

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Traité d'Électricité

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE JACQUES NEIRYNCK

VOLUME II

MATÉRIAUX DE L'ÉLECTROTECHNIQUE

Philippe Robert



PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES

TRAITÉ D'ÉLECTRICITÉ

Jusqu'à ce jour, les théories et les applications de l'électricité n'ont jamais fait l'objet d'un exposé systématique et unifié.

Les 22 volumes du Traité d'Electricité comblent cette lacune. Cet ouvrage rassemble de façon cohérente des connaissances jusqu'ici disparates et fragmentaires en fonction de la hiérarchie de modèles de plus en plus généraux, tels que les ingénieurs les ont conçus pour maîtriser des techniques de plus en plus complexes.

PRÉSENTATION DU VOLUME II

MATÉRIAUX DE L'ÉLECTROTECHNIQUE

□ Table de Mendéléev □ Liaisons □ Cristaux □ Conduction électrique □ Electrons dans les métaux □ Bandes d'énergies □ Semiconducteurs □ Supraconducteurs □ Ferromagnétisme □ Ferrimagnétisme □ Domaines magnétiques □ Diagramme *B-H* □ Matériaux magnétiques □ Polarisation électrique □ Permittivité □ Rigidité diélectrique □ Ferroélectricité □ Piézoélectricité □ Matériaux isolants □ Transformations thermodynamiques □ Propriétés mécaniques □ Annexes

Dans les calculs de l'ingénieur électricien, les matériaux apparaissent le plus souvent sous la forme d'une simple lettre dans une équation, ρ pour la résistivité, ϵ pour la permittivité, μ pour la perméabilité, dans les équations de Maxwell. Ailleurs, d'autres symboles représentent par exemple un angle de pertes, une conductivité thermique, une limite élastique, etc.

Ce volume présente les relations, quantitativement lorsque cela est possible, liant ces paramètres aux mécanismes correspondants se déroulant au sein de la matière. Il a pour but de rendre le lecteur capable de choisir et d'utiliser judicieusement les matériaux en fonction des applications, et de comprendre leur rôle et leurs limites dans les composants et les systèmes.

Bien que l'ingénieur électricien puisse être confronté avec des problèmes relevant de toutes les propriétés physico-chimiques des matériaux, il est évident que les propriétés électriques et magnétiques présentent pour lui un intérêt particulier. C'est la raison pour laquelle le chapitre 2 (propriétés conductrices), le chapitre 3 (propriétés magnétiques) et le chapitre 4 (propriétés diélectriques) sont nettement les plus volumineux. Ils forment réellement

TRAITÉ D'ÉLECTRICITÉ

II
MATÉRIAUX
DE L'ÉLECTROTECHNIQUE

TRAITÉ D'ÉLECTRICITÉ

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE
PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE JACQUES NEIRYNCK

VOLUME II

MATÉRIAUX DE L'ÉLECTROTECHNIQUE

par Philippe Robert



PRESSES POLYTECHNIQUES ROMANDES

Cet ouvrage fait partie d'une série de vingt-deux volumes
dont les titres sont les suivants:

- I INTRODUCTION À L'ÉLECTROTECHNIQUE
- II MATÉRIAUX DE L'ÉLECTROTECHNIQUE
- III ÉLECTROMAGNÉTISME
- IV THÉORIE DES RÉSEAUX DE KIRCHHOFF
- V ANALYSE ET SYNTHÈSE DES SYSTÈMES LOGIQUES
- VI THÉORIE ET TRAITEMENT DES SIGNAUX
- VII DISPOSITIFS À SEMICONDUCTEUR
- VIII ÉLECTRONIQUE
- IX ÉLECTROMÉCANIQUE
- X MACHINES ÉLECTRIQUES
- XI MACHINES SÉQUENTIELLES
- XII ÉNERGIE ÉLECTRIQUE
- XIII HYPERFRÉQUENCES
- XIV CALCULATRICES
- XV ÉLECTRONIQUE DE PUISSANCE
- XVI ÉLECTRONIQUE DE RÉGLAGE ET DE COMMANDE
- XVII SYSTÈMES DE MESURE
- XVIII SYSTÈMES DE TÉLÉCOMMUNICATIONS
- XIX FILTRES ÉLECTRIQUES
- XX TRAITEMENT NUMÉRIQUE DES SIGNAUX
- XXI ÉLECTROACOUSTIQUE
- XX HAUTE TENSION



Le Traité d'Electricité est une publication des
Presses polytechniques et universitaires romandes,
fondation scientifique dont le but est principalement la diffusion des travaux
de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.

Le catalogue de ces publications peut être obtenu aux
Presses polytechniques et universitaires romandes, CH-1015 Lausanne.

**Vous pouvez consulter notre catalogue général
sur notre serveur Internet <http://ppur.epfl.ch>**

Troisième édition
ISBN 2-88074-419-9

© 1987, 1989, **1999 réimpression corrigée**,
Presses polytechniques et universitaires romandes
CH - 1015 Lausanne
Tous droits réservés.

Reproduction, même partielle, interdite sous quelque forme ou sur quelque
support que ce soit sans l'accord écrit de l'éditeur.

INTRODUCTION

Place du volume II dans le *Traité d'Electricité*

La science de l'ingénieur est, par essence, une science du concret. L'ingénieur a donc besoin de matériaux pour réaliser son œuvre.

La nature des matériaux dont il peut disposer est si importante pour l'homme qu'elle a servi à caractériser les grandes périodes du passé : l'âge de la pierre, l'âge du bronze, l'âge du fer, etc. Aujourd'hui, il n'est pas exagéré de dire qu'une part très importante du développement technologique repose directement sur les progrès de la science des matériaux, née de disciplines de base comme la physique et la chimie. Trois cas parmi les plus spectaculaires serviront d'exemples. Les calculateurs de poche et les ordinateurs de grande puissance doivent leur existence aux méthodes de purification et de dopage des matériaux semiconducteurs. La production et le transport d'énergie électrique seraient inconcevables à l'échelle que nous connaissons aujourd'hui, sans les matériaux magnétiques utilisés pour la construction des grands alternateurs et des transformateurs. Enfin, l'essor du transport aérien résulte directement du développement de la métallurgie des alliages légers à haute résistance.

Dans les calculs de l'ingénieur électricien, les matériaux apparaissent le plus souvent sous la forme d'une simple lettre dans une équation, ρ pour la résistivité, ϵ pour la permittivité, μ pour la perméabilité, dans les équations de Maxwell. Ailleurs, d'autres symboles représentent par exemple un angle de pertes, une conductivité thermique, une limite élastique, etc.

Le volume II du *Traité d'Electricité* présente les relations, quantitativement lorsque cela est possible, liant ces paramètres aux mécanismes correspondants se déroulant au sein de la matière. Il a pour but de rendre le lecteur capable de choisir et d'utiliser judicieusement les matériaux en fonction des applications, et de comprendre leur rôle et leurs limites dans les composants et les systèmes.

De ce fait, le volume II est, sous des formes diverses, en relation avec l'ensemble des volumes du *Traité d'Electricité*. Il fait partie du groupe des 5 volumes qui présentent la hiérarchie des modèles utilisés par l'ingénieur électricien. Il décrit le modèle situé au niveau 0 dans l'introduction du *Traité* (voir vol. I).

Organisation générale du volume II

Bien que l'ingénieur électricien puisse être confronté avec des problèmes relevant de toutes les propriétés physico-chimiques des matériaux, il est évident que les propriétés électriques et magnétiques présentent pour lui un intérêt particulier. C'est la raison pour laquelle le chapitre 2 (propriétés conductrices), le chapitre 3 (propriétés magnétiques) et le chapitre 4 (propriétés diélectriques) sont nettement les plus volumineux. Ils

forment réellement le cœur de l'ouvrage. Le chapitre 1 apporte les éléments de physique du solide indispensables, auxquels de nombreuses références sont faites dans la suite. Le chapitre 5 traite des transformations thermodynamiques dont l'importance dans l'élaboration des matériaux industriels a été soulignée aux lieux opportuns. Le chapitre 6 est un résumé des propriétés mécaniques, alors que le chapitre 7, regroupant diverses annexes, apporte les démonstrations des principales distributions statistiques utilisées et certains compléments d'information relatifs aux chapitres précédents. Plusieurs tableaux résument les propriétés électriques et magnétiques essentielles des matériaux industriels les plus importants.

Une connaissance suffisante des bases de la physique du solide permet de lire les chapitres 2 à 6 dans n'importe quel ordre, le renvoi aux paragraphes précédents dont la connaissance est indispensable étant assuré soit par le jeu des références, soit par l'index analytique.

La démarche adoptée tout au long de l'ouvrage se distingue de celles en usage en physique d'une part, en science des matériaux d'autre part, par le fait que la sélection des modèles, leur présentation, ainsi que le choix de la matière en général ont été effectués directement en fonction du profit qu'en retire l'électricien.

Conventions

Le Traité d'Electricité est composé de volumes (vol.) repérés par un chiffre romain (vol. V). Chaque volume est partagé en chapitres (chap.) repérés par un nombre arabe (chap. 2). Chaque chapitre est divisé en sections (sect.) repérées par deux nombres arabes séparés par un point (sect. 2.3). Chaque section est divisée en paragraphes (§) repérés par trois nombres arabes séparés par deux points (§ 2.3.11). Les références internes stipulent le volume, le chapitre, la section ou le paragraphe du Traité auquel on renvoie. Dans le cas de la référence à une partie du même volume, on omet le numéro de celui-ci.

Les références bibliographiques sont numérotées continûment par volume et repérées par un seul nombre arabe entre crochets; les pages concernées sont éventuellement précisées entre parenthèses: [33] (pp. 12-15).

Un terme apparaît en *italique maigre* la première fois qu'il est défini dans le texte. Un passage important est mis en évidence lorsqu'il est composé en *italique gras*.

Les équations hors texte sont numérotées continûment par chapitre et repérées par deux nombres arabes placés entre parenthèses et séparés par un point (3.14). Les figures et tableaux sont numérotés continûment par chapitre et repérés par deux nombres arabes précédés de Fig. (Fig. 4.12) ou Tableau (Tableau 4.13).

TABLE DES MATIÈRES

	INTRODUCTION	v
CHAPITRE 1	CONSTITUTION DE LA MATIÈRE	
	1.1 Particules élémentaires et atome hydrogène	1
	1.2 Table de Mendéléév	9
	1.3 Liaisons.	19
	1.4 Etat cristallin	31
	1.5 Défauts dans les cristaux.	37
	1.6 Observation des structures cristallines	44
	1.7 Diffusion	46
	1.8 Exercices.	47
CHAPITRE 2	PROPRIÉTÉS CONDUCTRICES DE LA MATIÈRE	
	2.1 Introduction	49
	2.2 Modèle Boules de billard.	50
	2.3 Interprétation de quelques lois et phénomènes au moyen du modèle Boules de billard.	55
	2.4 Modèle de l'électron libre dans un puits de potentiel	62
	2.5 Mécanismes d'émission électronique	70
	2.6 Modèle des bandes d'énergie	79
	2.7 Propriétés des semiconducteurs	93
	2.8 Supraconductivité	108
	2.9 Exercices.	134
CHAPITRE 3	PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE LA MATIÈRE	
	3.1 Perspectives historiques	137
	3.2 Rappel de définitions, notations.	138
	3.3 Classification des types de magnétisme	142
	3.4 Ferromagnétisme.	146
	3.5 Antiferromagnétisme	158
	3.6 Ferrimagnétisme	164
	3.7 Domaines magnétiques	173
	3.8 Diagramme $B-H$	184
	3.9 Matériaux magnétiques doux	203
	3.10 Matériaux magnétiques durs	214
	3.11 Tableaux de propriétés magnétiques	218
	3.12 Exercices	222

CHAPITRE 4	PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE LA MATIÈRE	
	4.1 Introduction, généralités	225
	4.2 Lois macroscopiques, définitions	226
	4.3 Polarisation à l'échelle microscopique	230
	4.4 Permittivité relative, régime permanent	238
	4.5 Polarisation en régime sinusoïdal	243
	4.6 Permittivité relative, régime sinusoïdal	248
	4.7 Rigidité diélectrique et mécanismes de claquage	258
	4.8 Comportement diélectrique des gaz	263
	4.9 Ferroélectricité, piézoélectricité et autres propriétés	267
	4.10 Isolants naturels et inorganiques de synthèse	274
	4.11 Isolants organiques de synthèse. Introduction aux polymères	277
	4.12 Thermoplastiques	281
	4.13 Elastomères	286
	4.14 Thermodurcissables	288
	4.15 Tableaux de propriétés diélectriques	292
	4.16 Exercices	295
CHAPITRE 5	TRANSFORMATIONS THERMODYNAMIQUES	
	5.1 Introduction	297
	5.2 Notion de phase	298
	5.3 Règle des phases de Gibbs	298
	5.4 Diagrammes de phases à l'équilibre	300
	5.5 Transformations hors équilibre	308
CHAPITRE 6	PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	
	6.1 Généralités	311
	6.2 Comportement élastique	311
	6.3 Comportement plastique	313
	6.4 Rupture	318
	6.5 Comportement visqueux	322
CHAPITRE 7	ANNEXES	
	7.1 Polynômes de Laguerre	325
	7.2 Distribution de Maxwell	325
	7.3 Distribution de Boltzmann	328
	7.4 Distribution de Fermi-Dirac	331
	7.5 Réseau réciproque et zones de Brillouin	333
	7.6 Moments magnétiques des électrons et des atomes	338
	7.7 Constantes physiques fondamentales	341
	7.8 Relations mathématiques	341
	7.9 Dimensions et unités	342

SOLUTIONS DES EXERCICES	343
BIBLIOGRAPHIE	347
INDEX ANALYTIQUE	351

CONSTITUTION DE LA MATIÈRE

1.1 PARTICULES ÉLÉMENTAIRES ET ATOME HYDROGÈNE

1.1.1 Historique des théories de la matière

Il y a 35 000 ans environ, l'Homo Sapiens apparaît sur la Terre. 30 000 ans plus tard, soit en 3 000 av. J.C., il invente l'écriture et l'arithmétique pour résoudre les problèmes commerciaux de l'époque. A ce moment les préoccupations humaines qu'on qualifierait aujourd'hui de scientifiques sont la géométrie, l'astronomie et la géographie. Il faut attendre encore 2 500 ans pour que naisse, vers 450 av. J.C., une première théorie de la matière : celle des 4 éléments, le feu, l'air, l'eau et la terre, due à Empédocle. Peu après, Leucippe puis Démocrite (environ 420 av. J.C.) élaborent la première théorie atomique de l'histoire. Que reste-t-il de celle-ci dans la physique contemporaine ?

La théorie de Démocrite peut se résumer en 3 propositions.

- Toutes les matières sont composées de très petites particules indivisibles, les atomes.
- Tous les atomes sont formés d'une même substance.
- Toutes les différences qu'on observe entre les diverses matières sont explicables en termes de forme, ordre et position des atomes.

En admettant que les atomes de Démocrite sont bien ce que nous appelons nous-mêmes atomes, la première proposition doit être modifiée. Mais cela n'est pas d'une importance fondamentale, car ce qu'on fait aujourd'hui n'est que rechercher un peu plus loin dans l'infiniment petit les particules qu'on pourrait qualifier d'élémentaires. Les deuxième et troisième propositions peuvent être conservées telles qu'elles. Elle préfigurent nettement certains chapitres de la physique moderne comme l'étude des milieux cristallins.

Une fois émise, la théorie atomique de Démocrite ne fut jamais complètement oubliée, mais il fallut attendre le XVIII^e siècle et surtout le XIX^e siècle pour que les expériences de chimie donnent aux atomes un caractère plus concret. Les notions de poids atomique et de valence datent du XIX^e siècle et c'est en 1869 que Mendéléev publia sa classification périodique des éléments.

1.1.2 Particules élémentaires et atomes. Définition

On appelle *particule élémentaire* toute particule qui n'est pas dissociable en d'autres particules.

Vers 1910, l'atome est considéré comme formé d'un noyau positif, autour duquel gravitent des électrons. Il apparaît ensuite que le noyau est formé de neutrons et de protons. A ce stade des connaissances correspond une situation très satisfaisante

pour l'esprit. Toute la matière est réputée formée par l'assemblage de trois particules élémentaires seulement, le proton, l'électron et le neutron.

La découverte ultérieure de nouvelles particules n'a pas tardé à détruire cette image simpliste de la réalité. On dénombre aujourd'hui plusieurs centaines de particules et il est devenu très difficile de savoir lesquelles méritent réellement le qualificatif d'élémentaires.

Pour l'essentiel de nos besoins, il suffit de connaître quatre particules dont les caractéristiques principales sont résumées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1

Particule	Masse au repos kg	Charge C	Moment magnétique $A \cdot m^2$	Spin
Photon	0	0	0	1
Electron	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	$9,27 \cdot 10^{-24}$	1/2
Neutron	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0	$-9,64 \cdot 10^{-27}$	1/2
Proton	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$1,41 \cdot 10^{-26}$	1/2

Si l'on assemble neutrons, protons et électrons en respectant les deux règles suivantes :

- le nombre de protons est égal au nombre d'électrons,
- les atomes légers (sauf l'hydrogène) ont un nombre de neutrons sensiblement égal à celui des protons tandis que les atomes lourds ont davantage de neutrons que de protons,

on peut théoriquement bâtir les atomes de tous les éléments. Le plus simple d'entre eux, l'atome hydrogène, n'est formé que d'un proton et d'un électron.

L'étude théorique de l'atome hydrogène par la mécanique quantique constitue l'un des premiers succès de cette discipline. Le modèle quantique de l'atome hydrogène est intéressant à divers titres. En particulier :

- il donne, au prix de calculs relativement simples, le comportement le plus général de cet atome,
- il sert de base à l'édification de modèles plus complexes permettant de disposer logiquement les éléments dans la table de Mendéléev et de comprendre mieux les propriétés de groupes d'éléments apparaissant dans cette table.

1.1.3 Mécanique classique ou mécanique quantique

Un système physique est correctement décrit par l'une ou l'autre des mécaniques selon l'ordre de grandeur de son action [1], ou d'autres quantités telles que son énergie ou sa température. Lorsque l'action est grande vis à vis de la constante de Planck $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, la mécanique classique est suffisante, dans le cas contraire il faut avoir recours à la mécanique quantique.

1.1.4 Modèle quantique de l'atome hydrogène

L'étude élémentaire de l'atome hydrogène est basée sur les deux simplifications suivantes :

- les spins (§ 1.2.2) de l'électron et du proton sont omis, car leurs effets peuvent être négligés en première analyse,
- le proton, environ 2 000 fois plus lourd que l'électron, est considéré comme immobile, ce qui justifie l'usage du référentiel absolu de la figure 1.2.

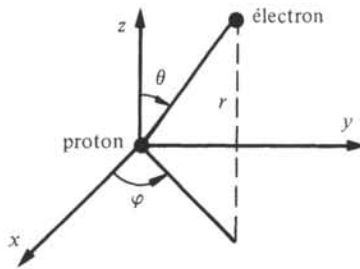


Fig. 1.2

Le problème est ainsi ramené à l'analyse du comportement d'une charge ponctuelle dans un potentiel $V(r)$ répondant (§ III.3.3.1) à l'expression :

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r} \quad (1.1)$$

Les constantes ϵ_0 et e représentent respectivement la permittivité du vide et la charge de l'électron, en valeur absolue.

