

Master 1

Cours : Propriétés Physiques des Solides II

Chapitre 3 : Conductivité thermique des matériaux

1-Introduction :

La chaleur se transmet des régions les plus chaudes vers les régions les plus froides suivant 3 mécanismes :

-conduction à travers la substance (c'est le mécanisme qui nous concernera pour les solides)

-convection ou mouvement relatif de certaines portions du milieu (air et gaz)

-rayonnement ou propagation électromagnétique entre 2 surfaces séparées par un milieu transparent au rayonnement thermique (liquides et certains solides)

Dans les solides, le rayonnement est inexistant sauf dans les matériaux transparents et à haute température. La possibilité de convection est exclue car elle postule un mouvement relatif entre particules . Par contre , la conduction est le processus de transport de la chaleur dans les solides . Il est évalué par le coefficient de Conductivité thermique κ

2- Coefficient de Conductivité thermique κ

a) Loi de Fourier :

La loi de Fourier définit la proportionnalité entre le flux thermique ou la puissance thermique (P) par unité de surface (A) et le gradient de température ∇T par un coefficient de conductivité thermique κ . On peut donc écrire que :

$$\frac{P}{A} = -\kappa \cdot \nabla T = -\kappa \cdot \frac{\delta T}{\delta x} \quad \text{si le flux de chaleur est dans la direction } x.$$

Remarque :

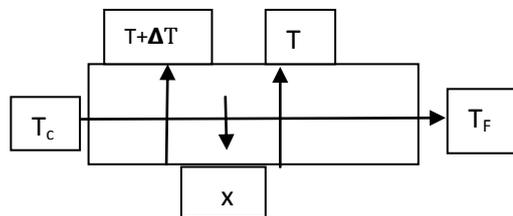
- Le signe - (moins) indique que la chaleur va du chaud (T2) au froid (T1, avec T2> T1) .

- On peut faciliter vérifier que l'unité de κ est : $\frac{\text{watt}}{\text{m.K}}$ ou Watt.m⁻¹K⁻¹

-Valeurs de κ des matériaux : on peut trouver les valeurs tabulées de κ de plusieurs matériaux . Celles-ci varient du meilleur conducteur de chaleur (Cu) au meilleur isolant thermique (silice amorphe de type SiO2) avec des valeurs variant de 10³ ou 10⁴ à 10⁻² à 10⁻¹ watt.m⁻¹K⁻¹ respectivement. κ ne varie donc que sur 3 à 4 ordres de grandeur pour l'ensemble des matériaux (à l'inverse de la conductivité électrique).

b) Calcul de κ : le calcul de l'expression de κ a été examiné dans le cours de Physique du Solide en Licence en utilisant la statistique classique de Maxwell

Boltzman. On rappellera seulement que celui-ci a été fait pour un gaz placé dans un tube cylindrique et où $N/2$ molécules (par unité de volume) se déplacent sur une longueur l_x (libre parcours moyen) avec une vitesse v_x en transportant une énergie thermique $\mathcal{E}(T+\Delta T)$ vers x , alors que $N/2$ molécules se déplacent dans le sens opposé (vers $-x$) avec une énergie thermique $\mathcal{E}(T)$ ($\mathcal{E} = (3/2) kT$). Ici T_c et T_F sont les températures chaude et froide des parois cylindriques de surface A .



Le transfert de chaleur s'écrit alors $\Delta Q = Q_+ - Q_- = (N/2) v_x (\mathcal{E}(T+\Delta T) - \mathcal{E}(T))$ par unité de temps et par section unitaire ($A=1 \text{ m}$). Soit $\Delta Q = (N/2) v_x \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right) \cdot \Delta T$

Comme $\Delta T = -l_x \frac{dT}{dx}$, on a : $\Delta Q = (1/2) \cdot v_x \cdot (N \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}) \cdot l_x \cdot (-\nabla T)$

Le libre parcours moyen des molécules peut être pris comme la distance parcourue entre 2 collisions après un temps τ , soit : $l_x = v_x \cdot \tau$.

