

**Faculté des Sciences-Département de Physique**  
**Master 1-Cours de Propriétés physiques des solides II**

**Enseignant : Prof. Bouzabata B.**

**Programme :**

- 1 -Le modèle de l'électron presque libre et ses applications**
- 2 -Conductivité électrique des matériaux**
- 3 -Conductivité thermique des matériaux**
- 4 -Conductivité thermo-électrique dans les matériaux**
- 5 -Le modèle des liaisons fortes et applications aux métaux de transition**

**Seuls les 3 premiers chapitres seront traités ce semestre 2. Le chapitre 1 et une grande partie du chapitre 2 ont été abordés en cours.**

**Section 1 : chapitre 2 .**

**Section 2 : Chapitre 3 (en cours)**

**Section 3 : TD et solutions**

## Chapitre 2 : Conductivité électrique des matériaux

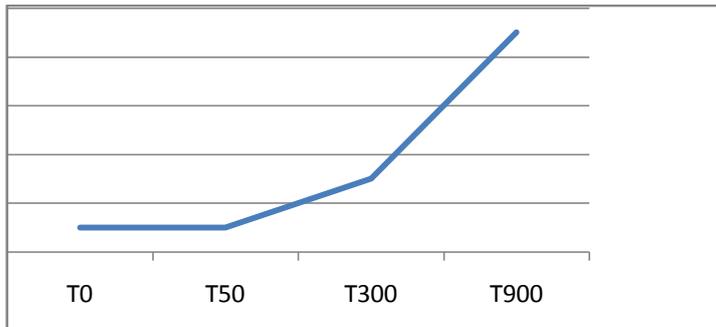
### 1-Introduction :

Les propriétés électroniques, thermiques et/ou thermoélectrique sont dues aux actions des champs électriques ( $\vec{E}$ ), des gradients de température ( $\nabla T$ ), des associations de  $E$  et  $\nabla T$  respectivement sur les particules constituant le solide (électrons, trous, phonons, ions principalement). Plus rigoureusement, les gradients de concentration modifient ces forces externes et donc influent sur ces propriétés physiques.

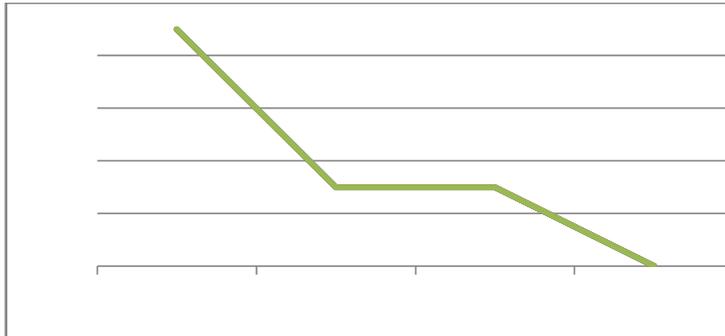
Si on s'intéresse aux propriétés électroniques, la conductivité électrique  $\sigma$  (ou la résistivité électrique  $\rho = 1/\sigma$ ) est une caractéristique essentielle.

### 2- Valeurs et variation thermique des résistivités des matériaux

- La résistivité des matériaux varie de  $10^{-6}$  (pour les métaux de Cu, Ag, Au, Al) à  $10^{18}$   $\Omega\text{cm}$  pour le teflon, ce qui montre une variation sur 24 ordres de grandeur.  
Métaux purs ( $10^{-6}$ ) Semiconducteur (dopé :  $10^{-4}$ , pur :  $10^{2-4}$ ) - verre ( $10^{10}$ ) - Teflon ( $10^{18}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ )
- La variation thermique de la résistivité des métaux montre 3 stades (figure 1):
  - Basse température (0 à 50 K) : constante
  - Moyenne température (50 à 350 K) :  $\rho \sim T^5$
  - $T > 350$  K,  $\rho \sim T$
  - Les variations linéaires de  $\rho$  (T) pour certains métaux dans des gammes de température sont utilisées pour étalonner ou mesurer les températures.
- La résistivité des semiconducteurs (Si, Ge, ..) varie suivant aussi 3 stades (figure 2):
  - Basse température,  $\rho$  élevée et diminuant
  - Moyenne température :  $\rho \sim$  constante
  - $T > 300$  K,  $\rho$  faible et diminuant



