec les métaux la propriété d'avoir des électrons libres à toutes les températures. L'arsenic contient le plus d'électrons et le bismuth le moins.

Dans la configuration de la figure II.10, on observe que la conductivité électronique domine dans l'arsenic et est importante dans le bismuth.



Figure II.10: Comparaison de la variation en température de la conductivité thermique des semimétaux du groupe V (Bi,Sb,As).

II.7.3. Alliages métalliques

La conductivité thermique dans un métal pur à température ambiante est de quelques centaines W/ m K (~ 450 W/m K pour le cuivre), alors que conductivité thermique d'un alliage métallique se situe généralement entre 10 et 20 W/m K.

Dans les alliages d'aluminium, la composante électronique est élevé car ce métal est très bon conducteur électrique. La conductivité du réseau, qui est essentiellement limitée par l'attraction, est relativement faible.

Dans les alliages de titane, la conductivité des réseaux et aussi limitée par les défauts ponctuels et l'interaction phonon-électron, mais en sus par l'interaction phonon-électron. Toutefois, κ_R est importante comparée à κ_E .

Dans les alliages fer- chrome- nickel à structure cubique à face centrées, les phonons sont fortement diffusés par les électrons, tandis que la diffusion par les défauts ponctuels est faible. La conductivité de réseau et aussi relativement élevé car la composante électronique est faible à cause d'une forte diffusion des électrons par les défauts ponctuels.

II.7.4. Supraconducteur

Le comportement de la conductivité thermique d'un métal pur au voisinage de la température de transition supraconductrice est régi par la condensation de Bose-Einstein. Les électrons forment les paires de Cooper ne peuvent échanger de l'énergie avec le réseau cristallin. De ce fait, ils ne peuvent participer au transport de la chaleur. Comme la fraction de paires de Cooper augmente progressivement lors que la température diminue, on s'attend à voir la conductivité thermique électronique diminue progressivement avec la température.

Pour les alliages métalliques, deux situations peuvent se présenter. Soit c'est la conductivité thermique électronique et prédomine au-dessus de la température de transition. Soit c'est la conductivité de réseau et alors on observe généralement une augmentation de conductivité thermique au-dessous de la température de transition si c'est l'interaction phonon-électron qui régit la résistance thermique de réseau. En effet, les paires de Cooper ne participent pas à la diffusion des phonons et de ce fait leur apparition diminue la probabilité d'interaction phonon-électron.

II.8. Conductivité de matériaux non cristallins

Pour les matériaux amorphes non métallique, la conductivité thermique de réseau domine la scène. Le fait que cette conductivité soit inférieure à celle d'un matériau cristallin ne doit pas surprendre à première vue.

La conductivité thermique des quasi- cristaux présente un comportement particulier, propre à ce type de structure. A l'instar de la conductivité électrique, la conductivité thermique est très faible (figure II.11). A basse température (< 30 K), augmente suivant et loi en T^2 , tandis que dessous de 1 K une contribution linéaire additionnelle est observée.



Figure II.11: Conductivité thermique de « moncristaux » quasi cristallins et d'un polycristallin à basse température la conductivité thermique évolue suivant une loi en T^2 .

Chapitre III

Effet thermoélectrique

III. 1. Généralité

Les effets thermoélectriques out été mis en évidence dans premier temps dans les conducteurs métalliques puis dans les semi-conducteur.

Les trois effets thermoélectrique Effet Seebeck, Peltier et Thomson.

III.1.1. L'effet Seebeck

L'effet Seebeck se manifeste par l'apparition d'une différence de potentiel ΔV produite par la différence de température ΔT entre les deux extrémités d'un conducteur (figure III.1).



Figure III. 1 : Schéma de principe de l'effet Seebeck

C'est l'effet Seebeck ou pouvoir thermoélectrique (PTE). On définit la valeur absolue du coefficient de Seebeck par :

$$S = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta V}{\Delta T}$$
 III.1

Le Coefficient de Seebeck s'exprime en Volt par kelvin (V/K). Par convention, \mathbf{S} est négatif lorsque l'extrémité froide de l'échantillon est négative, par rapport à l'extrémité chaude.

L'origine physique de l'effet Seebeck peut se comprendre de la manière suivante. Lorsque l'extrémité d'un métal est chauffée tandis que l'autre extrémité est maintenue à une température plus froide, les électrons se situant du côté de la source chaude possèdent une plus grande énergie qu'à l'équilibre thermodynamique. Comme ils sont libres de se déplacer, les électrons excités diffusent vers le côté froid du matériau, laissant derrière les charges positives (Figure III. 1). Il se crée alors une accumulation d'électrons (charge négative) du côté froid du métal, engendrant ainsi un déficit du côté chaud. Un champ électrique (différence de potentiel) se crée.

