Chapitre 3. Propriétés électriques.

Les premières observations des propriétés électriques datent de 600 a.C. Un philosophe grec, Thales de Miletus, découvrit que si l'on frotte une pièce d'ambre avec de la laine, l'ambre attire les particules légères comme les poussières, plumes etc… C'est pour cette raison que le mot électricité contient le mot 'électron' qui en grec veut dire 'ambre'.

L'homme ne s'est à nouveau intéressé aux phénomènes électriques que vers 1700 quand Stephen Gray trouva que certaines substances pouvaient conduire l'électricité et d'autres pas. Depuis là une longue série de scientifiques étudièrent l'électricité : Coulomb, Galvani, Volta, Oersted, Ohm, Ampère… il n'est pas nécessaire de signaler quelle ampleur et importance ces développements ont eu pour notre société.

Lors du XXème siècle, une compréhension de ce qu'est l'électricité fut obtenue par Drude avec un modèle atomistique. Quelques décades plus tard la mécanique quantique améliora la compréhension. Dans ce chapitre nous allons nous focaliser sur le modèle de Drude.

3.1 Matériaux électriques

Nous nous interrogeons maintenant sur l'habilité des matériaux à conduire le courant. En effet on peut les classifier selon la conductivité σ, comme le montre la figure ci-dessous.

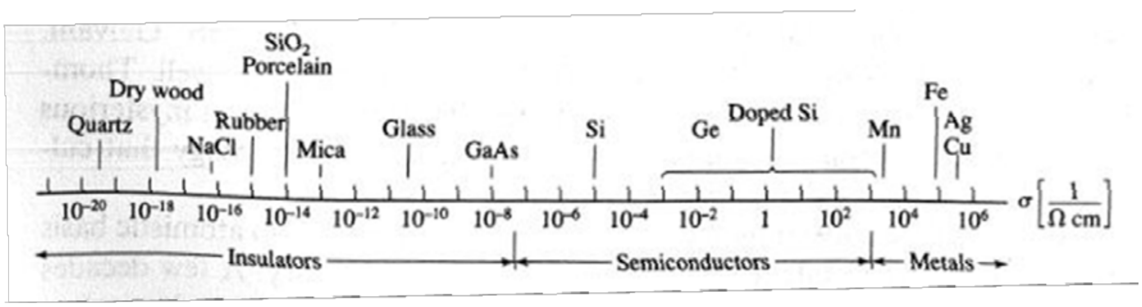

Figure 1 Conductivité de différents matériaux

Les valeurs de la conductivité varient sur une plage de 25 ordres de grandeur si l'on compare tous les matériaux. Si l'on tient compte des matériaux supraconducteurs, cette plage est de 40 ordres de grandeur ! Elle est la plus grande variation observée pour une propriété physique, seulement comparable au ratio entre le diamètre de l'univers (10^{25}m et le rayon d'un électron (10^{-14}m).

La loi qui permet la mesurer est la loi d'Ohm :

$$V = RI$$

Ou V est la tension, R la résistance et I l'intensité de courant. Une autre forme de cette loi est :

$$j = \sigma E$$

Où j est la densité de courant et E est le champ électrique. La résistance R d'un matériau peut être calculée à partir de sa résistivité $\rho = {}^{1}/_{\sigma}$ et ses dimensions physiques :

$$R = \frac{L}{A}\rho$$

Ou A est la surface de la section transverse et L la longueur du matériau mesuré.

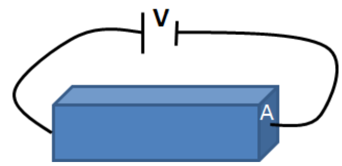

Figure 2 Schéma d'un conducteur

Comme nous l'avons vu précédemment, nous pouvons décrire l'électron comme une particule ou comme une onde. Si l'on considère que l'électron est une particule, on peut expliquer la résistance en considérant les collisions des électrons avec les atomes qui forment le matériau. La résistance augmente quand le nombre de collisions augmente. Ce concept peut expliquer aussi l'augmentation de la résistance des métaux avec les imperfections présentes et avec la température. Lorsque la température augmente les atomes oscillent avec une plus grande amplitude autour de leurs positions et la probabilité de collision augmente.