Et $\Delta Q = (1/2) \cdot v_x^2 \cdot \tau \cdot (N \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}) \cdot l_x \cdot (-\nabla T) = \kappa \cdot (-\nabla T)$. En utilisant la chaleur spécifique à volume constant, on a : $C_v = N \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)$ et en généralisant

$v_x^2 = 2/3 \langle v^2 \rangle$, on trouve que : $\kappa = (1/3) \cdot C_v \cdot v^2 \cdot \tau = (1/3) C_v \cdot v \cdot l$

Cette expression, déduite par des arguments cinétiques classiques, peut être étendue au transport de chaleur par d'autres particules et notamment les électrons et les phonons. Il suffit alors d'identifier C_v , v et l pour chaque particule.

3-Mécanismes de la conduction thermique :

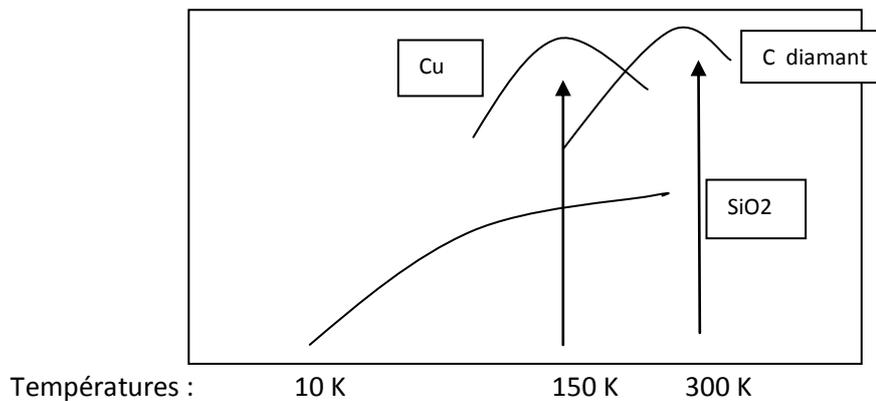
a) Conductivité thermique d'un solide :

Dans les solides, les particules qui peuvent transporter de la chaleur ne peuvent être que les électrons et les phonons. On a donc 2 types de conduction thermique que l'on peut écrire : $\kappa_t = \kappa_e + \kappa_r$ où κ_e et κ_r sont les conductivités thermiques électriques (due aux électrons) et du réseau (due aux phonons) respectivement.

$-\kappa_e$ (électrique): Celle-ci est observée dans les métaux qui sont de bons conducteurs de chaleur (pour le cuivre, $\kappa_e = 10^3 \text{ w.m}^{-1}\text{K}^{-1}$, à $T=200 \text{ K}$). La conductivité thermique électronique s'écrit alors : $\kappa_e = (1/3) C_{ve} \cdot v_F \cdot l_e$ où C_{ve} est la chaleur spécifique électronique ($C_{ve} = \gamma T$, linéaire en T , expression obtenue dans le cadre du modèle de l'électron libre), v_F la vitesse de Fermi et l_e le libre parcours

moyen de l'électron. L'utilisation de la vitesse de Fermi pour l'électron est liée au fait que seuls les électrons sur la surface de Fermi participent au courant thermique.

- **κ_r (de réseau)** : Certains matériaux isolants électriquement conduisent la chaleur thermique comme les meilleurs conducteurs métalliques. Ceci suggère qu'il y a un transport de chaleur différent de celui des électrons. Il est nécessairement dû au réseau ou aux vibrations atomiques quantifiées par les particules phonons. Ainsi, le carbone sous forme de diamant et le nitrure de Bore (NB) ont des κ_r de l'ordre de $10^3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $T = 300 \text{ K}$.



On peut aussi écrire que $\kappa_r = (1/3) C_{vr} \cdot v_p \cdot l_p$ où C_{vr} est la chaleur spécifique à volume constant du réseau, v_p la vitesse de propagation de l'onde phononique et l_p le libre parcours moyen des phonons avec $l_p = v_p \cdot \tau$. τ est le temps de relaxation ou temps entre 2 collisions phonon-phonon. La vitesse v_p de propagation des phonons peut être reliée à la vitesse de propagation du son à travers un cristal. Elle est de l'ordre de $v_p \approx v_s \approx 10^3 \text{ m/s}$. La chaleur spécifique du réseau C_{vr} est donnée dans le cours de Physique du solide en Licence (voir Kittel, Introduction à la Physique du solide). On peut rappeler que $C_{vr} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)$ a les propriétés suivantes :

