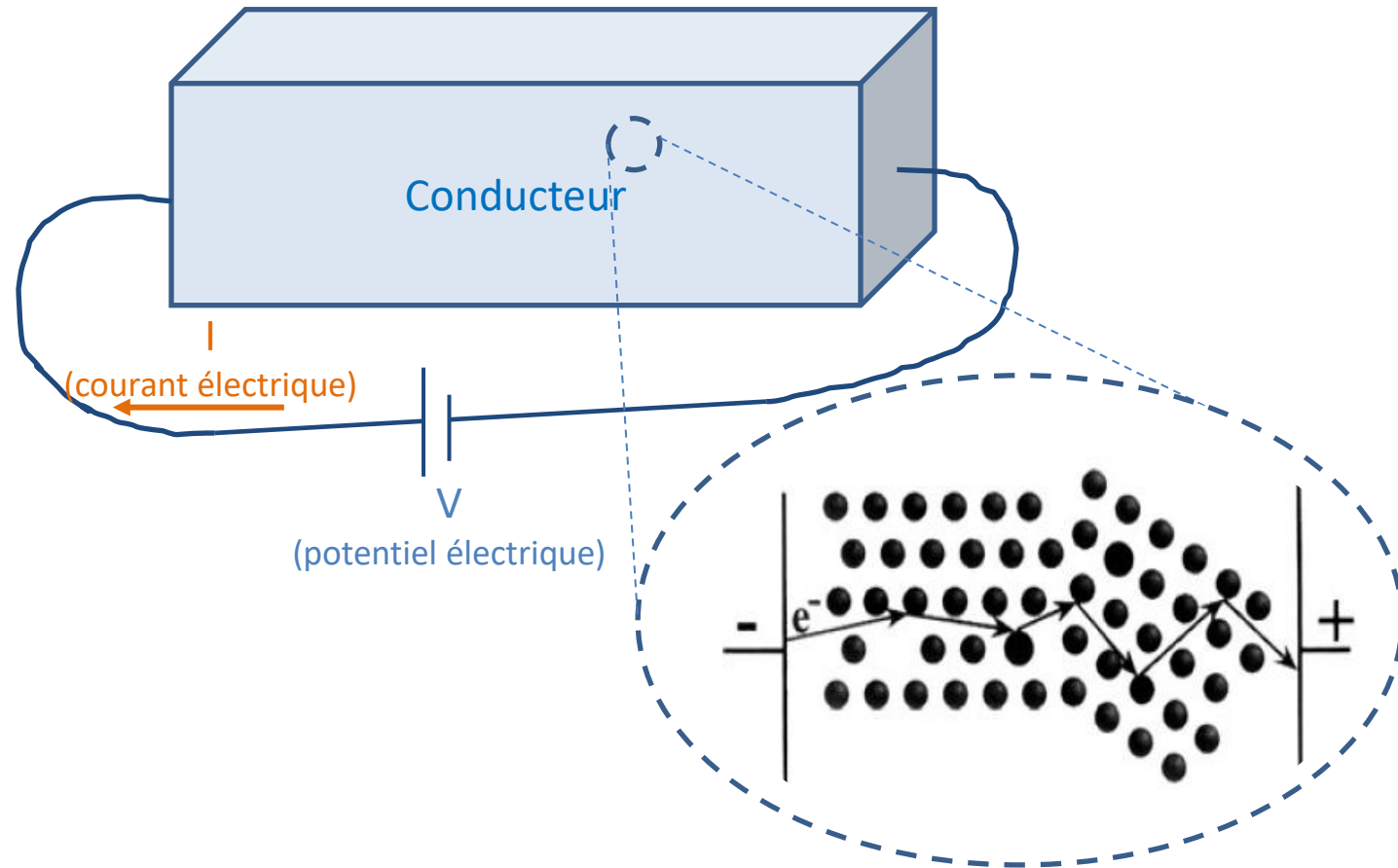


# Propriétés électriques des solide ioniques et introduction aux propriétés optiques

- Resistivité et temperature dans les metaux
- Resistivité des alliages metalliques
- Solides ioniques et lacune
- Diffusivité et énergie d'activation
- Batteries et oxydes conducteurs
- Introduction aux propriétés diélectriques

# Le cours de la semaine passée en bref



Modèle de Drude

## Définition de la conductivité dans le métaux

Densité d'électrons [ $\frac{1}{cm^3}$ ]

Charge des électrons [C]

Temps moyen entre collisions [s]

Conductivité électrique [ $\frac{1}{ohm*cm}$ ]

Masse d'un électron [kg ou MeV/c<sup>2</sup>]

$$\sigma = \frac{N * e^2 * \tau}{m}$$

## Définition de la mobilité dans le métaux

Mobilité électrique [ $\frac{cm^2}{V*s}$ ]