L'ensemble électron-proton constitue typiquement un système dont l'étude relève de la mécanique quantique. S'agissant d'un problème indépendant du temps, l'équation de Schrödinger [1] revêt la forme :

$$H\Psi = W\Psi \quad (1.2)$$

où Ψ est la fonction d'onde du système. Cette fonction dépend des coordonnées de l'espace et jouit de la propriété que $|\Psi|^2 d\Omega$ exprime la probabilité de trouver l'électron à l'intérieur du volume $d\Omega$. D'autre part, W représente l'énergie totale de l'électron dans l'état décrit par Ψ , et H désigne l'opérateur hamiltonien :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla^2 + W_p \quad (1.3)$$

Dans cette expression, m_n désigne la masse de l'électron, et W_p son énergie potentielle. Selon les notations usuelles, $\hbar = h/2\pi$, et ∇^2 représente l'opérateur laplacien.

Exprimée dans le référentiel de la figure 1.2, l'équation de Schrödinger (1.2) prend la forme :

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m_n} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] + \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} + W \right) \Psi = 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

Les solutions de cette équation qui sont en accord avec les propriétés de la fonction d'onde doivent seules être retenues. En particulier :

- Ψ est uniforme dans tout l'espace, donc

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \Psi(r, \theta, \varphi + 2n\pi) \quad (1.5)$$

où n est un entier quelconque

- Ψ satisfait à la condition de normalisation :

$$\int |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1 \quad (1.6)$$

l'intégrale portant sur tout l'espace. Cette condition implique que

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi(r, \theta, \varphi) = 0 \quad (1.7)$$

- finalement, Ψ doit être suffisamment régulière à l'origine, en particulier :

$$\Psi(r = 0, \theta, \varphi) < \infty \quad (1.8)$$

L'équation (1.4) soumise aux conditions (1.5), (1.6) et (1.8) est *intégrable pour certaines valeurs de W uniquement, appelées valeurs propres*. Pour chaque valeur propre, (1.4) possède en général plusieurs solutions, qui toutes peuvent être obtenues par voie purement analytique. La recherche de ces solutions est un travail assez long [2], qui se présente schématiquement de la façon suivante.

La fonction d'onde est décomposée, selon la méthode de la séparation des variables, en un produit de trois fonctions R , Θ , Φ ne dépendant chacune que d'une variable :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (1.9)$$

En introduisant (1.9) dans (1.4) on obtient une équation dont un membre dépend des variables r et θ uniquement, l'autre de φ uniquement. Chaque membre de cette équation doit donc être égal à une constante. En effet, si l'on fait varier seulement φ , le membre ne dépendant que de r et θ reste constant. Comme il est égal au membre ne dépendant que de φ , ce dernier est aussi une constante désignée traditionnellement par m^2 . Le même raisonnement s'applique pour les variations de r et θ .

L'intégration du membre dépendant de φ est immédiate, elle donne :

$$\Phi(\varphi) = A \exp(jm\varphi) \quad (1.10)$$

où A est une constante d'intégration. La condition de périodicité (1.5) entraîne que m doit être entier :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (1.11)$$

En arrangeant les termes du membre fonction de r et θ , on obtient deux équations différentielles ordinaires, l'une en θ et l'autre en r ayant chacune pour second membre une constante que la résolution de l'équation en θ suggère d'écrire sous la forme $(l+1)$.

Dans la recherche de Θ , on considère pour commencer $m = 0$. Pour que la solution soit régulière à l'origine et satisfasse (1.6), il est nécessaire que l soit un entier positif ou nul. En prenant ensuite $m \neq 0$ et en conservant le résultat que l est un entier positif ou nul, il apparaît que les seules solutions régulières et satisfaisant (1.6) correspondent aux cas où $m \leq l$.

Finalement, on trouve R par des changements de variables appropriés. Le choix des solutions acceptables fait apparaître une nouvelle constante n , ne pouvant prendre que des valeurs entières positives, inférieures ou égales à $l + 1$.

1.1.5 Nombres quantiques. Commentaires

Dans le langage des mathématiques, m , l et n caractérisent les valeurs propres des équations aux dérivées partielles pour les fonctions Φ , Θ et R , associées aux conditions de régularité à l'origine et satisfaisant (1.5) et (1.6).

Les physiciens appellent m , l et n des nombres quantiques, et chacun d'eux a reçu un nom particulier (tab. 1.3).

Tableau 1.3

$n = 1, 2, 3,$	nombre quantique principal
$l = 0, 1, 2, \dots n - 1$	nombre quantique azimutal
$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$	nombre quantique magnétique

La forme de la fonction d'onde dépendant de trois nombres quantiques, Ψ portera en indices, lorsque c'est nécessaire, les valeurs de ces trois nombres dans l'ordre n, l, m . Il en sera de même des fonctions calculées à partir de Ψ .

L'image de l'atome hydrogène découlant des calculs précédents est de nature probabiliste. C'est une carte donnant, pour chaque triplet (n, l, m) , la probabilité d'observer l'électron en un point donné de l'espace. Plus précisément, la probabilité de trouver l'électron dans le volume $d\Omega$ entourant le point de coordonnées (r, θ, φ) vaut :

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (1.12)$$

La fonction (1.12) est représentée dans quelques cas simples aux paragraphes 1.1.7 et 1.1.10.

1.1.6 Définition d'une orbitale

On appelle *orbitale* chaque solution Ψ_{nlm} . Une orbitale décrit complètement l'électron dans l'état correspondant aux valeurs spécifiées des trois nombres quantiques. C'est-à-dire qu'elle contient toutes les informations qu'il est possible de connaître sur l'électron, telles que sa position, son énergie cinétique, son énergie potentielle.

1.1.7 Orbitale de l'atome hydrogène dans l'état fondamental

Par définition, l'état fondamental est l'état d'énergie minimum. Il correspond au cas $n = 1, l = 0, m = 0$. La fonction d'onde se réduit à

$$\Psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{r_0} \right)^{3/2} \exp(-r/r_0) \quad (1.13)$$

où

$$r_0 = \frac{4\pi h^2 \epsilon_0}{e^2 m_n} \quad (1.14)$$

La probabilité d'observer l'électron à une distance comprise entre r et $r + dr$ du noyau vaut :

$$P_{100}(r) dr = |\Psi_{100}(r)|^2 4\pi r^2 dr \quad (1.15)$$

La distance la plus probable de l'électron au noyau s'obtient en cherchant la valeur de r rendant maximum $P(r)$:

$$\frac{dP(r)}{dr} = 0 = \frac{8}{r_0^3} \left(r - \frac{r^2}{r_0} \right) \exp(-2r/r_0) \quad (1.16)$$

d'où

$$r = r_0 \quad (1.17)$$

On appelle r_0 le *rayon de la première orbite de Bohr*. D'après (1.14) $r_0 = 0,0529$ nm.

Cette notion d'orbite ne doit pas être interprétée d'une façon déterministe et rigide. L'orbite est simplement le lieu géométrique des points où la probabilité de trouver l'électron est maximum (fig. 1.4).

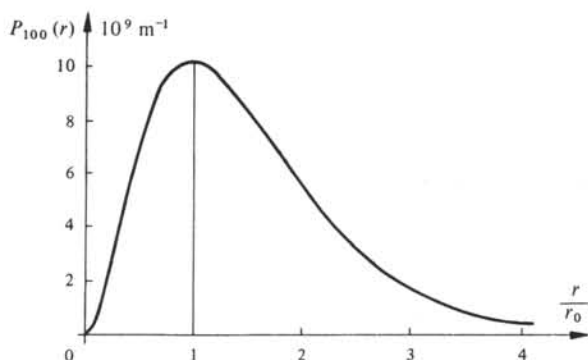


Fig. 1.4 Densité de probabilité de trouver l'électron à une distance r du noyau. (1.15)

1.1.8 Rayon de l'atome hydrogène dans l'état fondamental

On peut admettre que le rayon de l'atome est égal à la distance r du noyau à l'électron. Un spectateur constaterait qu'à chaque observation, le rayon de l'atome prend une valeur différente, mais qu'il reste le plus souvent proche de r_0 . Le rayon de l'atome est une variable aléatoire dont la valeur la plus probable est r_0 .

Pour illustrer les fluctuations de r , il est intéressant de calculer la probabilité d'observer un atome de rayon $0,1 r_0$, puis $10 r_0$. En rapportant ces probabilités à celles d'observer un atome de rayon r_0 on a, d'après (1.15) :

$$\frac{P_{100}(r)}{P_{100}(r_0)} = \frac{r^2}{r_0^2} \exp[2(1 - r/r_0)] \quad (1.18)$$

d'où

$$\frac{P_{100}(10r_0)}{P_{100}(r_0)} = 1,52 \cdot 10^{-6} \quad \text{et} \quad \frac{P_{100}(0,1r_0)}{P_{100}(r_0)} = 6,05 \cdot 10^{-2} \quad (1.19)$$

En chiffres ronds, on a donc 1 chance sur 17 d'observer un atome de rayon $r = 0,1 r_0$, et 1 chance sur 658 000 d'observer un atome de rayon $r = 10 r_0$.

1.1.9 Energie W de l'atome hydrogène dans l'état fondamental

Cette énergie apparaît (§ 1.1.4) comme une valeur propre de (1.4), lors de l'intégration de cette équation menant à la fonction d'onde Ψ_{100} . Le détail des calculs n'ayant pas été présenté, il est intéressant de retrouver maintenant cette énergie en introduisant la solution Ψ_{100} dans (1.4). Dans le cas présent où la fonction d'onde ne dépend pas de θ ni de φ , l'équation (1.4) se réduit à :

$$\frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} + W \right) \Psi = 0 \quad (1.20)$$

En posant $\Psi = \Psi_{100}$ dans cette équation et en écrivant pour simplifier

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{r_0} \right)^{3/2} \quad (1.21)$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m_n} \left(-\frac{2}{r} \frac{A}{r_0} \exp(-r/r_0) + \frac{A}{r_0^2} \exp(-r/r_0) \right) \\ + \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} + W \right) A \exp(-r/r_0) = 0 \end{aligned} \quad (1.22)$$

Cette équation doit être satisfaite pour toute valeur positive de r différente de zéro, il s'ensuit que les coefficients de $1/r \exp(-r/r_0)$ d'une part, et de $\exp(-r/r_0)$ d'autre part doivent être nuls. Cela conduit aux relations suivantes, respectivement :

$$\frac{\hbar^2}{m_n r_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (1.23)$$

et

$$W = -\frac{\hbar^2}{2m_n r_0^2} = -\frac{m_n e^4}{8\hbar^2 \epsilon_0^2} \quad (1.24)$$

La première n'apporte rien de nouveau puisqu'elle fournit une nouvelle fois la valeur de r_0 donnée par (1.14). Par la seconde on calcule :

$$W = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} \hat{=} -13,6 \text{ eV} \quad (1.25)$$

Des expériences de spectroscopie avaient montré bien avant 1928 (équation de Schrödinger) que le niveau énergétique le plus bas de l'atome hydrogène était précisément de $-13,6 \text{ eV}$. Ce fut un succès considérable pour la mécanique quantique naissante d'avoir retrouvé cette valeur par une voie purement théorique.

1.1.10 Orbitales de l'atome hydrogène dans un état excité. Cas particuliers

On considère ici les cas où n est quelconque, alors que $l=0$ et $m=0$. La fonction d'onde garde alors une symétrie sphérique et prend la forme :

$$\Psi_{n00}(r, \theta, \varphi) = A_n \exp\left(-\frac{r}{nr_0}\right) L_n^1\left(\frac{2r}{nr_0}\right) \quad (1.26)$$

où L_n^1 est un polynôme associé de Laguerre, du premier ordre et de degré $n-1$ (sect. 7.1). La densité de probabilité de trouver l'électron à une distance r du noyau : $P_{n00}(r)$ est représentée à la figure 1.5. On remarque que cette fonction présente un nombre de maxima égal à n , et que le rayon le plus probable augmente avec n .

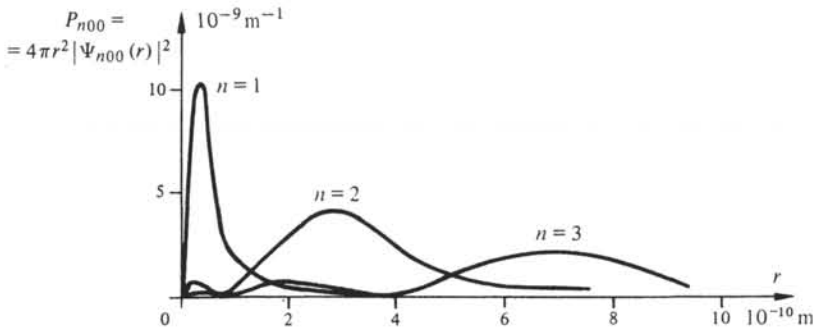


Fig. 1.5

L'énergie W_n de l'atome est donnée par :

$$W_n = -\frac{1}{n^2} \frac{\hbar^2}{2 m_n r^2} \quad (1.27)$$

On vérifie que cette expression se confond avec (1.24) si $n = 1$. D'autre part, on montre que (1.27) reste valable dans le cas général où n, l et m sont quelconques.

L'interprétation de ce qui précède est simple. Quand n croît, l'énergie de l'électron, négative, s'approche de zéro. Or, l'expression (1.1) utilisée pour décrire le potentiel $V(r)$ implique qu'un électron libre au repos possède une énergie nulle. Donc, plus n est grand, moins l'électron est lié au noyau et plus grand est le rayon le plus probable de l'atome.

1.1.11 Orbitales de l'atome hydrogène, cas général

Dès que $l \geq 1$ les orbitales et la densité de probabilité $P_{nlm} = |\Psi_{nlm}|^2$ présentent une dépendance angulaire. Toutefois la forme de Φ , donnée par l'équation (1.10), montre que P_{nlm} reste indépendant de φ , et garde donc une symétrie de rotation autour de l'axe z . C'est pourquoi il est d'usage de représenter P_{nlm} dans un diagramme polaire (fig. 1.6) tracé dans un plan contenant l'axe z .

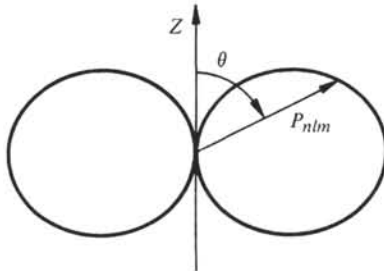


Fig. 1.6

L'allure de P_{nlm} se complique rapidement dès que l croît, comme en témoigne la figure 1.7 où l'on a représenté schématiquement toutes les formes de cette fonction pour $l = 3$.

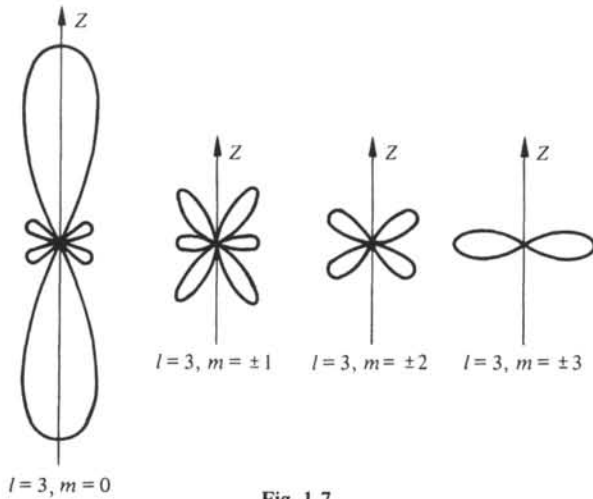


Fig. 1.7

1.1.12 Commentaire

Dans les atomes plus lourds que l'hydrogène la densité de probabilité présente des lobes semblables à ceux de la figure 1.7, quoique de forme encore plus complexe. L'existence de ces lobes joue un rôle très important dans de nombreux domaines, tel celui de la valence (sect. 1.3) ou celui de la liaison de super-échange (§ 3.5.3), pour ne citer que ces exemples.

1.2 TABLE DE MENDÉLÉEV

1.2.1 Introduction

Après avoir obtenu par la mécanique quantique les résultats remarquables qu'on vient d'esquisser à propos de l'atome hydrogène, il est naturel d'utiliser le même outil pour étudier les atomes plus complexes. Etablir finalement la table de Mendéléev en donnant tous les états électroniques de tous les éléments, et par conséquent leurs propriétés dans une certaine mesure, serait un travail de synthèse du plus haut intérêt.

Malheureusement, la complexité des calculs croît extrêmement vite dès que l'atome possède plus d'un électron, de sorte que le recours à des méthodes d'approximation est inéluctable. La plus simple de celles-ci, la méthode de Hartree sera décrite brièvement.

Auparavant, il faut encore rappeler deux notions importantes : le spin et le principe de Pauli. Bien que ces notions résultent chacune de théories relativement complexes, elles peuvent s'interpréter de façon simple.

1.2.2 Spin de l'électron. Définitions

Vers 1925, Uhlenbeck et Goudsmit ont montré que plusieurs résultats expérimentaux non prévisibles par les théories de l'époque pouvaient être expliqués à condition d'admettre que l'électron possède un moment cinétique intrinsèque.

On appelle *spin* ce moment cinétique intrinsèque, noté S .

D'un point de vue classique on peut imaginer que le spin est dû à une rotation de l'électron sur lui-même. L'électron étant chargé, on admet facilement que cette ro-

tation lui confère un moment magnétique propre, appelé *moment magnétique de spin*.

Bien que plausible, l'image de l'électron tournant sur lui-même doit être considérée avec prudence, car il est toujours illusoire de se représenter les phénomènes se déroulant dans l'infiniment petit à l'aide de modèles empruntés au monde à notre échelle.

Il existe un nombre quantique s associé à la projection S_z de S sur un axe z défini par exemple par un champ magnétique extérieur. Ce nombre ne peut prendre que les valeurs $+1/2$ et $-1/2$, il est relié à S_z par l'expression

$$S_z = s\hbar \quad (1.28)$$

Le spin est une notion totalement compatible avec la mécanique quantique non relativiste de Schrödinger, basée sur les équations (1.2) et (1.3). Toutefois cette mécanique ne prédit pas l'existence du spin, qui doit être introduit de manière indépendante. A partir des mêmes postulats que Schrödinger, Dirac (1929) a développé une théorie quantique relativiste qui *démontre* que l'électron possède un spin et que $s = \pm 1/2$.

En tenant compte du spin, il faut donc quatre nombres quantiques n, l, m, s pour définir complètement l'état de l'électron dans l'atome hydrogène.

1.2.3 Occupation des niveaux d'énergie

L'étude d'atomes à plusieurs électrons révèle l'existence, comme dans le cas de l'atome hydrogène, d'un nombre théoriquement infini de niveaux d'énergies *possibles* pour les électrons. Le modèle de Hartree (§ 1.2.7) permet encore d'associer à chacun d'eux un ensemble de quatre nombres quantiques n, l, m, s .

