

> locale, valable au sein de tout matériau solide. «Locale» signifie ici que les divers termes contenus dans l'équation se rapportent à un même point de l'espace (par exemple, l'équation ne fait pas intervenir à la fois une quantité évaluée en un point A et une quantité évaluée en un point différent B)

L'équation trouvée par Fourier stipule que le courant ou flux de chaleur par unité de surface en un point est proportionnel au gradient de température en ce point, le gradient d'une fonction étant son taux de variation dans l'espace. Si, pour simplifier, on se place à une dimension (par exemple quand on considère la propagation de la chaleur le long d'un fil très peu épais), la loi de Fourier s'écrit :

$$J(x) = -k dT(x)/dx$$

où $J(x)$ désigne le flux de chaleur en x , $T(x)$ la température en x , et dT/dx la dérivée de la température T par rapport à la coordonnée x . La constante k (elle peut dépendre de la température) est un coefficient caractéristique du matériau considéré, nommé aujourd'hui conductivité thermique. Le signe moins présent dans cette équation a une interprétation simple : le flux de chaleur est de sens opposé au gradient de température, c'est-à-dire que la chaleur s'écoule du côté chaud vers le côté froid (voir la figure ci-dessous).

UNE LOI PHÉNOMÉNOLOGIQUE

La loi de Fourier est une loi phénoménologique ; autrement dit, elle décrit le phénomène observé (la propagation de la chaleur), mais ne repose pas sur une connaissance du mécanisme sous-jacent. Elle traduit aussi le caractère local du transport de la chaleur : cette forme d'énergie ne peut pas disparaître en un point pour réapparaître immédiatement en un point éloigné.

La formulation locale de la loi de Fourier a constitué une innovation conceptuelle considérable, dont se sont inspirés les physiciens du XIX^e siècle pour découvrir des lois régissant plusieurs autres phénomènes de transport. Il en est ainsi de la loi d'Ohm pour le transport de l'électricité, de la loi de Fick pour la diffusion d'un fluide dans un autre, de la loi de Darcy pour la pénétration d'un fluide dans un solide poreux...

En éliminant la possibilité d'échanges à distance et en séparant la propriété du matériau (sa conductivité thermique par exemple) de sa géométrie, l'approche locale de Fourier conduit à formuler les phénomènes de transfert sous la forme d'équations différentielles locales, où apparaissent la fonction à déterminer (par exemple la température en fonction de la position) et ses dérivées. Lorsque l'on complète ces équations par les conditions physiques imposées ou régissant au bord du domaine spatial considéré, on peut leur rechercher des solutions. C'est de cette façon que Fourier a été



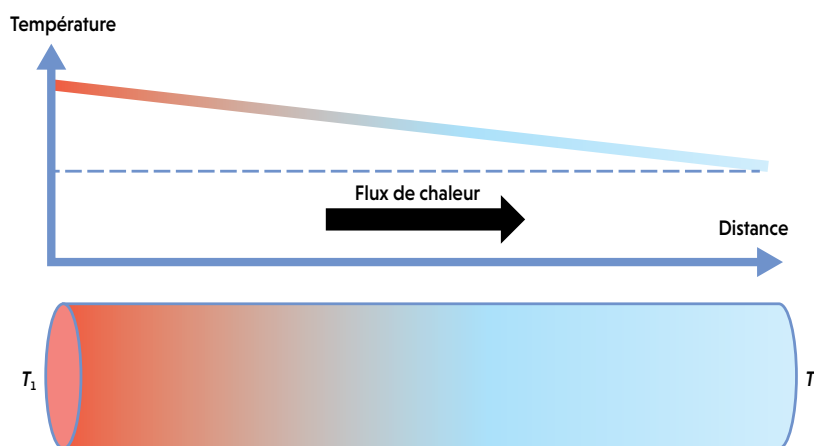
L'œuvre scientifique principale de Joseph Fourier (1768-1830) est sa *Théorie analytique de la chaleur*, publiée en 1822. Il y développe notamment ses méthodes mathématiques qui feront sa renommée. Outre sa carrière de scientifique, Fourier a été politiquement actif et a occupé plusieurs fonctions officielles, en particulier celle de préfet. Il a été l'un des membres de l'expédition scientifique lors de la Campagne d'Égypte de Bonaparte.

amené à introduire les bases de l'analyse mathématique qui porte son nom.