III.1.2. L'effet Peltier

Si on fait passer un courant électrique **I** à travers un conducteur, une quantité de chaleur est émise aux extrémités de ce conducteur, suivant la direction du courant : c'est **l'effet Peltier** (figure III.2).



Figure III. 2 : Schéma de principe de l'effet Peltier

Le Coefficient de **Peltier** se définit comme la quantité de chaleur \mathbf{Q} dégagée ou absorbée par unité d'intensité de courant.

$$\pi = \frac{Q}{I}$$
 III.2

Le Coefficient de Peltier s'exprime W.A⁻¹ ou en Volt.

L'effet Peltier est nécessairement accompagné de l'effet Joule.

III.1.3. L'effet Thomson

Thomson remarque qu'un conducteur soumis à un gradient de température et parcouru par un courant I est le siège d'un échange de chaleur et au proportionnel à I et au gradient de température $\frac{dT}{dx}$ qui règne dans une portion dx du conducteur (figure III.3).



Figure III. 3 : Schéma de principe de l'effet Thomson

Si un courant I traverse un conducteur homogène soumis à un gradient de température, en sus de l'effet joule, on observe un dégagement de chaleur de puissance. A la limite, on définit de coefficient de Thomson :

$$\gamma = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$
 III.3

Le Coefficient de Thomson γ , s'exprime en Volt par Kelvin (V/K).

III.1.4. L'effet Joule

Bien qu'il ne soit pas considéré comme un effet thermoélectrique, nous allons mentionner l'effet Joule, parce qu'il va coexister avec les autres effets thermoélectriques. Lorsqu'on fait passer du courant dans un matériau, il s'ensuit un dégagement de chaleur proportionnel au carré de l'intensité qui traverse le matériau (figure III.4). Cet effet correspond à la résistance qu'oppose le matériau au mouvement des électrons, responsables du courant électrique. Tous les matériaux, à l'exception des supraconducteurs, produisent de l'effet Joule sous l'action du passage du courant. La chaleur Joule s'exprime par la relation :

$$Q_J = RI^2$$
 III.4

Avec \mathbf{R} est la résistance électrique du matériau traversé.



Figure III. 4 : Schéma de principe de l'effet Joule

Le flux de charge apparait ici au carré et la résistivité électrique est toujours positive ce qui impose un flux de chaleur $Q_J > 0$. Contrairement aux effets Peltier et Thomson, l'effet Joule est irréversible et ne peut que créer de la chaleur et non l'absorber.

III.1.5. Effet Seebeck d'un couple

Le coefficient de Seebeck est aussi appelé pouvoir thermoélectrique(PTE) du couple (formé par les corps A et B) ; S_{AB} , que l'on mesure entre les jonctions de deux conducteur A et B n'est autre que la somme algébrique des coefficients de Seebeck absolu S_A et S_b , des matériaux en présence (figure III.5).



Figure III. 5 : Schéma montrant les jonctions de deux conducteurs A et B

 $S_{AB} = S_A + S_B$

En effet, la différence de potentiel ou force thermoélectrique, ΔV , engendrée entre deux points x_1 et x_2 d'un conducteur à des températures différents T_1 et T_2 peut être calculée d'après III.1 :

$$\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} S(T) dT = \int_{x_1}^{x_2} S(T) \frac{dT}{dx} dx$$
 III.5

Cette différence de potentiel ne peut être mesurée directement. Cependant, si deux conducteurs A et B forment un circuit fermé dont les jonctions sont aux températures T_1 et T_2

$$\Delta V(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2) = \Delta V_A - \Delta V_B \qquad \text{III.6}$$

$$= \int_{x_1}^{x_2} S_A \frac{dT}{dx} \, dx - \int_{x_1}^{x_2} S_B \frac{dT}{dx} \, dx \qquad \text{III.7}$$

$$\Delta V(\mathbf{T}_{1},\mathbf{T}_{2}) = \int_{T_{1}}^{T_{2}} (S_{A} - S_{B}) dT = \int_{T_{1}}^{T_{2}} S_{AB} dT \qquad \text{III.8}$$

$$\Delta V(\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2) = \int_{T_1}^{T_2} S_{AB} dT \qquad \text{III.9}$$

Il faut choisir un métal dans la gamme de températures qui ne change pas (**S** dépend de paramètres macroscopique comme la température, la pression, le champ magnétique).