- à basse température (ou pour $T < \theta_D$) : C_{vr} varie en $(T / \theta_D)^3$
- à moyenne température, sa valeur est beaucoup plus grande que C_{ve}
- pour $T > \theta_D$, C_{vr} est constant = $3 Nk = 3R$ (loi de Dulong-Petit)

La variation thermique du coefficient de conductivité κ_t (conductivité thermique totale mesurée) est montrée sur la figure ci-dessus pour la silice (SiO_2), le cuivre et le diamant. κ augmente à basse température jusqu'à un pic puis κ décroît. On remarque que le diamant est un excellent conducteur de chaleur à la température ambiante.

b) **Mécanismes de conduction thermique :**

- **Conductivité thermique électrique :** Les électrons véhiculant une énergie thermique vont subir des collisions avec les phonons (subissent les variations du potentiel induites par les vibrations atomiques). Les phonons, plus nombreux dans la partie chaude, vont par les collisions avec les électrons se départir d'une partie de leur

énergie accroissant l'énergie cinétique de ces derniers. Ces électrons plus énergétiques entrent en collision avec d'autres phonons dans une zone où il y a moins de phonons et accroissent la température locale . De nouveau, le processus de transfert d'énergie thermique se répète : phonon vers électrons puis électrons vers phonons, faisant de tel sorte que la température locale augmente du côté froid et diminue du côté chaud ..etc.. Le mécanisme de transfert d'énergie thermique des électrons passe donc par le réseau.

- **Conductivité thermique du réseau**: Ce transfert d'énergie thermique des phonons est actionné par les collisions phonon –phonon et les électrons ne jouent pas de rôle. Les vibrations atomiques transportent l'énergie thermique vers les parties froides en se délestant d'une partie de leur énergie. Leur nombre plus nombreux dans la partie chaude va diminuer pour exciter d'autres dans la partie froide.

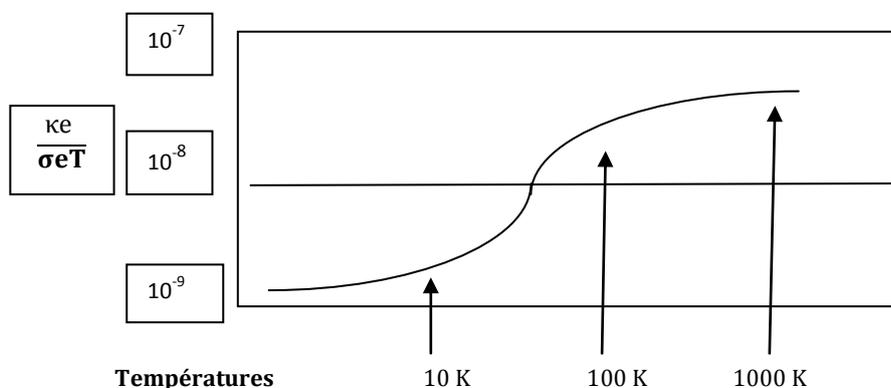
c) **Loi de Wiedemann-Franz**: On sait que les métaux sont de bons conducteurs électrique et thermique .De plus, ces 2 propriétés physiques sont dues aux électrons et leurs interactions avec les phonons. Ces 2 propriétés sont caractérisées par leurs conductivités électrique (σ_e) et thermique électrique (κ_e) et seuls les électrons sont responsables des 2 types de conduction. On peut donc envisager que si un solide est soumis à un champ électrique et à un gradient de température, les 2 grandeurs physiques σ_e et κ_e sont liées par une relation, c'est ce qui constitue la loi de Wiedemann-Franz. Le rapport κ_e / σ_e peut être calculé en utilisant les résultats du modèle de l'électron libre :

$$\frac{\kappa_e}{\sigma_e} = \frac{(1/3) C_{ve} \cdot v_F \cdot l_e}{ne 2\tau / me}$$

Avec : $C_{ve} = (\pi^2/3) \cdot k_B^2 \cdot g(\epsilon_F) \cdot T$; $g(\epsilon_F) =$ densité des états électroniques à l'énergie de Fermi $= 3/2 \cdot (n/\epsilon_F)$; $l_e = v_F \cdot \tau$; $\epsilon_F = (1/2) \cdot me \cdot v_F^2$, on trouve que :

$$\frac{\kappa_e}{\sigma_e T} = (\pi^2 \cdot k_B^2) / (3e^2) = \text{constante} = L_0 = \text{Nombre de Lorentz} = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2 .$$

Cette loi, valable pour les métaux , est-elle vérifiée dans l'expérience ?.