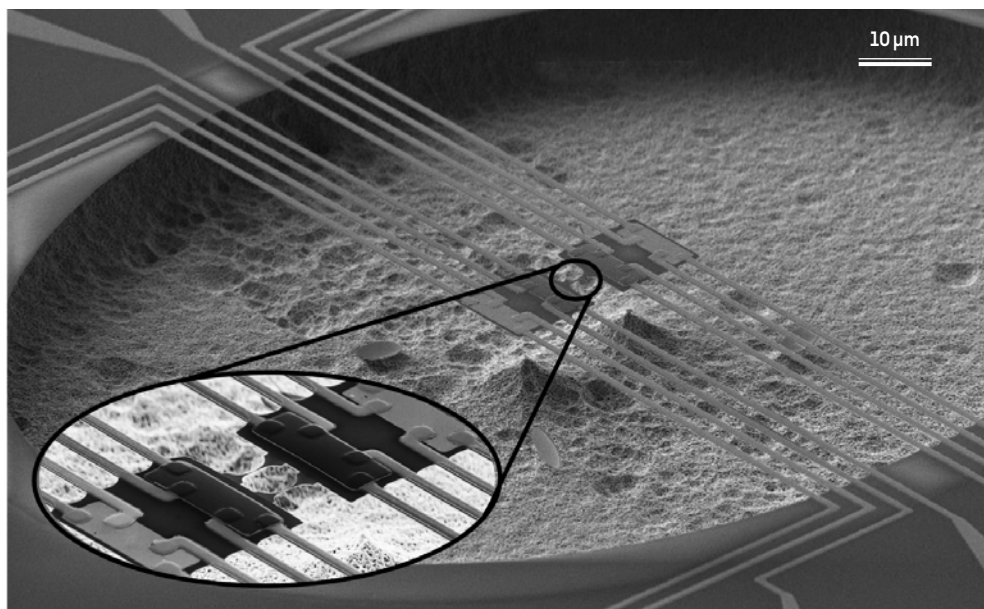
La loi de Fourier pour la propagation de la chaleur reflète le deuxième principe de la thermodynamique, qui implique notamment que la chaleur s'écoule du chaud vers le froid, mais cette «loi» ne présente pas un aspect fondamental : d'autres expressions mathématiques pour le courant de chaleur seraient envisageables. Elle est cependant remarquable par sa grande robustesse : la loi de Fourier se vérifie dans tous types de matériaux (solides, liquides ou gaz, même si, dans ces deux derniers cas, les transferts de chaleur se font surtout par convection, c'est-à-dire par des déplacements macroscopiques de la matière, et non par conduction) et dans toutes conditions.

Un défi scientifique est donc de comprendre l'origine microscopique de la loi de Fourier et dans quels cas la propagation de la chaleur pourrait en dévier. Mais l'enjeu n'est pas que scientifique, il est aussi technologique, ce phénomène de transport étant à l'œuvre dans d'innombrables dispositifs techniques.

Dans la seconde moitié du XIX^e siècle, les physiciens écossais James Clerk Maxwell et allemand Ludwig Boltzmann ont élaboré des théories fondées sur l'idée qu'un gaz est un ensemble d'un grand nombre de particules indépendantes. Cette approche de nature microscopique a fait apparaître la chaleur comme une forme d'énergie associée aux mouvements désordonnés et erratiques – l'«agitation thermique» – des molécules du gaz, la température étant alors une grandeur proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne de chacune des molécules. Dans ce cadre, la diffusion de la chaleur correspond simplement à la diffusion, de proche en proche, de l'agitation thermique, par le biais des très nombreuses collisions entre molécules.



Selon la loi de Fourier, l'intensité du flux de chaleur en un point est proportionnelle, et de sens opposé, au gradient de température en ce point. Pour un barreau cylindrique, parfaitement isolé, d'un matériau homogène dont les deux extrémités sont maintenues à des températures T_1 et T_2 , la loi de Fourier implique que le profil de température est linéaire, et que le flux de chaleur est constant le long du cylindre, conformément à ce que l'on observe.