Dans l'état fondamental, qui est l'état correspondant à l'énergie minimum, tous les électrons devraient occuper le niveau d'énergie le plus bas. En admettant que (1.27) est encore valable, ce niveau correspondrait à :

$$n = 1, \quad l = 0, \quad m = 0, \quad s = \pm 1/2 \quad (1.29)$$

Mais l'expérience (observation des spectres) condamne radicalement cette façon de voir les choses. Dans l'état fondamental, *le système des électrons possède bien l'énergie minimum possible, mais chaque électron n'a pas l'énergie minimum possible pour un électron.*

En réalité, dans chaque niveau, le nombre de places disponibles pour accueillir des électrons est limité. C'est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli.

1.2.4 Énoncé du principe d'exclusion de Pauli

On peut exprimer ce principe de manière plus ou moins générale. L'énoncé le plus simple, immédiatement utilisable dans le modèle de Hartree, est le suivant :

Dans un atome à plusieurs électrons, deux électrons ne peuvent avoir le même ensemble de nombres quantiques n, l, m, s .

1.2.5 Etats électroniques de l'atome d'hélium

Très simple encore, l'atome d'hélium conduit déjà à des développements mathématiques nettement plus complexes que l'atome hydrogène. Dans un référentiel absolu

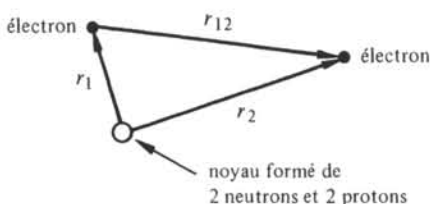


Fig. 1.8 Atome d'hélium.

centré sur le noyau pour les mêmes raisons que précédemment, trois distances : r_1 , r_2 , r_{12} doivent être prises en considération.

L'énergie potentielle de ce système comprend trois termes : Les deux premiers représentent l'énergie potentielle de chaque électron dans le champ du noyau, le troisième l'énergie potentielle du sous-système formé par les deux électrons. Les indices 1 et 2 servent à distinguer les électrons l'un de l'autre. En négligeant le spin, l'équation de Schrödinger prend la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} (\nabla_1^2 \Psi + \nabla_2^2 \Psi) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \Psi = W\Psi \quad (1.30)$$

Ψ dépend de 6 variables spatiales, qui sont les 3 coordonnées de chaque électron.

Cette équation n'est pas intégrable analytiquement, la séparation des variables est rendue impossible par la présence du terme e^2/r_{12} , représentant l'interaction électron-électron. Le recours aux méthodes numériques est donc obligatoire et parmi elles la méthode variationnelle est indiquée.

Grossièrement la procédure est la suivante, pour l'état fondamental. Une première estimation raisonnable de Ψ est établie, sur la base des solutions obtenues dans le cas de l'atome hydrogène par exemple. L'énergie du système peut alors être calculée grâce aux propriétés d'orthogonalité des fonctions d'onde. La qualité de cette première estimation doit ensuite être jugée par rapport à une deuxième estimation, qui serait en principe plus fine. Le Théorème des variations, lequel affirme ici que la solution exacte pour Ψ minimise l'énergie, fournit le critère d'appréciation. Des algorithmes existent qui facilitent, à chaque pas, la recherche d'une fonction Ψ meilleure. Par itérations, on peut ainsi trouver une fonction d'onde aussi précise que nécessaire.

1.2.6 Etats électroniques des atomes dont $Z > 2$

Considérons par exemple l'atome de gallium dont l'intérêt pratique est considérable dans le domaine de l'électro-optique pour la confection de diodes lumineuses ou dans celui des installations à haute puissance où certains alliages de gallium sont utilisés comme supraconducteurs.

Bien que le gallium, qui possède 31 électrons, soit encore un élément relativement léger, la démarche adoptée pour l'hélium conduirait à une équation de Schrödinger excessivement complexe :

- la fonction Ψ dépendrait de 93 variables spatiales,
- l'énergie potentielle comprendrait 496 termes, soit 465 termes d'interaction électron-électron, plus 31 termes d'interaction électron-noyau.

Il n'est pas possible de résoudre une telle équation dont l'existence offre davantage d'intérêt philosophique que pratique ! Dans ces conditions, une simplification du modèle atomique s'impose, et celle qu'on doit à Hartree [3] est à la base de nombreux calculs entrepris aujourd'hui dans ce domaine.

1.2.7 Modèle atomique de Hartree

L'essence de ce modèle est une méthode simplifiée pour le calcul de l'énergie d'interaction électron-électron. Au lieu de considérer individuellement et successivement toutes les paires d'électrons possibles, Hartree fait l'hypothèse que toutes les orbitales sont sphériques. Chaque électron évolue alors dans un potentiel sphérique, somme du potentiel du noyau et de celui créé par les $N-1$ autres électrons. Dans cette situation, l'équation de Schrödinger pour N électrons se laisse décomposer en N équations pour un électron. Ces équations sont du genre de celle rencontrée pour l'atome hydrogène, à ceci près que le potentiel $V(r)$ n'est plus en $1/r$, mais d'une forme plus complexe. Un procédé d'itération permet de trouver toutes les orbitales exactes selon le modèle, à partir d'orbitales initiales choisies arbitrairement.

Solutions d'équations de Schrödinger avec un potentiel sphérique, ces orbitales sont encore identifiables par 4 nombres quantiques n, l, m, s .

L'ensemble des électrons possédant un même n constitue une couche électronique, désignée par une majuscule.

Tableau 1.9 Equivalence nombre quantique n -couche électronique

n	1	2	3	4	5	6	7
Couche	K	L	M	N	O	P	Q

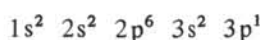
Chacune de ces couches est divisée en sous-couches correspondant aux valeurs de l et désignées par des minuscules.

Tableau 1.10 Equivalence nombre quantique l -sous-couche électronique

l	0	1	2	3	4	5	6	7
Sous-couche	s	p	d	f	g	h	i	j

La configuration électronique d'un atome est donnée par la succession des sous-couches occupées. Chaque sous-couche est décrite dans la notation xa^y où a est l'identification de la sous-couche par une lettre du tableau 1.10, x la valeur de n et y le nombre d'électrons dans la sous-couche.

La configuration de l'aluminium ($Z = 13$) s'écrit par exemple :



1.2.8 Energie et nombres quantiques

L'observation des spectres d'émission atomique constitue un moyen précis et puissant de comparaison des niveaux d'énergie déterminés théoriquement, avec les niveaux réels.

Malgré l'hypothèse simplificatrice relativement risquée d'un potentiel à symétrie sphérique, le modèle de Hartree fournit une prévision assez exacte des énergies des électrons appartenant à un atome. Les quatre nombres quantiques n, l, m, s servent donc souvent à répertorier ces énergies. Les variations d'énergie liées aux valeurs de m et s , beaucoup plus faibles que celles dépendant de n et l , seront négligées ici.

La figure 1.11 montre l'énergie W des électrons dans toutes les sous-couches formant les couches K à Q, en fonction de la charge Z du noyau, selon le modèle de Hartree. Bien que ces énergies soient représentées comme des fonctions continues, il est évident que seules les valeurs correspondant à Z entier ont une signification physique.

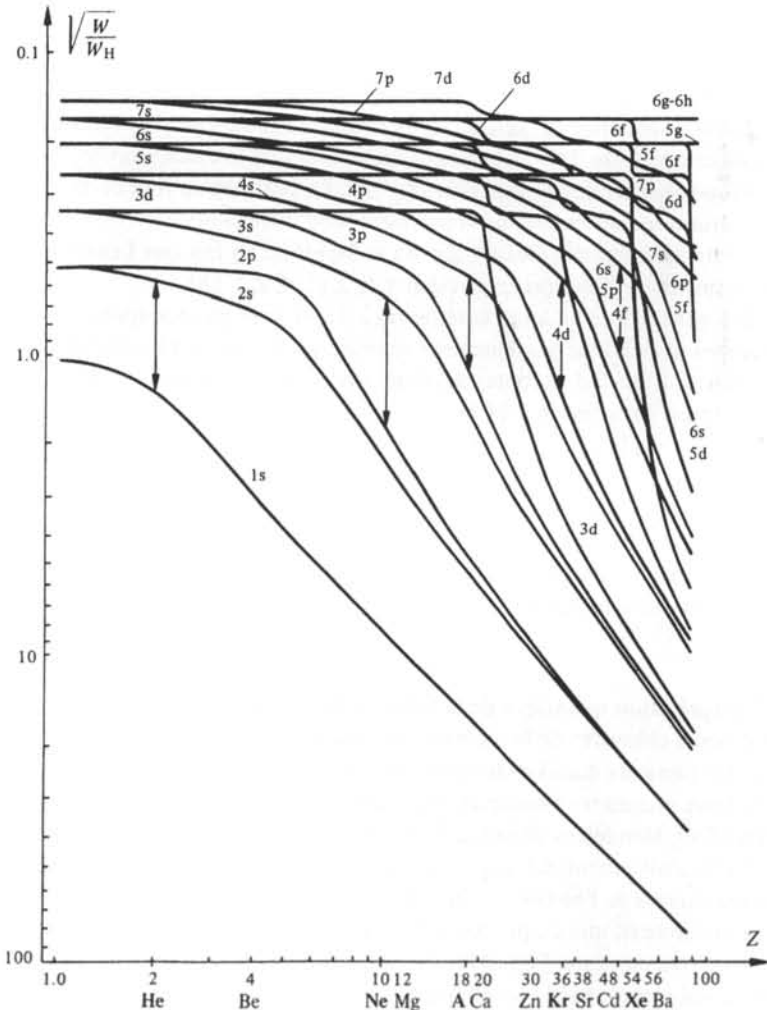


Fig. 1.11 W_H représente l'énergie de l'atome H dans l'état fondamental. D'après [4].

Dans les petites valeurs de Z , par exemple $Z \leq 18$ (argon), les énergies de toutes les sous-couches d'une même couche tendent vers une même valeur lorsque Z décroît. En effet, la diminution du nombre d'électrons entraîne une diminution de l'importance relative des interactions électron-électron devant les interactions électron-noyau. Il en résulte une ressemblance croissante de l'atome considéré avec l'atome hydrogène, cas limite où seule l'interaction électron-noyau subsiste.

Dans les hautes valeurs de Z , pour n petit, c'est-à-dire dans les couches profondes, on observe une autre convergence des énergies des sous-couches d'une même couche. Celle-ci est due à l'accroissement de l'interaction électron-noyau résultant de l'augmentation de la charge de ce dernier. Les énergies des sous-couches extérieures, où l'interaction électron-électron est moins marquée par la présence du noyau, restent assez différentes les unes des autres.

Dans les valeurs intermédiaires de Z la situation est plus complexe, mais, dans une couche donnée, l'énergie augmente toujours quand l croît.

Cette règle est insuffisante pour classer toutes les sous-couches par énergie croissante. Si l'on considère la couche M par exemple, l'énergie croît quand on passe des sous-couches 3s à 3p, puis 3d, *mais*, ainsi qu'en témoigne la figure 1.11, l'énergie de 4s est inférieure à celle de 3d, dans une plage de Z s'étendant approximativement de 6 à 23. Les sous-couches 1s, 2s, 2p, 3s, 3p comportant au total 18 électrons, la position du niveau 4s entre 3p et 3d ne peut influencer que la configuration électronique de l'état fondamental des atomes dont $Z > 18$. La position du niveau 4s est responsable de la structure particulière de la première série d'éléments de transition (§ 1.2.14).

L'entrelacement des niveaux 3p, 4s et 3d est lié au fait que l'énergie de 3d reste constante sur un large intervalle de valeurs de Z ($1 < Z \lesssim 18$).

Tant que les sous-couches extérieures à 3d ne sont pas occupées, un électron se trouvant seul dans 3d est pratiquement soumis, quelle que soit l'occupation des sous-couches intérieures à 3d, au potentiel d'un noyau virtuel portant une charge invariable e .

L'examen de la figure 1.11 montre que le cas cité n'est pas exceptionnel. Dans chaque couche dès la couche L, et de manière de plus en plus marquée quand n croît, les sous-couches correspondant aux valeurs de l les plus élevées possèdent une énergie constante sur une plage de Z de plus en plus étendue. Les entrelacements entre niveaux de couches différentes qui en résultent sont à l'origine des nombreuses irrégularités de la table de Mendéléev dont certaines forment des familles : les éléments de transition déjà cités, les terres rares, les actinides.

1.2.9 Interprétation quantique de la table de Mendéléev

Plusieurs chimistes de la seconde moitié du XIXe siècle avaient observé qu'en rangeant les éléments dans l'ordre croissant de leur poids atomique, une certaine périodicité de leurs propriétés chimiques et physiques apparaissait.

En 1869, Mendéléev dressa sa fameuse table dont l'intérêt n'a cessé de croître depuis. Si l'établissement, à l'origine intuitif, de cette table est l'un des événements les plus marquants de l'histoire de la chimie, son interprétation par la physique quantique constitue aussi une étape très importante. Au cours de celle-ci une équation d'apparence très modeste, l'équation de Schrödinger, a révélé la solution de nombreux problèmes qui avaient hanté les chimistes depuis des siècles !

L'édification théorique de la table de Mendéléev à partir des résultats du modèle

Tableau I.12 (première partie)

Couche	K	L	M	N	O	P	Q	
Sous-couche	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f 5g	6s 6p 6d 6f 6g 6h	7s	
Ligne 1*	1 H 2 He	1						
Ligne 2*	3 Li 4 Be 5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne	2 2 2 2 2 2 2 2	1 2 1 2 2 2 2 2					
Ligne 3*	11 Na 12 Mg 13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar	2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2	1 2 2 2 2 2 2 2				
Ligne 4*	19 K 20 Ca 21 Sc 22 Ti 23 V 24 Cr 25 Mn 26 Fe 27 Co 28 Ni 29 Cu 30 Zn 31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr	2 2	2 2	2 2	1 2			
Ligne 5*	37 Rb 38 Sr 39 Y 40 Zr 41 Nb 42 Mo 43 Tc 44 Ru 45 Rh 46 Pd 47 Ag 48 Cd 49 In 50 Sn 51 Sb 52 Te 53 I 54 Xe	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	1 2	

↑
↓
Éléments
de transition
(1e série)

↑
↓
Éléments
de transition
(2e série)

* Lignes de la table de Mendéléïev, voir tableau I.13.

(suite au verso)

Tableau 1.12 (suite)

Couche	K	L		M			N				O					P						Q
Sous-couche	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g	6h	7s
55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6				1						
56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6				2						
57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1			2						
58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6				2						
59 Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6				2						
60 Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6				2						
61 Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6				2						
62 Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6				2						
63 Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6				2						
64 Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1			2						
65 Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6				2						
66 Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6				2						
67 Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6				2						
68 Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6				2						
69 Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6				2						
70 Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6				2						
71 Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1			2						
72 Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2			2						
73 Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3			2						
74 W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4			2						
75 Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5			2						
76 Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6			2						
77 Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7			2						
78 Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9			1						
79 Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			1						
80 Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2						
81 Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	1					
82 Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	2					
83 Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	3					
84 Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	4					
85 At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	5	10			2	5					
86 Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6					
87 Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6				1	
88 Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6				2	
89 Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	1				
90 Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	2				
91 Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2		2	6	1				
92 U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3		2	6	1				
93 Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4		2	6	1				
94 Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5		2	6	1				
95 Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6		2	6	1				
96 Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7		2	6	1				
97 Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8		2	6	1				
98 Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10		2	6					
99 E	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11		2	6					
100 Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12		2	6					
101 Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13		2	6					
102 No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14		2	6					
103 Lw	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14		2	6	1				

*Lignes de la table de Mendéléev, voir tableau 1.13

de Hartree est en principe très simple. Il suffit de dénombrer les orbitales possibles par combinaison des valeurs de n , l , m et s , en respectant les règles du tableau 1.3, puis de les garnir d'électrons en respectant le principe d'exclusion de Pauli et en choisissant, quel que soit le nombre d'électrons, la configuration correspondant à l'énergie totale

minimum. Le résultat de ce travail figure au tableau 1.12. Le corps de ce tableau donne le nombre d'électrons dans les sous-couches. Ces nombres sont imprimés sur fond gris lorsque les sous-couches sont complètes.

Les propriétés chimiques d'un élément sont déterminées par le comportement des électrons qu'il possède dans la, voire les, sous-couches extérieures. Pour former des groupes d'éléments chimiquement voisins, il suffit de rassembler ceux dont la sous-couche extérieure correspond à une même valeur de l et possède le même nombre d'électrons. Dans la table de Mendéléév (tab. 1.13), ces groupes apparaissent en colonnes, à l'exception des terres rares et des actinides qui sont présentées horizontalement. Ces groupes sont traditionnellement repérés par des lettres et des chiffres romains.

1.2.10 Gaz rares

On appelle gaz rares les éléments occupant la colonne 0, située à droite de la table de Mendéléév.

Les gaz rares, sauf l'hélium, doivent leurs propriétés au fait que leur sous-couche extérieure est complète et de type p .

La figure 1.11 montre que pour les valeurs de Z correspondant aux gaz rares, l'énergie séparant la sous-couche p de la sous-couche s suivante est très élevée. Pourtant, si l'on ajoute une ou deux unités à la valeur de Z d'un gaz rare, les électrons requis pour assurer la neutralité des nouveaux atomes vont invariablement se loger dans la sous-couche s suivante, même si des sous-couches d , f , g ou h de la même couche que p sont à disposition (tab. 1.12).

Ce fait est important, car si l'on tentait d'exciter les électrons d'un gaz rare, ils suivraient le même chemin. Les gaz rares sont donc très difficiles à exciter. Comme ils ne créent pas de champs extérieurs (tout au moins en valeur moyenne sur le temps) en raison de la symétrie de leur configuration électronique, ils sont particulièrement inaptes à former des liaisons chimiques.

Bien que ne possédant pas de sous-couche p , l'hélium est aussi un gaz rare. Il en possède les deux caractéristiques spécifiques : la prochaine sous-couche susceptible d'être occupée est de type s d'une part, elle est située à un niveau très élevé par rapport à la dernière sous-couche normalement occupée d'autre part. Simplement, celle-ci est aussi de type s alors que dans tous les autres gaz rares elle est de type p .

Les gaz rares forment une référence pertinente pour la description des autres éléments.

1.2.11 Métaux alcalins

On appelle métaux alcalins, les éléments de la colonne IA du tableau 1.13, à l'exception de l'hydrogène.

La configuration électronique d'un métal alcalin est celle d'un gaz rare à laquelle un électron a été ajouté. Cet électron occupe, ainsi qu'on vient de le voir, la sous-couche s extérieure. Il possède une énergie relativement très élevée, il est donc peu lié. C'est pourquoi les métaux alcalins sont très actifs chimiquement (§ 1.3.7).