$$\mu = \frac{e * \tau}{m}$$

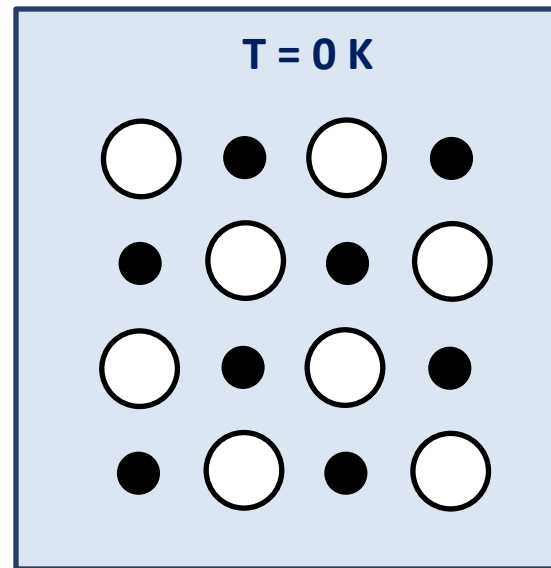
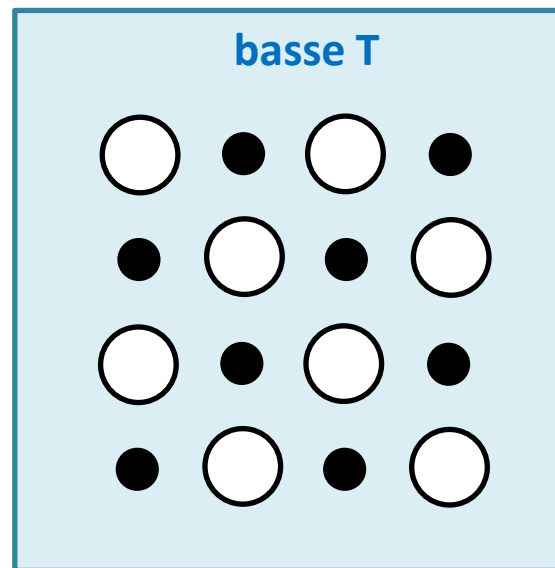
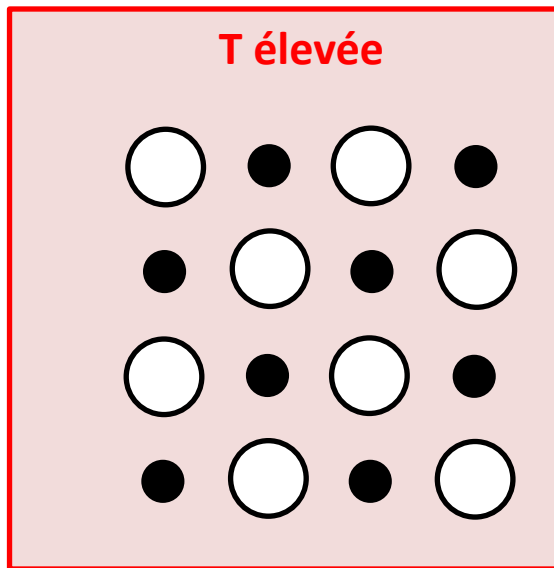
$\sigma = N * \mu * e$

# Résistivité et température dans les métaux

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

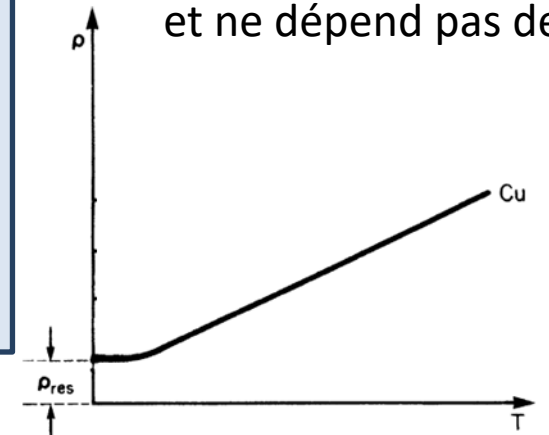
$$\rho_2 = \rho_1 * [1 + \alpha(T_2 - T_1)]$$

Ou  $\alpha$  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.



Réseau cristallin idéal

La résistivité à T=0K,  $\rho_{res}$ , est considérée comme étant celle due aux imperfections du cristal et ne dépend pas de T.



# Résistivité et température dans les métaux

En considérant:

$$\sigma = \frac{N * e^2 * \tau}{m}$$

ou  $\tau$  est le temps moyen entre collisions

Et:

$$f = \frac{1}{\tau}$$

ou  $f$  est la fréquence moyenne de collisions

Plusieurs source de collisions donne un fréquence de collision totale

$$f_{tot} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad \longrightarrow \quad \rho_{tot} = \sum_i \rho_i$$

Pour exemple dans le métaux:

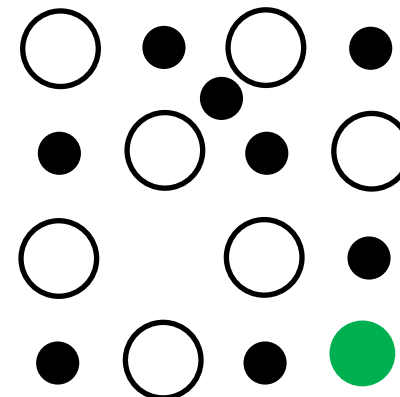
$$\rho_{tot} = \rho_{th} + \rho_{imp} + \rho_{def}$$

Contribution thermique

Contribution impuretés

Contribution défaut réseau

Loi de Matthiesen



Réseau cristallin idéal  
+  
Impuretés  
+  
Défauts

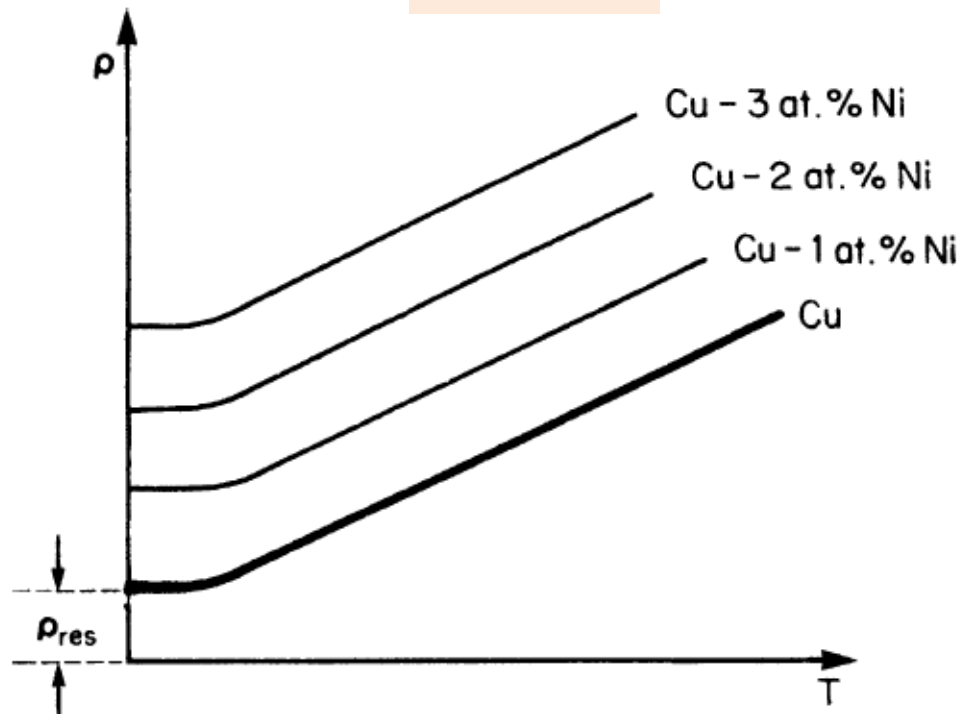
# Résistivité dans les alliages métalliques