Ce dispositif, réalisé par l'équipe d'Olivier Bourgeois à l'institut Néel, mesure la conduction thermique de deux nanofils (voir le centre du zoom) suspendus entre deux membranes dont la température est contrôlée par des thermomètres en couche mince. Il fonctionne jusqu'à 50 millikelvins, température proche du zéro absolu, et permet d'étudier des régimes de conduction de la chaleur qui vont bien au-delà de ceux décrits par la loi de Fourier.

Au siècle suivant, ces théories ont été approfondies et généralisées dans le cadre de la physique statistique et de la théorie des solides; elles ont ainsi permis de justifier la loi de Fourier pour des matériaux suffisamment simples et homogènes. Dans certains cas, elles ont même permis de calculer la conductivité thermique du matériau considéré.

Toutefois, c'est seulement dans la fin du xx^e siècle qu'ont été développés des outils expérimentaux et numériques grâce auxquels les physiciens ont pu étudier les transferts de chaleur à une échelle très locale, microscopique (voir la figure ci-dessus). Ces travaux ont apporté une nouvelle compréhension de la conduction thermique dans les matériaux complexes et ont mis au jour des limitations de la loi de Fourier à des échelles pertinentes sur le plan technologique. Ces développements sont liés à l'essor des nanosciences et des nanotechnologies; ils sont aussi largement motivés par les enjeux liés à l'énergie, en particulier celui de la thermoélectricité (phénomène sur lequel nous reviendrons) qui permet de récolter de l'énergie utilisable (de l'électricité) à partir des flux de chaleur présents dans l'environnement.

DES ENJEUX TECHNOLOGIQUES

Au cours des deux siècles qui se sont écoulés depuis sa formulation, l'équation de la chaleur de Fourier a joué un rôle important dans la conception des machines thermiques, moteurs et autres systèmes techniques à usage industriel ou domestique. Mais en ce tournant du xxi^e siècle, la gestion de la chaleur passe d'une contrainte de conception à une limitation fondamentale.

De quoi s'agit-il? Avec les progrès réguliers de la miniaturisation en microélectronique, la

densité de puissance (énergie par unité de temps et par unité de volume) dissipée dans des composants tels que les transistors à haute mobilité électronique (HEMT) ou les diodes électroluminescentes (LED) est devenue de plus en plus importante. Il peut en résulter une surchauffe qui réduit considérablement la durée de vie du dispositif. Par exemple, quand la température de fonctionnement d'un HEMT augmente de 50 degrés Celsius, la durée de vie du HEMT est divisée par 10. De fait, la gestion de ces problèmes thermiques est devenue un

La gestion des problèmes thermiques est devenue un aspect clé en microélectronique

aspect clé de la conception des nouvelles technologies microélectroniques.

Plus généralement, le défi thermique se pose dans un très large éventail de technologies: stockage de données, matériaux isolants dans le secteur du bâtiment, récupération d'énergie thermoélectrique, matériaux de revêtement des turbines, composants CMOS (composants métal-oxyde-semi-conducteurs, >

ÉLECTRONS, PHONONS ET DIFFUSION DE LA CHALEUR

La loi de Fourier est une relation empirique et quantitative qui stipule qu'en tout point d'un solide, le flux de chaleur est proportionnel au gradient de température. Mais par quels mécanismes la chaleur se transmet-elle d'un endroit à un autre? Dans la plupart des solides cristallins, où les atomes et les molécules ne font que s'agiter autour de leurs positions d'équilibre, sans pouvoir se déplacer, deux véhicules de chaleur sont en jeu à l'échelle microscopique: les électrons libres du matériau et ses phonons.

Commençons par les électrons. Ils véhiculent bien sûr le courant électrique dans les matériaux conducteurs, mais, par leurs mouvements et les collisions qui s'ensuivent, ils transmettent aussi de l'énergie sous forme de chaleur. Les électrons libres sont même les principaux porteurs de chaleur dans les métaux à température ambiante. Toutefois, leur contribution ne suffit