III. 1.6. Relation de Kelvin

Les relations de Kelvin entre les trois coefficients thermoélectriques S_{AB} , π_{AB} , γ_{AB} sont liés. Les relations obtenues à partir de celles-ci ont été vérifiés expérimentalement sur la grande majorité des matériaux connus, et en particulier sur tous les matériaux thermoélectriques.



Figure III. 6 : Circuit thermoélectrique formé de deux conducteurs a et b dont les jonctions se trouvent aux températures T_h et T_c ($T_h > T_c$).

La chaleur dégage doit être égale à la chaleur consommer :

$$\Delta V_{ab}I = [\pi_{ab}(T_h) - \pi_{ab}(T_c)]I + \left[I\int_{T_c}^{T_h}\gamma_a dT - I\int_{T_c}^{T_h}\gamma_b dT\right] + RI^2$$
III.10

 ΔV_{ab} L'effet Seebeck

 $\begin{bmatrix} \pi_{ab}(T_h) - \pi_{ab}(T_c) \end{bmatrix} I \quad \text{L'effet Peltier} \\ \begin{bmatrix} I \int_{T_c}^{T_h} \gamma_a \, dT - I \int_{T_c}^{T_h} \gamma_b \, dT \end{bmatrix} \quad \text{L'effet Thomson} \end{bmatrix}$

RI² L'effet Joule

L'effet Joule existe mais négligeable car la tension est faible 10⁻³-10⁻⁶V/K°.

$$\Delta V_{ab} = \left[\pi_{ab}(T_h) - \pi_{ab}(T_c)\right] + \left[\int_{T_c}^{T_h} (\gamma_a - \gamma_b) \, dT\right] \qquad \text{III.11}$$

En prenant la limite pour $T_h \rightarrow T_c$ et en divisant par dT, on trouve

$$S_{AB} = \frac{dV_{ab}}{dT} = \frac{d\pi_{ab}}{dT} + \gamma_a - \gamma_b$$
 III.12

 $\boldsymbol{S_{AB}}$: étant le coefficient de Seebeck du couple **a-b**

Le second principe de la thermodynamique nous permet d'exprimer l'accroissement d'entropie

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$
 III.13

$$dS = \left(\frac{\pi_{ab}(T_h)}{T_h} - \frac{\pi_{ab}(T_c)}{T_c} + \int_{T_c}^{T_h} \frac{(\gamma_a - \gamma_b)}{T} dT\right) I \qquad \text{III.14}$$

Comme nous ne considérons ici que los processus thermique réversibles, dS = 0, et on peut écrire :

$$\frac{\pi_{ab}(T_h)}{T_h} - \frac{\pi_{ab}(T_c)}{T_c} + \int_{T_c}^{T_h} \frac{(\gamma_a - \gamma_b)}{T} dT = \mathbf{0}$$
 III.15

En prenant la limite lorsque $T_h \rightarrow T_c$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\pi_{ab}}{T_c}\right) + \frac{\gamma_a - \gamma_b}{T} = \mathbf{0}$$
 III.16

et

$$\frac{1}{T}\frac{d}{dT}(\boldsymbol{\pi}_{ab}) - \frac{\boldsymbol{\pi}_{ab}}{T^2} + \frac{\boldsymbol{\gamma}_a - \boldsymbol{\gamma}_b}{T} = \mathbf{0}$$
 III.17

d'où

$$\frac{1}{T}\frac{d}{dT}(\boldsymbol{\pi}_{ab}) + \frac{\gamma_a - \gamma_b}{T} = \frac{\pi_{ab}}{T^2}$$
 III.18

En combinant III.12 et III.18 on obtient

$$S_{AB} = \frac{\pi_{ab}}{T}$$
 III.19

Les deux relations de Kelvin

$$\begin{cases} S_{AB} = \frac{1}{T} \frac{d}{dT} (\pi_{ab}) + \frac{\gamma_a - \gamma_b}{T} \\ S_{AB} = \frac{\pi_{ab}}{T} \end{cases}$$
 Les relations son lies

III. 2. Mécanisme de génération thermoélectrique

Il existe essentiellement trois mécanismes responsables du PTE. Le PTE de diffusion, S_d ,qui est le plus connu. Le second mécanisme qui part de cette idée, est le PTE de réseau, S_R ,ou de « phonon drag ». Le PTE résultant ou PTE « magno – drag », S_m ressemble à celui de phonon drag.