La figure ci-dessus montre l'évolution schématique de $\frac{\kappa_e}{\sigma_e T}$ en fonction de la température (en tracé logarithmique) pour un métal de cuivre (très pur). On voit clairement que la loi de W-F n'est pas vérifiée à basse température et notamment pour des températures

inférieures à 300 K, ou en dessous de θ_D (θ_D (Cu) = 315 K). De plus, on peut observer et montrer que :

- à basse température, $\frac{\kappa_e}{\sigma_e T}$ est constant ($\approx T^0$) et est de l'ordre de $10^{-9} \text{ V}^2/\text{K}^2$. Cette courbe peut être modifiée par le taux d'impuretés.

- à moyenne température, $\frac{\kappa_e}{\sigma_e T}$ varie comme T^2 .

- à $T \gg \theta_D$, $\frac{\kappa_e}{\sigma_e T} \approx 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ (V}^2/\text{K}^2)$. Cette valeur est proche de L_0 (nombre de Lorentz) ; ce qui montre que le modèle de l'électron libre est une approximation inexacte mais acceptable. En fait, cette loi est souvent utilisée pour estimer lors d'applications industrielles la conductivité thermique électrique des métaux et alliages métalliques à des températures $T \gtrsim 300 \text{ K}$, car ceux-ci ont des températures de Debye proches de l'ambiante.

La loi de W-F n'est pas suivie à basses températures. Les raisons possibles sont que les libres parcours moyen des électrons dans les courants électrique et thermique sont différents (soit $l_{e\sigma} \neq l_{e\kappa}$) et ceci pour 2 phénomènes :

- la diffusion des électrons, gérée par les collisions électron-phonon, est privilégiée dans la direction en avant dans le courant électrique et donc affecte le libre parcours moyen des électrons soit $l_{e\sigma}$. Par contre, le courant thermique est de type aléatoire car les vibrations atomiques sont aléatoires (en directions). Et donc le libre parcours moyen des électrons $l_{e\kappa}$ associé est différent de $l_{e\sigma}$. Cette différence peut expliquer que le rapport $\frac{\kappa_e}{\sigma_e}$ peut s'écrire :

$$\frac{\kappa_e}{\sigma_e} \approx L_0 \cdot T \cdot \frac{l_{e\kappa}}{l_{e\sigma}}, \text{ avec } \frac{l_{e\kappa}}{l_{e\sigma}} \text{ différent de 1 et variant avec la température.}$$

- les collisions électrons-phonons et électrons-impuretés de type inélastique sont activées à basses températures et les variations d'énergie induisent des libres parcours moyens des électrons différents dans les courants électrique et thermique.

4- Variation thermique de la conductivité thermique κ (T) :

a) κ_e (T) (conductivité thermique électrique) :

La variation κ_e (T) = (1/3) $C_{ve} \cdot v_F \cdot l_e$ est déterminée par les variations des grandeurs C_{ve} et l_e avec la température.

- **Pour $T \gg \theta_D$:** comme $C_{ve} = \text{constant}(3R)$ et $l_e \approx 1/n_{ph}$ (inversement proportionnel au nombre de phonons) et sachant que $n_{ph} \approx T$, on a donc :

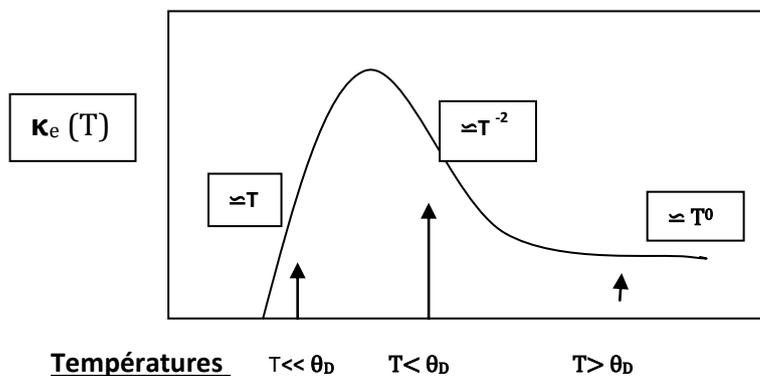
$$\kappa_e$$
 (T) \approx constante $\approx AT^0$.