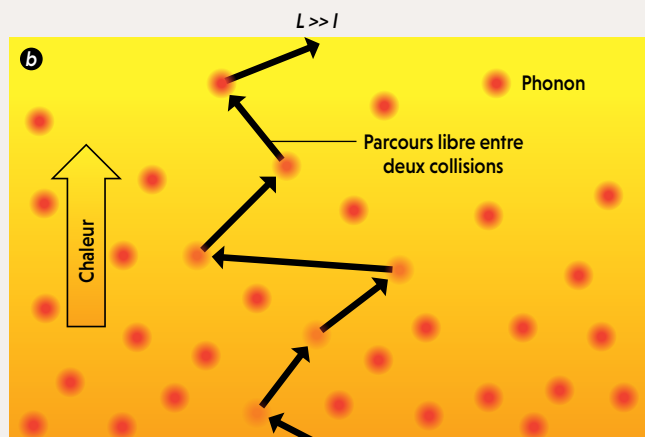
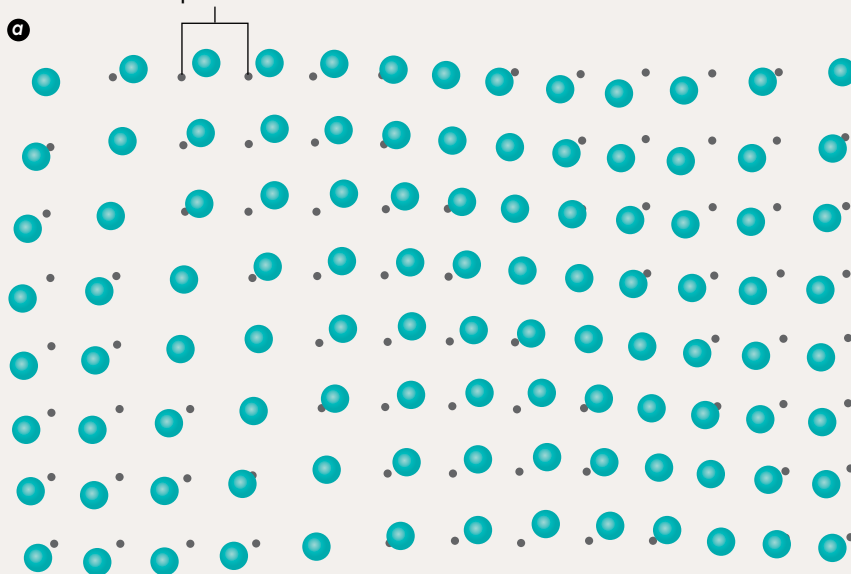
pas à rendre compte pleinement de la conduction thermique, en particulier aux basses températures.

D'autres porteurs de chaleur interviennent: les phonons. Au sein d'un isolant électrique (un matériau «diélectrique»), qui est dépourvu d'électrons libres, les phonons sont même les seuls porteurs de chaleur. De quoi s'agit-il? La matière solide est constituée d'atomes qui, à température absolue non nulle, sont en continuelle vibration autour de leurs positions d'équilibre. C'est ce qui constitue l'agitation thermique. Ces vibrations se couplent d'un atome à l'autre du réseau et donnent ainsi lieu à des ondes de vibration qui se propagent au sein du réseau cristallin (voir la figure a). Or les lois de la physique

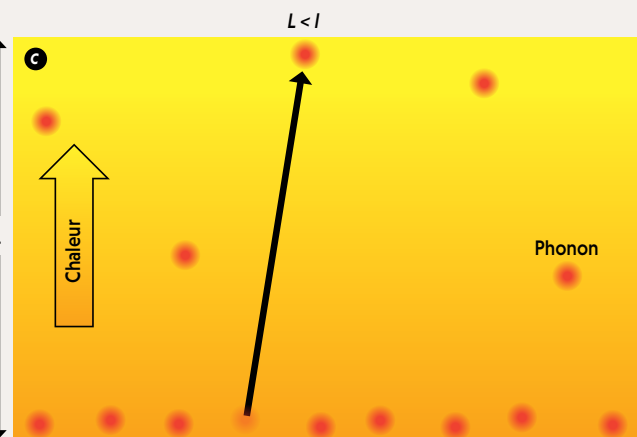
quantique montrent que l'énergie et la quantité de mouvement portées par les vibrations du réseau cristallin ne peuvent pas prendre n'importe quelles valeurs: ces grandeurs sont «quantifiées». Au sein du réseau cristallin, les échanges d'énergie et de quantité de mouvement dus aux vibrations se font donc comme si ces grandeurs étaient véhiculées par des particules d'énergie et de quantité de mouvement bien déterminées. On leur associe par conséquent des «quasiparticules» nommées phonons (ce nom provient du grec *φωνη* qui signifie «voix», car les phonons sont aussi responsables de la propagation du son dans les solides).

