Université Mohammed V
Faculté des Sciences
Rabat

Département de Physique

Filière SMP – Semestre 5 - PHYSIQUE DES MATERIAUX 1

CHAPITRE 8

THEORIE DE DRUDE POUR LES METAUX

Pr. A. Belayachi
belayach@fsr.ac.ma

SOMMAIRE

1. Notion de classification

1.1 Symétrie cristalline et propriétés physiques

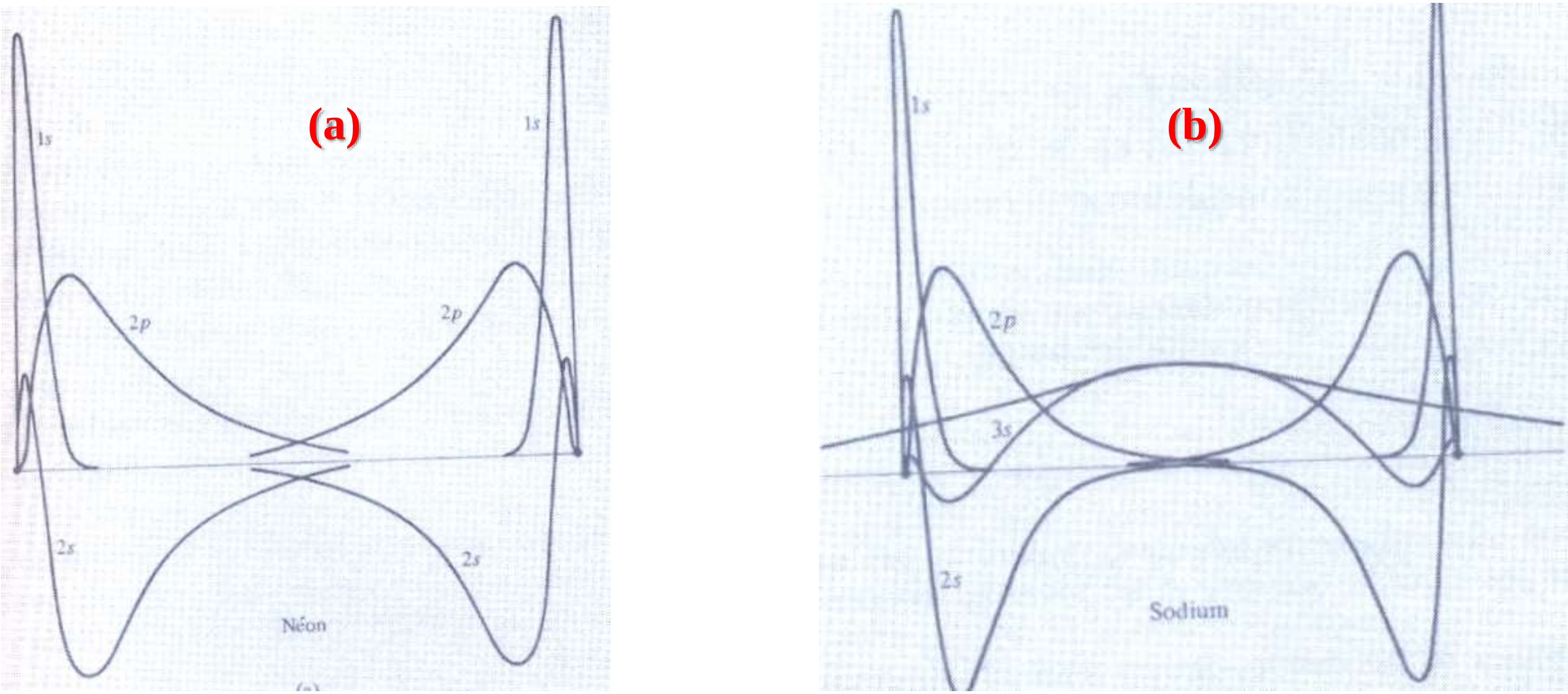
Dans les chapitres 1 et 2 nous avons étudié la classification des solides sur la base de la symétrie de leur structure cristalline. Dans les solides, il existe un lien étroit entre la structure cristalline et les propriétés physiques comme le montre l'exemple suivant de l'iodure d'argent qui est un conducteur ionique.