1.2.12 Métaux alcalino-terreux

Les éléments de la colonne IIA du tableau 1.13 sont appelés métaux alcalino-terreux. Leur configuration électronique est celle d'un métal alcalin à laquelle on a

	IA	IIA													0	
1s	1 H														2 He	
	1s ¹														1s ²	
2s	3 Li	4 Be														
	2s ¹	2s ²														
3s	11 Na	12 Mg														
	3s ¹	3s ²														
4s	19 K	20 Ca														
	4s ¹	4s ²														
5s	37 Rb	38 Sr														
	5s ¹	5s ²														
6s	55 Cs	56 Ba														
	6s ¹	6s ²														
7s	87 Fr	88 Ra														
	7s ¹	7s ²														
	s ¹	s ²														
			3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d	3d		
			3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰	3d ¹⁰	3d ¹⁰		
			4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d		
			4d ¹	4d ²	4d ³	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ⁹	4d ¹⁰	4d ¹⁰	4d ¹⁰		
			5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d		
			5d ¹	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ⁹	5d ¹⁰	5d ¹⁰	5d ¹⁰		
			6d													
			6d ¹													
			4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f	4f		
			4f ¹	4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹⁴	4f ¹⁴		
			5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f	5f		
			5f ¹	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁵	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁸	5f ⁹	5f ¹⁰	5f ¹⁴	5f ¹⁴		
			f ¹	f ²	f ³	f ⁴	f ⁵	f ⁶	f ⁷	f ⁸	f ⁹	f ¹⁰	f ¹¹	f ¹²	f ¹³	f ¹⁴

	III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII	IX	X	IB	II B
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	
3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰	
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	
4d ¹	4d ²	4d ³	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ⁹	4d ¹⁰	
71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	
5d ¹	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ⁹	5d ¹⁰	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	
6d ¹	5f ⁰	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁸	5f ⁹	5f ¹⁰	
7s ²	6d ²	6d ¹	6d ¹	6d ¹	6d ¹	6d ¹	6d ¹	6d ¹	6d ¹	
f ¹	f ²	f ³	f ⁴	f ⁵	f ⁶	f ⁷	f ⁸	f ⁹	f ¹⁰	

	III B	IV B	V B	VIB	VII B	0
5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
2s ² 2p ¹	2s ² 2p ²	2s ² 2p ³	2s ² 2p ⁴	2s ² 2p ⁵	2s ² 2p ⁶	
13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
3s ² 3p ¹	3s ² 3p ²	3s ² 3p ³	3s ² 3p ⁴	3s ² 3p ⁵	3s ² 3p ⁶	
31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
4s ² 4p ¹	4s ² 4p ²	4s ² 4p ³	4s ² 4p ⁴	4s ² 4p ⁵	4s ² 4p ⁶	
49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
5s ² 5p ¹	5s ² 5p ²	5s ² 5p ³	5s ² 5p ⁴	5s ² 5p ⁵	5s ² 5p ⁶	
81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
6s ² 6p ¹	6s ² 6p ²	6s ² 6p ³	6s ² 6p ⁴	6s ² 6p ⁵	6s ² 6p ⁶	
p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵	p ⁶	

Tableau 1.13 Table de Mendéléev.

ajouté un électron. Leur sous-couche s extérieure est donc remplie. Ils sont plus durs et moins actifs chimiquement que les métaux alcalins avec lesquels ils forment le bloc de gauche de la table de Mendéléév.

1.2.13 Halogènes

On appelle halogènes les éléments de la colonne VII B. Leur configuration électronique est celle d'un gaz rare auquel on aurait retiré un électron. Ils sont très actifs chimiquement puisqu'ils présentent un niveau vacant à une énergie relativement très basse (§ 1.3.7). Le fluor est l'élément le plus actif, sous certaines conditions on serait même parvenu à le combiner à des gaz rares et à former ainsi des molécules stables.

1.2.14 Groupes III A à VI B

En retirant des électrons de la configuration des gaz rares, jusqu'à n'en laisser plus qu'un dans la sous-couche p , on décrit les six colonnes du bloc de droite de la table de Mendéléév.

Le passage du bloc de gauche au bloc de droite est direct sur les trois premières lignes. Plusieurs propriétés des éléments, telles que l'énergie d'ionisation (c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour retirer un électron de l'atome) ou la valence varient régulièrement sur chaque ligne, des métaux alcalins aux halogènes. Ces trois lignes épuisent les nombres atomiques compris entre 1 et 18.

Au-delà de $Z = 20$, des espaces supplémentaires sont nécessaires pour accueillir les éléments formés par adjonction d'électrons dans les sous-couches d ou f . Le bloc central reçoit les atomes complétant d , il comprend trois lignes correspondant aux éléments de transition de première, deuxième et troisième série. Dans chacune de ces séries, les éléments ont des énergies d'ionisation et des propriétés chimiques semblables car sauf exceptions la sous-couche extérieure, de type s , possède toujours deux électrons.

1.2.15 Terres rares et actinides

Les deux bandes horizontales situées au bas du tableau accueillent les atomes complétant f . Pour $n = 4$ ce sont les *terres rares*, pour $n = 5$ les *actinides*.

Si l'on néglige les fluctuations de l'occupation de $5d$ dans les terres rares (0 ou 1 électron), et de $6d$ dans les actinides (0 ou 2 électrons) l'occupation des *quatre* sous-couches extérieures est la même à l'intérieur de chacune de ces séries. De là résulte la similitude chimique extrême des terres rares, respectivement des actinides.

1.3 LIAISONS

1.3.1 Introduction

Deux atomes séparés par une distance très grande par rapport à leurs diamètres constituent deux systèmes indépendants. En les rapprochant suffisamment l'un de l'autre, il se produit une superposition de leurs orbitales respectives qui modifie la forme du potentiel dans lequel évoluent les électrons. Il en résulte un changement des orbitales elles-mêmes et, par conséquent, une variation de l'énergie des électrons. A ce stade, les deux atomes forment un système.

Ces atomes exercent l'un sur l'autre une force répulsive si l'énergie du système augmente quand ils se rapprochent. Dans le cas contraire la force est attractive.

L'existence d'une force attractive est fréquente, comme en témoigne le nombre extrêmement élevé de molécules différentes et de substances se présentant sous forme condensée, c'est-à-dire solide ou liquide.

1.3.2 Notion de valence. Définitions

On appelle *liens de valence*, ou simplement *valences*, les liaisons qui réunissent les atomes et les molécules.

La *valence d'un élément* est le nombre d'atomes hydrogène avec lesquels il peut se combiner, ou qu'il peut remplacer.

1.3.3 Définition : énergie de cohésion

On appelle *énergie de cohésion* d'une molécule, l'énergie minimum dont il faut disposer pour dissocier les atomes qui la composent et les éloigner suffisamment les uns des autres pour qu'ils ne soient plus en interaction.

L'énergie de cohésion s'exprime ordinairement en eV/molécule ou en kJ/mole. (1 kJ/mole $\hat{=}$ $1,037 \cdot 10^{-2}$ eV/atome).

Cette notion s'applique également aux cristaux (sect. 1.4) qui peuvent être considérés comme des macro-molécules.

1.3.4 Types de valence

Selon leurs positions respectives dans la table de Mendéléev, les atomes établissent entre eux des liens de valence de natures différentes. On conçoit aisément que le mécanisme qui relie des atomes d'un même type, C dans le diamant par exemple, soit assez éloigné de celui qui lie Cl^- et Na^+ dans le sel de cuisine ! Il arrive aussi que des atomes de même nature puissent établir entre eux plusieurs types de liaisons différentes. Le carbone, par exemple, peut se présenter sous forme de graphite ou de diamant. La différence très grande entre ces deux substances (en particulier l'une est conductrice, l'autre isolante) donne une idée de l'influence des mécanismes de liaison sur les propriétés des matériaux, au sens le plus général du terme.

L'étude des liens de valence à partir d'équations fondamentales de la physique quantique n'a jusqu'ici été entreprise avec succès que dans les milieux cristallins et les molécules simples.

On distingue trois types de *liens de valence forts* ainsi nommés en raison de l'énergie de cohésion élevée qui leur est associée. Ce sont :

- la liaison ionique
- la liaison covalente (ou homopolaire)
- la liaison métallique

Parallèlement, il existe des *liens de valence faibles* :

- la liaison de Van der Waals
- la liaison dipolaire
- la liaison hydrogène

Il est rare qu'une liaison donnée appartienne strictement à l'un des types mentionnés. La plupart du temps, elle présente les caractères de deux, voire trois types simultanément, avec prédominance éventuelle de l'un d'eux. Par exemple, dans le cristal d'arséniure de gallium GaAs, le caractère covalent est environ deux fois plus apparent que le caractère ionique alors que dans NaCl le caractère ionique domine à 94 % le caractère covalent. Le silicium est purement covalent.

1.3.5 Propriétés générales des liaisons

L'existence d'un lien de valence entre deux atomes implique qu'ils exercent l'un sur l'autre une force attractive. Le fait que ce lien maintienne les atomes à une certaine distance $r = r_0$ peut être expliqué *classiquement* par l'existence d'une force répulsive d'une portée plus faible que la force attractive. Les forces répulsives et attractives se compensent exactement en $r = r_0$.

L'énergie potentielle $W_s(r)$ du système formé par les deux atomes est donnée par :

$$W_s(r) = W_a(r) + W_r(r) \quad (1.31)$$

Dans cette expression $W_a(r)$ et $W_r(r)$ représentent les énergies potentielles dues à la force attractive et à la force répulsive respectivement, $W_s(r)$ passe par un minimum pour $r = r_0$ (fig. 1.14). On peut choisir arbitrairement $W_s(r = \infty) = 0$.

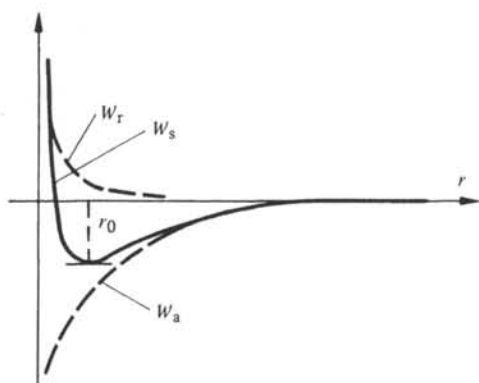


Fig. 1.14 Représentation schématique de W_s .

Les fonctions $W_a(r)$ et $W_r(r)$ peuvent être représentées, par exemple, par des expressions du type :

$$W_a(r) = -\frac{B}{r^n} \quad (1.32)$$

$$W_r(r) = \frac{A}{r^m} \quad (1.33)$$

où A et B sont des constantes positives. Il est nécessaire que $n < m$ pour que la force répulsive possède une portée plus courte que la force attractive. Dans le modèle de Lennard-Jones pour la valence de Van der Waals on a $n = 6$ et $m = 12$.

Il découle du choix de la valeur de W_s à l'infini, que l'énergie de cohésion W_c des deux atomes est donnée simplement par :

$$W_c = -W_s(r_0) \quad (1.34)$$

1.3.6 Calcul du module de compressibilité

Le module de compressibilité κ est défini par la relation :

$$\kappa = -\frac{1}{\Omega} \frac{\Delta\Omega}{\Delta P} \quad (1.35)$$

où $\Delta\Omega$ est la variation du volume Ω sous une variation de pression ΔP . Il est relié de façon simple à l'énergie de cohésion.

Soit un échantillon cubique de côté a , taillé dans un monocristal à réseau cubique simple (tab. 1.28), parallèlement aux axes cristallins. Soumis à une pression variant de 0 à ΔP , ce cube voit son arête diminuer de Δa . Pendant l'opération, la force moyenne exercée sur une face vaut $0,5 a^2 \Delta P$ et cette force se déplace de $0,5 \Delta a$. Soit $-W_s(r)$ l'énergie de cohésion par atome et Δr la variation de la distance interatomique due à ΔP . Comme Δr est petit devant r_0 , on peut exprimer $W_s(r)$ par un développement en série de Taylor autour de r_0 :

$$W_s(r_0 - \Delta r) \cong W_s(r_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 W_s}{\partial r^2} \right|_{r_0} (\Delta r)^2 \quad (1.36)$$

La dérivée du premier ordre est nulle puisque $W_s(r)$ passe par un minimum en r_0 (fig. 1.14).

Soit encore N le nombre volumique des atomes. En exprimant l'équivalence entre la variation de l'énergie de cohésion du cristal et le travail effectué sur lui par ΔP il vient :

$$6a^2 \frac{\Delta P}{2} \frac{\Delta a}{2} = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 W_s}{\partial r^2} \right|_{r_0} \Delta r^2 \cdot Na^3 \quad (1.37)$$

mais

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta r}{r_0} \quad (1.38)$$

et

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = \frac{(a - \Delta a)^3 - a^3}{a^3} \cong -\frac{3\Delta a}{a} \quad (1.39)$$

et

$$N = \frac{1}{r_0^3} \quad (1.40)$$

ce qui permet de tirer de (1.37)

$$\kappa = 9r_0 \left/ \frac{\partial^2 W_s}{\partial r^2} \right|_{r_0} \quad (1.41)$$

Cette équation relie directement l'énergie de cohésion à une grandeur macroscopique mesurable facilement.

1.3.7 Liaison ionique

La *liaison ionique* est la liaison existant entre ions portant des charges de signes opposés. Les métaux alcalins et les halogènes forment le plus facilement ces ions, car

tous deux acquièrent ainsi la configuration électronique d'un gaz rare. L'exemple classique est le chlorure de sodium dans lequel Na^+ a la configuration du néon et Cl^- celle de l'argon.

La distribution de la charge électronique des gaz rares présente une symétrie sphérique qu'on retrouve en grande partie dans les ions possédant la même configuration électronique. Le champ créé par ces ions est donc lui-même à symétrie sphérique, approximativement. Il en résulte que *la valence ionique est non directionnelle*. On peut donc considérer les ions comme des sphères, dont le diamètre varie en fonction de la nature chimique de l'ion. Sous l'action des forces attractives et répulsives mentionnées au paragraphe 1.3.5, ces sphères s'agencent de manière à ce que l'énergie de cohésion soit maximum. Les forces attractives sont de nature coulombienne. Les forces répulsives sont dues à une augmentation de l'énergie des électrons, exigée par le principe de Pauli au moment où les orbitales des ions se chevauchent.

Les composés formés d'un halogène et d'un métal alcalin, en particulier, forment des cristaux appelés cristaux ioniques. Ils possèdent la structure du NaCl ou celle du CsCl (fig. 1.15), selon le rapport des diamètres des ions en présence.

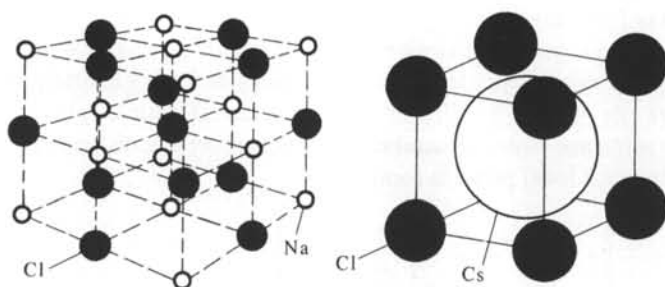


Fig. 1.15 Cristaux ioniques.

1.3.8 Caractéristiques des cristaux ioniques

- Les cristaux ioniques sont *durs*, car leur énergie de cohésion est élevée, de l'ordre de 750 kJ/mole pour les composés halogène-métal alcalin. Par comparaison, l'énergie de cohésion typique de la valence de Van der Waals est de l'ordre de 10 kJ/mole. Pour la même raison, leur *point de fusion est élevé*.
- Leur *conductivité électronique est faible* car les électrons sont solidement attachés aux ions. A haute température une conduction ionique apparaît.
- Leur *permittivité est élevée* et varie faiblement avec la température et la fréquence (§ 4.3.5).

1.3.9 Energie de cohésion d'un cristal ionique

Considérons un cristal formé de $N/2$ ions de charge $+q$ et $N/2$ ions de charge $-q$. On suppose N assez grand pour qu'il soit possible de négliger la diminution de l'énergie de cohésion des atomes voisins de la surface.

L'énergie potentielle du sous-système formé de ions N_0 i et j séparés par une

distance r_{ij} vaut :

$$W_{ij} = \frac{A}{r_{ij}^m} \pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r_{ij}} \quad (1.42)$$

Le premier terme représente l'énergie résultant du travail de la force répulsive à courte portée (1.33). Le second terme représente l'énergie due à la force coulombienne, attractive (signe $-$) si les ions sont de signes opposés, répulsive (signe $+$) dans le cas contraire.

L'énergie totale W_i d'un ion de référence No i vaut :

$$W_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N W_{ij} \quad (1.43)$$

et l'énergie de cohésion totale W_c du cristal :

$$W_c = -\frac{N}{2} W_i \quad (1.44)$$

Dans cette expression figure le facteur $N/2$ et non N car chaque couple d'ions doit être pris une fois seulement.

L'exposant m est grand par rapport à 1, il vaut 12 dans le modèle de Lennard Jones (§ 1.3.5). Par rapport aux forces coulombiennes, la force à courte portée décroît donc assez vite pour qu'il suffise de considérer son effet sur les plus proches voisins de l'ion de référence. Soit z le nombre de ces voisins, et a la distance qui les sépare de l'ion de référence, (1.44) prend la forme :

$$W_c = -\frac{N}{2} \left[z A a^{-m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\pm q^2}{r_{ij}} \right) \right] \quad (1.45)$$

Il y a environ $5 \cdot 10^{19}$ atomes dans 1 millimètre cube de NaCl, de sorte que même si la somme dans (1.45) converge lentement, on ne fait pas d'erreur sensible en prenant $N = \infty$. En posant, par définition de p_{ij} :

$$r_{ij} = a p_{ij} \quad (1.46)$$

il vient

$$W_c = -\frac{N}{2} \left(z A a^{-m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha q^2}{a} \right) \quad (1.47)$$

où

$$\alpha = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} \frac{\pm 1}{p_{ij}} \quad (1.48)$$

est la *constante de Madelung*. Cette constante est sans dimension, et dépend seulement de la structure du cristal (§ 1.3.10).

La valeur de a à l'équilibre, notée a_0 , s'obtient en annulant la dérivée de (1.47) :

$$\frac{dW_c}{da} = 0 = \frac{N}{2} \left(-m z A a_0^{-(m+1)} + \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0} a_0^{-2} \right) \quad (1.49)$$

d'où

$$a_0 = \left(\frac{4\pi \epsilon_0 m z A}{\alpha q^2} \right)^{\frac{1}{m-1}} \quad (1.50)$$

ce qui donne, pour l'énergie de cohésion totale du cristal :

$$W_c = \frac{N}{2} \frac{\alpha q^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \left(1 - \frac{1}{m} \right) \quad (1.51)$$

Cette expression montre que la part de l'énergie résultant des forces coulombiennes est m fois plus élevée que celle résultant des forces à courte portée.

1.3.10 Calcul de la constante de Madelung

La constante de Madelung se calcule très facilement dans le cas théorique d'une rangée d'ions (fig. 1.16). Dans ce cas l'on a simplement $p_{ij} = 1, 2, 3, \dots$

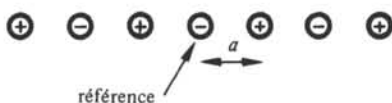


Fig. 1.16

En prenant un anion comme ion de référence

$$\alpha = \sum \frac{\pm 1}{p_{ij}} = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) \quad (1.52)$$

Or on sait que :

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} \quad (1.53)$$

d'où, en posant $x = 1$

$$\alpha = 2 \ln 2 \quad (1.54)$$

Dans les structures réelles à trois dimensions, le calcul de α nécessite quelques astuces, en raison de la convergence lente de la série. Le tableau 1.17 donne la constante de Madelung pour trois structures importantes.