Comme toute particule, les phonons ont une quantité de mouvement p , une

Positions d'équilibre des atomes



Dans un réseau cristallin, des ondes de vibration des atomes (ou des molécules) autour de leurs positions d'équilibre se propagent. Le schéma a représente un instantané d'une telle onde. L'énergie de ces ondes est quantifiée: elle est véhiculée par des «phonons», entités qui se comportent de façon analogue à une particule. Lorsque le libre parcours moyen (distance



moyenne entre deux collisions successives) des phonons, l , est très inférieur à la distance L sur laquelle ils se propagent, la conduction de la chaleur est de nature diffusif et suit la loi de Fourier (b). En revanche, quand le libre parcours moyen l est supérieur à L , le régime de conduction est dit balistique et n'obéit plus à la loi de Fourier (c).

longueur d'onde $\lambda = h/p$ (où h est la constante de Planck) et une énergie qui dépend de cette longueur d'onde. Comme les électrons, les phonons présents au voisinage du point chaud ont des énergies relativement élevées et se propagent le long du solide en rencontrant des obstacles (surfaces, dislocations et macles du réseau cristallin,

Le libre parcours moyen et la longueur d'onde des phonons sont deux paramètres essentiels

impuretés, électrons ou d'autres phonons). Au cours de ces chocs, les phonons changent à chaque fois de direction et cèdent une part de leur énergie. C'est par ce processus que la chaleur diffuse du point chaud vers le point froid.

La distance moyenne entre deux chocs successifs d'un phonon est appelée libre parcours moyen. Cette distance et la longueur d'onde des phonons sont les deux longueurs les plus importantes pour caractériser le transport de chaleur. La compétition entre ces deux grandeurs caractéristiques (qui vont, *grosso modo*, du nanomètre au micromètre) et les dimensions des solides considérés est à l'origine d'effets thermiques très particuliers et de la non-validité de la loi de Fourier aux courtes distances.

Ainsi, la loi de Fourier n'est valable que lorsque le solide a des dimensions bien supérieures à ces deux longueurs. Cela revient à dire que le transport thermique, caractérisé par la conductivité thermique, doit être observé à suffisamment grande échelle pour que cette conductivité ne dépende pas de la taille du système considéré. En revanche, pour des objets de faibles dimensions, en particulier quand l'une d'elles est plus petite que le libre parcours moyen des phonons, alors la taille de l'objet est déterminante pour le transport thermique.

> éléments de base de nombreux processeurs et circuits microélectroniques), etc.