Structure	AgI-γ – CFC	AgI–α–C.C
Sites T occupés	50 %	17 %
Sites T vides	50 %	83 %
Rayon des sites T	51,61 pm	63,6 pm
Conductivité ($S.m^{-1}$)	0,01	131

La conductivité σ de l’iodure d’argent est multipliée par un facteur de 1,3 10^4 quand on passe de la forme γ–CFC à la forme α-CC.

Par conséquent, à l’intérieur des 7 systèmes cristallins, on peut trouver des solides présentant une grande diversité des propriétés électroniques, mécaniques et optiques. Nous allons développer une méthode de classification des solides qui n’est pas fondée sur la symétrie mais qui prend en compte les propriétés physiques. Cette méthode est basée sur la configuration des électrons de valence.

Un solide sera considéré comme composé de cœur ionique (noyaux + électrons liés) et des électrons de valence (électrons dont la configuration dans le solide peut être différente de celle de l'atome isolé). Par exemple la distribution électronique, dans les métaux n'est pas en général aussi concentrée dans les voisinages des cœurs ioniques que dans les isolants comme le montre la figure ci-dessous pour le sodium métallique et le néon.



Fonctions d'ondes atomiques radiales $r\psi(r)$ pour:

(a) le néon Ne [$1s^2 2s^2 2p^6$] avec un faible recouvrement des orbitales 2s et 2p qui sera un isolant.

(b) le sodium Na [$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$] avec un énorme recouvrement entre les fonctions d'ondes 3s qui sera un conducteur.

1.2 Liaison cristalline et propriétés physiques

Une autre façon de classer les de cristaux solides est de considérer la force de liaison liant les atomes entre eux (Chapitre 4 : Energie de cohésion des solides).

Les principaux types de liaisons sont:

- les liaisons métalliques;

- les liaisons ioniques;

- les liaisons covalentes.

Les matériaux possédant une liaison ionique, covalente ou mixte (covalente + ionique) sont des isolants ou des semi-conducteurs intrinsèques.

Cependant il faut remarquer que la distinction ces différents types de liaisons, pour certains solides, n'est pas toujours facile.

1.3 Conductivité électrique des matériaux

● Du point de vue électrique, les matériaux sont classés en fonction de leur conductivité électrique.

Matériaux	Conductivité $S.m^{-1}$
Isolants	10^{-20} - 10^{-8}
Semi-conducteurs	10^{-7} - 10^{5}
Conducteurs	10^{6} - 10^{8}

● Si cette classification des matériaux est établie sur la base des valeurs de la conductivité, il est nécessaire de donner une explication physique des différences de conductivité entre les différents types de matériaux. Ceci n'est réalisable qu'à l'aide de la **mécanique quantique** et la théorie **des bandes d’énergie** dans les solides.

2. Matériaux conducteurs

Les principales caractéristiques des matériaux conducteurs sont:

- propriétés électriques: conductivité électrique, mobilité, densité de porteurs de charges etc.;
- propriétés mécaniques: limite élastique et charge de rupture en daN/mm^2, résilience en daJ/cm^2, dureté, résistance à l'usure; propriétés thermique : conductibilité thermique K qui s'exprime en $W.m^{-1}.K^{-1}$ (§ 3.5).
- propriétés métallurgiques: température de fusion, fluidité, malléabilité, ductilité.

- **propriétés chimiques**: résistance aux agents chimiques et en particulier à l’oxydation.

Il existe une grande diversité de matériaux conducteurs parmi lesquels on trouve des métaux simples, des alliages de métaux, des matériaux composites etc. Le tableau suivant donne quelques exemples d’alliages de métaux les plus courants.