Tableau 1.17

Type de structure		α
Chlorure de sodium	NaCl (fig. 1.15)	1,747565
Chlorure de césium	CsCl (fig. 1.15)	1,762675
Blende de zinc	ZnS (fig. 2.44)	1,6381

1.3.11 Liaison covalente

Comme la liaison ionique, la *liaison covalente* ramène la configuration électronique des atomes impliqués à celle d'un gaz rare. Les mécanismes de ces deux liaisons

restent cependant très différents. Dans la liaison covalente, il n'y a pas transfert d'électrons d'un atome à l'autre, mais mise en commun de certains électrons de chaque atome.

La molécule de chlore Cl_2 constitue un exemple typique de liaison covalente. Il manque un électron à l'atome de chlore pour avoir la configuration de l'argon. Sa couche M comprend donc 7 électrons, c'est-à-dire 3 couples d'électrons de spins opposés (électrons appariés), plus un électron non apparié (on dit aussi célibataire). Si leurs électrons non appariés sont de spins opposés, deux atomes de chlore peuvent se lier pour posséder en commun ces électrons célibataires et compléter ainsi leur sous-couche 3p sans violation du principe de Pauli (fig. 1.18). Au cours de ce processus, l'énergie de chaque atome baisse de 1,25 eV, ce qui revient à dire que la molécule de chlore se forme avec une énergie de cohésion de 2,5 eV.

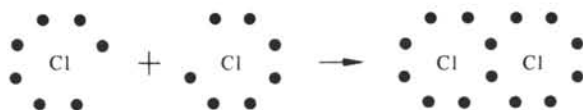


Fig. 1.18 Représentation schématique de la molécule Cl_2 : ●, électrons de la couche M.

Les candidats possibles pour ce type de liaison se trouvent dans la partie droite de la table de Mendéléév (tab. 1.19), à l'exception de l'hydrogène dont la molécule H_2 est aussi formée par liaison covalente.

5 B 3 $2s^2 2p$	6 C <u>2,4</u> $2s^2 2p^2$	7 N <u>3,5</u> $2s^2 2p^3$	8 O 2 $2s^2 2p^4$	9 F 1 $2s^2 2p^5$	1 H 1 $1s$
	14 Si 4 $3s^2 3p^2$	15 P <u>3,5</u> $3s^2 3p^3$	16 S <u>2,4,6</u> $3s^2 3p^4$	17 Cl 1,3,5,7 $3s^2 3p^5$	
	32 Ge 4 $4s^2 4p^2$	33 As <u>3,5</u> $4s^2 4p^3$	34 Se <u>2,4,6</u> $4s^2 4p^4$	35 Br 1,3,5,7 $4s^2 4p^5$	
		52 Te <u>2,4,6</u> $5s^2 5p^4$	53 I 1,3,5,7 $5s^2 5p^5$		
		85 At <u>1,3,5,7</u> $6s^2 6p^5$			

← valences (les valeurs les plus fréquentes sont soulignées)
← configuration des deux sous-couches extérieures

Tableau 1.19

Le tableau 1.19 montre que la relation entre la valence d'un élément et la place qu'il occupe dans la table de Mendéléév n'est pas simple dans le cas de la covalence. Le fluor possède toujours une valence égale à 1, on pourrait s'attendre à ce qu'il en soit de même pour le chlore qui appartient à la même colonne. Or, cet élément présente selon les cas des valences de 1, 3, 5 et même 7. Ceci démontre qu'en plus des électrons de la sous-couche p, les électrons de la sous-couche s participent à l'occasion aux liens de valence. La modification des orbitales liée à ce phénomène est appelée *hybridation des orbitales*. L'hybridation résulte de la superposition des orbitales originales de l'atome considéré avec celles de ses voisins.

L'anisotropie très forte des orbitales p (fig. 1.20), respectivement des orbitales formées par hybridation (fig. 1.21) confère à la liaison covalente un *caractère directionnel marqué*.

1.3.12 Hybridation du carbone

Le carbone représente un cas d'hybridation particulièrement important. Il est bien connu que C présente presque toujours une valence 4, bien que cet élément ne possède que 2 électrons dans 2 p. Il faut donc que l'un des électrons dans 2 s passe à un niveau vacant dans 2 p pour assurer l'existence des 4 électrons célibataires nécessaires. L'accroissement d'énergie lié à ce transfert se trouve largement compensé par la formation de quatre liaisons au lieu de deux.

Une modification des fonctions densité de probabilité $P_{nlm} = |\Psi_{nlm}|^2$ par hybridation est représentée schématiquement aux figures 1.20 et 1.21. Dans l'atome libre, P_{nlm} possède une symétrie de révolution autour de l'axe z (§ 1.1.11) pour toutes les valeurs de $n l m$. Après hybridation, chaque fonction densité de probabilité possède un axe de symétrie propre, se dirigeant vers les sommets d'un tétraèdre régulier dont l'atome C occuperait le centre.

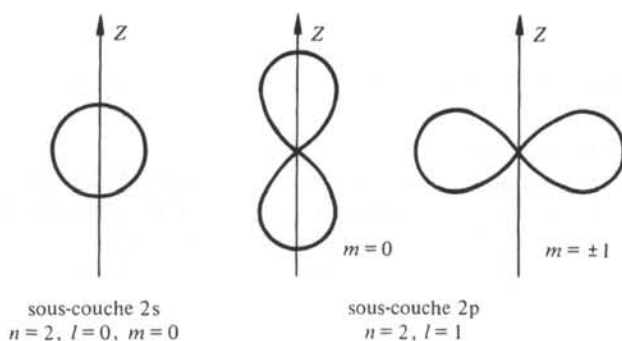


Fig. 1.20 Fonctions densité de probabilité $P_{nlm} = |\Psi_{nlm}|^2$ de l'atome libre.

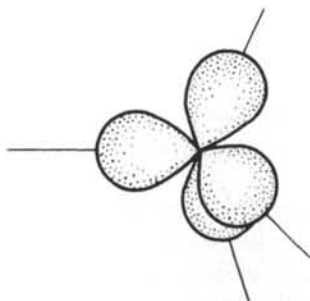


Fig. 1.21 Fonctions densité de probabilité après hybridation.

D'autres modifications des orbitales de l'atome libre sont possibles. Celle de la figure 1.21 correspond à l'*hybridation tétraédrique*, observable dans de très nombreux composés de carbone, tels que le polyéthylène, le polychlorure de vinyle (fig. 4.15) ou le méthane CH_4 etc ..., et dans le diamant.

1.3.13 Caractéristiques des cristaux covalents

Les atomes susceptibles d'établir 3 liens de covalence ou davantage peuvent former des cristaux covalents. Le plus représentatif de ceux-ci est le diamant (fig. 1.22)

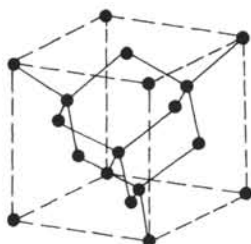


Fig. 1.22 Structure du diamant.

Le germanium et le silicium ont la même structure cristalline que le diamant et tous trois sont des cristaux purement covalents. Le carbure de silicium SiC par contre n'est pas purement covalent, les liaisons dans ce cristal présentent un certain caractère ionique.

Les propriétés des cristaux covalents ou à caractère covalent dominant peuvent être résumées comme suit.

- Leur *point de fusion est élevé* car leur énergie de cohésion est grande : 714 kJ/mole pour le diamant qui se sublime dès 3 652 °C et 1 186 kJ/mole pour le carbure de silicium qui fond à 2 600 °C.
- Ils sont *très peu déformables* en raison du caractère directionnel de la liaison, duquel résulte encore un *arrangement spatial relativement peu dense* des atomes (faible facteur de remplissage atomique (§ 1.4.8)).
- Ce sont des *isolants* ou des *semi-conducteurs*, car les électrons de valence sont fortement liés aux atomes et la conductivité par ions est négligeable.

1.3.14 Liaison métallique

La conductivité électrique des métaux ainsi que leur observation par diffraction de rayons X (sect. 1.6) indiquent qu'ils sont formés d'un réseau d'ions positifs plongés dans un gaz d'électrons très mobiles. La liaison responsable de l'édification de ce réseau peut être considérée comme un cas limite de liaison covalente, dans lequel des électrons seraient mis en commun par tous les ions du cristal. On l'appelle *liaison métallique*.

Les métaux, qui occupent la partie gauche de la table de Mendéléev, possèdent peu d'électrons dans leur sous-couche extérieure. L'énergie de ces électrons étant relativement élevée, ils peuvent être facilement arrachés pour former une liaison. Considérons le cas simple d'un métal alcalin, le sodium par exemple. Cet élément ne possède qu'un électron dans 3 s et cristallise dans un réseau cubique centré (tab. 1.28). Il doit donc se lier avec huit voisins, au moyen d'un seul électron! C'est pourquoi il ne peut former avec aucun d'eux un lien de covalence à proprement parler, mais on peut considérer qu'il établit avec chacun d'eux en moyenne, un tel lien pendant 1/8 du temps. La mobilité des électrons de valence impliquée par ce processus explique la haute conductivité des métaux.

La liaison métallique, qui met en jeu plus de deux électrons de 3 s, n'est pas en contradiction avec le principe de Pauli car chaque niveau électronique de l'atome isolé s'élargit en une bande formée d'autant de niveaux discrets très voisins qu'il y a d'atomes dans le cristal (§ 2.6.17).

Dans les métaux aux configurations électroniques plus complexes que Na, une hybridation se produit assez souvent. C'est particulièrement le cas dans les métaux de transition.

1.3.15 Caractéristiques des cristaux métalliques

La liaison métallique est caractérisée par une énergie de cohésion en moyenne plus faible que la liaison covalente ou ionique. A titre d'exemple, cette énergie vaut 311 kJ/mole dans l'aluminium et 386 kJ/mole dans le fer.

- Les cristaux métalliques sont *ductiles*. Cette propriété découle du caractère non directionnel de la liaison métallique.
- Moyennant certaines analogies physico-chimiques, des métaux différents peuvent être mélangés, parfois en toutes proportions, et former des *alliages*. Ceci provient du fait que le nombre exact d'électrons disponibles pour établir la liaison n'influence pas celle-ci de manière importante.
- La haute *conductivité électrique* des cristaux métalliques a déjà été mentionnée. Elle s'accompagne d'une haute *conductibilité thermique*, liée elle aussi à la mobilité des électrons.

1.3.16 Liaison de Van der Waals

Les liaisons ioniques, covalentes ou métalliques résultent toutes de la tendance de la configuration électronique des atomes à se rapprocher de celle des gaz rares. Quelle est donc la nature de la liaison permettant aux gaz rares de se présenter, à basse température, sous forme liquide ou solide? Il ne devrait y avoir aucune interaction entre deux atomes de gaz rares, puisqu'ils ne produisent pas de champ électrique à l'extérieur, en raison de la symétrie parfaite de leur charge électronique.

En réalité, cette symétrie n'est parfaite qu'en valeur moyenne sur le temps. A chaque instant, la probabilité qu'un atome de gaz rare présente un moment dipolaire \mathbf{p}_1 différent de zéro n'est pas nulle. Le champ électrique E produit par \mathbf{p}_1 induit dans un atome à la distance r un moment dipolaire \mathbf{p}_2 donné (§ 4.3.2) par :

$$\mathbf{p}_2 = \alpha E \quad (1.55)$$

où α est le facteur de polarisation de l'atome portant \mathbf{p}_2 .

La *liaison de Van der Waals* est due à la force attractive que \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 exercent l'un sur l'autre.

Dans le cas de la figure 1.23 cette force F évaluée sur \mathbf{p}_2 vaut ([52] p. 461) :

$$F = - \frac{3 p_1 p_2}{2\pi \epsilon_0 r^4} \frac{r}{r} \quad (1.56)$$

L'énergie potentielle W_s du système formé par les deux dipôles s'exprime par :

$$W_s = \int_{\infty}^r F \cdot d\mathbf{r}' \quad (1.57)$$

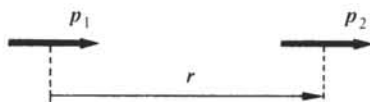


Fig. 1.23

Compte tenu de (1.55), (1.56) et (4.29), il vient :

$$W_s = \int_{\infty}^r \frac{3p_1}{2\pi\epsilon_0 r^4} \frac{\alpha p_1}{2\pi\epsilon_0 r^3} dr' = - \frac{2\alpha p_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \quad (1.58)$$

On retrouve dans (1.58) la dépendance en $1/r^6$ annoncée pour l'énergie d'attraction dans le modèle de Lennard-Jones (§ 1.3.5).

Plus le nombre atomique est élevé, plus les moments dipolaires instantanés peuvent être importants. Dans les substances à liaison de Van der Waals dominante, l'énergie de cohésion et par conséquent les points de fusion et d'ébullition croissent donc avec Z . L'exemple des gaz rares (tab. 1.24) est particulièrement représentatif.

Tableau 1.24

Gaz	Z	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C
He	2	—	- 268,9
Ne	10	- 248,7	- 245,9
A	18	- 189,2	- 185,5
Kr	36	- 156,6	- 152,9
Xe	54	- 112	- 107,1
Rn	86	- 71	- 61,8

La liaison de Van der Waals est présente dans tous les matériaux, mais elle est le plus souvent masquée par des liaisons plus fortes. Elle est responsable de la liquéfaction et de la solidification des gaz à molécules symétriques, tels que H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , etc. Elle joue un rôle important dans de nombreux composés organiques, en particulier dans les polymères thermoplastiques, où elle relie entre elles les macromolécules à structure linéaire (sect. 4.11). La faible énergie de cohésion de la liaison de Van der Waals (< 40 kJ/mole) est responsable du ramollissement de ces matériaux à la chaleur.

1.3.17 Liaison dipolaire

On appelle *liaison dipolaire*, la liaison qui s'établit entre des molécules possédant un moment dipolaire *permanent*. L'eau en est un exemple typique ($p = 6,2 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$). C'est une liaison directionnelle, caractérisée par une énergie de cohésion inférieure à 20 kJ/mole.

1.3.18 Liaison hydrogène

Ne possédant qu'un électron, l'atome H ne peut établir de lien covalent avec plus d'un atome. Toutefois ce lien étant formé, avec un halogène par exemple, la molécule présente une forte asymétrie, puisqu'elle consiste pratiquement en un anion portant un proton à sa périphérie. Dans cette situation, le proton peut attirer un second atome, qui se trouvera ainsi lié au premier par la *liaison hydrogène*. L'énergie de cohésion de cette liaison est comparable à celle de la liaison de Van der Waals.

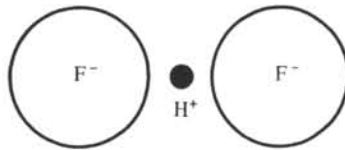


Fig. 1.25 Exemple de liaison hydrogène : l'ion HF_2^- .

1.4 ÉTAT CRISTALLIN

1.4.1 Notions fondamentales, définitions

La caractéristique fondamentale d'un matériau dans l'*état cristallin* est d'être formé d'un arrangement périodique d'atomes ou de molécules.

L'étude des cristaux est l'objet d'une science, la *cristallographie*, qui permet, au moyen d'un langage spécifique, de décrire de façon concise les édifices cristallins les plus complexes. Seuls les éléments de cette science nécessaires pour l'étude des cristaux simples sont présentés ici.

La description d'un cristal fait appel aux notions de *réseau spatial* et de *motif*.

Dans l'espace à trois dimensions, il y a 14 façons différentes de répartir périodiquement des points, de manière que *chaque point possède le même nombre de premiers voisins, situés aux mêmes distances, dans les mêmes directions*. Les 14 réseaux spatiaux correspondants sont les *réseaux de Bravais*.

On appelle *noeud réticulaire*, ou simplement *noeud*, chacun des points constituant un réseau de Bravais.

Le plus petit prisme dont les sommets sont occupés par des noeuds, permettant de reconstituer tout le réseau par des opérations de translation selon 3 axes de l'espace, est appelé *maille*, ou *cellule élémentaire du réseau*.

Un réseau peut être défini par ses 3 vecteurs fondamentaux a_1, a_2, a_3 construits sur 3 arêtes de la maille.

Dans chaque réseau, il existe une infinité de mailles différentes, possédant toutes le même volume. Parmi celles-ci on choisit généralement celle dans laquelle les modules de a_1, a_2, a_3 sont minimum.

On passe de l'entité géométrique que représente un réseau de Bravais à un cristal réel, en limitant l'étendue du réseau à un volume fini et en associant à chaque noeud un même *motif* formé d'un ou plusieurs atomes ou molécules.

L'ensemble formé par le réseau de Bravais et le motif définit la *structure cristalline* (fig. 1.26), qui, complétée par la connaissance des vecteurs fondamentaux donne une description complète du cristal.

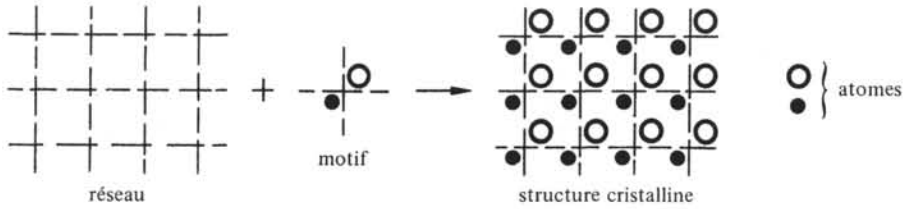


Fig. 1.26 Exemple de structure cristalline à deux dimensions.

La position du noeud par rapport au motif peut être choisie arbitrairement. Au lieu d'être placé approximativement au milieu de 2 atomes (fig. 1.26) le noeud pourrait par exemple se trouver sur l'un ou l'autre des atomes.

Par regroupement des réseaux de Bravais possédant une même maille, on définit 7 systèmes cristallins (fig. 1.27 et tab. 1.28).

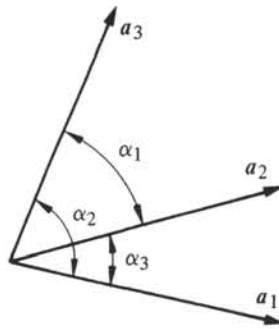


Fig. 1.27 Convention pour désigner les angles des vecteurs fondamentaux.

Un échantillon cristallin dans lequel les vecteurs fondamentaux ont la même orientation partout est appelé *monocristal*. Dans le cas contraire, il s'agit d'un *polycristal*. Un polycristal est un assemblage de monocristaux qu'on appelle plus volontiers, dans ce cas, des *grains*.