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

Contribution thermique

Contribution impuretés

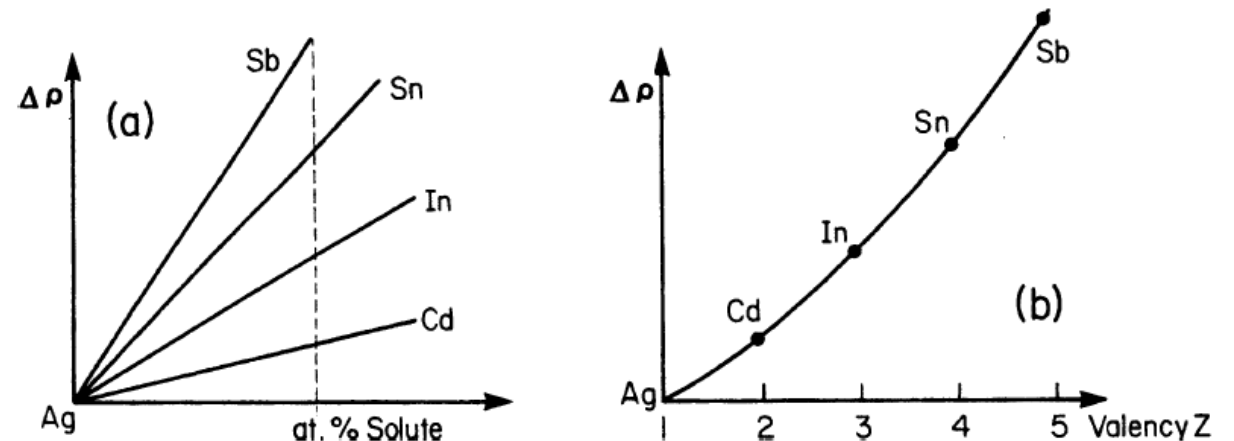
Contribution défaut du réseau



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

## Origines de $\rho_{imp}$ :

1. Atomes de taille différente crée une forte variation dans le réseau. La probabilité de collision augmente
2. Les atomes ayant des nombres différents d'électrons de valence 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.



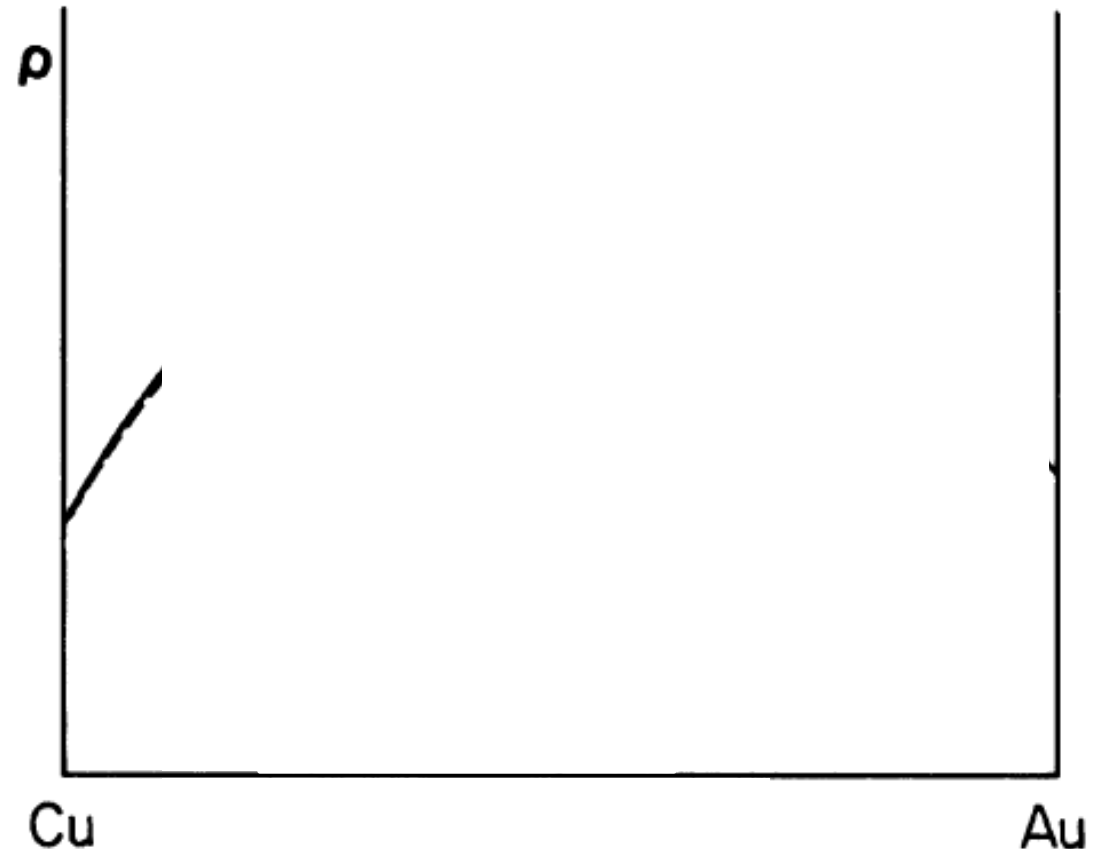
# Résistivité dans les alliages métalliques

Règle de Nordheim (alliages pas ordonné):

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

Où C dépend du matériau.

Cette règle ne tient pas compte des changements dans la densité d'états ou de la formation de phases ordonnées.