- Les variations des pourcentages dans ces différents alliages permet d’obtenir des conducteurs avec large gamme de conductivité électrique comme les **cupronickels** qui permettent de fabriquer des résistances électriques de faibles valeurs et de très grande précision.

● Les alliages de nickel chrome sont caractérisés par une conductivité assez faible mais une bonne tenue en température.

● Pour des utilisations spécifique, les alliages des métaux précieux, réfractaires et non oxydables sont fabriqués sous forme de couches minces par évaporation cathodique sous vide.

● Il existe une famille particulière de conducteurs électriques qui ne sont pas des alliages mais obtenus par agglomération du carbone avec de la silice SiO_2, la conductivité de ces matériaux dépend du pourcentage de carbone dans le mélange. Ils permettent de fabriquer une large gamme de résistance de faible prix de revient.

Alliages de fer	Alliages de cuivre
Fentes (Fe, 1,7-6,7% C)	Laiton (cuivre, zinc)
Aciers (Fe, 0,05-1,7% C)	Bronzes (cuivre, étain)
Aciers alliés (Fe,Cr,Ni,Mo)	Maillechorts (Cu,Zn,Ni)
Aciers inoxydables (Fe,18%Cr,8%Ni)	Cupronickels (Cu,5-50%Ni)
Aciers au silicium (Fe,18%Cr,8%Ni,3%Si)	
Aciers au cobalt (30 – 35% Co)	
Aciers à l'aluminium (Fe,C,Ni,Al)	

Alliages de Nickel	Alliages divers
Nichrome (Ni,Cr,Mo) V	Métaux précieux (Au,Pt,Pd,Rh,Ir)
Tophet A (Ni,Cr)	Métaux réfractaires (Mo,W,Ta,Nb)
Chromel (Ni,Cr,Al)	Métaux inoxydables (Cr,Ti,Ni)

Différents types d'alliages métalliques

Matériau	σ	Matériau	σ	Matériau	σ
Argent	62,1	Lithium	10,8	Carbone (ex PAN)	5,9
Cuivre	58,5	Fer	10,1	Plomb	4,7
Or	44,2	Palladium	9,5	Titane	2,4
Aluminium	36,9	Platine	9,3	Inox 304 EN1.4301	1,37
Molybdène	18,7	Tungstène	8,9	Inox 316L EN1.4404	1,32
Zinc	16,6	Etain	8,7	inox 310 . EN1.4841	1,28
Laiton	15,9	Bronze $_{67Cu33Zn}$	7,4	Mercure	1,1
Nickel	14,3	Acier au carbone	5,9	$(Fe,Cr)_{Alliage}$	0,74

Conductivité électrique σ (10^6 S.m^{-1}) de certains matériaux conducteurs

3. Modèle de Drude pour les métaux

Les métaux simples représentent environ 75% du tableau de la classification périodiques. Ce sont des bons conducteurs (chaleur et électricité). Leur résistance électrique augmente avec la température. Dans les métaux la liaison entre atomes s’étend jusqu’à ce qu’il apparaisse une densité d’électrons notable dans toutes les régions interstitielles. En plus, ils possèdent une petite énergie d’ionisation (perdent facilement des électrons) pour former des cations (ions positifs) et une électronégativité faible. Parmi les familles des métaux la famille de la colonne I (métaux alcalins) et qui peuvent être décrits précisément grâce au modèle des électrons libres, dans lequel les électrons de valence sont complètement séparés des cœurs de leurs noyaux et forment un gaz presque uniforme.

3.1 Bases théoriques du modèle de Drude

Dans le modèle de Drude (1900), l'objectif est d'expliquer avec un modèle microscopique simple la grande variété de propriétés électriques et thermiques observées pour différents métaux.

Dans ce modèle les électrons de conduction, appelés électrons libres, sont considérés comme un gaz classique. Dans certaines limites, ce modèle permet de prévoir la conductivité d'un métal à la température ambiante, il donne aussi des résultats satisfaisants de la loi d'Ohm. Ce modèle de gaz d'électrons libres a reçu une confirmation expérimentale grâce à l'expérience de Tolman.