On peut aussi considérer la nature ondulatoire des électrons. Cette théorie donne une vision plus profonde de la conduction ou du transport électrique, mais nous n'allons par l'aborder afin de rester dans les modèles simples.

3.2 Théorie classique de la conductivité (modèle de Drude ou de l'électron libre)

Drude postula que le courant électrique est transporté par un gaz d'électrons ou plasma. Celui-ci est formé par les électrons de valence des atomes du matériau conducteur. La densité d'électrons serait donc :

$$N = N_v\delta$$

Ou N_v est le nombre d'électrons de valence par atom et δ la densité atomique du matériau. Avec des valeurs de N_v de l'ordre de 1, ceci traduit à une densité d'électrons entre 10^{22} et 10^{23} atomes/cm^3.

Cette affirmation est à peu près valable pour les métaux. Dans un métal monovalent ($\delta = 1$), il y aurait à peu près N électrons libres. Dans d'autres types de matériaux non-métalliques la densité d'électrons libres est très inférieure.

Les électrons dans le solide 'bougent' de façon indéterminée dans toutes les directions. Lorsque l'on applique un champ électrique, les électrons sont accélérés avec une force égale à eE. Le mouvement des électrons qui en résulte peut être exprimé en suivant la loi de Newton:

$$m\frac{dv}{dt} = eE$$

Cette équation montre que les électrons devraient être constamment accélérés si longtemps que le champ électrique persiste. Ceci ne correspond pas avec ce que l'on observe (sauf pour les supraconducteurs). Il faut alors ajouter un autre paramètre à ce modèle. Ce paramètre est déterminé par les collisions engendrées par les électrons et qui freine ces derniers. En effet, lorsqu'un électron est accéléré par un champ électrique il augmente sa vitesse jusqu'au moment où il subit une collision. Si l'on regarde la vitesse moyenne des électrons, elle augmente jusqu'à v_f la vitesse moyenne à l'état stationnaire :

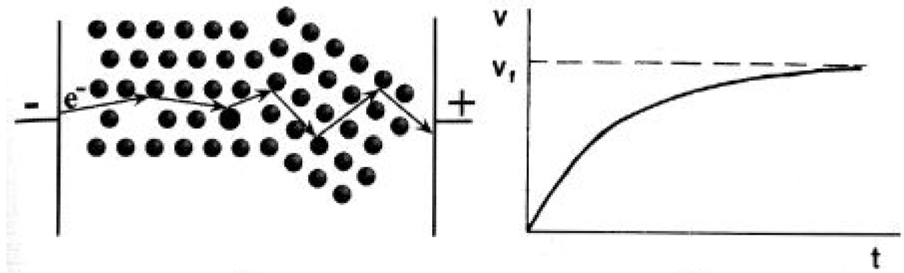

Figure 3 Trajectoire et vitesse moyenne d'un électron dans un échantillon

De façon alternative, comme on l'avait vu pour les propriétés optiques des métaux, on peut considérer que les électrons subissent une sorte de force de friction γv, qui est opposee au champ electrique. Ceci modifie l'équation de façon à obtenir:

$$m\frac{dv}{dt} + \gamma v = eE$$

Ceci est équivalent à imaginer les électrons comme s'ils bougeaient dans un milieu visqueux. Dans ce cas v_f est la vitesse à l'état stationnaire :

$$\frac{dv}{dt} = 0 \ \ \rightarrow \ \gamma = \frac{eE}{v_f}$$

La solution de cette équation est :

$$v = v_f\left(1 - exp\frac{-eE}{mv_f}t\right) = v_f\left(1 - exp\frac{-t}{\tau}\right)$$