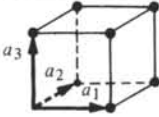

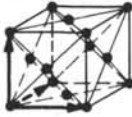
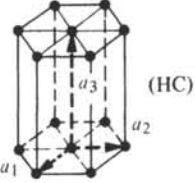
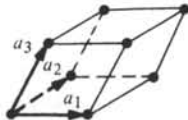
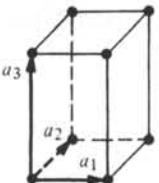

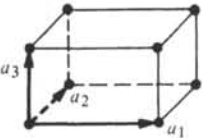
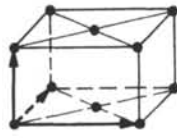
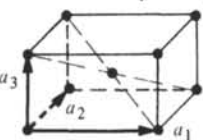
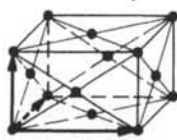
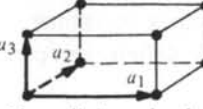
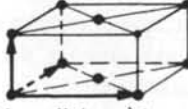
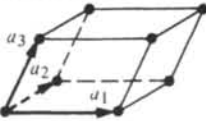
1.4.2 Repérage d'un point dans un cristal

La position d'un point est donnée par ses coordonnées selon trois axes x_1, x_2, x_3 , prolongeant respectivement les vecteurs fondamentaux a_1, a_2, a_3 . Sur chaque axe le module du vecteur fondamental est pris comme unité. Il résulte de la périodicité du cristal et de la définition de la maille que les coordonnées d'un point peuvent toujours être ramenées à trois nombres inférieurs à 1. Dans NaCl par exemple (réseau CFC, fig. 1.15), si l'on choisit l'origine des axes sur Na, le motif est formé de Na en $(0,0,0)$ et Cl en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$.

1.4.3 Repérage d'une direction dans un cristal

Une direction est donnée par ses cosinus directeurs sur x_1, x_2, x_3 , multipliés par la plus petite constante faisant de ces trois nombres des entiers. Ils sont écrits en-

Tableau 1.28

Systèmes cristallins	Réseaux de Bravais		
<p>Cubique</p> $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$			
	Cubique simple (CS)	Cubique centré (CC)	Cubique à faces centrées (CFC)
<p>Hexagonal</p> $a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$ $\alpha_3 = 120^\circ$			
<p>Rhomboédrique</p> $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$			
<p>Tétragonal ou quadratique</p> $a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$			
	Tétragonal simple	Tétragonal centré	
<p>Orthorhombique</p> $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$			
	Orthorhombique simple	Orthorhombique à bases centrées	
			
	Orthorhombique centré	Orthorhombique à faces centrées	
<p>Monoclinique</p> $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ \neq \alpha_3$			
	Monoclinique simple	Monoclinique à bases centrées	
<p>Triclinique</p> $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$			

tre crochets, et surlignés s'ils sont négatifs. Un ensemble de directions équivalentes est noté entre parenthèses pointues.

Dans un cristal cubique simple par exemple, les directions parallèles aux axes s'écrivent $[100]$ $[010]$ $[001]$ $[\bar{1}00]$ $[0\bar{1}0]$ $[00\bar{1}]$. Toutes ces directions équivalentes sont désignées collectivement comme *directions de la forme* $\langle 100 \rangle$.

1.4.4 Repérage d'un plan dans un cristal, indices de Miller

L'équation d'un plan coupant x_1, x_2, x_3 aux abscisses u_1, u_2, u_3 a la forme :

$$\frac{x_1}{u_1} + \frac{x_2}{u_2} + \frac{x_3}{u_3} = 1 \quad (1.59)$$

Ce plan est décrit par les indices de Miller (h, k, l) toujours écrits entre parenthèses rondes et définis par les relations :

$$h = A \frac{1}{u_1} \quad k = A \frac{1}{u_2} \quad l = A \frac{1}{u_3} \quad (1.60)$$

où la constante A fait de h, k et l , trois entiers aussi petits que possible.

Un ensemble de plans équivalents est noté entre accolades. Par exemple, les plans parallèles aux plans de coordonnées dans un système cubique simple (fig. 1.29) ont les indices de Miller (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$. Ils sont équivalents les uns aux autres, ce sont les *plans de la forme* $\{100\}$.

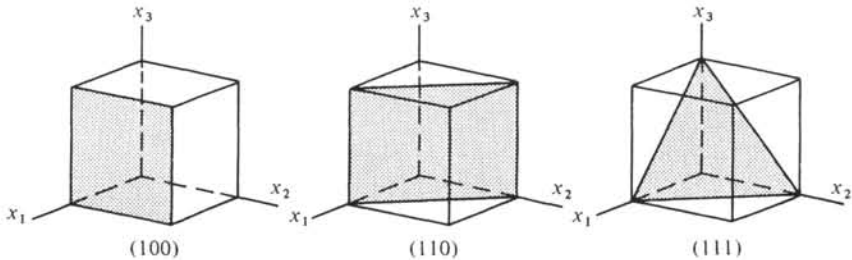


Fig. 1.29 Indices de Miller et plans correspondants.

1.4.5 Commentaire

La structure cristalline d'un matériau dépend avant tout des dimensions relatives des atomes et de la nature des liens de valence. Bon nombre de matériaux d'une grande importance pratique possèdent des structures cristallines relativement simples. Avant de décrire les plus courantes, il est utile de définir trois paramètres utilisés fréquemment pour les caractériser.

1.4.6 Rayon atomique. Définition

On appelle *rayon atomique* d'un élément, la moitié de la distance séparant le centre d'un atome du centre de son premier voisin, dans le cristal de cet élément.

1.4.7 Coordination. Définitions

On appelle *coordination d'un atome*, le nombre de ses premiers voisins.

Quand tous les atomes d'un cristal ont la même coordination, celle-ci est appelée *coordination du cristal*.

1.4.8 Facteur de remplissage atomique et modèle des sphères dures. Définitions

On appelle *modèle des sphères dures* la représentation schématique d'un cristal comme un empilement de sphères en contact les unes avec les autres dans certaines directions.

Dans ce modèle, le *facteur de remplissage atomique* est le quotient du volume des sphères compris dans la maille, par le volume de la maille elle-même.

1.4.9 Cristaux à un seul type d'atomes

Dans les cristaux où tous les atomes sont identiques, la structure ne dépend que du degré d'isotropie des orbitales par lesquelles s'établissent les liens de valence.

Lorsque ces orbitales sont sphériques, les atomes s'empilent les uns sur les autres (modèle des sphères dures) selon l'arrangement occupant le minimum de volume. La distance entre atomes, elle aussi minimum, rend l'énergie de cohésion maximum.

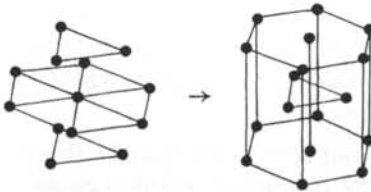
Deux structures différentes, appelées *structures compactes*, satisfont la condition du volume minimum. Ce sont :

- la structure *hexagonale compacte*, en abrégé HC
- la structure *cubique face centrée*, en abrégé CFC

Le tableau 1.30 montre comment ces structures s'obtiennent en empilant des couches de sphères disposées de façon hexagonale.

Tableau 1.30 Structures compactes. Pour rendre ces structures bien visibles, le diamètre des sphères a été réduit sans modification de la maille.

Structure hexagonale compacte

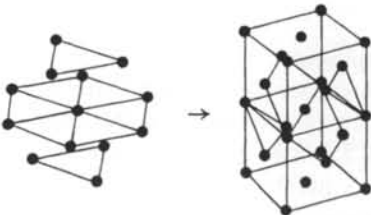


Exemple de cristaux HC

Be, Mg, Ti,
Co, Zn, Y, Zr, Ru,
Hf, Re, Os, Tl.

La plupart des
terres rares

Structure cubique face centrée



Exemple de cristaux CFC

Al, Ca,
Ni, Cu, Sr, Rh, Pd,
Ag, Ir, Pt, Au,
Pb, Th.

Gaz rares

Les structures compactes possèdent la plus haute coordinence possible : 12, et le facteur de remplissage atomique le plus élevé possible : 0,740 (§ 1.8.3). Trente-deux éléments métalliques possèdent, à température ambiante, une structure compacte.

Lorsque les liens de valence présentent un caractère anisotrope, la structure *cubique centrée*, en abrégé CC, est la plus fréquemment observée, viennent ensuite la structure du diamant (fig. 1.22 et tab. 1.31), puis les structures hexagonale, rhomboédrique et d'autres.

Tableau 1.31

Structure	Coordinence	Facteur de remplissage atomique	Exemples (20 °C)
Cubique centré	8	$\pi \sqrt{3}/8$	V, Cr, Fe, Mo, W
Diamant	4	$\pi \sqrt{3}/16$	C, Si, Ge

La structure *cubique simple*, utilisée comme exemple dans de nombreux développements à caractère qualitatif est très rare. Parmi les éléments, seul le polonium la possède à température ambiante.

1.4.10 Cristaux à plusieurs types d'atomes

La diversité des structures que peuvent présenter les cristaux à plusieurs types d'atomes est très grande. Trois structures simples sont fréquentes. Ce sont :

- la structure du *chlorure de sodium* NaCl (fig. 1.15) que possèdent également MgO, MnS, PbS, FeO pour ne citer que ces exemples.
- la structure du *chlorure de césium* CsCl (fig. 1.15) dont le réseau de Bravais n'est pas cubique centré ! En effet, l'atome au centre du cube n'a pas les mêmes voisins qu'un atome situé dans un angle. Le réseau de Bravais de CsCl est cubique simple avec le motif Cs⁺ en (000) et Cl⁻ en (½ ½ ½). Les composés TlI, TlBr, AlNi, BeCu entre autres ont la même structure que CsCl.
- la structure de la *blende de zinc* ZnS (fig. 2.44) dont le réseau est CFC avec le motif Zn en (000) et S en (¼¼¼). Les composés AgI, ZnSe, InAs, InSb, SiC, AlP possèdent cette structure.

D'autres structures plus complexes sont décrites plus loin. La structure tungstène β à propos des supraconducteurs (fig. 2.79), la structure spinelle à propos des ferrites (fig. 3.33), la structure perovskite à propos des ferroélectriques (fig. 4.40).

1.4.11 Variétés allotropiques et polymorphisme

Certains éléments peuvent se présenter sous plusieurs structures cristallines, constituant les *variétés allotropiques* de l'élément. Une allusion à cette propriété, appelée *polymorphisme*, a été faite plus haut (§ 1.3.4) à propos du carbone. Certains composés chimiques sont également doués de polymorphisme, la silice par exemple, qui peut se présenter sous forme de quartz, de tridymite ou de cristobalite.

1.5 DÉFAUTS DANS LES CRISTAUX

1.5.1 Introduction

Le cristal parfait constitué d'un réseau de Bravais et d'un motif associé est une abstraction. Il sert de référence et permet l'étude de certaines propriétés comme la densité, le comportement élastique ou la chaleur spécifique.

En réalité, tous les milieux cristallins présentent des défauts, qui ne doivent pas a priori être considérés comme nuisibles. Au contraire, des cristaux parfaits seraient le plus souvent dénués de toutes propriétés intéressantes. On ne peut pas fabriquer de transistors avec du silicium parfait (sect. 2.7), il n'est pas possible d'obtenir des aimants permanents à partir de fer parfait (§ 3.8.6), etc. La liste de ces exemples pourrait être allongée de manière quasi illimitée, en puisant dans tous les domaines de la science de l'ingénieur.

Il est donc à peine exagéré de dire que les matériaux cristallins sont, avant tout, intéressants par leurs défauts. Ces derniers sont classés en quatre catégories, qui font l'objet des paragraphes suivants.

La présence de chaque type de défaut peut avoir un effet sur plusieurs propriétés. Cet effet varie d'un matériau à l'autre, c'est pourquoi seules des indications de portée générale seront données à ce sujet dans cette section. Des informations plus précises sont fournies dans les chapitres suivants, lors de l'étude de matériaux définis.

1.5.2 Vibrations thermiques, phonons

L'énergie thermique emmagasinée dans un solide prend essentiellement les formes suivantes :

- mouvement oscillatoire des atomes
- mouvement rotatoire des molécules
- déplacement et excitation des électrons.

Les atomes n'occupent donc pas de façon statique les places qui leur sont réservées dans un cristal, ce qui constitue un premier défaut. A température ambiante, l'amplitude de leur mouvement vibratoire est de l'ordre de 5 à 10% d'une distance interatomique. Une analyse sommaire de ce mouvement est possible à partir de la représentation de l'énergie mise en jeu dans une liaison, donnée au paragraphe 1.3.5. La force de rappel F_r agissant sur l'atome, à une distance Δr de sa position moyenne r_0 vaut, d'après (1.36) :

$$F_r = - \frac{d W_s(r)}{d r} = - \left. \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} \right|_{r_0} \Delta r \quad (1.61)$$

Soit α la constante de rappel :

$$\alpha = \left. \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} \right|_{r_0} \quad (1.62)$$

L'équation du mouvement de l'atome s'écrit :

$$m \frac{d^2 \Delta r}{d t^2} = - \alpha \Delta r \quad (1.63)$$

où m est la masse de l'atome. Une solution de (1.63) est du type :

$$\Delta r = A \cos \sqrt{\frac{\alpha}{m}} t \quad (1.64)$$

La fréquence f du mouvement vaut donc

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad (1.65)$$

La constante α est liée au module de compressibilité (1.41) et donc déterminable expérimentalement. Pour des cristaux d'éléments de poids atomiques moyens (Fe, Cu, Ge), on obtient par ce modèle $f \cong 10^{13}$ Hz à température ambiante.

Lorsqu'on ne considère pas seulement un atome mais un *ensemble* d'atomes reliés entre eux, il apparaît que l'état vibratoire de ce réseau est quantifié. Cet état peut être représenté par une somme d'ondes acoustiques de fréquences différentes. Le quantum d'énergie associé à ces ondes s'appelle *phonon*, par analogie au quantum d'énergie associé à une onde électromagnétique, le photon. L'étude du spectre (c'est-à-dire de la distribution en énergie) des phonons d'un cristal constitue l'un des chapitres de la physique du solide [5].

1.5.3 Défauts ponctuels. Définitions

On appelle *défauts ponctuels*, les défauts se présentant en des points isolés du cristal. Ils sont de plusieurs types, dont les plus importants sont représentés schématiquement à la figure 1.32.

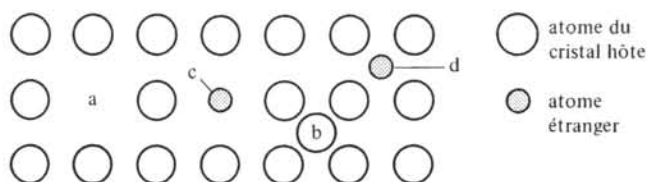


Fig. 1.32 Défauts ponctuels : a, lacune; b, auto-intersticiel; c, atome étranger en substitution; d, atome étranger interstitiel.

On appelle *lacune* le défaut consistant en l'absence d'atome dans un site qui devrait normalement en contenir un. Tous les cristaux contiennent des lacunes, sans cesse produites et supprimées par l'agitation thermique. Le nombre volumique n des lacunes varie en fonction de la température selon la loi

$$n = N \exp \left(- \frac{W_{\varrho}}{k_B T} \right) \quad (1.66)$$

où N est le nombre volumique des sites devant contenir des atomes et W_{ϱ} une énergie dite de formation des lacunes. Dans l'aluminium par exemple, $W_{\varrho} = 0,75$ eV.

Lorsqu'un atome du cristal occupe une position normalement vide, il constitue un défaut appelé *auto-interstitiel*. La densité des auto-intersticiels est nettement plus faible que celle des lacunes.

La présence d'*atomes étrangers*, en position de *substitution* ou en position *interstitielle*, constitue un défaut dont les incidences sur la conductivité sont utilisées dans la technique des semi-conducteurs (§ 2.7.2 et 2.7.3).

D'autres types de défauts ponctuels existent dans les cristaux ioniques.

1.5.4 Dislocations. Définitions

Les *dislocations* sont des défauts dans l'arrangement des atomes, présentant une allure filiforme. Leur comportement détermine dans une très large mesure les propriétés mécaniques des métaux. Il existe deux types de dislocations, la dislocation coin et la dislocation vis.

Les dislocations apparaissent et se déplacent dans les cristaux (fig. 1.33), lorsque des contraintes appliquées provoquent une déformation plastique (sect. 6.3).

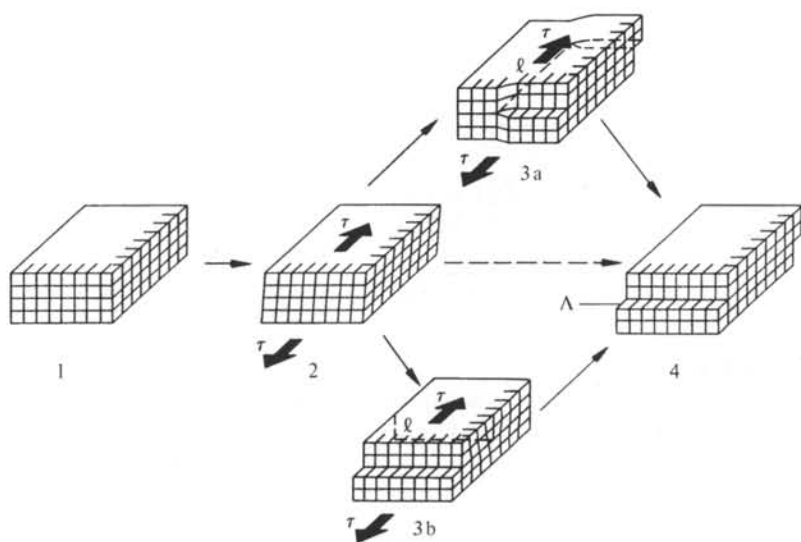


Fig. 1.33

Au stade 1, le cristal est libre de toute contrainte. Soumis progressivement à une contrainte tangentielle τ , il présente tout d'abord une déformation élastique (réversible) correspondant au stade 2. Si τ augmente encore, le cristal finira par subir la déformation permanente représentée au stade 4. Celle-ci résulte d'un glissement des atomes dans un plan Λ .

On pourrait imaginer que ce glissement se produit brutalement, tous les liens de valence cédant simultanément pour se reformer immédiatement, après une translation de la partie supérieure du cristal par rapport à la partie inférieure. En fait, la contrainte de cisaillement minimum τ_0 nécessaire pour obtenir une déformation permanente selon ce processus serait beaucoup plus grande (§ 1.5.5) que celle déterminée par l'expérience. Cela démontre qu'en réalité le mécanisme envisagé ne se produit pas.

Au contraire, la déformation permanente se constitue *progressivement*, en passant par les stades intermédiaires 3a ou 3b. De cette façon, l'énergie mécanique mise en jeu est beaucoup plus faible, car seule une petite région du cristal est déformée à la fois.

La dislocation est repérée par la ligne ℓ , tracée dans la zone du cristal la plus déformée. La figure 1.33 montre que ℓ peut prendre deux orientations extrêmes.

La dislocation apparaissant au stade 3a est appelée *dislocation vis*. Elle possède la caractéristique d'être orientée parallèlement à τ , et de se déplacer perpendiculairement à τ .