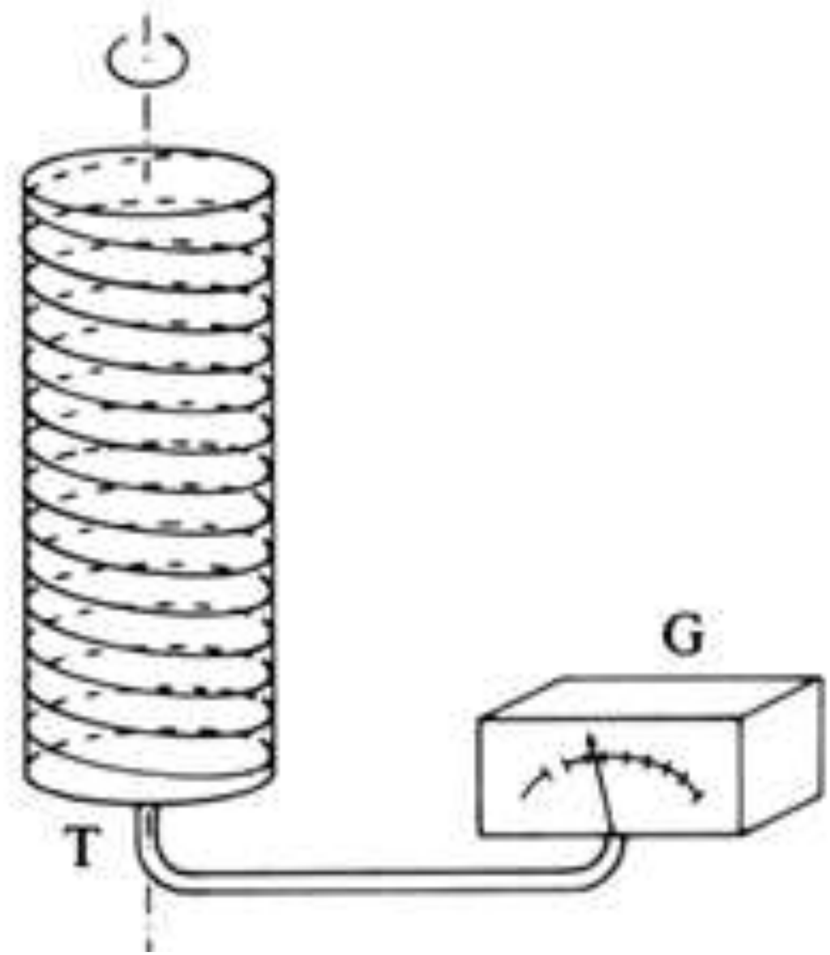


Schéma de l'expérience de Tolman

Un fil métallique est monté sur une bobine pouvant tourner à grande vitesse autour de son axe. Ses deux extrémités sont reliées par des contacts tournant (T) à un galvanomètre G (Figure ci-dessous). Si la bobine, initialement en rotation à grande vitesse, est brusquement arrêtée, le galvanomètre enregistre, au moment de l'arrêt, un passage momentané de courant électrique.

Tout se passe comme si le fil électrique constituait une boîte à l'intérieur de laquelle les électrons libres sont entraînés dans le mouvement de rotation. Lors de l'arrêt brutal de la rotation, les électrons libres continuent leur mouvement **par inertie**. C'est ce déplacement transitoire qu'on observe dans le galvanomètre.

Dans le modèle de Drude on considère que les électrons libres subissent des collisions essentiellement avec les ions. Entre deux collisions, l'interaction d'un électron avec les autres électrons (approximation des électrons indépendants) et les charges positives (approximation des électrons libres) est nulle. Donc le mouvement est déterminé par les équations de Newton.