 $S_{AB} = (PTE) = S_d + S_R + S_m$ (ne joue pas un rôle donc est négligeable) III.20

 S_d : La diffusion spontanée des charges du chaud vers le froid (PTE de diffusion).

 S_R : Transfert de quantité de mouvement des phonons vers les porteurs de charge (PTE de réseau).

 S_m : Dans les conducteurs magnétiques, ou dans les conducteurs non magnétiques contenant des impuretés magnétiques, les électrons peuvent aussi être entraînés par les magnons, des ondes de spin excitée (**PTE « magno – drag »**,).

III. 3. Expression du PTE des solides

III. 3.1. PTE de diffusion dans les métaux S_d

Dans le cas le plus simple d'un gaz électrons libres obéissant la statique de Fermi-Dirac, si on suppose un temps de relaxation isotrope décrivant des processus de diffusion électron-

phonon normaux, c'est-à-dire qu'on néglige les processus *umklapp*, l'expression de PTE d'un métal est :

$$S_d = \frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{|q|\varepsilon_F}$$
 III.21

(-): Le signe moins indique que nous avons affaire à des électrons

- k_B : Constante de Boltzma
- *T* : Température absolue
- *q*: Charge électrique
- $\boldsymbol{\mathcal{E}}_{\boldsymbol{F}}$: Energie de Fermi du système d'élections libres

Si on maintient une des extrémités (I) d'un échantillon métallique (figure III.7(a)) à une température T_f et l'autre (II) à une température $T_c > T_f$, il y aura statiquement plus d'électrons ayant des énergie plus élevées à l'extrémité chaude qu'à l'extrémité froide (figure III.7(b)).

Les électrons les plus chauds tendent à diffuser vers la partie froide, à s'y accumuler, et il s'établit alors un champ électrique tendant à contrebalancer la diffusion des électrons : c'est le champ de Seebeck.



Figure III. 7 : (a) Représentation de la distribution des températures dans un échantillon dont une extrémité et portée à une température T_h supérieur à celle de la jonction froide T_c grâce à la puissance électrique dissipée dans un élément chauffant (b) on montre un étalement autour de \mathcal{E}_F à la jonction chaude car la jonction froide.

Nous allons voir à présent qu'on peut retrouver l'expression III.4, à un facteur numérique prés, en suivant pas à pas le processus physique de l'établissement de la force électromotrice de Seebeck.

Dans l'extrémité (II), un flux thermique constant est induit grâce à la quantité de chaleur Q dissipée dans un élément chauffant se trouvant à une température légèrement supérieure à T_c . L'échantillon étant isolé thermiquement de son entourage, la température à l'extrémité (II) s'élevé par rapport à T_f d'une valeur déterminée par la conductivité thermique κ et les dimensions L et A de l'échantillon. Ainsi, pour une chaleur Q dissipée dans l'élément chauffant donnant lien au courant thermique supposé traverser entièrement l'échantillon, c'est-à-dire en négligeant les pertes thermiques, on a :

$$\frac{Q}{A} = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{T_c - T_f}{L}$$
 III.22

et donc :

$$T_c = T_f + \frac{QL}{\kappa A}$$
 III.23

D'un point de vue microscopique pour un système d'électrons libres obéissant à la statique de Fermi-Dirac, nous nous attendons à trouver en (I) et en (II) deux distributions légèrement différentes. La figure III.7(b) où l'on voit un étalement autour de \mathcal{E}_F plus grand en (II) qu'en (I).

La différence d'étalement entre (**I**) et (**II**) est due au fait que l'on élève la température d'un système d'électrons obéissant à la statique de Fermi- Dirac jusqu'à une valeur **T**, seuls les électrons dans région de l'ordre de k_BT au voisinage du sommet de la distribution peuvent être excites thermiquement. La densité électronique concernée, dont la distribution varie sensiblement avec la température, pour être grossièrement estimée :

65

$$\mathbf{n}_{\mathrm{eff}} \sim \boldsymbol{n}(\boldsymbol{\varepsilon}_F) \boldsymbol{k}_B T = \frac{3}{2} \frac{\boldsymbol{k}_B T}{\boldsymbol{\varepsilon}_F} \boldsymbol{n}_0$$
 III.24

soit

neff: La densité effective des électrons thermique
n_0 : Le nombre totale d'électrons par unité de volume (de l'ordre de 10^{23} ans dans métal typique).