- **Pour $T < \theta_D$:** $C_{ve} = \gamma T$; $l_e \approx 1/n_{ph}$; $n_{ph} = \mathcal{E}_{\text{phonons}}/\mathcal{E}_{(1 \text{ phonon})}$
 Comme $\mathcal{E}_{\text{totale phonons}} = C_{vr} \cdot k_B T = B T^3 \cdot k_B T = B' T^4$ et $\mathcal{E}_{\text{de 1 phonon}} = k_B T$, on a donc :

$$\kappa_e$$
 (T) \approx constante / T^2

- **Pour $T \ll \theta_D$** : les phonons diminuent drastiquement avec la baisse de la température et le libre parcours moyen des électrons augmente considérablement, lors de collisions électron-phonon. Cette augmentation est toutefois limitée par la présence d'impuretés, car un cristal n'est jamais parfait et les dimensions du cristal. On peut donc conclure que le libre parcours moyen des électrons ne dépend pas de la température (collision électron-impuretés indépendante de la température) et qu'il est constant $l_e \approx D$ (dimension du cristal).

$$\text{Et } \kappa_e(T) = (1/3) C_{ve} \cdot v_{F,e} \cdot l_e \approx \text{Constante} \cdot T$$



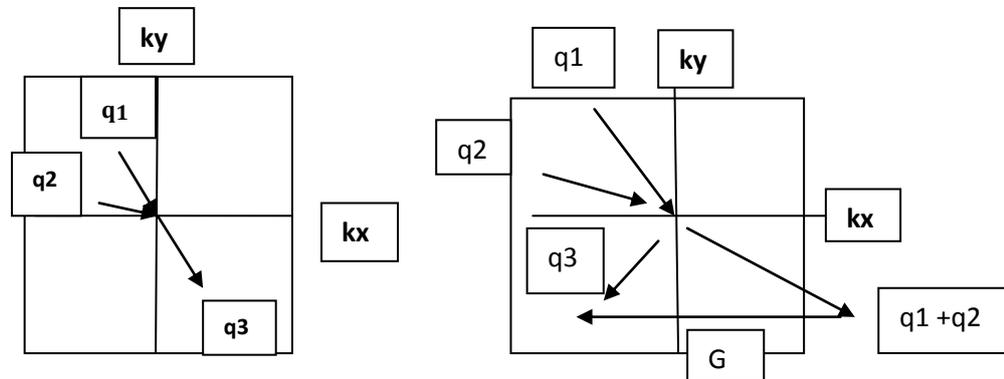
b) $\kappa_r(T)$ (Conductivité thermique de réseau): Pour examiner la conductivité thermique de réseau, on doit se poser la question : quelle est la nature des collisions phonon-phonon et quelle est leurs influences sur le libre parcours moyen des phonons.

En fait, le libre parcours moyen des phonons est déterminé par 2 phénomènes : la **diffusion géométrique par les défauts** présents dans le cristal et la **diffusion par les autres phonons**. De plus, pour que la conduction thermique soit possible, il faut que la distribution des phonons soit en équilibre thermique localement. C'est ce qui permet de décrire le tube cylindrique discuté dans le paragraphe 2 b avec des distributions de phonons en équilibre thermique aux 2 extrémités avec des températures T_f (froid) et T_c (chaud).

On peut voir que le premier phénomène lié aux collisions phonon - défaut (impuretés et surface du cristal) ne changent pas l'énergie des phonons et donc ne peuvent établir l'équilibre thermique, car il ne dépend pas de la température. Par contre, le second phénomène, c'est-à-dire la diffusion par les autres phonons, dépend du type de collision. En effet, le mécanisme simple à 3 phonons de quantité de mouvement q_1, q_2 et q_3 a une équation de conservation qui s'écrit : $q_1 + q_2 \rightarrow q_3$. On a donc un flux thermique proportionnel à $J = q_1 + q_2 - q_3 = 0$. Ce type de collision ne contribue pas aussi à l'équilibre thermique car la distribution d'équilibre de phonons à une température T peut se déplacer avec une

vitesse qui n'est pas affectée par les collisions et les collisions sont incapables d'établir l'équilibre thermique (car elles laissent J inchangé) . Il a été ainsi suggéré un autre processus de collision entre 2 phonons qui permet ce type d'équilibre thermique . Ce processus s'écrit :