Les collisions sont supposées instantanées, ce qui entraîne un changement "brutal" de vitesse. Par conséquent la probabilité d'une collision entre deux instants t et $t + dt$ est égale à $\frac{dt}{\tau}$.

τ est appelé temps de collision, temps de vol moyen ou encore temps de relaxation. Après une collision la distribution des vitesses est isotrope et liée à la température locale.

Le gaz électronique atteint l'équilibre thermique par les collisions, d'après la théorie de la cinétique des gaz:

$$\langle v \rangle = 0$$

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

k étant la constante de Boltzmann.

3.2 Calcul de la conductivité électrique des métaux

Le gaz d'électrons est soumis à un champ de forces. Chaque électron *i* est caractérisé par sa quantité de mouvement $\vec{p}_i$ et la résultante des forces $\vec{F}_i$ qui lui est appliqué.

En calculant la moyenne sur les N électrons du gaz, on obtient:

$$\vec{p} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i$$

$$\vec{F} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\vec{F}_i = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{i=N}\frac{d\vec{p}_i}{dt}$$

Entre les instants t et $t + dt$, la probabilité pour que l'électron ne subisse pas de collision est égale à $\left(1-\frac{dt}{\tau}\right)$. On calcule l'impulsion de l'électron à la date $t + dt$:

$$\vec{p}(t+dt) = \left[\left(1-\frac{dt}{\tau}\right)(\vec{p}(t)+d\vec{p})\right] + \left(\frac{dt}{\tau}d\vec{p}\right)$$

- **Le premier terme représente la contribution des électrons qui n'ont pas subit de collision pendant dt.**
- **Le deuxième donne la contribution des électrons qui ont subi une collision pendant dt.**

- on effectue un D.L à l'ordre 2 de $\vec{p}(t+dt)$
- on utilise la deuxième loi de newton:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \sum \vec{F}_{ext}$$

Ceci conduit à l'équation de mouvement:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\vec{p}}{\tau} + \vec{F}$$

Le terme $-\frac{\vec{p}}{\tau}$ faisant intervenir τ traduit le frottement causé par les collisions que subissent les électrons.

$\vec{F}$ représente la force résultante du champ de force appliqué à l'électron.

Lorsqu'on applique un champ électrique $\vec{E}$ uniforme sur le gaz d'électrons (en pratique c'est l'application d'une différence de potentiel), l'équation de mouvement devient:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} + \frac{\vec{p}}{\tau} = -e\vec{E}$$

La solution de l'équation différentielle est:

$$\vec{p} = \vec{p}_0 \times \left(1 - exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right)$$

$$\vec{p}_0 = m\vec{v}_0$$

$\vec{v}_0$ est la vitesse d'entraînement des électrons.

En régime permanent la densité de courant $\vec{j}$ est donnée par:

$$\vec{j} = \sigma\vec{E}$$

$$\vec{j} = -ne < \vec{v} > = \frac{ne^2\vec{E}}{m} < t > = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E}$$

On déduit alors que:

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

La mobilité μ est définie par:

$$\mu = \frac{1}{ne}\sigma = \frac{e\tau}{m}$$

3.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Dans le modèle de Drude on peut estimer des valeurs typiques des concentrations en électrons n:

$$n = \frac{v N_A \rho_{métal}}{M_{métal}}$$

v étant la valence du métal (Ag :1, Cu: 1…..).

Pour les métaux alcalins les valeurs calculées de la conductivité électrique et les valeurs expérimentales sont en bon accord. Par contre pour d’autres métaux comme les éléments trivalents (l'aluminium et l'indium) les valeurs expérimentales sont en total désaccord avec les valeurs calculées pour trois électrons par atome (Al^{3+} et In^{3+}).