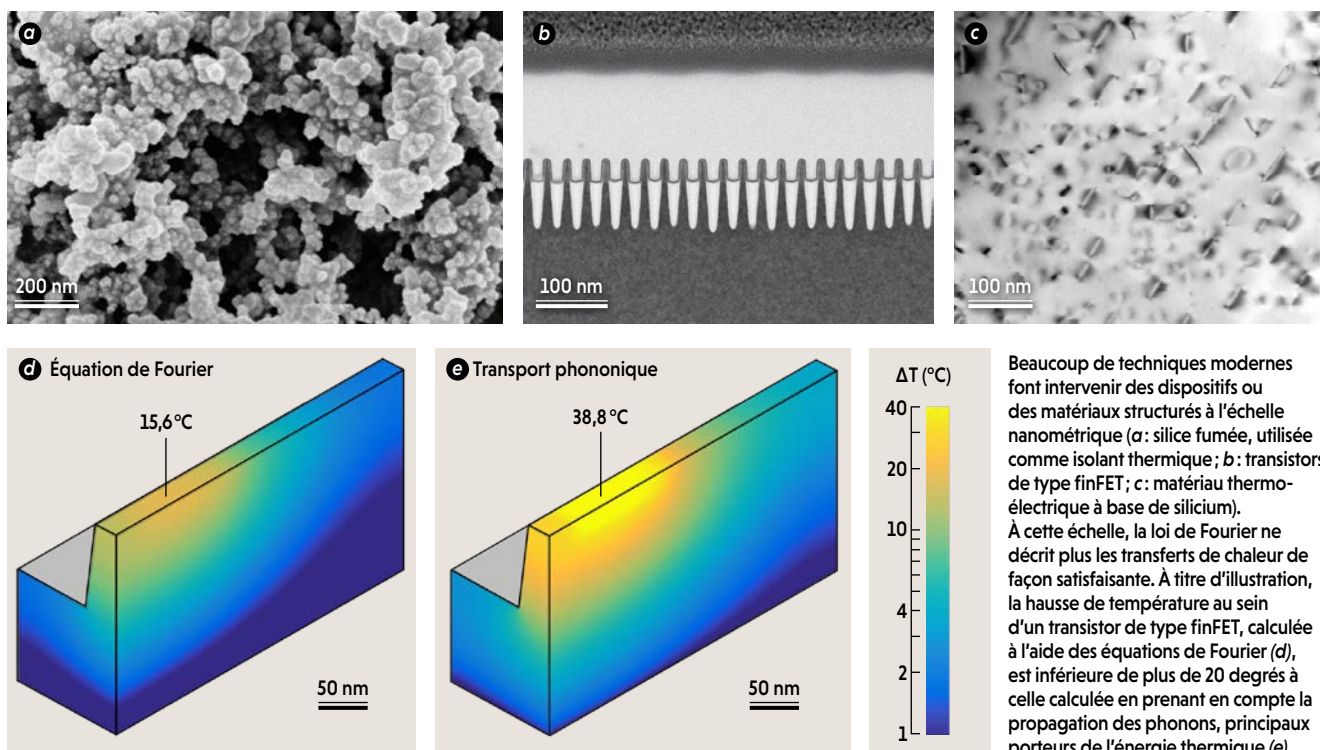
En 2014, David Cahill, de l'université de l'Illinois à Urbana, aux États-Unis, et des collègues ont publié une synthèse donnant quelques chiffres concrets relatifs à ces enjeux. Par exemple, augmenter l'efficacité thermique des nouvelles mémoires à changement de phase (mémoires PCM) pour le stockage des données pourrait conduire à une commutation plus rapide, des tailles plus petites et un fonctionnement plus efficace; l'énergie requise pour changer la valeur d'un bit serait alors inférieure à 1 femtojoule (10^{-15} joule), soit de l'ordre de 1000 à 10000 fois moins que les énergies de commutation d'un bit dans les mémoires actuelles. Autre exemple: réduire de 50% la conductivité thermique des revêtements actuels de turbine conduirait à un gain d'efficacité qui équivaut à 20 ans de développement de superalliages de turbine résistant à de hautes températures.

Malheureusement, l'équation de la chaleur de Fourier cesse d'être utile pour relever les défis thermiques posés par ces nouvelles technologies. Quand les dispositifs sont réduits à des dimensions inférieures au micromètre, les matériaux dont ils sont faits ne se comportent plus comme des conducteurs thermiques macroscopiques (*voir la figure page 64*). Par exemple, en 2003, l'équipe d'Arun Majumdar, de l'université de Californie à Berkeley, a mesuré pour la première fois la conductivité thermique d'un nanofil en silicium cristallin, dont le diamètre était de 100 nanomètres (soit 0,1 micromètre). Ces physiciens ont trouvé une conductivité thermique inférieure de moitié à celle d'un cristal de silicium macroscopique! Et la réduction devient plus importante encore pour des nanofils de diamètre inférieur.

QUAND LES PHONONS ENTRENT EN JEU

À quoi de tels effets sont-ils dus? Aux petites échelles, les phénomènes liés à la physique quantique se manifestent davantage. En particulier, l'énergie thermique ne se transmet pas en n'importe quelles quantités, mais par petits paquets, ou «quanta», d'énergie. Pour l'énergie vibratoire, qui est l'une des principales contributions à la chaleur, ces paquets sont nommés phonons (*voir l'encadré ci-contre*).