# Exercice (10 minutes)

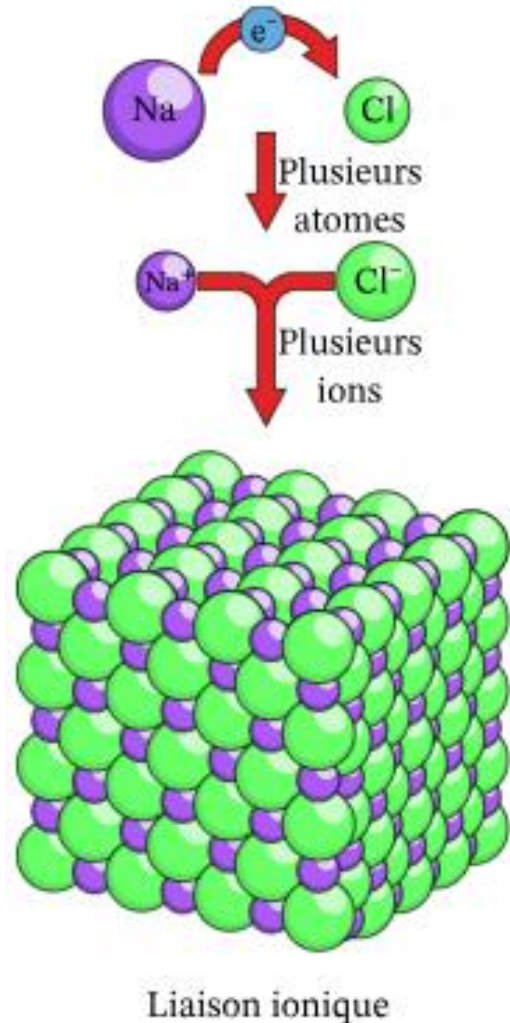
- a) Calculer la conductivité ( $\frac{1}{\text{Ohm}\cdot\text{m}}$ ) du cuivre à température ambiante en sachant sa densité d'électrons ( $N = 8.47 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ) et le temps moyen de collision ( $\tau = 2.47 \cdot 10^{-14} \text{s}$ ).
- b) La résistivité de l'aluminium à température ambiante est de  $2.625 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm} \cdot \text{m}$  et son coefficient de coefficient linéaire en température de la résistivité de  $0.0043 \text{ K}^{-1}$ . À quelle température sa résistivité devient-elle égale à la résistivité du cuivre trouvée précédemment ?

	Symbol		Unité
Charge électron	e	$1.602 \cdot 10^{-19}$	C
Masse électron	m	$9.11 \cdot 10^{-31}$	kg



Pause (5 minutes)

# Conduction dans solides ioniques



Est-ce qu'on peut utiliser le modelé de Drude pour tout les matériaux? Pourquoi?

Le courant électrique est transporté par un gaz d'électrons à travers un réseau d'atomes qui vibrent.

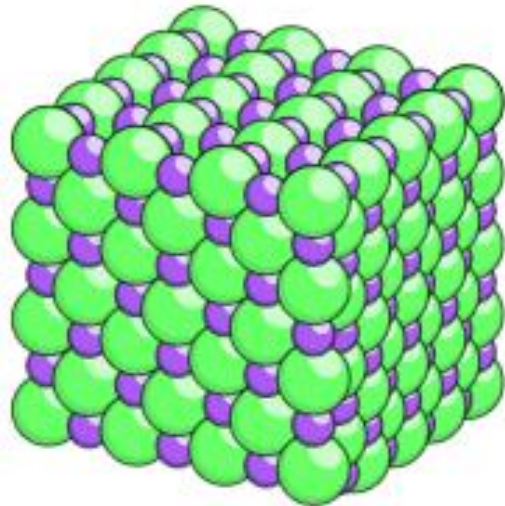
NO

La présence d'un gaz d'électron dépend du type de liaison chimique

# Conduction dans solides ioniques

Les cristaux ioniques sont ceux dont les atomes sont devenus des anions (charge négatif) ou des cations (charge positif) en transférant leurs électrons afin de former les liaisons ioniques.

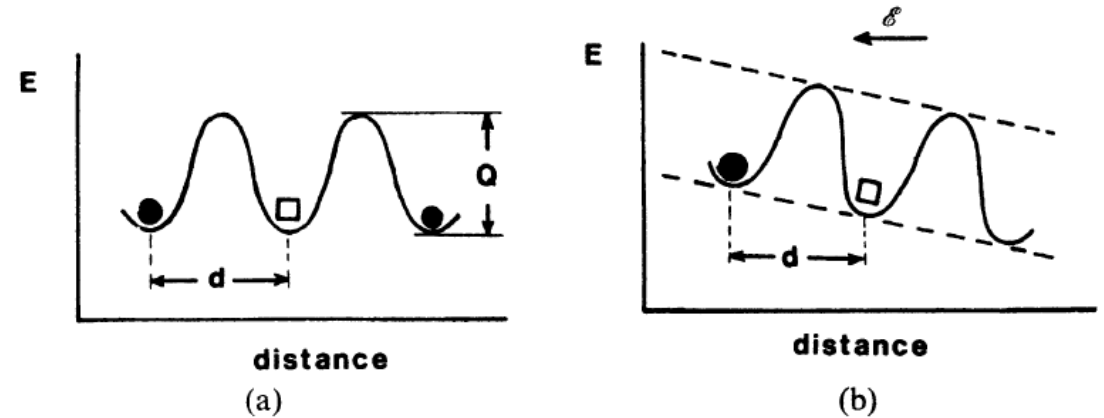
Vue que les électrons ne sont pas partagés entre des atomes, on ne peut pas utiliser la théorie des bandes.



Liaison ionique

La charge électrique des anions et cations permet de avoir conduction électrique quand les ions bougent dans le réseau cristalline. Pour ça, il faut avoir des places vide (vacances).

Dans ce cas (●ion; □vacance), les ions peuvent «sauter» dans les sites vides (lacunes) sous l'effet d'un champ électrique («Hopping conduction») de façon similaire à ce que on observe pour les électrolytes aqueuses.