Où τ est le temps de relaxation et nous donne une idée du temps moyen entre collisions. On trouve :

$$v_f = \frac{\tau eE}{m}$$

Si l'on considère N, le nombre d'électrons libres par cm^3, nous avons :

$$j = Nv_f e = \sigma E$$

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m}$$

Ou v_f est la vitesse moyenne. Cette expression nous indique que la conductivité augmente :

- avec N, la densité d'électrons libres
- quand τ augmente

Quelques concepts dérivés:

1) Libre parcours moyen : la distance moyenne parcourue entre collisions $l = v\tau$ (si v est la vitesse moyenne)
2) Mobilité : La mobilité est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la vitesse moyenne des électrons et le champ électrique applique : $v_f = \mu E$ et donc est étroitement lié au temps de relaxation τ. Autrement dit, la mobilité quantifie la facilité avec laquelle les électrons peuvent se déplacer à travers un conducteurs lorsqu'on applique un champ électrique. En combinant $Nv_f e = \sigma E$ et $v_f = \mu E$, on obtient

$$\sigma = eN\mu$$

Cette relation importante montre que la conductivité est directement proportionnelle à la mobilité et à la densité des porteurs.

3.3 Les métaux et alliages

La résistivité des métaux décroit de façon linéaire avec la température jusqu'à une valeur finie.

$$\rho_2 = \rho_1\big(1 + \alpha(T_2 - T_1)\big)$$

Ou α est le coefficient linéaire en température de la résistivité. On peut comprendre ceci si on considère que les atomes ne restent pas immobiles dans leur position sur le réseau cristallin. Ils vibrent et oscillent autour de leur position d'équilibre. Ceci augmente la probabilité de collision pour les électrons. La résistivité a T=0K, ρ_{res}, est considère comme étant celle due aux imperfections du cristal et ne dépend pas de T.

On peut appliquer la Loi de Matthiesen pour découpler l'effet de chaque mécanisme de collision. Il y a plusieurs mécanismes de collision pour les charges électriques comme : les vibrations atomiques dans le solide, les défauts (dislocations, impuretés, bordes de grains, lacunes, interstices…). La loi de Matthiesen peut être appliquée à toutes sortes de matériaux. Cette loi est donnée par :

$$\rho = \frac{m}{Ne^2}\frac{1}{\tau}$$

En général :

$$\rho_x = \frac{m}{Ne^2}\frac{1}{\tau_x}$$

Où $\frac{1}{\tau_x}$ est proportionnel à la probabilité pour le type de collision x. La probabilité de collision totale est la somme des probabilités relatives à chaque type de collision, ce qui donne la Loi de Matheson:

$$\rho = \sum_i \rho_i$$

Ce qui se traduit par exemple dans le cas des métaux :

$$\rho = \rho_{th} + \rho_{imp} + \rho_{def}$$

Où ρ_{th} est la contribution due aux vibrations des atomes, ρ_{imp} est la contribution due aux collisons à cause de la présence d'impuretés, et ρ_{def} est la contribution due à la présence de défauts.

Dans un métal ou alliage, ρ_{imp} est constant. Néanmoins, il faut voir que ρ_{def} peut dépendre beaucoup de la méthode de fabrication et ou du procès thermique auquel le matériau a été expose. Voici quelques exemples :

1. Si un métal est recuit à des températures près de la fusion et qu'il est refroidi rapidement dans de l'eau à température ambiante, la résistivité augmentera à cause de l'existence de nombreuses lacunes qui ont été gelées pendant le procès de refroidissement.
2. Lorsque l'on recuit un peu ce métal, la résistivité décroît car il devient cristallin.
3. Si l'on soumet ce métal à une recristallisation ou autre procès qui augmente sa taille de grain, la conductivité augmentera aussi car les bordes de grains diminueront.

La résistivité est tellement simple à mesurer et donne tellement d'informations, qu'elle est souvent prise comme moyen de caractérisation général d'un matériau.