La dislocation apparaissant au stade 3b est appelée *dislocation coin*. Elle possède la caractéristique d'être orientée perpendiculairement à τ et de se déplacer parallèlement à τ .

On remarque que les deux types de dislocations conduisent à la même déformation finale.

D'un point à un autre, une ligne de dislocation peut passer progressivement du type coin au type vis, et réciproquement (fig. 1.34).

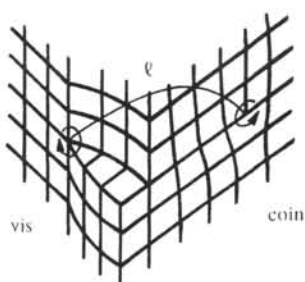


Fig. 1.34

1.5.5 Calcul de τ_0

On suppose, pour simplifier le calcul, que la déformation est concentrée entre deux plans réticulaires voisins (fig. 1.35).

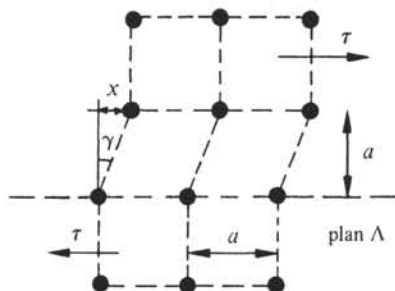


Fig. 1.35

L'énergie W nécessaire par unité de surface dans Λ , pour obtenir un déplacement x , s'exprime en première approximation par une relation du type :

$$W = W_0 \left(1 - \cos \left(\frac{2\pi x}{a} \right) \right) \quad (1.67)$$

où W_0 est une constante. Or :

$$\tau = \frac{dW}{dx} = \frac{2\pi W_0}{a} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) = \tau_0 \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cong \tau_0 2\pi \gamma \quad (1.68)$$

Par définition (§ 6.2.3) du module de cisaillement G ,

$$\tau = G \gamma, \quad (1.69)$$

d'où

$$\tau_0 \cong \frac{G}{2\pi} \quad (1.70)$$

Cette évaluation très simple de τ_0 donne un résultat trop élevé. Un calcul plus élaboré montre que $\tau_0 \cong G/30$. Malgré cette correction la valeur théorique reste, comme annoncé dans le paragraphe précédent, largement supérieure aux valeurs expérimentales. On relève couramment dans les métaux des valeurs de τ_0 comprises entre $10^{-5} G$ et $10^{-4} G$.

1.5.6 Vecteur de Burgers

Le vecteur de Burgers \mathbf{b} caractérise les dislocations. Son orientation indique le sens dans lequel les atomes se sont déplacés, son module mesure l'importance de ce déplacement.

Le vecteur de Burgers est déterminé par la procédure représentée à la figure 1.36 pour le cas d'une dislocation coin.

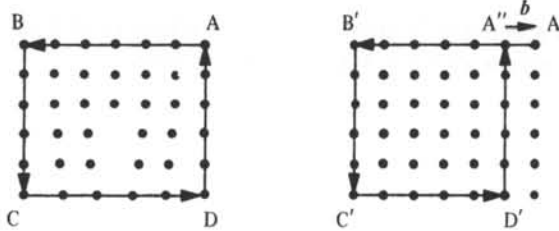


Fig. 1.36

On décrit un circuit fermé ABCDA dans un plan perpendiculaire à ℓ , en empruntant le sens trigonométrique direct. Ce circuit doit être assez éloigné de ℓ pour se trouver dans une zone de cristal peu déformée. On compte en partant de A le nombre de noeuds rencontrés sur chaque tronçon rectiligne AB, BC, CD, DA.

Sur la base de ces comptages on effectue un trajet homologue A'B'C'D'A'' dans un cristal parfait.

Le vecteur de Burgers est défini comme le vecteur de fermeture $\mathbf{b} = \mathbf{A''A'}$.

Le vecteur de Burgers reste constant sur toute la longueur d'une dislocation.

1.5.7 Calcul de l'énergie d'une dislocation

Le calcul de l'énergie de déformation associée à une dislocation est un développement utile car il fournit plusieurs renseignements intéressants concernant le comportement des dislocations et la déformation plastique en général.

On assimile, pour ce calcul, le cristal à un milieu continu et l'on choisit le cas

d'une dislocation vis. Dans ces conditions, le calcul de l'énergie de la dislocation est ramené à celui de l'énergie de cisaillement emmagasinée dans une couronne cylindrique entourant la dislocation. Cette couronne est représentée à la figure 1.37, en place à gauche, sous forme développée à droite.

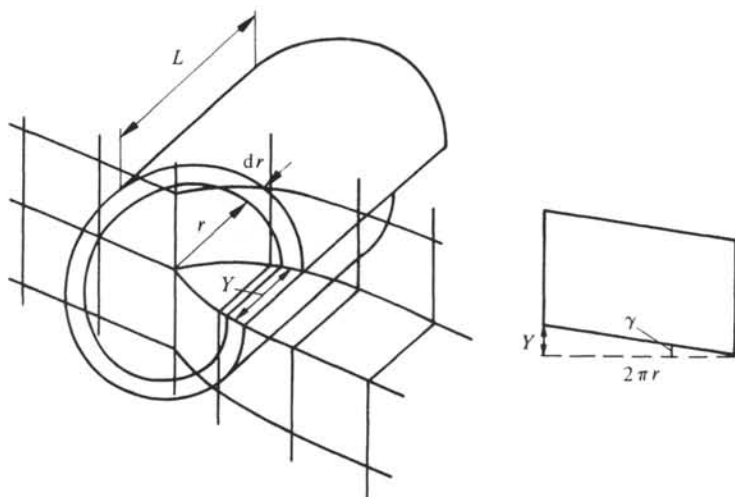


Fig. 1.37

L'énergie spécifique de déformation au cisaillement est donnée, lorsque l'angle de cisaillement x varie de 0 à γ , par la relation générale :

$$W = \int_0^{\gamma} \tau \, dx \quad (1.71)$$

En tenant compte de la définition (§ 6.2.3) du module de cisaillement G on obtient :

$$W = \int_0^{\gamma} Gx \, dx = \frac{G\gamma^2}{2} \quad (1.72)$$

L'énergie de déformation dans la couronne cylindrique d'épaisseur dr vaut donc :

$$dW_c = \frac{G\gamma^2}{2} L \, 2\pi r \, dr \quad (1.73)$$

L est la longueur de la dislocation.

Finalement, l'énergie de la dislocation est donnée par :

$$W_d = \int_{r_{\min}=0}^{r_{\max}=\infty} G\gamma^2 L \pi r \, dr \quad (1.74)$$

Trois approximations permettent de calculer cette intégrale de manière simple sans changer la nature du résultat final.

Premièrement on remplace la limite inférieure d'intégration $r_{\min}=0$ par $r_{\min}=a$, où a est le module d'un vecteur fondamental du réseau cubique simple dans lequel s'est développée la dislocation. Cela revient à négliger l'énergie de déformation dans un

petit volume seulement. Comme le module du vecteur de Burgers b est égal à a , il est équivalent de poser $r_{\min} = b$.

Deuxièmement on choisit $r_{\max} = b \exp(4\pi) \cong 3 \cdot 10^5 b$. Cela revient à considérer que la distorsion du réseau devient négligeable à une distance d'environ 300 000 intervalles inter-atomiques.

Troisièmement, on admet que $\gamma = b/2\pi r$ entre r_{\min} et r_{\max} .

Sous ces conditions (1.74) devient :

$$W_d = \frac{Gb^2L}{4\pi} \ln r \Big|_b^{b \exp(4\pi)} = Gb^2L \quad (1.75)$$

Cette expression montre que l'énergie de déformation associée à la dislocation est :

- proportionnelle à b^2 . Or, le vecteur de Burgers est toujours orienté dans le sens de la déformation par cisaillement. Il est donc plus facile de déformer un cristal selon les directions dans lesquelles les atomes se trouvent à la distance minimum les uns des autres.
- proportionnelle à la longueur de la dislocation. Celle-ci tendra donc à être rectiligne à moins qu'elle ne soit fermée sur elle-même. Dans ce cas, son périmètre aura tendance à diminuer.
- proportionnelle au module de cisaillement. Comme G croît avec le module d'élasticité E_Y (§ 6.2.2) cela traduit simplement le fait (évident) qu'il faut davantage d'énergie pour déformer plastiquement un matériau à haut module d'élasticité.

Les procédés utilisables pour diminuer la mobilité des dislocations et par conséquent augmenter la limite élastique des matériaux sont étudiés au paragraphe 6.3.6.

1.5.8 Joint de grains

Entre les grains (§ 1.4.1) constituant un polycristal existe une fine zone de raccordement dans laquelle les atomes possèdent une énergie de liaison, en valeur absolue inférieure à celle des atomes situés à l'intérieur des grains. Cette zone, appelée *joint de grains* constitue un défaut bidimensionnel.

Divers phénomènes peuvent se produire dans les joints de grains. Ils influencent les propriétés des matériaux polycristallins. On mentionnera en particulier :

- la *ségrégation d'impuretés*, c'est-à-dire l'accumulation de celles-ci dans les joints de grains. La ségrégation se produit dans un intervalle de températures déterminé. Si la température est trop élevée, les impuretés demeurent en solution solide (§ 5.2.2), si au contraire la température est trop basse, la mobilité des impuretés est insuffisante pour leur permettre d'atteindre le joint de grains. La ségrégation produit des effets de fragilité et de corrosion intergranulaires.
- la *nucléation*, c'est-à-dire l'apparition d'une nouvelle phase (sect. 5.2) se produit généralement dans les joints de grains.
- la *diffusion* d'atomes à partir de la surface de l'échantillon, qui est plus rapide dans les joints de grains qu'ailleurs. Cette diffusion peut également être responsable de fragilité et de corrosion intergranulaires.
- la *fracture par glissement* relatif des deux faces d'un joint de grains.

- le *blocage des dislocations*, qui ne peuvent traverser un joint de grains en raison du désalignement des vecteurs fondamentaux des deux grains voisins.

La taille des grains a tendance à augmenter avec le temps, principalement dans les matériaux purs où le réarrangement des atomes sur les faces des joints de grains n'est pas gêné par la présence d'atomes étrangers. Lorsqu'il atteint de grandes proportions, ce phénomène dégrade les qualités mécaniques. La rapidité de la croissance dépend fortement de la température.

Les grains d'un polycristal sont décrits par leur taille, leur forme et leur orientation. Plusieurs normes définissent la manière de mesurer ces caractéristiques.

1.6 OBSERVATION DES STRUCTURES CRISTALLINES

1.6.1 Loi de Bragg

Un faisceau de rayons X est diffracté par un ensemble de plans réticulaires à condition que les faisceaux émergeant de chaque plan soient en phase les uns avec les autres (fig. 1.38).

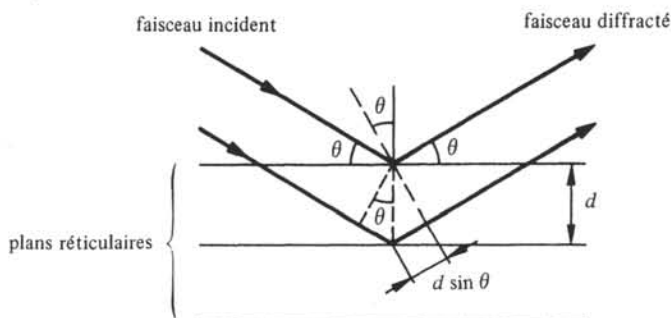


Fig. 1.38

Cette condition s'exprime par la loi de Bragg

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (1.76)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement, et n un nombre entier.

1.6.2 Méthodes d'observation

Pour déterminer une structure, il est nécessaire d'observer une diffraction, or, a priori, il n'y a aucune raison pour que (1.76) soit satisfaite. Trois méthodes sont couramment utilisées pour obtenir une diffraction.

Dans la *méthode de Laue*, principalement utilisée pour connaître l'orientation des axes cristallins dans les monocristaux, on utilise un faisceau à longueur d'onde variable (fig. 1.39).

Comme la précédente, la *méthode du cristal tournant* est applicable avec les échantillons monocristallins. Elle consiste à mettre en rotation l'échantillon irradié par un faisceau à longueur d'onde fixe. A chaque tour, une diffraction se produit toutes les fois qu'un plan réticulaire se présente sous un angle adéquat.

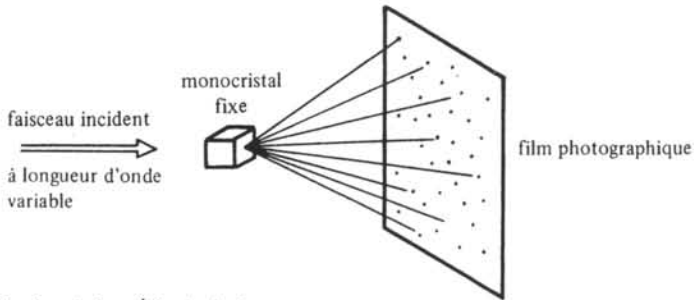


Fig. 1.39 Principe de la méthode de Laue.

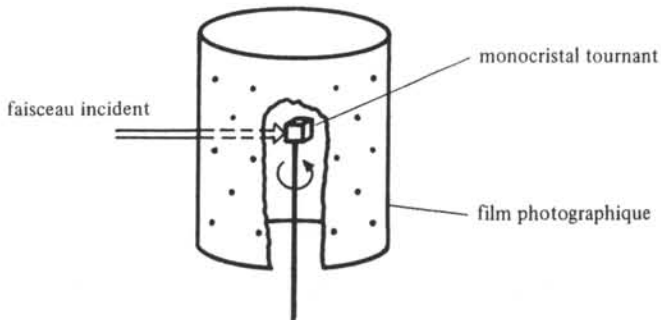


Fig. 1.40 Principe de la méthode du cristal tournant.

La *méthode des poudres* utilise, comme son nom l'indique, un échantillon sous forme pulvérulente. Elle repose sur le principe de l'orientation aléatoire des petits monocristaux formant l'échantillon. Il s'en trouve toujours suffisamment qui sont orientés de manière à satisfaire (1.76) pour qu'une diffraction soit observable (fig. 1.41).

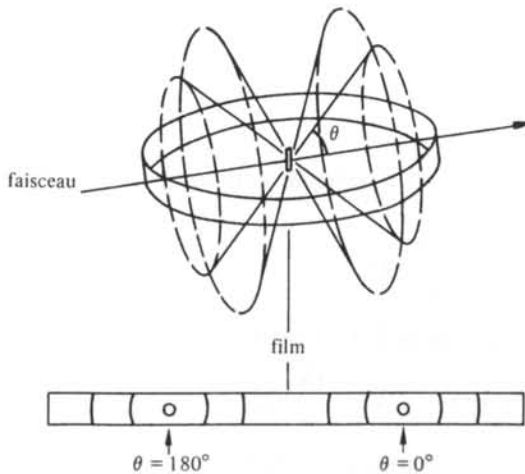


Fig. 1.41

La diffraction de neutrons et plus rarement la diffraction d'électrons sont également utilisées (§ 3.5.2).

1.7 DIFFUSION

1.7.1 Première loi de Fick

Cette section est consacrée à la diffusion en tant que mécanisme produisant un déplacement d'atomes ou de molécules. La diffusion est très intense dans les gaz et les liquides, où elle produit une rapide égalisation des concentrations. Dans les solides elle est atténuée mais conserve une importance déterminante comme mécanisme indispensable dans les transformations thermodynamiques.

En présence d'un gradient de concentration, la diffusion provoque un transfert net de particules donné par la *première loi de Fick* :

$$J = -D \nabla N \quad (1.77)$$

L'interprétation de cette expression empirique, semblable à l'équation de la chaleur de Fourier, est plus simple si l'on en multiplie les deux membres par un élément de surface orienté : dA .

$$J \cdot dA = -D \nabla N \cdot dA \quad (1.78)$$

Dans (1.78), $J \cdot dA$ représente le nombre net de particules traversant dA par unité de temps [J] = $m^{-2} s^{-1}$; D est le coefficient de diffusion [D] = $m^2 s^{-1}$ et N le nombre volumique des particules [N] = m^{-3} .

L'équation (1.77) montre que D est une mesure de mobilité. Pour se déplacer d'un site à un autre, un atome (une molécule) doit rompre des liens de valence, ce qui peut être assimilé au franchissement d'une barrière de potentiel. La probabilité de passage à travers une telle barrière dépend très fortement de l'énergie cinétique de l'atome et donc de la température. On observe souvent pour D une dépendance du type :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad (1.79)$$

Les constantes D_0 et W sont caractéristiques du type de diffusion envisagé. On appelle W une *énergie d'activation*.

1.7.2 Deuxième loi de Fick

Elle exprime le bilan du nombre de particules dans un volume Ω limité par une surface A :

$$\int_A J \cdot dA = \int_{\Omega} -\frac{\partial N}{\partial t} d\Omega \quad (1.80)$$

d'où par (1.77) et le théorème de la divergence :

$$\int_{\Omega} -\nabla \cdot (D \nabla N) d\Omega = \int_{\Omega} -\frac{\partial N}{\partial t} d\Omega \quad (1.81)$$

Dans le cas où D ne dépend pas du lieu, cette équation se réduit à la *deuxième loi de Fick* :

$$D \nabla^2 N = \frac{\partial N}{\partial t} \quad (1.82)$$

1.7.3 Cas monodimensionnel

Dans le cas monodimensionnel, (1.82) se réduit à :

$$\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial N}{\partial t} \quad (1.83)$$

On montre [6] que la solution de (1.83) dans l'intervalle $-\infty < x < +\infty$ avec la condition initiale

$$N(x, t=0) = f(x) \quad (1.84)$$

s'écrit :

$$N(x, t) = \frac{1}{2 \sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x') \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) dx' \quad (1.85)$$

1.8 EXERCICES

1.8.1 Ecrire sous forme développée la fonction d'onde pour l'orbitale sphérique de l'atome hydrogène, définie par les nombres quantiques $n = 2, l = 0, m = 0$. Calculer les deux rayons correspondant à des maxima de probabilité de présence de l'électron.

1.8.2 On décrit l'énergie de liaison de KCl – cristal ionique – par l'expression $W = Ar^{-n} - Br^{-m}$ avec $m = 1, n = 9$ et $B = 1,75 e^2 / 4 \pi \epsilon_0$. Le module de compressibilité de KCl étant de $5,32 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$, calculer la distance séparant les ions K^+ et Cl^- .

1.8.3 Calculer le facteur de remplissage atomique pour les cristaux suivants : cubique simple, cubique centré, cubique face centré, hexagonal compact.

1.8.4 Calculer le nombre d'atomes dans les plans (100) et (111) du cuivre. Ce métal cristallise en structure CFC, sa masse volumique est de $8,9 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ et son poids atomique de 63,5 kg/k mole.

1.8.5 Le silicium possède la structure cristalline du diamant. Calculer la masse volumique du silicium sachant que la longueur d'une liaison est de 0,235 nm.