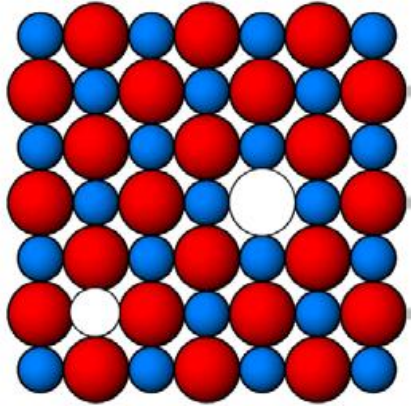


La conductivité ionique peut être décrite comme:

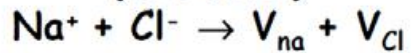
$$\sigma_{ion} = Z * e * N_{ion} * \mu_{ion}$$

- Ou
- Z est la charge de l'ion
  - $N_{ion}$  est la densité des ions qui peuvent «sauter»
  - $\mu_{ion}$  est la mobilité des ions

# Conduction comme diffusion des ions



Schottky Defect  
(i.e. NaCl)



$$\sigma_{ion} = Z * e * N_{ion} * \mu_{ion}$$

Afin que les ions puissent se déplacer dans le cristal, il faut qu'il y ait une lacune, puis ils doivent passer une barrière énergétique ( $Q$ , énergie d'activation) pour changer de position. Ceci veut dire que  $N_{ion}$  dépend de la concentration de lacunes du cristal.

La théorie de la conduction ionique possède des éléments essentiels de la théorie de diffusion. Cette théorie montre qu'il y a un lien entre le coefficient de diffusion  $D$  et la mobilité d'un ion:

$$\mu_{ion} = \frac{DZe}{k_bT}$$

Ou  $D$  est le coefficient de diffusion

$$D = D_0 * \exp\left(-\frac{Q}{k_bT}\right)$$

# Conduction ionique et température

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{ion} = Z * e * N_{ion} * \mu_{ion} \\ \mu_{ion} = \frac{DZe}{k_b T} \\ D = D_0 * \exp\left(-\frac{Q}{k_b T}\right) \end{array} \right. \longrightarrow \begin{array}{l} \sigma_{ion} = \frac{N_{ion} * Z^2 * e^2 * D_0}{k_b T} \exp\left(-\frac{Q}{k_b T}\right) \\ \sigma_{ion} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_b T}\right) \end{array}$$

Quelle est la différence la plus importante avec le modèle de Drude ?

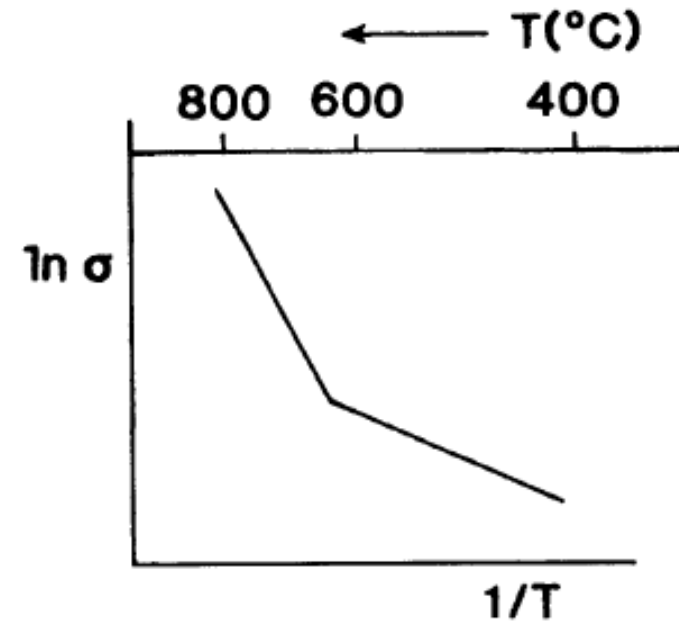
On peut déduire  $Q$  en mesurant :

$$\ln(\sigma_{ion}) = \ln(\sigma_0) - \frac{Q}{k_b} * \frac{1}{T}$$

Cette formule décrit le déclin de la conductivité en fonction de  $1/T$ .

Parfois, il y a deux régimes avec deux énergies d'activations différentes :

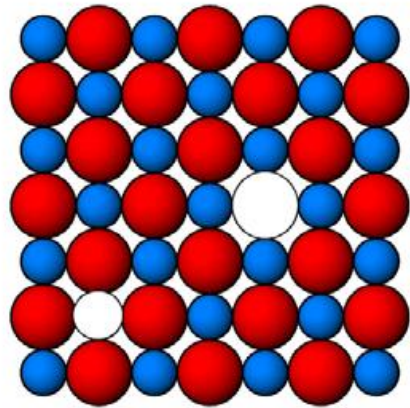
- À basse température, l'énergie thermique est suffisante pour permettre aux ions de bouger dans des lacunes
- À des températures élevées, l'énergie thermique est suffisante pour créer des nouvelles lacunes. L'énergie d'activation mesurée est la somme de celles responsables de la création des lacunes et du déplacement des ions.



Courbe d'Arrhenius pour le chlorure de sodium, NaCl

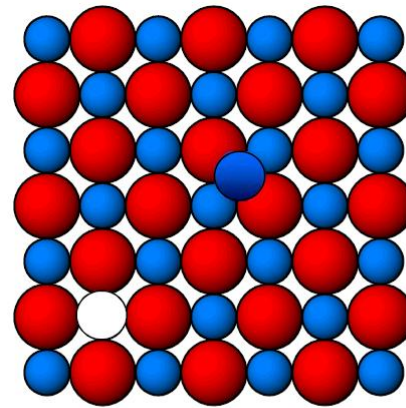
# Défauts cristallines

Les lacunes sont défauts thermodynamiques. Donc quand une lacune est créée dans un cristal ionique, il faut que la neutralité de charges soit maintenue.