En 1929, le physicien allemand puis britannique Rudolf Peierls a pu obtenir une équation décrivant comment les phonons se propagent à l'échelle microscopique. L'équation de Peierls considère les phonons, c'est-à-dire les quanta de vibration du réseau cristallin, comme des particules qui voyagent librement jusqu'à ce qu'elles entrent en collision, soit avec des obstacles externes tels que des imperfections du réseau cristallin, soit entre elles, en se séparant >



ou se recombinaient avec d'autres phonons. À température ambiante, certains phonons se propagent ainsi librement dans le réseau cristallin sur des centaines, voire des milliers, de nanomètres entre deux collisions consécutives. Par conséquent, dans de petites régions, la chaleur qu'ils véhiculent ne se propage pas par diffusion comme le suppose implicitement la loi de Fourier, mais avec certaines caractéristiques propres à un gaz raréfié, où les collisions entre molécules sont très peu fréquentes. Il s'ensuit qu'à ces échelles microscopiques, le transport de la chaleur obéit à des lois bien différentes de celles en vigueur à l'échelle macroscopique.

DES DÉVIATIONS IMPORTANTES

Les conséquences techniques de ce comportement différent peuvent être drastiques. À titre d'exemple, l'un de nous (Bjorn Vermeesch) a tout récemment calculé l'augmentation de la température locale au-dessus de la température ambiante dans un transistor de type finFET, similaire à ceux en cours de développement pour les puces électroniques de nouvelle génération (voir la figure ci-dessus). Pour une puissance typique de 100 microwatts dissipée dans le canal du transistor, long de 100 nanomètres, la hausse de température calculée en prenant en compte correctement le transport des phonons dépasse de plus de 20 degrés celle prédite par l'équation de Fourier.

Si la loi de Fourier est mise en défaut aux échelles nanométriques, elle redevient pertinente lorsque l'on considère à l'échelle

macroscopique des matériaux « nanostructurés ». De tels matériaux présentent des structures de quelques nanomètres (grains, fibres, domaines...), intermédiaires entre l'échelle moléculaire et l'échelle macroscopique. Ils sont structurés à l'échelle nanométrique et la loi de Fourier ne s'y applique donc pas localement. En revanche, à l'échelle macroscopique, un tel système apparaît de nouveau homogène, et l'on retrouve une proportionnalité entre le flux de chaleur et le gradient de température qui permet de définir une conductivité thermique macroscopique.

Les aérogels de silice constituent un exemple d'un tel matériau nanostructuré (voir la figure page 59). Matériaux composites complexes et extrêmement peu denses, ils comptent parmi les isolants thermiques les plus efficaces : pour une même performance thermique, les matériaux à base d'aérogels de silice sont environ trois fois plus minces que les matériaux isolants usuels. En France, l'utilisation systématique de ces nouveaux matériaux faciliterait la rénovation énergétique des bâtiments existants et, en particulier, leur isolation thermique de l'extérieur – des actions essentielles pour réduire la consommation énergétique finale de 20% d'ici à 2030, l'objectif fixé par la loi relative à la transition énergétique.

L'avènement des matériaux nanostructurés est également au centre des développements récents dans les technologies de récupération d'énergie thermique utilisant l'effet thermoélectrique. Cet effet, découvert au XIX^e siècle par

Jean-Charles Peltier et Thomas Seebeck, permet de convertir un flux de chaleur en différence de potentiel électrique ou, inversement, d'utiliser un courant électrique pour déplacer de la chaleur et, par exemple, refroidir. Actuellement, environ 40% de l'énergie produite par l'humanité est perdue sous forme de chaleur. L'utilisation de l'effet thermoélectrique pour convertir en électricité utile une partie, même infime, de cette chaleur perdue est donc particulièrement pertinente au regard des enjeux énergétiques actuels.

Malgré leur intérêt évident, le déploiement massif des technologies thermoélectriques a longtemps été freiné par la faible efficacité de conversion des matériaux thermoélectriques (dont le plus courant est le tellurure de bismuth, Bi_2Te_3), donc par des rendements trop faibles. Or la conduction thermique est un élément clé de cette efficacité. Par exemple, dans le dispositif thermoélectrique le plus répandu, le refroidisseur thermoélectrique ou « module Peltier » qui fait notamment fonctionner les réfrigérateurs silencieux des chambres d'hôtel, c'est une faible conduction thermique qui rend l'extraction de chaleur plus efficace : la basse conduction thermique du matériau empêche que la chaleur prélevée grâce au courant électrique revienne vers la partie refroidie du dispositif.