→ Les alliages

La résistivité des alliages augmente lorsque la quantité de soluté augmente. Comme on voit sur la figure 4, la pente des courbes $\rho(T)$ reste parallèle, ce qui est en accord avec la loi de Matthiesen.

Des petites additions de soluté changent la résistivité de façon linéaire. Les origines de cette augmentation sont diverses :

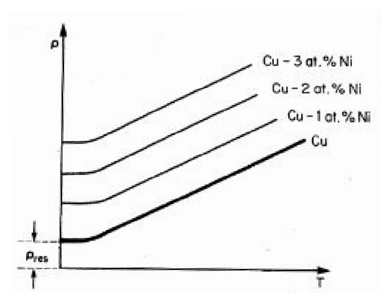

Figure 4 Résistivité en fonction de la température pour différentes compositions de l'alliage CuNi

1. Les atomes ont une taille différente, ce qui crée une forte variation dans le réseau. La probabilité de collision augmente alors pour les électrons.
2. Les atomes ayant des nombres différents d'électrons de valence (états d'oxydation), peuvent créer des charges locales.
3. Les atomes ayant des nombres différents d'électrons peuvent apporter ou enlever des électrons au total d'électrons libres.

Sur la figure 5, on voit l'effet sur la résistivité de l'argent lorsque l'on additionne des différents solutés, selon leur nombre d'électrons de valence. En effet l'addition de différents types de solutés change la résistivité de façons différentes.

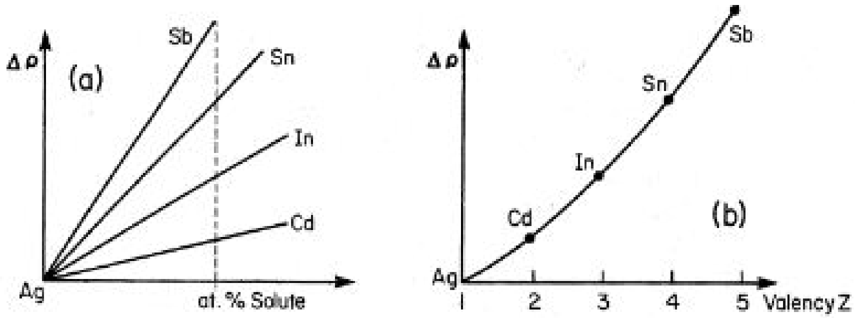

Figure 5 Effet de l'ajout de différent soluté sur la résistivité de l'argent

<u>Règle de Linde</u> :

On trouve expérimentalement que, dans les alliages avec un seul soluté, la résistivité augmente avec le carré de la différence entre les nombres d'électrons de valence du soluté et du solvant. Ceci montre l'effet notable que l'addition d'éléments avec un nombre différent d'oxydation.

<u>Règle de Nordheim</u> :

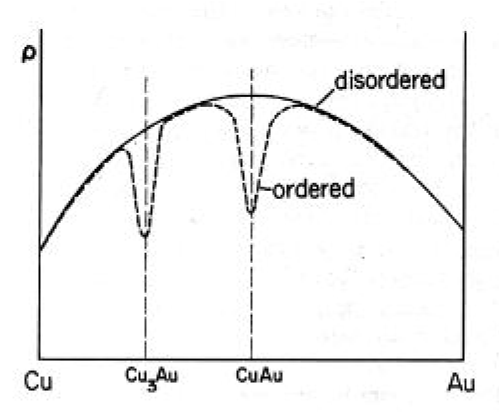

Figure 6 Résistivité en fonction du taux de cuivre dans de l'or

La résistivité à température constante d'un alliage avec une phase unique atteint souvent un maximum a une composition 50%, comme le montre la figure 6. La résistivité résiduelle d'un alliage suit la règle de Nordheim :

$$\rho = x_A\rho_A + x_B\rho_B + Cx_Ax_B$$

Ou C dépend du matériau.

Cette règle est valide seulement pour certains alliages, car elle ne tient pas compte des changement dans la densité d'états ou de la formation de phases ordonnées, comme l'exemple de la figure 6.