**Figure 1 Résistivité (métallique) en fonction de la température**



**Figure 2 : Résistivité (semi conducteur) en fonction de la température**

Ces effets électriques sont dus à des déplacements de charges (ou de porteurs de charges) .Il est donc important d'examiner comment sont réparties énergétiquement ces charges et quelle est l'influence du champ électrique . Cet aspect fait appel à la structure des bandes, c'est-à-dire à la densité d'états électroniques  $g(\mathcal{E})$ . Ces états électriques se répartissent en bandes plus ou moins remplies . On peut donc envisager qu' une bande vide ou complètement remplie d'électrons ne peut conduire car aucun porteur de charge n'est disponible pour la première ou que tous les états sont occupés pour la seconde.

Les matériaux qui conduisent l'électricité sont donc les matériaux qui ont donc au moins une bande partiellement remplie ( cas des métaux ou semi métaux) et les semi conducteurs ( isolants à  $T=0$  K) lors de leur excitation thermique ou de dopage .

### **3- Conductivité électrique des métaux :**

- a) **Expression de  $\sigma$**  : par des arguments classiques ( aspect cinétique des collisions électrons-phonons) ,on peut facilement montrer que sous l'action d'un champ électrique le long d'un axe x ( $E_x$ ) , le barreau métallique acquière une densité de courant

$$J = -nev_d = \sigma.E_x \text{ ( } v_d \text{ est la vitesse de dérive )} = -ne \left( \frac{-eE_x \tau}{m_e} \right) = (ne^2\tau/m_e)E_x$$

D'où  $\sigma = ne^2\tau/m_e$  ; n et  $\tau$  sont la densité électronique et le temps de relaxation (ou temps entre 2 collisions électron-phonon) respectivement.

Cette relation est un peu empirique , mais donne des valeurs correctes pour des températures proches de l'ambiante.

En T.D, on a évalué  $v_d = 10^{-2}$  cm/s  $\ll v_F = 10^6$  m/s (vitesse de Fermi)

n= est constant pour un métal et ne dépend pas de la température

$n = (z N_A \rho) / A$  (densité électronique  $\sim 10^{28}$  e/m<sup>3</sup> ) où z est le nombre d'électrons de valence ,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $\rho$  la densité volumique . On a

vu au 1<sup>er</sup> semestre que  $z = 1, 2, 3$  ou  $4$  pour différentes classes de métaux et que  $q$  est de l'ordre de  $8$  à  $12 \text{ g/cm}^3$  et  $\tau \sim 10^{-14} \text{ s}$ .

Remarque : l'électron se déplaçant sous l'action du champ électrique peut avoir des collisions avec les particules suivantes: autre électron, ion, phonon, impureté. Il est évident que la collision é-é est peu probable. De plus, la collision é-ion est négligeable car l'évaluation du libre parcours moyen de l'électron est de l'ordre de  $1000 \text{ \AA}$ . Les collisions qui jouent donc un rôle important dans les transports de particules sont les phonons (impliquant une variation du potentiel créée par les vibrations phononiques) et les impuretés présents dans le solide. Il est aussi à relever que les collisions é-phonons dépendent de la température au contraire des collisions e-impureté.