 $\boldsymbol{\beta}$: Facteur numérique de l'ordre de l'unité

Dans la région chaude, le nombre $\mathbf{n_{eff}}$ d'électrons thermique est grand, et leur énergie k_BT mesurée par rapport au niveau de Fermi est grand ; dans les régions froides, le nombre $\mathbf{n_{eff}}$ et l'énergie thermique sont plus faibles.

$$n_{eff}(T_{froid}) < n_{eff}(T_{chaud})$$

Les électrons effectifs thermique, possédant l'énergie $U = \gamma k_B T$. γ étant un coefficient de l'ordre de **1**, sont soumis à la force thermodynamique :

$$F_{th} = -\frac{\partial U}{\partial x} = -\gamma k_B \frac{dT}{dx}$$
 III.26

où l'axe **Ox** est dirigé des régions froides vers les régions chaudes $\frac{dT}{dx} > \mathbf{0}$.

Si le système est à l'état stationnaire, cette force thermodynamique, dirigée vers les régions froides, doit être contrebalancée par une force dirigée vers les régions chaudes. Ceci est à l'origine de la force électromotrice de Seebeck : le champ électrique E_S de Seebeck, dirigé vers les régions froides, exerce sur les électrons une force dirigée vers les régions chaudes (figure III.8).. Ainsi, l'équilibre dynamique du système est réalisé lorsque, par unité de volume :



Figure III. 8 : Schéma montrant le sens de F_{th} et E_S

66

En effet, par unité de volume, seuls les $\mathbf{n_{eff}}$ électrons sont soumis à la force thermodynamique F_{th} . Par contre, la totalité n_0 des électrons de conduction sont soumis au champ E_S .

D'après III.27, le champ de Seebeck E_S est donc, pour une condition par électron :

$$E_{S} = \frac{n_{eff}}{n_{0}} \left(-\frac{\gamma k_{B}}{|q|}\right) \frac{dT}{dx}$$
 III.28

donc :

$$E_{S} = -\left(\frac{3}{2}\gamma\right) \frac{k_{B}^{2}T}{\varepsilon_{F}|q|} \frac{dT}{dx}$$
 III.29

Ce champ est produit pour une légère accumulation des électrons a l'extrémité froide de l'échantillon.

L'établissement de cette expression permet de comprendre l'origine du coefficient de Seebeck et d'obtenir l'équation **III.21** :

$$S_d = \frac{\Delta V}{\Delta T} = -(\frac{3}{2}\gamma)\frac{k_B^2 T}{\varepsilon_F |q|}$$
 III.30

$$(\frac{3}{2}\gamma) = \pi^2 \rightarrow S_d = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{\varepsilon_F |q|}$$
 Plus réalisé III.31

Remarque

- Si $S_d < 0$ est négative il s'agit des électrons
- S'il s'agit de trous si $S_d > 0$ est positive, la force électromotrice est toujours dirigée vers les régions froides, mais le champ électrique E_S de Seebeck est maintenant dirigé vers les régions chaudes.

III. 3.2. PTE de réseau dans les métaux S_R

Dans un métal, le PTE de réseau pour un groupe donné de porteurs de charge de densité n_0 s'écrit :

$$S_R = \frac{C_V}{3n_0|q|} \left(\frac{\tau_{px}}{\tau_{px} + \tau_{pe}}\right)$$
 III.32

 C_V : étant la chaleur spécifique de réseau à volume constant.

67

 $\boldsymbol{\tau_{pe}}$: le temps de relaxation photon-électron.

 τ_{px} : le temps de relaxation des photons pour toutes les interactions sauf celles avec les électrons.

Dans le cas le plus simple où l'on se trouve à base température et que seul l'interaction photonélectron est important, c'est-à-dire que $\tau_{px} \gg \tau_{pe}$, la relation III.32 devient :

$$S_R = \frac{C_V}{3n_0|q|} \qquad \qquad \text{III.33}$$

Dans ce cas, on doit s'attendre à basse température à ce que la variation thermique du pouvoir thermoélectrique de réseau (figure III.9) suive celle de la chaleur spécifique.



Figure III. 9 : Variation du PTE de trois métaux en fonction de la température.

A haute température, le PTE varie ou moins linéairement avec la température.

A basse température, on retrouve les maximas de PTE de réseau.

Dans les trois cas le PTE est positif.

Chapitre IV

Transport en présence de champ magnétique dans les matériaux

IV. 1. Généralité

Le transport en présence d'un champ magnétique dans les matériaux est un phénomène important qui peut avoir des effets significatifs sur les propriétés électriques et électroniques de ces matériaux. L'interaction entre les charges électriques (électrons) et le champ magnétique peut entraîner divers effets, tels que l'effet Hall et la magnétorésistance.