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{G} \text{ où } \mathbf{G} \text{ est un vecteur du réseau réciproque}$$



Mécanisme de collision :

(a) Processus N

(b) Processus U

Le premier processus de collision (a) à 3 phonons est appelé **processus normal** ou **processus N** ($\mathbf{G} = \mathbf{0}$). Par contre, le second est nommé **processus Umklapp** ou **processus U** (de l'allemand « retournement » $\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$). Ces 2 processus de collision sont montrés sur la figure ci-dessus pour un cristal de réseau carré (x,y) d'atomes séparés par une distance a et une 1^{ère} zone de Brillouin ($k_x = \pi/a(1,0)$; $k_y = \pi/a(0,1)$). On voit que le processus N ne peut réduire la vitesse des phonons et donc ne peut établir d'équilibre thermique . Par contre , le second processus U a une somme de $q_1 + q_2$ qui sort de la 1^{ère} zone . Comme les seuls q significatifs sont les q se situant dans la zone de Brillouin, la somme est ramenée par l'addition d'un vecteur du réseau réciproque (ici $\mathbf{G} = 2\pi/a$) et le flux thermique a une résistance thermique qui s'accroît (q_3 s'oppose à la somme de $q_1 + q_2$, ce qui justifie le nom d'Umklapp ou retournement) entraînant une diminution du libre parcours moyen des phonons, ce qui va permettre un équilibre thermique avec la température locale. La figure (b) montre aussi que pour que $q_1 + q_2$ sorte de la zone de Brillouin, il faut que les phonons aient des valeurs suffisamment larges du vecteur d'onde et au moins $\frac{1}{2} q_D (= \frac{1}{2}) \cdot (\omega_D/c)$ ou que leurs énergies soient égales à au moins $\frac{1}{2} k\theta_D$ (car chacun des phonons 1 et 2 doit avoir au moins un vecteur d'onde de $\frac{1}{2} G$) . On peut donc conclure que pour $T > \theta_D$, les phonons ont suffisamment d'énergie et que les processus U sont prédominants. Par contre , à très basse température , les processus N auront lieu, avec une augmentation du libre parcours moyen des phonons. Mais ces processus sont vite rattrapés par la dimension du solide et/ou les impuretés avec l'élévation de la température qui active les processus U.

La variation thermique de la conductivité thermique de réseau $\kappa_r(T)$ est alors :

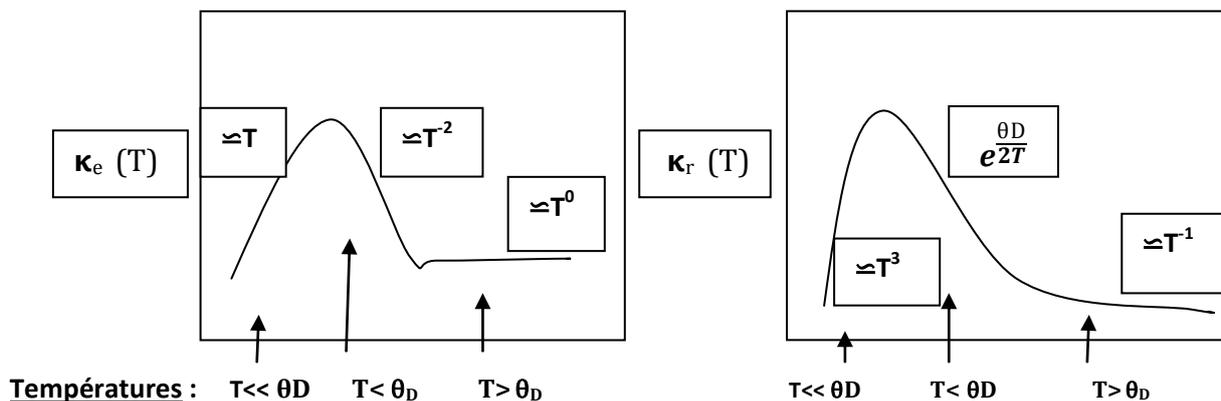
- **Pour $T > \theta_D$** : Tous les phonons sont excités et les processus U dominants. On a donc $\kappa_r(T) = (1/3) C_{vr} \cdot v_p \cdot l_p \approx \text{constante} \cdot l_p$. Comme $l_p \approx 1/n_{ph}$ et le nombre de phonons est $n_{ph} = 1 / (e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1) \approx kT/k\theta_D$, $\kappa_r(T) \approx 1/T$