On peut facilement calculer  $n$  et  $\rho$  (valeur empirique à  $T = 300 \text{ K}$ ) et le rayon  $R_s$  de la sphère occupée par l'électron pour les métaux soit :

Cu :  $z=1, n = 8,4 \cdot 10^{28} \text{ é/m}^3, R_s = 1,41 \text{ \AA} = 2,67 a_B, \rho = 1,56 \mu\Omega \cdot \text{cm}$

$a_B$  est le rayon de Bohr  $= 0,53 \text{ \AA}$

Al :  $z=3, n = 18,1 \cdot 10^{28} \text{ é/m}^3, R_s = 1,41 \text{ \AA} = 2,07 a_B, \rho = 2,45 \mu\Omega \cdot \text{cm}$

Ag :  $z=1, n = 5,8 \cdot 10^{28} \text{ é/m}^3, R_s = 1,6 \text{ \AA} = 3,02 a_B; \rho = 1,51 \mu\Omega \cdot \text{cm}$

$R_s$  est alors de l'ordre de  $2$  à  $3$ .

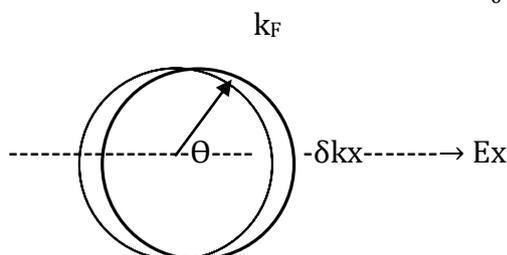
- b) **Règle de Mattiessen** : de la figure 1, on peut voir que la résistivité est une somme de  $\rho_r$  (constante proportionnelle au taux d'impuretés, indépendante de la température) et de  $\rho_i$  (appelée idéale, dépend de la température  $T$ )  
soit  $\rho_{\text{totale}} = \rho_r + \rho_i(T)$  ou  $1/\sigma_{\text{totale}} = 1/\sigma_r + 1/\sigma_i(T)$

- c) **Mobilité** : On peut aussi utiliser un paramètre définissant la mobilité des porteurs  $\mu = v_d/E$  et la conductivité s'écrit  $\sigma = ne\mu$ . Les valeurs de la mobilité sont de type (explicable) :

$\mu_{\text{métal}} (10 \text{ à } 100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}) \ll \mu_{\text{semiconducteur}} (1000 \text{ à } 2000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}) \ll \mu_{\text{semimétal}} (10^4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ .

- d) **Approche rigoureuse du calcul de la conductivité électrique** : une approche plus rigoureuse du calcul de  $\sigma$  peut être trouvée par la théorie de Sommerfeld. En effet, les électrons répartis dans la sphère de Fermi (sphérique pour les électrons de type s) soumis à un champ électrique  $E_x$  (direction  $x$ ) vont induire un courant déplaçant la sphère de Fermi vers la direction  $k_x$ . Ce déplacement dans l'espace  $k$  montre que seuls les électrons près de la surface de Fermi ( $k_F$ ) jouent un rôle dans la conduction (en conformité avec le principe de Pauli d'occupation des états inoccupés seulement). On peut donc calculer le nombre d'états possibles ( $\delta n$ ) dans le croissant, se déplaçant dans la direction  $\delta k_x = \delta k \cos \theta$  soit :

$\delta n = (2 \pi k_F^2 \cdot \sin \theta \cdot \delta k \cos \theta d\theta) / 4\pi^3$  (pour un volume unitaire) et la densité de courant générée est donc  $J = \int_0^{\pi} \delta n e v \cos \theta$ . ( $v = v_F$  vitesse de Fermi)



Avec  $\delta k = eEx\tau / \hbar$ , on trouve :  $J = (n e^2 \tau Ex) / me = \sigma Ex$  soit  $\sigma = ne^2 \tau / me$ .  
 On retrouve le même résultat que l'approche classique. On peut donc constater que l'origine du courant provient des électrons effectifs se trouvant sur la surface de Fermi ( ce qui est en conformité avec le principe de Pauli)..