Depuis une vingtaine d'années, l'efficacité de la conversion thermoélectrique augmente sans cesse grâce à une meilleure compréhension du transport thermique aux petites échelles. Ainsi, une équipe réunie autour de Mercouri Kanatzidis, de l'université Northwestern, dans l'Illinois, a montré en 2012 que l'on pouvait doubler l'efficacité de la conversion en utilisant des matériaux semi-conducteurs dopés dont on abaisse la conductivité thermique par l'introduction de désordre à plusieurs échelles : celle du nanomètre grâce à un désordre d'alliage (des atomes du dopant remplacent ceux du semi-conducteur en divers sites du réseau cristallin, au hasard), l'échelle de la dizaine de nanomètres via l'introduction d'inclusions métalliques et l'échelle du micromètre grâce à la texturation des joints de grains (en modulant les traitements appliqués au matériau lors de son élaboration, on joue sur la concentration d'atomes dopants qui s'accumulent aux frontières entre microcristaux).

Le désordre au sein du matériau est ainsi poussé à l'extrême, ce qui perturbe fortement la propagation des phonons à l'échelle locale. Bien que ces conditions ne permettent pas de définir localement une conductivité thermique au sens de la loi de Fourier, cette dernière redevient valable à échelle plus grande, celle des dispositifs thermoélectriques.

Grâce à des matériaux thermoélectriques plus efficaces, plusieurs innovations intéressantes deviennent envisageables : par exemple

la récupération d'énergie dans les gaz d'échappement des moteurs thermiques, ou le développement de capteurs complètement autonomes, qui fonctionnent sans pile et sans fil, leurs besoins en énergie électrique étant assurés grâce aux flux de chaleur présents dans l'environnement. De tels capteurs sont aujourd'hui

On envisage des capteurs autonomes, qui puisent leur énergie dans les flux de chaleur ambiants

développés par exemple par Moiz, une jeune entreprise issue des travaux du CNRS.

Ce que l'on vient de décrire pour la thermoélectricité illustre un principe général qui guide aujourd'hui les chercheurs pour faire de la nano-ingénierie thermique innovante : en structurant des matériaux à l'échelle du nanomètre, on modifie à volonté leurs propriétés de transport des phonons et l'on obtient ainsi des fonctionnalités nouvelles, par exemple une conductivité thermique très faible, de la rectification de chaleur (avec des diodes thermiques, dispositifs qui ne laissent la chaleur se propager que dans un sens) ou encore de la concentration artificielle de chaleur. Les physiciens ont pu démontrer ces effets de confinement thermique sur des systèmes tels que les super-réseaux (empilements périodiques de couches minces de différents matériaux cristallins), les nanofils, des membranes ou même des matériaux massifs, mais structurés à très petite échelle.

Les recherches en nano-ingénierie thermique sont concentrées autour de quelques grandes équipes aux États-Unis (au MIT, à Berkeley...) et, en Europe, autour de consortiums impliquant plusieurs dizaines de laboratoires, à l'instar du groupement de recherche européen « Thermal nanosciences and nanoengineering » impulsé par Sebastian Volz, physicien au CNRS. Ces efforts, on l'a vu, sont à la clé de nombreuses applications mettant en œuvre l'isolation thermique, la conversion de la chaleur en électricité, son évacuation, son guidage... Certains chercheurs envisagent même d'utiliser la chaleur pour véhiculer de l'information. De la loi de Fourier à l'informatique du futur, que de chemin parcouru ! ■

BIBLIOGRAPHIE

S. Volz et al., **Nanophononics : state of the art and perspectives**, *European Physical Journal B*, vol. 89, article 15, 2016.

D. G. Cahill et al., **Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012**, *Applied Physics Reviews*, vol. 1, article 011305, 2014.

B. Jusserand et B. Perrin, **La nanophononique : un outil pour l'acoustique térahertz**, *Images de la physique*, CNRS, 2009 (<https://bit.ly/2EbL7Ip>).

T. N. Narasimhan, **Fourier's heat conduction equation**, *Reviews of Geophysics*, vol. 37, pp. 151–172, 1999.

Groupement de recherche européen « Thermal Nanosciences & Nanoengineering » : www.thermalnano.eu

Ces amanites tue-mouches et des espèces voisines font pousser dans les sous-bois des organes producteurs de spores. Ce sont des champignons ectomycorhiziens qui vivent en symbiose avec des plantes.



Mycorhize, la symbiose qui a fait la vie terrestre