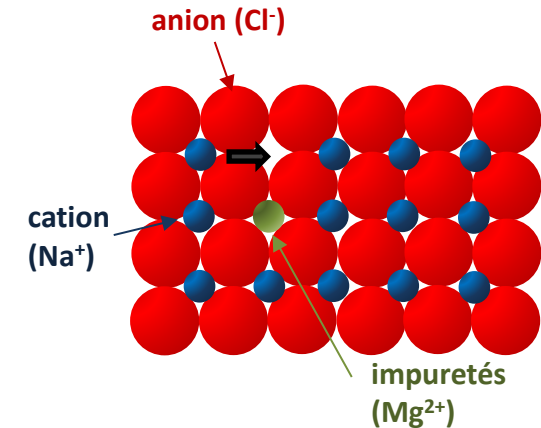
Schottky Defect  
(i.e. NaCl)  
 $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow V_{\text{Na}} + V_{\text{Cl}}$

Ceci veut dire qu'un anion et un cation déplacés vont créer deux lacunes, par exemple. Ceci s'appelle un *défaut Schottky*.



Frenkel Defect  
(i.e. AgCl)  
 $\text{Ag}^+ \rightarrow V_{\text{Ag}^+} \text{Ag}^+_{\text{interstitial}}$

Il est aussi possible de créer une paire lacune-défaut interstitiel quand un des ions se déplace entre des autres ions. Ceci s'appelle un *défaut Frenkel*.



Un ion peut aussi être substitué par une impureté avec un degré différent d'oxydation. Le principe de neutralité de charges cause la formation d'une lacune.

# Exemple: batterie

Principe de fonctionnement:  
Réaction d'oxydoréduction



*Quelques potentiels redox standard à 25°C*

	Réducteur	Oxydant	E° (V)
Or	Au	$\text{Au}^{3+}$	1,50
Eau	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2$	1,23
Mercure	Hg	$\text{Hg}^{2+}$	0,85
Argent	Ag	$\text{Ag}^{+}$	0,80
Ion fer II	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	0,77
Cuivre	Cu	$\text{Cu}^{2+}$	0,34
Dihydrogène	$\text{H}_2$	$\text{H}^{+}$	0
Plomb	Pb	$\text{Pb}^{2+}$	-0,13
Etain	Sn	$\text{Sn}^{2+}$	-0,14
Nickel	Ni	$\text{Ni}^{2+}$	-0,23
Cobalt	Co	$\text{Co}^{2+}$	-0,29
Cadmium	Cd	$\text{Cd}^{2+}$	-0,40
Fer	Fe	$\text{Fe}^{2+}$	-0,44
Zinc	Zn	$\text{Zn}^{2+}$	-0,76
Aluminium	Al	$\text{Al}^{3+}$	-1,67
Magnésium	Mg	$\text{Mg}^{2+}$	-2,37
Sodium	Na	$\text{Na}^{+}$	-2,71
Potassium	K	$\text{K}^{+}$	-2,92
Lithium	Li	$\text{Li}^{+}$	-3,02

Du moins réducteur

au plus oxydant

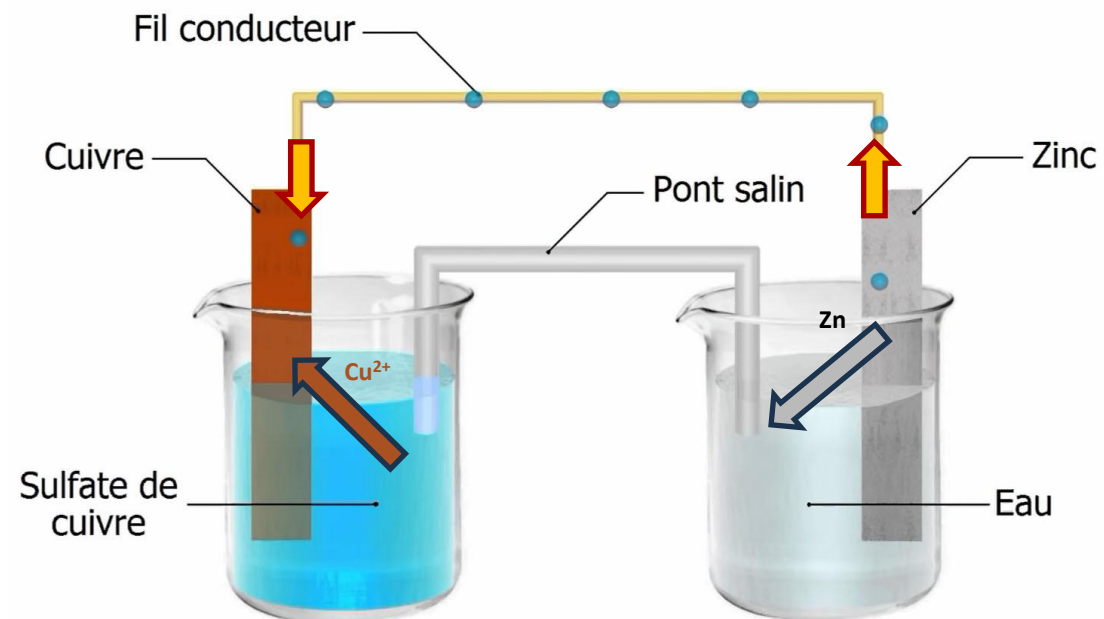


au plus réducteur



Du moins oxydant

## Schématique d'une batterie



# Exemple: batterie

Principe de fonctionnement:

Réaction d'oxydoréduction



*Quelques potentiels redox standard à 25°C*

	Réducteur	Oxydant	E° (V)
Or	Au	$\text{Au}^{3+}$	1,50
Eau	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2$	1,23
Mercure	Hg	$\text{Hg}^{2+}$	0,85
Argent	Ag	$\text{Ag}^{+}$	0,80
Ion fer II	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	0,77
Cuivre	Cu	$\text{Cu}^{2+}$	0,34
Dihydrogène	$\text{H}_2$	$\text{H}^{+}$	0
Plomb	Pb	$\text{Pb}^{2+}$	-0,13
Etain	Sn	$\text{Sn}^{2+}$	-0,14
Nickel	Ni	$\text{Ni}^{2+}$	-0,23
Cobalt	Co	$\text{Co}^{2+}$	-0,29
Cadmium	Cd	$\text{Cd}^{2+}$	-0,40
Fer	Fe	$\text{Fe}^{2+}$	-0,44
Zinc	Zn	$\text{Zn}^{2+}$	-0,76
Aluminium	Al	$\text{Al}^{3+}$	-1,67
Magnésium	Mg	$\text{Mg}^{2+}$	-2,37
Sodium	Na	$\text{Na}^{+}$	-2,71
Potassium	K	$\text{K}^{+}$	-2,92
Lithium	Li	$\text{Li}^{+}$	-3,02