**e) Variation thermique de la conductivité électrique  $\sigma$  (T).**

La variation thermique de  $\sigma$  dépend des processus de collisions électrons-phonons. Physiquement, les phonons représentent des vibrations atomiques induites par les variations de températures. On sait qu'elles sont quantifiées et que les vibrations atteignent leurs maximums de modes possibles à une température  $\Theta_D$  appelée température de Debye .  $\Theta_D$  est un bon indicateur de la dureté d'un solide. En effet, elle est faible si le solide est mou (cas du Plomb ,  $\Theta_D = 100$  K) et élevée s'il est dur (diamant ,  $\Theta_D = 2200$  K). Sa valeur renseigne aussi sur la capacité thermique du solide. En relevant les valeurs de  $\Theta_D$  pour la plupart des métaux. On peut noter que sa valeur varie autour de  $T = 300-600$  K .

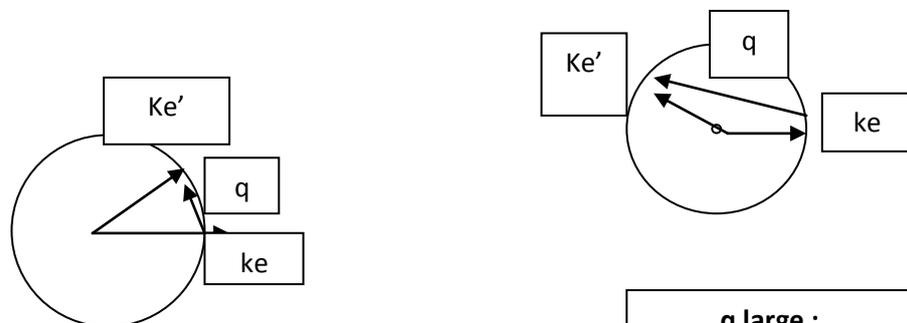
Al ( $\Theta_D = 426$  K) ; Cr ( $\Theta_D = 610$  K) ; Cu ( $\Theta_D = 315$  K)

Et donc son énergie associée est faible ( $\epsilon_p = k_B \Theta_D = kT(300 \text{ K}) = 1/40 = 0.02$  eV )

**-Processus de collisions électron-phonon**

Dans une collision, les sommes des énergies et des quantités de mouvement restent constantes. On peut donc écrire que (pour des électrons sur la surface de Fermi):  
 $\epsilon_e(k_F) + \epsilon_p = \epsilon(k'e)$  ;  $\hbar k_F + \hbar q_p = \hbar k'e$

Comme  $\epsilon_p$  est faible ( au maximum égale à  $k_B \Theta_D = 0.02$  eV) et que l'énergie des électrons est typiquement de l'ordre de l'eV, la collision est de type élastique et que les électrons concernés sont sur la surface de Fermi (  $\epsilon(k'e) = \epsilon_e(k_F)$  ). La seconde relation (quantités de mouvement) est définie à une valeur du vecteur du réseau réciproque près, c'est-à-dire soit le vecteur  $q_p$  reste dans la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin ( $G = 0$ , processus normal ) soit il sort dans une autre zone ( $G \neq 0$ , processus Umklapp). Pour simplifier le problème, on se mettra dans les conditions des processus normaux. 2 types de collision peuvent alors avoir lieu à faible  $q$  (et faible angle, température basse) ou à large  $q$  (et large angle, température élevée) :



**Faible q,  
collisions à  
petits angles ;  
Température  
basse ;  
 $T < \Theta_D$**

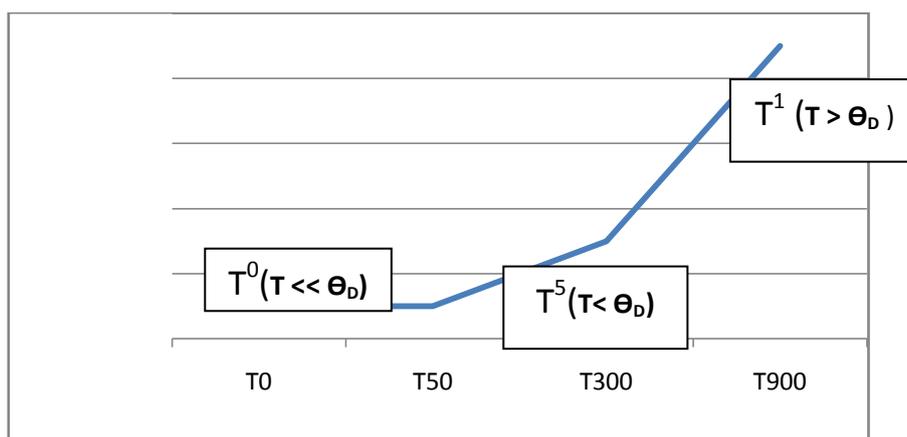
**q large ;  
collisions à grands  
angles ;  
température haute  
 $T > \Theta_D$**