IV.2. Effet Hall et magnétorésistance

IV.2.1. Effet Hall et magnétorésistance classique

L'effet Hall classique a été prédit par **E**. Hall en 1879, il apparaît lorsque l'on plonge une plaque conductrice dans un champ magnétique perpendiculaire à la direction du courant électrique acquiert une résistance transverse proportionnelle au champ magnétique. La plaque étant parcouru par un courant électrique I = (I, 0, 0) selon sa longueur **L**, elle même perpendiculaire au champ magnétique B = (0, 0, B) dirigé vers le haut (voir la figure IV.1), il apparaît une tension électrique dans la direction transverse au champ magnétique et à la propagation du courant. Cette tension transverse V_H est dite tension de Hall. On s'intéresse au mouvement d'un électron qui se dirige dans le sens inverse de I à la vitesse \vec{V} , l'électron subit une force magnétique de Lorentz définie par \vec{F}_m .

$$\vec{F}_m = q(\vec{V} \wedge \vec{B})$$
 IV.1

avec q = -e < 0, le sens de cette force \vec{F}_m est définie par la règle de la main droite. Les électrons sont déviés par le champ \vec{B} vers le haut de la plaque (figure IV.1) qui se charge négativement, alors que le bas de la plaque se charge donc positivement. Cette répartition de charges provoque l'apparition d'un champ électrique dirigé de la zone positive vers la zone négative \vec{E}_y et on appelle le champ électrique de Hall \vec{E}_H . La figure IV.1 représente la géométrie de l'effet Hall classique. Aussi les électrons qui circulent dans la plaque subissent une nouvelle force coulombienne cette fois-ci dirigée vers le bas \vec{F}_e .



Figure IV. 1 : L'effet Hall pour des charges négatives.

Les premiers électrons qui passent dans la plaque seront fortement déviés vers le haut par la force magnétique uniquement \vec{F}_m , ceux qui suivent seront un peu moins déviés, puisque une force de Coulomb viendra compenser en partie la force magnétique, mais ces électrons s'accumulent en haut de la plaque. Lorsque la force de Coulomb compense (les électrons se déplacent perpendiculairement au champ électrique, en suivant des courbes équipotentielles) exactement la force magnétique, l'équilibre est atteint $|\vec{F}_e| = |\vec{F}_m|$, on obtient l'effet Hall classique qui peut donc être expliqué de manière purement classique.

$$q\vec{E}_{H} = q(\vec{V} \wedge \vec{B})$$
 IV.3

Dans ce cas, les électrons qui arrivent dans la plaque subiront des forces qui se compensent, ils continueront leurs trajets rectilignes. Dans ces conditions une déférence de potentielle **U**_H, appelée tension de hall, restera mesurable entre le haut et le bas de la plaque. On définit la relation entre la vitesse et la densité de courant par :

$$J_x = n_e(-e)V_x \implies V_x = -\frac{J_x}{en_e}$$
 IV.4

On obtient

Chapitre IV Transport en présence de champ magnétique dans les matériaux Dr. HAFS Ali

$$eE_H = -\frac{1}{n_e}J_xB$$
 IV.5

Donc

$$E_H = -\frac{1}{en_e} J_X B \qquad \qquad \text{IV.6}$$

La charge de l'électron est (q = -e) et leur densité est n_e . La densité de courant étant définie dans l'équation (**IV.4**) par :

$$\vec{J} = -e.\,n_e.\,\vec{V}$$
 IV.7

Soit L la longueur et W la largeur de la plaque. La densité de courant \vec{J} selon la longueur L de l'échantillon est uniforme, le champ électrique $\mathbf{E}_{\mathbf{H}}$ suivant la largeur W est aussi uniforme. Ainsi cette approximation est souvent vérifiée pour un échantillon tel que L >> W :

$$E_H = \frac{U_H}{W}$$
 IV.8

Donc la tension de Hall est :

$$U_H = -\frac{1}{en_e} \frac{I}{S} B \qquad \qquad \text{IV.9}$$

S: la section de la plaque $S = L \times W$

Qui implique que

$$\boldsymbol{U}_{H} = -\frac{1}{en_{e}} \frac{I}{L \times W} \boldsymbol{B}$$
 IV.10

En notant la constante de Hall :

$$R_H = -\frac{1}{en_e} \qquad \qquad \text{IV.11}$$

Cette constante de Hall est grandeur algébrique dépendant du signe des porteurs de charges **n**. Où le signe négatif indique que les porteurs de courant sont des électrons, tandis que le signe positif indique que les porteurs de courant sont les trous positifs.