Du moins réducteur

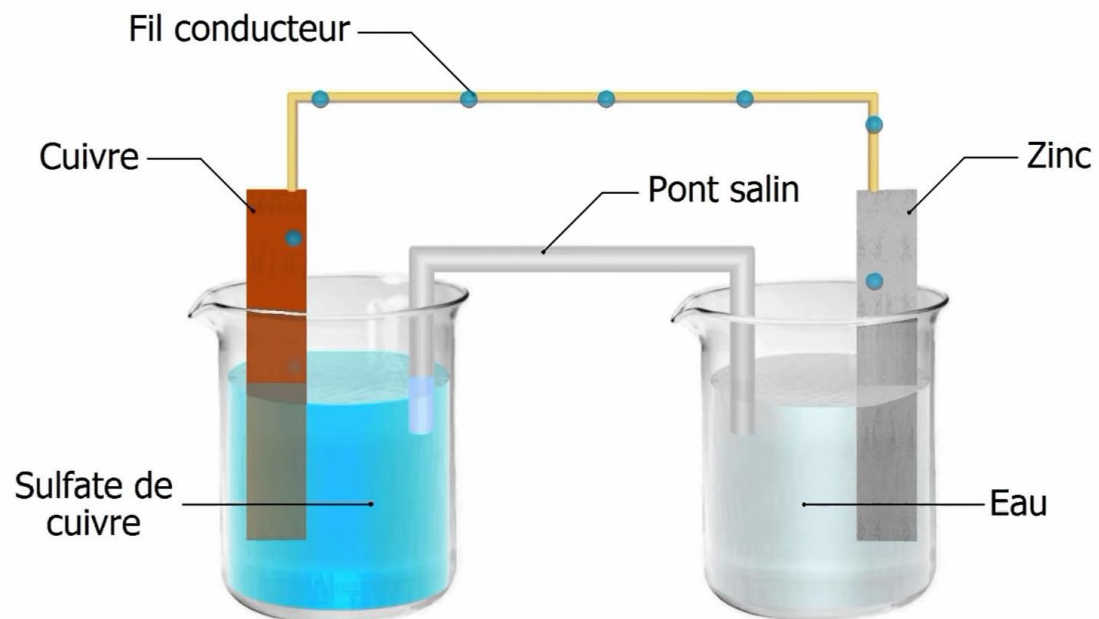
au plus oxydant



au plus réducteur

Du moins oxydant

## Schématique d'une batterie



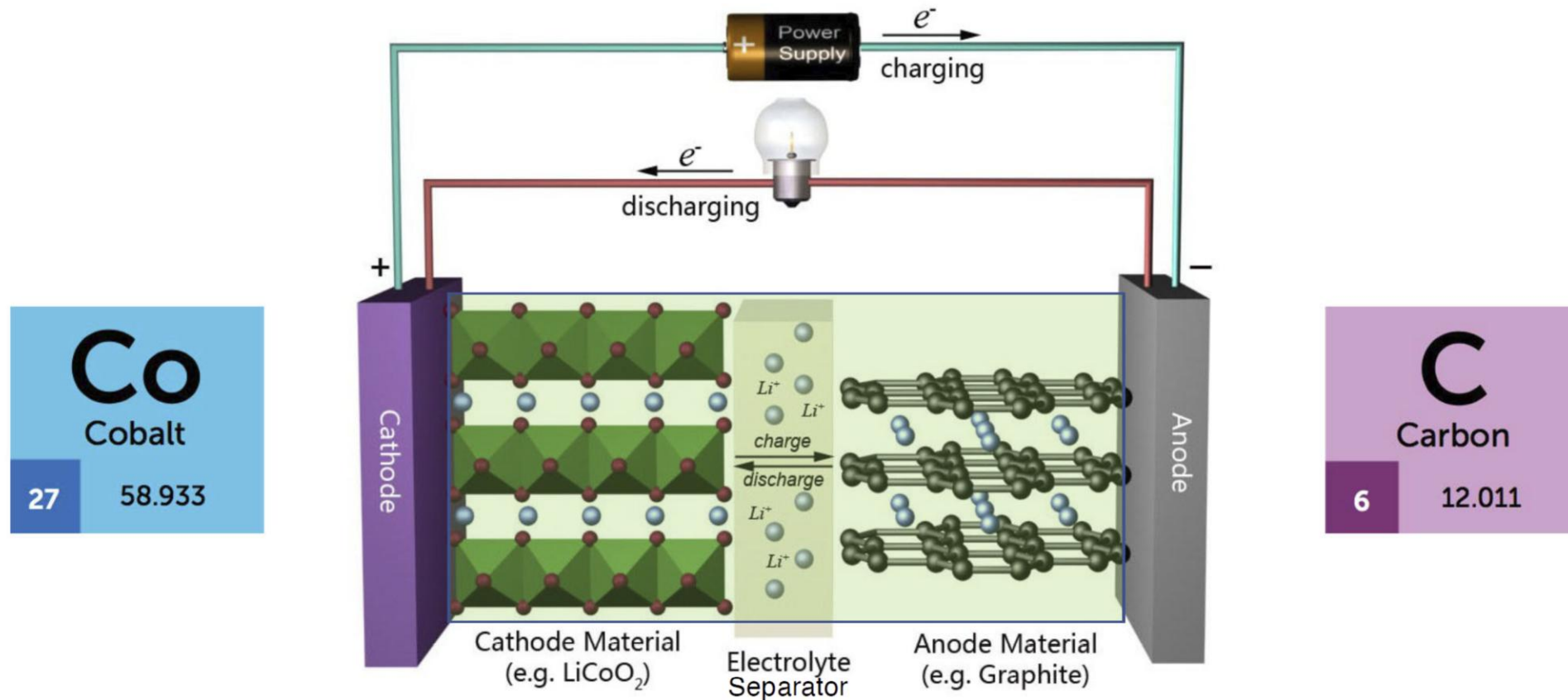
Question (5 min):

Dans quelle partie on trouve une conduction ionique?