Pour des tempé... ( $T < \Theta_D$ ), on voit que la diffusion des électrons en avant est privilégiée l... ssus de collision est prédominant.

- **Pour  $T > \Theta_D$**  : Le nombre de phonons est proportionnel  $n_{ph} \approx 1 / (e^{\hbar\omega_p/k_B T} - 1)$ . Si  $T$  s'accroît,  $n_{ph}$  est proportionnel à  $k_B T / \hbar\omega_p \sim k_B T / k_B \Theta_D$ . L'augmentation de la température fait augmenter le nombre de phonons et est inversement proportionnel au temps de relaxation (entre 2 collisions). On a donc dans ce cas de figure :  $\tau \approx 1/n_{ph} \approx k_B \Theta_D / k_B T$  et  $\sigma \approx A(k_B \Theta_D / k_B T)$  ( $A$  est indépendante de  $T$ )
- **Pour  $T \ll \Theta_D$**  : On a vu que la conductivité dépend du taux d'impuretés et est indépendante de la température soit  $\sigma \approx A'$  ( $A'$  est indépendante de la température).
- **Pour  $T < \Theta_D$**  : Les processus de collisions à faible angle sont prédominants et donc les électrons sont diffusés de manière privilégiée vers l'avant. De plus, l'énergie des phonons suit la température  $\epsilon_p \approx k_B T \approx \hbar\omega_p = \hbar c q$  et le vecteur d'onde du phonon varie avec la température. Le processus de collision et donc le temps de relaxation  $\tau$  dépendent du nombre de phonons et de la diffusion en avant. On peut traduire ceci par la relation :  $\tau \approx (1/n_{ph}) \cdot (1/(1-\cos\theta))$ . Le second facteur est un facteur supérieur à 1 et accroît donc le temps de relaxation facilitant la diffusion des électrons. Comme les angles  $\theta$  sont petits, on a :  $\text{tg } \theta \approx \theta \approx q/k_{Fe} \approx T/c k_{Fe}$ ; avec  $n_{ph} = C v_{phonon} T / k_B T = B T^3 \cdot T / k_B T = B' T^3$

D'où on trouve que  $\sigma \approx \tau \approx (\Theta_D / T)^5$  et  $\rho \approx T^5$

La résistivité suit alors la courbe ci-dessous.



**Figure 3 :** variation de  $\rho$  métallique ( $T$ )

#### **4-Conductivité électrique des semiconducteurs**

-De manière simple, un conducteur possède des bandes partiellement remplies (à  $T = 0$  K). Par contre, un isolant électrique est un solide avec une bande pleine et une bande suivante vide, mais séparées par une large bande interdite. Le semiconducteur serait donc un isolant avec une bande interdite relativement étroite, typiquement

inférieure à 2 eV . L'isolant et le semi conducteur sont dans la même situation à T=0 K. Lorsque la température s'accroît, on observe une conductivité électrique (assez faible) dans le semi conducteur. Ce courant est ainsi lié au passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction ( d'un point énergétique) . Cette situation peut être générée par plusieurs possibilités : élévation de la température, excitation photonique ,dopage par insertion d'atomes .

**a) aspect corpusculaire d'un semi conducteur:**

Cas typiques : Si et Ge ; structure diamant ( réseau de Bravais : cfc Motif : (000) et (1/4,1/4,1/4) ) ; liaison covalente forte (atome entouré par 4 voisins) ; difficulté de se mouvoir pour les électrons.