3.4 Chaleur spécifique des métaux

● **Dans le modèle de Drude la chaleur spécifique est donnée par:**

$$c_v = \frac{3}{2} n k_B$$

Qui est constante, expérimentalement ceci n'est réalisé qu'à haute température mais avec une différence:

$$c_{v_{calculée}} \approx 100 \times c_{v_{expérimentale}}$$

● **A très basse température la variation de la chaleur spécifique dépend la température, ce qui est en contradiction avec le modèle de Drude.**

3.5 Conductivité thermique et loi de Wiedemann-Franz

On ne considère que la contribution du gaz électronique. La conductivité thermique $\mathcal{K}$ est définie par:

$$\vec{j}_q = -\mathcal{K}\vec{\nabla}T$$

$\vec{j}_q$ est le flux thermique, c'est-à-dire l'énergie thermique transférée par unité de temps et de surface. $\vec{\nabla}T$ est le gradient de température. Dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, la chaleur spécifique à volume constant est donnée par:

$$c_v = \frac{3}{2}nk_B$$

k_B étant la constante de Boltzmann.

Dans le cas d'un gaz tridimensionnel, mais avec une trajectoire dans une seule direction on peut écrire:

$$\vec{j}_q = -\frac{1}{3}\langle v^2\rangle \tau c_v \vec{\nabla} T$$

En remplaçant c_v par sa valeur:

$$\mathcal{K} = \frac{1}{3}\langle v^2\rangle \tau c_v$$

La loi de Wiedemann-Franz, découverte expérimentalement, stipule que le rapport de la conductivité thermique et électrique ne dépend pas de la nature du métal et il est proportionnel à la température.

En utilisant les valeurs de σ et $\mathcal{K}$ établies précédemment on obtient:

$$\frac{\mathcal{K}}{\sigma} = \frac{3}{2}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T = L \times T$$

Le calcul de la valeur du coefficient L donne:

$$\mathrm{L} = 1{,}12\ 10^{-8}\ \ \mathrm{W.\Omega.K^{-2}}$$

Cette valeur est plus petite mais du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales.

Dans le modèle de Drude le bon accord entre la valeur de L et les mesures expérimentales pour les hautes températures, montre le rôle prépondérant des électrons de valence dans le transport de chaleur dans les métaux.

3.6. Conclusion

Le modèle de Drude donne des résultats satisfaisants sur certains phénomènes:

- **il explique bien le comportement en courant continu des métaux monovalents;**
- **il permet de retrouver la loi de Wiedemann-Franz découverte expérimentalement.**

Cependant il ne permet pas d'expliquer le comportement de la chaleur spécifique à basse température. Expérimentalement la variation de la chaleur spécifique suit une loi du type:

$$c_v = \gamma T + \beta T^3$$

La variation linéaire provient des électrons, le deuxième terme provient des phonons.

4. Application

Conductivité s électrique et thermique de l'argent

- densité de l'argent $d_{Ag} = 10{,}50$; masse volumique de l'eau $\rho = 1{,}00$ g.cm^{-3} ;
- masse molaire M(Ag) = 107,9 g.mol^{-1} ; valence de l'atome d'argent $v = 1$;
- constante d'Avogadro $N_A = 6{,}02\times10^{23}$ mol^{-1} ; charge élémentaire $e = 1{,}60\times10^{-19}$ C ;
- constante de Boltzmann $k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}$ $J.K^{-1}$; masse de l'électron : $m_e = 9{,}11\times10^{-28}$ g.

1. Le spectre de diffraction des rayons X de l'argent métallique montre que celui-ci cristallise dans un réseau cubique à face centrées de paramètre $a = 4{,}09$ Å. Calculer la concentration d'électrons libres n_m si on admet qu'il existe un électron libre par atome.

2. À partir du modèle de Drude, calculer la concentration en électrons libres n_M de l'argent. **3.** Comparer n_M et n_m.

4. La mobilité des électrons libres, à 25 °C, dans l'argent vaut $\mu = 57\ cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Déterminer la conductivité électrique σ de l'argent à cette température. Comparer la valeur obtenue avec celle donnée dans le cours.