- **Pour $T \ll \theta_D$** : Les phonons sont gelés de + en + et les processus dominants seraient les processus normaux N, conduisant à un libre parcours des phonons tendant vers l' ∞ (ou très grand, car la résistance thermique est faible). Mais cet accroissement du libre parcours est limité par les impuretés et les dimensions du solide. Et l_p est fini et $l_p \approx \text{dimension du solide}$.

$$\text{Et } \kappa_r(T) = (1/3) C_{vr} \cdot v_p \cdot l_p \approx \text{Constante} \cdot (T / \theta_D)^3$$

- **Pour $T < \theta_D$** : l'élévation de la température va activer les processus de collision U (diminuant la conductivité thermique) lorsque les énergies de ceux-ci sont proches de $1/2 k \theta_D$ et s'opposer aux processus N (qui augmentent le libre parcours moyen des phonons et donc la conductivité thermique). Le nombre de phonons serait donc $n_{ph} = e^{-\frac{\theta_D}{2T}}$ et donc $\kappa_r(T) = (1/3) C_{vr} \cdot v_p \cdot l_p \approx C_{vr}(T) \cdot e^{\frac{\theta_D}{2T}}$. La croissance rapide de $\kappa_r(T)$ à très basses températures ($T \ll \theta_D$) va donc décroître par l'activation des mécanismes de collisions U.

Les figures ci-dessous indiquent les variations thermiques de $\kappa_e(T)$ et $\kappa_r(T)$.



5- Exemples de matériaux

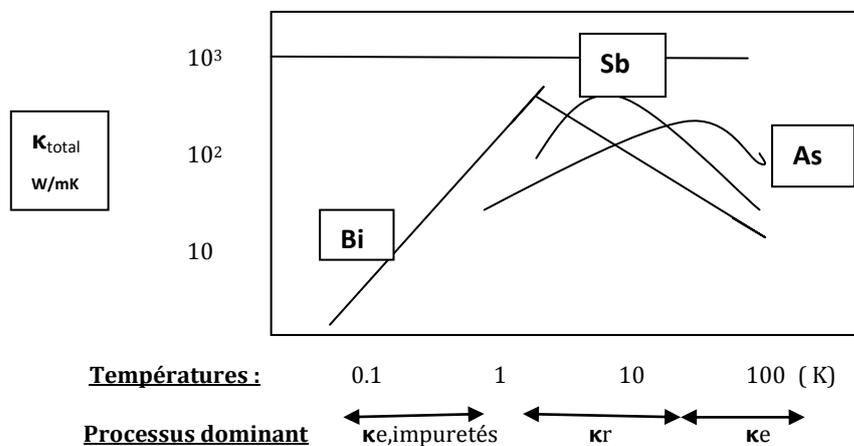
a) Matériaux Isolants électriques :

- **Valeurs de l_p :** le tableau suivant de κ_r et l_p pour des isolants électriques (y compris semi conducteurs purs) et où les processus thermiques sont dus au réseau montrent bien des valeurs élevées du libre parcours moyen à basse température ($T=20$ K, avec $T < \theta_D$) proches des dimensions des échantillons (de 2 à 40 microns).

Solide	Kr (T= 20 K) Watt/m.K	Lp (T=20 K) (Å)	Kr (T=273 K) Watt/m.K	Lp(T=273 K) (Å)
Si ($\theta_D= 625$ K)	4200	$4 \cdot 10^6$	150	430
Ge ($\theta_D= 360$ K)	1300	$4 \cdot 10^5$	70	330
SiO2 ($\theta_D= 625$ K)	760	$7 \cdot 10^5$	14	66
NaCl ($\theta_D= 322$ K)	45	$2 \cdot 10^4$	7	27

- **Matériau diamant :** Le carbone sous forme diamant est :
 - un excellent isolant électrique
 - un excellent conducteur thermique (meilleur que le Cuivre à $T= 300$ K, $\kappa_r \simeq 10^4$ W/m.K)
 - applications de films de diamants synthétiques : réservoir thermique et évacuation de chaleur
 - synthèse : pureté affectée par défauts (noir ou transparent)

b) Semi-métaux : les semi métaux (groupe V , Bi (bismuth) ; Sb Antimoine ; As (Arsenic)) ont des valeurs de conductivités thermiques électrique et de réseau comparables en valeur dans différentes tranches de températures, comme le montre la figure ci-dessous .