**b) semi conducteur intrinsèque** : Celui-ci est idéalement pur et le mécanisme de conduction est due à la libération d'électrons (accompagnée par une libération de trous). Les charges - et + se partagent le courant. La libération d'un électron (ou d'un trou) nécessite une énergie proche de son énergie de liaison de l'ordre de l' eV. L'élévation de la température à la température ambiante provoque un gain d'énergie faible (  $k_B T = 0.02$  eV). Mais en fait, l'apport d'énergie est lié à une notion statistique répartie sur une distribution . Il est possible de trouver une énergie beaucoup plus grande avec une faible probabilité (non nulle) qui permet donc à l'électron de se libérer. Cette conduction intrinsèque  $\sigma_{int}$  est donc faible. De plus, la libération d'électrons est accompagnée de la libération d'un nombre égal de trous (  $n=p$  ) .

**c) semi conducteur extrinsèque** : La plupart des propriétés utiles sont imputables aux impuretés introduites dans le semiconducteur . On parle de dopage . L'impureté est sélectionnée ayant des électrons additionnels aux 4 électrons de liaison covalent ( exemple l'atome de Phophore a 5 é : 4é de liaison et un électron additionnel qui crée un centre donneur) et une conduction de type n ou ayant seulement 3 é /atome ( exemple de l'Al avec 3 é qui va permettre d'accepter un électron de valence pris sur un atome voisin) et ainsi créer un centre accepteur et une conduction de type p. Ces déplacements d'électrons et de trous nécessitent des énergies moins élevées et donc des températures plus basses que l'excitation intrinsèque.

Ainsi la conductivité électrique qui s'écrit  $\sigma = n e \mu_e + p e \mu_t$  ( $\mu$  est la mobilité des électrons et des trous ) dépend de la température et du taux d'impuretés insérées dans le semi conducteur.

**d) Variation thermique de la conductivité électrique des semi conducteurs :**

La dépendance en température est obtenue pour  $\sigma (T) = n(T) e \mu_e (T) + p(T) e \mu_t (T)$  . Ici, et au contraire des métaux, n et p les densités des électrons et des trous dépendent de la température. Pour examiner cet aspect, on peut utiliser le modèle de l'électron libre pour écrire que la densité des états électroniques est  $g(\epsilon) = C \sqrt{\epsilon}$  . On peut faire le schéma présenté dans la figure 4 (ci-dessous) où l'énergie est prise égale à zéro sur la bande de

valence, avec des variations d'énergie dans les 2 bandes (valence BV et conduction BC) de type parabolique ( $\epsilon \approx k^2$ ) et l'énergie de Fermi  $\epsilon_F$  au milieu de la bande interdite.

D'où :  $n = \int_{\epsilon_g}^{\infty} f_c(\epsilon) g_c(\epsilon) d\epsilon$  où  $f_c(\epsilon)$  est la distribution de Fermi-Dirac ( $= \frac{1}{1 + e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}}}$ )

$$\text{et } g_c(\epsilon) = (1/2 \pi^2) \cdot (2m_e/\hbar^2)^{3/2} \cdot (\epsilon - \epsilon_g)^{1/2}$$

On peut aussi voir que  $|\epsilon - \epsilon_F| \gg kT$ , ce qui simplifie l'intégration avec  $f_c \approx e^{(\epsilon_F - \epsilon)/kT}$  par approximation. On obtient facilement, après avoir utilisé l'intégrale :  $\int_0^{\infty} e^{-u} \sqrt{u} du = 4 \pi^{7/2}$  que :

$$n = 2 \cdot (2 \pi m_e / \hbar^2)^{3/2} \cdot e^{(\epsilon_F - \epsilon_g)/kT} \cdot (kT)^{3/2}$$