5. Calculer la valeur τ du temps de relaxation des électrons.

6. A l'aide de la loi de Wiedemann-Franz, calculer la valeur de la conductivité thermique $\mathcal{K}_{Ag}$ de l'argent à 25 °C. Comparer la valeur obtenue avec la valeur expérimentale $\mathcal{K}_{Ag_{ex}} = 418\ \mathrm{W.m^{-1}.K^{-1}}$.

1. Dans la maille CFC on a N atomes:

$$N = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

Donc 4 électrons par maille cubique, la concentration d'électrons est donc:

$$n_m = \frac{4}{a^3} = \frac{4}{(4,09 \times 10^{-10})^3} = 5,85\ 10^{28}\ m^{-3}$$

2. Considérons une masse m d'argent, de volume V contenant N atomes, la quantité de matière correspondante est :

$$n = \frac{m}{M_{Ag}} = \frac{N}{N_A}$$

$$N = \frac{d \times \rho_{eau} \times V \times N_A}{M_{Ag}}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{d \times \rho_{eau} \times N_A}{M_{Ag}})$$

Le nombre d'électrons N_e est donné par:

$$N_e = v \times N$$

$$n_M = \frac{N_e}{V} = \frac{v \times d \times \rho_{eau} \times N_A}{M_{Ag}} =$$

$$n_M = \frac{1 \times 10,50 \times 1,00\ 10^3 \times 6,02 \times 10^{23}}{107,9\ 10^{-3}}$$

$$n_M = 5,86\ \times 10^{28}\ m^{-3}$$

3. Avec trois chiffres significatifs les deux valeurs concordent parfaitement.

4. Par définition la conductivité σ s'écrit :

$$\boldsymbol{\sigma = n \times e \times \mu}$$

$$\boldsymbol{\sigma = 5,86 \times 10^{28} \times 1,60 \times 10^{-19} \times 5,7 \times 10^{-3}}$$

$$\boldsymbol{\sigma = 5,3 \times 10^{7}\ \mathrm{S.m^{-1}}}$$

On calcule l'écart relatif entre la valeur calculée dans le cadre du modèle de Drude et la valeur expérimentale:

$$\boldsymbol{\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\left|\sigma_{calculée} - \sigma_{exp}\right|}{\sigma_{exp}}}$$

$$\boldsymbol{\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = 15\%}$$

5. Dans le modèle de Drude:

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

$$\tau = \frac{5,3 \times 10^{7} \times 9,11 \times 10^{-31}}{5,85 \times 10^{28} \times (1,6 \times 10^{-19})^2}$$

$$\tau = 3,2 \times 10^{-14}\ s$$

Dans un conducteur, les charges mobiles ne sont pas totalement libres, car elles interagissent entre elles et avec (les charges fixes qui composent le matériau dans le modèle de Drude), les phonons du réseau en réalité. Le temps de relaxation représente le temps moyen entre deux collisions.

6. La loi de Wiedmann-Franz s'écrit:

$$\frac{\mathcal{K}}{\sigma} = \frac{3}{2}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T = L \times T$$

L: Coefficient de Lorentz et T la température absolue.

$$L = 1,12 \times 10^{-8}\ \mathrm{W.\Omega.K^{-2}}$$

On déduit:

$$\mathcal{K} = \sigma L T$$

$$\mathcal{K}_{Ag} = 5,3 \times 10^{7} \times 1,12\ 10^{-8} \times (25 + 273)$$

$$\mathcal{K}_{Ag} = 1,8 \times 10^{2}\mathrm{W.m^{-1}.K^{-1}}$$

L'écart entre les deux valeurs montre la limite du modèle de Drude dans la description des propriétés de transport des métaux.

Bibliographie

1. PHYSIQUE DE L'ETAT SOLIDE

Charles Kittel - Sciences Sup – Dunod (8ème édition)

2. PHYSIQUE DES MATERIAUX

Yves Quéré – Cours de l'Ecole Polytechnique – Ellipses

3. PHYSIQUE DES SOLIDES

Neil W. Aschkroft et N. David Mermin – EDP Sciences