La conductivité thermique totale est ainsi : $\kappa_{\text{total}} = \kappa_e + \kappa_r$. La figure indique les domaines où les processus sont dominants : electron/impuretes à très basses températures, phonons (ou réseau) jusqu'à 20/50 K, electrons au dessus. Le problème est donc comment séparer les 2 contributions. Pour un semi métal, on peut séparer ces 2 contributions en mesurant sa conductivité thermique totale $\kappa_{\text{total}}(H)$ et sa conductivité électrique ($\sigma(H)$) lorsque le solide est soumis à un champ magnétique H et que la température soit proche de l'ambiante. En effet, un semi métal (ou même un métal) a une propriété physique connue par l'accroissement de sa résistivité ρ (ou affaiblissement de sa conductivité ; phénomène de magnétorésistance) lorsqu'il est sous H . Ceci s'écrit sous la forme :

$$\Delta \rho / \rho_0 = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \simeq \mu \cdot H^2 \text{ (pour } H \text{ large, } \mu \text{ : mobilité)}$$

La mobilité des semi métaux, étant élevée, la variation de $\Delta \rho$ est importante ou que l'inverse $\Delta \sigma$ est faible (variation faible). On donc :

$\kappa_{\text{total}} = \kappa_e + \kappa_r$; en utilisant la loi de Widdemann-Franz ($\kappa_e = \sigma \cdot L_0 \cdot T$), on peut écrire sous H (assez large) que : $\kappa_{\text{total}}(H) = \kappa_e(H) + \kappa_r = \sigma(H) \cdot L_0 \cdot T + \kappa_r$.

$\Delta \sigma = \sigma(H) - \sigma(0) \simeq \text{faible} \simeq 0$ ou que $\sigma(H) \simeq \sigma(0)$. Comme la conductivité des semi métaux est faible, ce terme est faible et κ_r peut être évaluée facilement par :

$$\kappa_r = \kappa_{\text{total}}(H) - \kappa_e(H) = \kappa_{\text{total}}(H) - \sigma(0) \cdot L_0 \cdot T$$

c) Alliages métalliques : Dans les applications courantes des matériaux métalliques, les métaux purs sont rarement utilisés car les alliages ont de meilleures propriétés physiques : mécaniques (ductilité ou dureté), anticorrosifs (addition du Cr ou Ni au fer), etc Par contre, la conductivité thermique diminue par l'addition d'atomes étrangers pour former l'alliage.

Exemple : Cuivre métal pur, $\kappa_t \simeq 500$ à 1000 W/m.K ($T = 300$ K)

Cu alliage, $\kappa_t \simeq 10$ à 100 W/m.K ($T = 300$ K)

La réduction est principalement due à la réduction de κ_e (thermique électrique). Cette réduction due aux diffusions des électrons par les impuretés additionnées, peut dans certains alliages être compensée par l'accroissement de κ_r dans certains domaines de températures. C'est le cas d'alliages de titane.

Par contre, dans les alliages cristallins désordonnés (désordre cristallin) ou amorphes (désordre total), le désordre du réseau cristallin va réduire la conductivité thermique de réseau.

Ces variations de κ_e ou de κ_r dans les matériaux sont bien observées dans les alliages supraconducteurs. En effet, les alliages type Nb X ayant des transitions basses ($T_c = 20$ à 30 K) et les supraconducteurs type céramiques avec des T_c élevées (>150 K). L'apparition de l'état supraconducteur ($\rho \simeq 0$) pour un métal pour $T < T_c$ est expliquée par la formation de paires d'électrons (appelées de Cooper). Ces paires d'électrons ne peuvent échanger (étant liées) d'énergie avec le réseau cristallin et donc ne participent pas à la conductivité thermique électrique. En conséquence, κ_e (ou κ_{totale})

diminue pour $T < T_c$. Par contre, pour les supraconducteurs hautes températures, l'apparition des paires de Cooper en dessous de T_c va diminuer la probabilité d'interaction électron-phonon et la diffusion des phonons va s'améliorer (plus de collisions phonon-phonon) augmentant κ_r (ou κ_{total}).