De la même façon, on écrit que  $p = \int_{-\infty}^0 f_v(\epsilon) g_v(\epsilon) d\epsilon$  avec  $f_v \approx 1 - f_c = e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT}$

et  $g_v(\epsilon) = (1/2 \pi^2) \cdot (2m_t/\hbar^2)^{3/2} \cdot (-\epsilon)^{1/2}$ . En utilisant la même intégrale donnée ci-dessus, on trouve que :  $p = 2 \cdot (2 \pi m_t / \hbar^2)^{3/2} \cdot e^{(-\epsilon_F)/kT} \cdot (kT)^{3/2}$

**On remarque que les masses des électrons  $m_e$  et des trous  $m_t$  peuvent être différentes car ce sont des masses effectives. De plus, le produit  $n \cdot p$  (densité des électrons et des trous) est égal à :**

$n \cdot p = 4 (2 \pi / \hbar^2)^3 \cdot e^{(-\epsilon_g)/kT} \cdot (kT)^3 (m_e m_t)^{3/2}$  et est constant à une température donnée (loi d'action de masse).

**Il est aussi indépendant de l'énergie de Fermi  $\epsilon_F$ .**

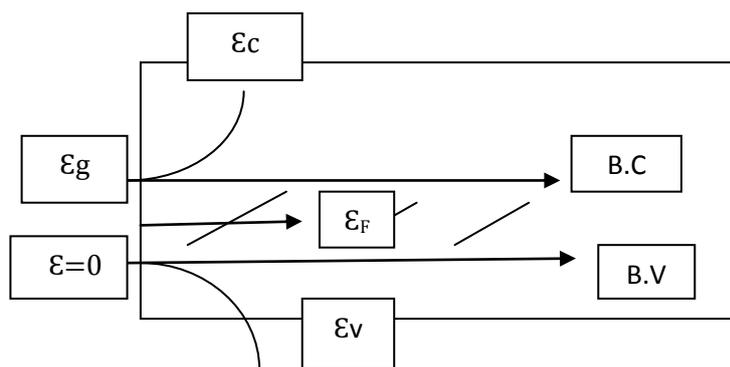
**Ceci peut être utilisé pour l'appliquer au semi conducteur intrinsèque où  $n=p$  et on a  $n_{int}=p_{int} = \sqrt{n \cdot p} = 2 \cdot (2 \pi / \hbar^2)^{3/2} \cdot e^{(-\epsilon_g)/2kT} \cdot (kT)^{3/2} (m_e m_t)^{3/4}$ .**

**La variation de la conductivité d'un semi conducteur (par exemple type n) peut ainsi être évaluée car  $\sigma = n(T) e \cdot \mu_e(T)$ .**

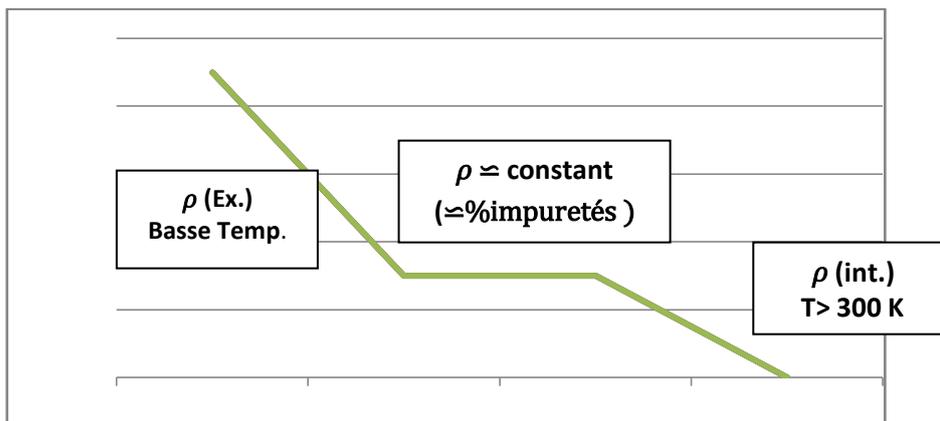
- La mobilité  $\mu_e(T)$  dépend des collisions électron-phonon. On peut l'apprécier puisque si T diminue les phonons sont gelés et leur nombre baisse, faisant que la mobilité s'accroît. Au contraire, lorsque la température augmente, l'accroissement du nombre de phonons fait qu'elle va diminuer. En fait, cette diminution de  $\mu_e(T)$  avec l'accroissement de la température T est généralement **monotonique et donc influe peu sur la variation de  $\sigma(T)$ . C'est donc  $n(T)$  qui impose la forme de  $\sigma(T)$ .**
- On peut donc évaluer la variation de  $\sigma(T)$  par la variation de  $n(T)$ .
  - o **A basse température** : la conductivité intrinsèque n'est pas active. Les impuretés injectées dans le semi conducteur vont donc jouer le rôle essentiel : les centres donneurs (ou accepteurs) vont libérer les électrons (ou trous) et n s'accroît (avec  $\approx T^{3/2}$ ).