$$R_H = \frac{1}{qn} \qquad \qquad \text{IV.12}$$

Ce résultat est tout à fait remarquable, puisqu'il suggère que la constante de Hall ne dépend d'aucun paramètre du métal, excepté la densité des porteurs de charge. Dans le système international (SI), le coefficient de hall s'exprime en m^3/C ou $m^3/A.s.$ On constate donc que $\mathbf{R}_{\mathbf{H}} > \mathbf{0}$ si $\mathbf{q} > \mathbf{0}$, et $\mathbf{R}_{\mathbf{H}} < \mathbf{0}$ si $\mathbf{q} < \mathbf{0}$. Il permet, en principe, la détermination du signe des porteurs de charge dans un matériau donné. Par exemple, si $\mathbf{R}_{\mathbf{H}} > \mathbf{0}$ dans un semi-conducteur, cela devrait signifier que les porteurs de charge majoritaires dans celui-ci sont les trous et non les électrons, et l'inverse est vrai.

Si les porteurs des charges positives alors les orientations des différents vecteurs celles indiquer sur la figure IV.2.



Figure IV. 2 : L'effet Hall pour des charges positives.

La constante de Hall rend relativement bien compte réalité pour des métaux comme le cuivre l'argent, l'or, le sodium, où le magnésium. Par exemple pour le cuivre on a pour les électrons $e = 1, 6 \times 10^{-19}C$, $n_e = 8, 5 \times 10^{28}m^{-3}$ la constante de Hall est :

$$R_H = -\frac{1}{(1,6\times10^{-19})\times8,5\times10^{28}} = -0,7\times10^{-10}m^3.C^{-1}$$

Expérimentalement, on mesure $R_H = -0, 5 \times 10^{-10} m^3$. C^{-1} le modèle précédent donne le bon ordre de grandeur.

Par contre, pour d'autres métaux comme le fer ou le plomb, les valeurs expérimentales ne correspondent pas à celle du modèle comment au niveau de signe. Pour expliquer ces différences il faut recourir à la mécanique quantique.

On appelle résistance longitudinale, la résistance notée \mathcal{R}_L mesurée entre la face (1) de pénétration du courant \mathbf{I}_x et sa sortie par la face (2) (figure IV.1) ; elle est donnée d'après la loi d'Ohm par le rapport de la différence de potentiel entre les 2 faces et le courant qui traverse le matériau :

$$\mathcal{R}_L = \frac{V_2 - V_1}{I_x}$$
 IV.13

À deux dimensions on a une relation de proportionnalité entre la résistivité de Hall ρ_H (magnétorésistance)ou la résistance de Hall \mathcal{R}_H ($\rho_H \propto \mathcal{R}_H$) avec l'intensité du champ magnétique

$$\mathcal{R}_{H} = \frac{|E_{H}|}{|J_{x}|} \Rightarrow \mathcal{R}_{H} = \frac{B}{en_{e}}$$
 IV.13

On constate que la résistance de Hall (\mathcal{R}_H) est directement proportionnelle à l'intensité **B** du champ magnétique. En effet, la pente de la droite $\mathcal{R}_H = f(B)$ permet d'obtenir la densité des porteurs de charge n_e . Par contre, la résistance longitudinale \mathcal{R}_L est constante et ne dépend pas de **B**(figure IV.3).



Figure IV. 3 : Allure de la variation des résistances de Hall et longitudinale en fonction du champ magnétique appliqué.

IV.2.2. Effet Hall quantique

La physique de l'effet Hall quantique s'agit de deux phénomènes appelés effet Hall quantique entier et fractionnaire, qui ne se produisent que lorsqu'un gaz d'électrons est confiné à deux dimensions et soumis à un champ magnétique fort et à basse température. Dans ces conditions, la résistance transverse présente des plateaux sur lesquels elle est quantité tandis que la résistance longitudinale s'annule. Sur ces plateaux, le rapport entre la conductance transverse et le quantum de conductance peut être un entier est appelé effet Hall quantique entier (EHQE) ou une fraction, il s'agit alors de l'effet Hall quantique fractionnaire (EHQF). Ces deux derniers phénomènes sont d'origine purement quantique.