# Exemple: batterie

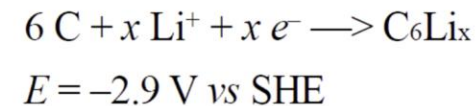
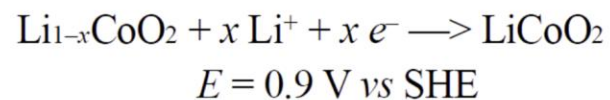
## Intercalation reactions Lithium-ion battery



**Co**  
Cobalt  
27 58.933

**C**  
Carbon  
6 12.011

<http://www.ccs.illinois.edu/murphy/Ran/research/energystorage.html>



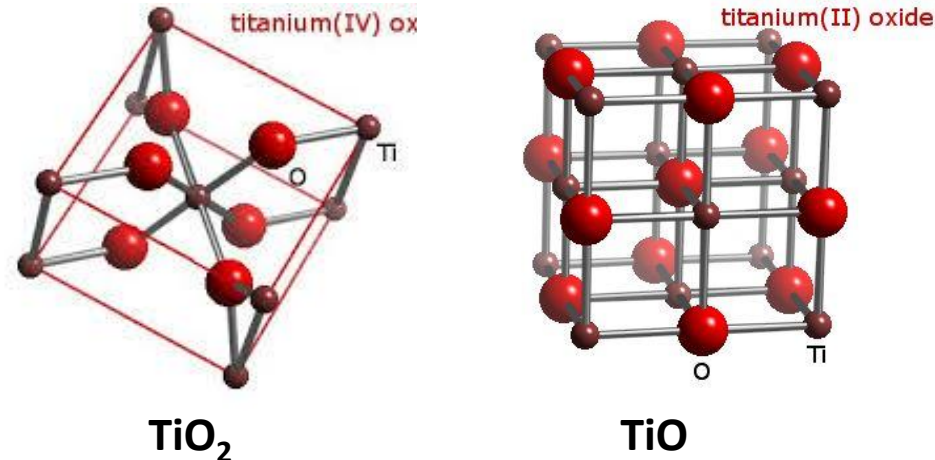
1 kWh - 3 kg battery with 160 g lithium

# Autres mécanismes de conduction: les oxydes

Les oxydes conducteurs trouvent des applications dans des dispositifs où il faut un recouvrement transparent qui peut conduire le courant. Les applications typiques sont dans les domaines des écrans plats et du photovoltaïque.

Le point intéressant des oxydes est que leur stœchiométrie peut changer complètement leurs propriétés.

## Exemple

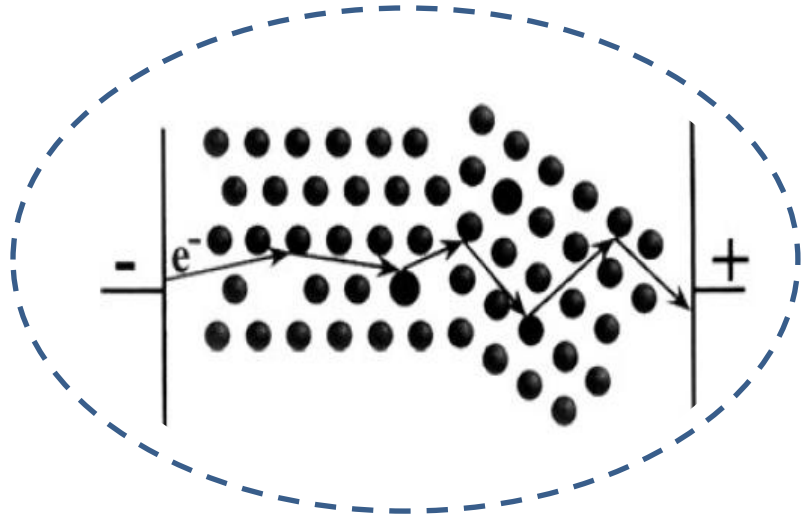


Titane a 4 électrons de valence:

TiO<sub>2</sub> → peut conducteur

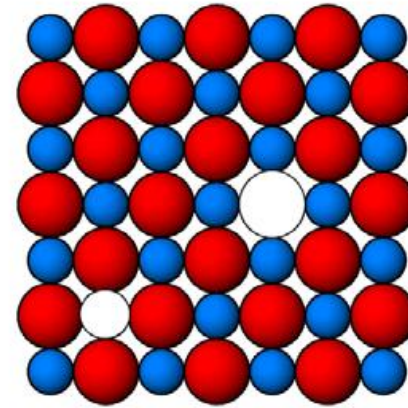
TiO → bonne conducteur

# Faible mobilité



Metaux  
(Semiconducteurs dopés, voir Ch7)

Bonne mobilité des charges électriques



Schottky Defect  
(i.e. NaCl)  
 $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow V_{\text{Na}} + V_{\text{Cl}}$

Cristaux ioniques avec lacunes

Bonne mobilité des ions

?

Matériaux covalent  
Cristaux avec très peu de lacunes

Faible mobilité (charges, ions)

# Les matériaux diélectriques ou isolants

Si les charges ne peuvent pas se déplacer sous un potentielle électrique, ils s'accumulent dans les matériaux. Ces matériaux s'appellent diélectriques ou isolants.

La capacité du matériau d'accumuler de charge  $Q$  a cause d'une potentielle électrique est la capacité diélectrique  $C$ :

$$C = \frac{Q}{V}$$

Si un voltage trop grand est appliqué et trop de charges sont emmagasiné dans le matériau, il y a une phénomène de décharge électrique disruptif (claquage).

**Avez-vous jamais observé une phénomène de décharge électrique?**