- **A moyenne température :** Cette augmentation de  $\sigma(T)$  va être stoppée lorsque toutes les impuretés ont été ionisées et donc ne peuvent plus fournir d'électrons (ou de trous) même si la température augmente. C'est donc un domaine de température où la conductivité est + ou- constante. Cette région est souvent appelée région d'appauvrissement. La valeur de  $\sigma(T)$  est proportionnelle au taux d'impuretés injectées dans le solide.
- **A température plus élevée (généralement  $T > 300\text{ K}$ ) :** la contribution des atomes du semi conducteur déclenche le processus intrinsèque et  $\sigma(T) \approx \sigma_{\text{int}}(T)$  augmentant avec  $(T^{3/2})$ .

Le comportement de la résistivité  $\rho(T)$  (décrit dans la figure 2) est tracé sur la figure 5.



**Figure 4 :** Bandes de structure d'un semi-conducteur



**Figure 5 :** Variation de la résistivité d'un semi conducteur  $\rho(T)$

## 6 -Conductivité électrique des semi métaux :

-Exemples de semi métaux : As(Arsenic),Bi (Bismuth),Sb (Antimoine) ,C (forme graphite)

-Dans un semi métal , les bandes BV et BC se recouvrent légèrement et le niveau de Fermi est dans la zone de recouvrement. Par contre , la densité d'états électroniques est très faible Elle est de l'ordre de  $n \simeq 10^{19} \text{ é/cm}^3$  , soit  $10^3$  fois plus faible que dans les métaux . Ce qui donne des valeurs de résistivité de l'ordre de  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  (  $\rho_{\text{metallic}} \simeq 10^{-6} \Omega\text{cm}$ ). L'utilisation de ces semi métaux est pourtant possible si on modifie la densité des états électroniques en l'augmentant ( meilleur conducteur ) ou la diminuant (meilleur isolant). Ceci peut se faire en observant que sur la table de Mendéliev, les semi métaux cités ci-dessus sont de la classe V. L'addition de l'étain Sn (classe IV, à gauche de la colonne des semi métaux) va diminuer  $n$  (  $\text{é/cm}^3$ ) alors que l'addition du Te (Tellure , droite de la colonne des semi métaux) va augmenter  $n$  (  $\text{é/cm}^3$ ) . Ces additions par insertion des atomes de Sn ou de Te peuvent être contrôlées lors de la synthèse et sont utilisées pour cibler des valeurs de la résistivité ( gamme entre conducteur et isolant) suivant l'utilisation des alliages. Des exemples de ces composés synthétiques (par synthèse d'addition) sont très utilisés dans les composés d'insertion de graphite (C graphite) où la structure du graphite en feuillets permet d'insérer facilement des atomes donneurs (comme les alcalins, Li,K,Rb,Cs) ou des atomes accepteurs ( $\text{FeCl}_3$ ,Br). Des résistivités de l'ordre de  $10^{-5} \Omega\text{cm}$  (proche de celle des métaux) sont facilement obtenues par synthèse , avec un conducteur synthétique de graphite ( C) peu cher .