IV.2.2.1. Effet Hall quantique entier

En 1980, Klaus Von Klitzing, découvrit dans le cas de semi-conducteurs à très basse température plongés dans un champ magnétique intense que la résistance Hall \mathcal{R}_H variait par paliers (la résistance de Hall \mathcal{R}_H à très basse température ne varie pas linéairement avec le champ magnétique **B** comme dans le cas classique)en liaison avec un multiple entier de $\frac{h}{e^2}$, où **e** est la charge électrique élémentaire et **h** la constante de Planck (figure IV.4).

La résistance de Hall est donc quantifiée en unités de $\frac{h}{e^2}$ divisé par un entier. C'est ce qu'on appelle l'effet hall quantique entier (EHQE).



Figure IV. 4 : Variation de la résistance de Hall en fonction de B pour EHQE

Cette découverte a eu d'importantes applications dans le développement des semiconducteurs et en métrologie.

IV.2.2.2. Effet Hall quantique fractionnaire

Pour des champs plus forts, on parle de l'effet Hall quantique fractionnaire (EHQF) (figure IV.5) au cas où n est fractionnaire (Des plateaux correspondent à n=1/3 et n=2/3, ...). Ce dernier fut découvert par Tsui, Störmer et Gossard peu après la première observation de l'EHQE. Cette quantification, mesurée à 10^{-9} près, a permis la meilleure définition de la constante universelle $\frac{h}{a^2}$, qui est désormais utilisée comme unité de la résistance.

La découverte de ces effets, qui a ouvert un nouveau domaine de recherche, autant théorique qu'expérimental, a été récompensée par deux Prix Nobel : en 1985, cette distinction fut attribuée à K.V. Klitzing pour la découverte de l'EHQE, et Tsui, Störmer et Gossard partagèrent ce prix en 1998 pour leurs travaux respectivement expérimentaux et théoriques sur l'EHQF.

Aujourd'hui, de nombreux autres plateaux fractionnaires ont été observés : 4/3, 5/3, 7/3, 8/3, 2/5, 1/5, etc, ce qui correspond à des nombres de la forme p/q, p et q étant des entiers, q impair. Les valeurs fractionnaires de ces plateaux sont extrêmement précises. Enfin, il faut savoir que les plateaux fractionnaires peuvent être vus, ou ne pas être vus, selon la température ou le degré d'impureté de l'échantillon.



Champ magnétique

B

Figure IV. 5 : Variation de la résistance de Hall en fonction de B pour EHQF

BIBLIOGRAPHIE

[1] Charles Kittel « Introduction à la Physique de l'État Solide »

Un ouvrage classique qui offre une introduction complète à la physique de l'état solide, couvrant les principes fondamentaux des matériaux condensés, y compris la structure cristalline, les propriétés électriques et magnétiques.

[2] Prasanta Misra « Physics of Condensed Matter»

Un ouvrage qui traite en détail de la physique des matériaux condensés, en mettant l'accent sur les concepts fondamentaux et les applications modernes.

[3] Neil W. Ashcroft et N. David Mermin « Physique des Solides »

Cet ouvrage est une référence incontournable en physique de l'état solide, couvrant en profondeur la structure cristalline, les propriétés électroniques et les phénomènes dans les matériaux condensés.

[4] Maurice Gerl et Jean-Paul Issi « Physique des matériaux (TM Volume 8) »

Cet ouvrage, volume 8 du traité des matériaux, concerne la physique des matériaux. Son objectif est d'exposer, de la manière la plus simple possible, l'origine élémentaire et profonde des principales propriétés physiques des matériaux

[5] Hung T. Diep « Physique de la Matière Condensée »

Ce livre est une introduction approfondie aux concepts fondamentaux et aux propriétés des matériaux condensés, essentiel pour les étudiants et chercheurs en physique des matériaux.

[6] J.-P. Bailon et J.-M. Dorlot « Des Matériaux »

Ouvrage qui traite des matériaux. Avec 768 pages, il offre une exploration approfondie des matériaux, de leurs propriétés, de leur structure, et de leurs applications.

[7] Jacques Cazaux « Initiation à la Physique du Solide »

Ce livre offre une introduction à la physique des solides. Il explore les concepts fondamentaux liés à la structure cristalline, aux propriétés électroniques, magnétiques, thermiques et mécaniques des matériaux solides.

[8] Wilfried Kurz, Jean-Pierre Mercier et Gérald Zambelli « Introduction à la Science des Matériaux (TM Volume 1) »

Ce livre constitue une introduction complète à la science des matériaux, couvrant les principaux concepts liés à la structure des matériaux, à leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques et magnétiques, ainsi qu'à leur comportement en réponse aux sollicitations et aux contraintes.