1.8.6 Du zinc a diffusé dans un bloc de cuivre et, à un instant donné, le pourcentage des atomes du zinc vaut $10/(x + 0,12)$ où x est exprimé en cm (fig. 1.42). Calculer le nombre d'atomes de zinc traversant un plan parallèle à S, passant par $x = 1 \text{ mm}$, puis

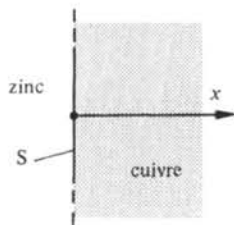


Fig. 1.42

$x = 1$ cm. Considérer les températures de 500°C et $1\,000^{\circ}\text{C}$. L'énergie d'activation pour la diffusion du zinc dans le cuivre est de $38\,000$ cal/mole, d'autre part $D_0 = 0,033$ cm^2/s .

1.8.7 Soit un milieu semi-infini, limité par un plan (fig. 1.43), et caractérisé par un coefficient de diffusion D . Trouver le nombre volumique $N(x, t)$ satisfaisant les conditions suivantes : $N(x, t = 0) = f(x)$ et $N(x = 0, t) = 0$. Considérer tout d'abord $f(x)$ quelconque, puis $f(x)$ égale à une constante N_0 . Méthode : considérer un milieu infini et prolonger $f(x)$ vers la gauche pour obtenir une fonction impaire (fig. 1.44).

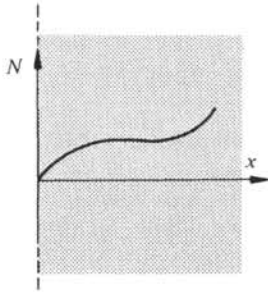


Fig. 1.43

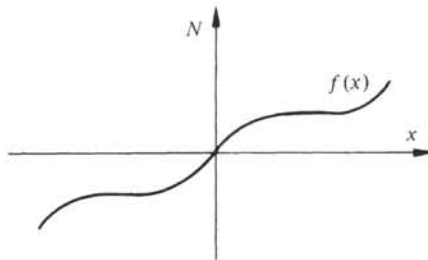


Fig. 1.44

PROPRIÉTÉS CONDUCTRICES DE LA MATIÈRE

2.1 INTRODUCTION

2.1.1 Questions fondamentales

La conductivité de la matière est une mesure de sa faculté d'être parcourue par un courant électrique, lorsqu'elle est soumise à un champ électrique E . Le courant étant défini comme un débit de charges électriques, l'étude de la conductivité nécessite qu'on trouve une réponse à chacun des points suivants :

- quels sont les porteurs de charges susceptibles de se déplacer?
- quelle charge transportent-ils chacun?
- comment réagissent ces porteurs lors de l'application d'un champ électrique extérieur, en particulier quelle vitesse moyenne acquièrent-ils?
- quel est leur nombre volumique?

2.1.2 Electrons de conduction. Définition

On appelle *électrons de conduction* certains électrons des couches extérieures susceptibles de se déplacer à travers la matière, sous l'action d'un champ électrique.

2.1.3 Quatre modèles à choix

Dans les électrolytes et certains solides, une conductivité résultant d'un déplacement d'ions s'ajoute à la conductivité due aux électrons. Le présent chapitre est réservé à la conduction par électrons, mais le formalisme du modèle Boules de billard (sect. 2.2) s'applique sans autres au cas d'ions mobiles (§ 4.8.3). Dans ce cadre la réponse aux deux premières questions est immédiate. Il n'en est pas de même pour les deux dernières qu'il faut aborder sous divers angles selon le problème d'ingénieur à résoudre. C'est pourquoi quatre modèles différents vont être successivement présentés. Ils donnent chacun *leur* réponse à cette question qui, par essence, ne peut avoir de réponse totalement satisfaisante : *qu'est-ce qu'un électron?*

Tour à tour, cette particule sera considérée comme :

- une petite sphère chargée obéissant aux lois de la mécanique classique; c'est le modèle de Drude, ou modèle Boules de billard déjà cité;
- un objet quantique libre, c'est-à-dire sans interaction avec le milieu dans lequel il se déplace, sauf aux frontières de celui-ci; c'est le modèle de Sommerfeld ou modèle de l'électron libre dans un puits de potentiel (sect. 2.4);

- un objet quantique soumis à l'action du milieu dans lequel il évolue, mais n'ayant pas lui-même d'influence sur ce milieu qui joue donc un rôle passif; c'est le modèle des bandes d'énergie (sect. 2.6);
- un objet quantique soumis à l'action du milieu, et exerçant un effet sur celui-ci. Ce type d'actions réciproques se rencontre dans l'étude de la supraconductivité, il est décrit dans le modèle de Bardeen, Cooper et Schrieffer (sect. 2.8).

Parmi ces modèles, quel est le meilleur, quel est celui qui donne les résultats les plus précis? *Posées ainsi, ces questions n'ont pas de sens*, car la qualité des résultats dépend dans une très large mesure du degré d'adéquation entre la nature du problème et le modèle utilisé pour le résoudre. Il est d'ailleurs fréquent qu'il faille recourir simultanément à plusieurs modèles.

Ces modèles seront présentés dans l'ordre chronologique, qui est aussi l'ordre de la complexité croissante. Leurs domaines d'application privilégiés, dépendant principalement des hypothèses de départ, seront mentionnés dans chaque cas.

2.2 MODÈLE BOULES DE BILLARD

2.2.1 Introduction

C'est le modèle le plus ancien et le plus élémentaire. Les bases en furent jetées par Drude en 1902, peu après la découverte de l'électron par Thomson (1897).

Insuffisant pour concevoir et a fortiori développer les composants "état solide" qui forment aujourd'hui l'essentiel des éléments actifs utilisés en électronique, le modèle Boules de billard présente néanmoins un intérêt considérable :

- c'est un auxiliaire utile pour donner à notre esprit une image de phénomènes dont nous n'avons en fait aucune perception directe, puisqu'ils se déroulent dans l'infiniment petit;
- les résultats, pour l'ingénieur, de théories plus exactes, comme la théorie des bandes d'énergie en particulier, se laissent formuler au moyen des mêmes concepts que ceux apparaissant dans le modèle Boules de billard. Citons parmi ceux-ci le nombre volumique et la mobilité des électrons;
- tout primitif qu'il soit, ce modèle conduit à une interprétation phénoménologique intéressante des lois fondamentales telles que la loi d'Ohm ou la loi de Joule. Il lie les phénomènes microscopiques à certaines grandeurs observables.

Son nom l'indique, ce modèle assimile les électrons à de minuscules boules de billard. Ces particules sont donc des objets classiques, simplement régis par la loi de Newton et les lois de Maxwell. Cette conception corpusculaire de l'électron n'est d'ailleurs pas totalement opposée aux résultats de la mécanique quantique, dans laquelle un paquet d'ondes, zone étroite où la fonction $|\Psi|^2 d\Omega$ présente un maximum accusé, peut toujours être interprété comme une particule, avec sa masse et sa vitesse.

Dans un millimètre cube de cuivre, il y a environ 10^{20} électrons, il n'est donc pas question de les traiter individuellement, ce qui serait d'ailleurs sans intérêt. C'est le comportement *moyen* des électrons qu'il convient d'étudier. Deux types d'interactions conditionnent ce comportement, ce sont :

- l'interaction des électrons avec la matière dans laquelle ils évoluent, et dont ils font partie;
- l'interaction des électrons avec les champs électromagnétiques appliqués de l'extérieur.

2.2.2 Interactions électron-matière

A quelques exceptions près, toutes les matières conductrices ont une structure cristalline. Admettons qu'en moyenne chaque atome libère un électron de conduction. Ces électrons se trouvent plongés dans le potentiel créé par les cations formant le réseau.

Si le cristal ne présentait aucun défaut, et si les cations étaient totalement immobiles, les électrons, supposés ne pas interagir entre eux, se déplaceraient dans un potentiel parfaitement périodique, et conserveraient chacun une énergie rigoureusement constante. Leur comportement serait comparable à celui de billes pesantes, se déplaçant sans frottements sur une surface, en moyenne horizontale, mais présentant un réseau de sommets.

En réalité, un réseau cristallin n'est jamais parfait; les principaux types de défauts pouvant se présenter ont été décrits à la section 1.5. Les électrons de conduction interagissent avec ces défauts. Il en résulte que le mouvement de ces électrons est sans cesse perturbé par des processus aléatoires de natures diverses désignés, dans le modèle Boules de billard, par le terme générique de *choc*.

A température ambiante, et dans la plupart des métaux, la résistance électrique dépend principalement de l'interaction des électrons de conduction avec les phonons. A basse température, quelques degrés Kelvin, l'interaction avec les autres types de défauts cristallins devient prépondérante.

Les échanges d'énergie se produisant au cours des chocs aboutissent à la mise en équilibre thermodynamique des électrons de conduction avec le réseau. Par exemple, l'augmentation d'énergie cinétique des électrons de conduction, due à un champ électrique appliqué, provoque une augmentation de l'énergie du réseau correspondant à une élévation de température.

2.2.3 Temps de collision. Définitions

La trajectoire d'un électron dans la matière a schématiquement l'allure suivante :

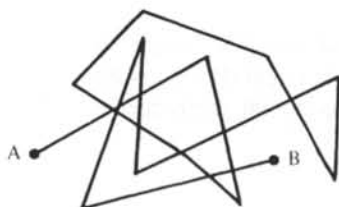


Fig. 2.1 Chemin possible d'un électron entre les points A et B. Chaque changement de direction correspond à un choc.

Suivons dans sa course un électron et prenons comme origine du temps l'instant où, subissant un choc, il repart dans une nouvelle direction. Une question importante

est de savoir *quand* il subira un nouveau choc. La valeur de la résistance électrique en dépend directement.

On appelle *temps de collision* l'intervalle de temps qui sépare deux chocs consécutifs subis par le même électron.

Le temps de collision est une variable aléatoire. Tous paramètres physiques restant constants, cette variable aléatoire est stationnaire, sa valeur moyenne porte le nom de *temps de collision moyen* τ .

2.2.4 Calcul du temps de collision

Le caractère aléatoire des mouvements électroniques suggère d'en baser l'étude sur les *hypothèses* suivantes :

- le nombre moyen de chocs que subit un électron pendant un intervalle de temps dt quelconque est égal à αdt , α étant une constante;
- les chocs sont isotropes;
- l'énergie que possède l'électron après le choc est sans corrélation avec son énergie avant le choc.

La première hypothèse se retrouve, par exemple, dans l'étude de la désintégration radioactive. Les deux situations sont comparables :

- observer un atome instable dans l'attente de sa décomposition,
- observer un électron se déplaçant dans la matière en attendant qu'il subisse un choc.

Dans les deux cas la probabilité d'observer le phénomène attendu ne dépend *pas* du temps écoulé depuis l'origine mais seulement de la durée de l'observation. Une théorie plus raffinée montrerait que les deux dernières hypothèses sont acceptables. Elles traduisent en particulier le fait que l'atome cible est lourd par rapport à l'électron, et qu'il possède une énergie cinétique distribuée aléatoirement au moment du choc.

Le temps de collision moyen pourrait être déterminé par l'expérience imaginaire suivante : on observe une population de n_0 électrons dès un instant $t = 0$, et l'on note pour chaque électron $N_0 i$ le temps t_i après lequel il subit son premier choc. Alors, pour n_0 suffisamment grand :

$$\tau = \frac{1}{n_0} \sum_{i=1}^{n_0} t_i \quad (2.1)$$

En suivant le schéma de cette expérience, la première hypothèse ci-dessus permet de calculer théoriquement τ , si la valeur de α est connue. Soit $n(t)$ l'effectif, au temps t , des électrons n'ayant pas encore subi un premier choc. La variation dn de $n(t)$ pendant dt est donnée par :

$$dn = -n(t) \alpha dt \quad (2.2)$$

La grandeur positive $-dn$ représente le nombre d'électrons qui ont subi leur premier choc entre t et $t + dt$.

Compte tenu de la condition initiale de l'expérience, l'intégration de (2.2) donne immédiatement :

$$n(t) = n_0 \exp(-\alpha t) \quad (2.3)$$

De (2.3) on déduit la probabilité pour un électron de ne *pas* subir de choc jusqu'à l'instant t :

$$\frac{n(t)}{n_0} = \exp(-\alpha t) \quad (2.4)$$

La probabilité pour un électron de subir son premier choc entre t et $t + dt$ étant donnée (produit de probabilités indépendantes) par

$$\exp(-\alpha t) \alpha dt = -\frac{dn}{n_0} \quad (2.5)$$

on obtient τ par la moyenne pondérée du temps de collision :

$$\tau = \int_0^{\infty} t \exp(-\alpha t) \alpha dt = \frac{1}{\alpha} \quad (2.6)$$

2.2.5 Vitesse des électrons. Définitions

La vitesse des électrons peut être dissociée en deux composantes

$$v = v_{th} + v_d \quad (2.7)$$

On appelle *vitesse thermique* d'un électron v_{th} , la composante de sa vitesse due au transfert d'énergie cinétique se produisant au cours des chocs. Seul le dernier choc subi détermine v_{th} en accord avec la 3ème hypothèse du paragraphe 2.2.4. La vitesse thermique est une variable aléatoire, gardant une valeur constante entre les chocs.

La moyenne \bar{v}_{th} du module de v_{th} porte le nom de *vitesse thermique moyenne* des électrons.

On appelle *vitesse de dérive* d'un électron v_d , la composante de sa vitesse due à l'action d'un champ électromagnétique appliqué. Cette action se manifeste entre les chocs uniquement. La valeur que prend v_d , à la veille d'un choc, est une variable aléatoire. Un ensemble d'électrons possède une vitesse moyenne de dérive notée \bar{v}_d .

2.2.6 Estimation de la vitesse thermique

On admet, dans le cadre du modèle Boules de billard, que les électrons se comportent comme les atomes d'un gaz parfait. C'est une hypothèse grossière mais suffisante pour l'instant. (La distribution énergétique des électrons est étudiée plus rigoureusement aux paragraphes 2.4.5 et 2.6.2). Ils suivent dans ces conditions la distribution statistique de Maxwell (sect. 7.2). En particulier leur vitesse moyenne, qui est égale à la vitesse thermique moyenne définie au paragraphe précédent, est donnée par

$$\bar{v}_{th} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m_n}} \quad (2.8)$$

où T représente la température absolue et m_n la masse de l'électron. La démonstration de (2.8) fait l'objet de l'exercice 2.9.1.

2.2.7 Calcul de la vitesse moyenne de dérive

On considère le cas où seul un champ électrique est appliqué. Celui-ci est supposé uniforme, stationnaire, et dirigé selon un axe x . En prenant pour origine du temps

l'instant qui suit immédiatement un choc, l'équation de la trajectoire d'un électron s'écrit :

$$r(x, y, z) = \frac{1}{2} a t^2 + v_0 t + r_0 \quad (2.9)$$

Cette équation ne reste valable que jusqu'au choc suivant. Le vecteur r_0 donne la position initiale de l'électron. On choisira l'origine du référentiel de façon à annuler r_0 . La vitesse initiale v_0 de l'électron est égale à la vitesse thermique v_{th} . Les deuxième et troisième hypothèses du paragraphe 2.2.4 impliquent donc que v_0 est indépendante du champ E . L'accélération a de l'électron, dont la valeur est égale à eE/m_n , est dirigée selon l'axe x .

En conséquence, un électron No i caractérisé par un temps de collision défini t_i se déplace, entre deux chocs, dans le sens de E et sous l'action de E uniquement, d'une quantité

$$x_i = \frac{1}{2} a t_i^2 \quad (2.10)$$

Pour un électron appartenant à un ensemble d'électrons caractérisés par un temps de collision t (variable aléatoire), ce déplacement vaut en moyenne

$$\bar{x} = \frac{1}{2} a \bar{t}^2 \quad (2.11)$$

Un raisonnement analogue à celui qui a permis de calculer τ par l'équation (2.6) permet d'écrire

$$\bar{t}^2 = \int_0^{\infty} t^2 \exp(-\alpha t) \alpha dt = \frac{2}{\alpha^2} = 2\tau^2 \quad (2.12)$$

Finalement, la vitesse moyenne de dérive des électrons s'obtient par la relation

$$\bar{v}_d = \frac{\bar{x}}{\tau} = a \tau = -\frac{e}{m_n} \tau E \quad (2.13)$$

2.2.8 Définition de la mobilité

On appelle mobilité μ d'un porteur de charge (μ_n pour un électron) le rapport de sa vitesse moyenne de dérive à l'intensité du champ électrique qui la produit. C'est une grandeur définie positive. Sa valeur pour un électron est donnée par :

$$\mu_n = \frac{|\bar{v}_d|}{|E|} = \frac{e}{m_n} \tau \quad (2.14)$$

Plus le temps moyen de collision est grand, plus le porteur de charge prend de la vitesse dans un champ E donné. Il est donc logique que la mobilité soit proportionnelle à τ .

2.2.9 Autre formulation

Au lieu de considérer le courant électrique comme un déplacement de charges ponctuelles, on peut l'assimiler à l'écoulement d'un fluide chargé. Le modèle hydrodynamique basé sur cette conception conduit aux mêmes conclusions que le modèle

Boules de billard, à condition d'admettre dans les deux cas la validité des mêmes lois fondamentales de mécanique et d'électricité. Les différences de formulation peuvent par contre donner à chaque modèle un champ d'application privilégié.

Dans le modèle hydrodynamique, l'équation dynamique relative à l'élément de fluide correspondant à un électron s'écrit :

$$m_n \frac{d\nu}{dt} = -eE - m_n \xi \nu \quad (2.15)$$

où ν est la vitesse absolue du fluide et ξ un coefficient mesurant sa viscosité. En régime permanent (ce régime s'établit en un temps de l'ordre de τ , soit environ 10^{-14} secondes dans un conducteur métallique), la force due au champ est équilibrée par la force de viscosité, d'où

$$\nu = -\frac{e}{m_n} \frac{1}{\xi} E \quad (2.16)$$

Cette vitesse joue le rôle de la vitesse de dérive dans le modèle Boules de billard. La comparaison avec l'équation (2.13) montre que l'équivalence des deux modèles s'écrit simplement :

$$\xi = \frac{1}{\tau} \quad (2.17)$$

Un faible temps de collision correspond à une viscosité élevée.

2.3 INTERPRÉTATION DE QUELQUES LOIS ET PHÉNOMÈNES AU MOYEN DU MODÈLE BOULES DE BILLARD

2.3.1 Loi d'Ohm et conductivité

La densité de courant J est définie comme la charge électrique nette traversant une section unité placée perpendiculairement au déplacement des électrons, pendant l'unité de temps (fig. 2.2).

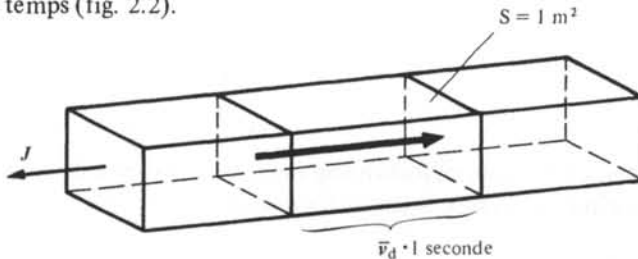


Fig. 2.2 Les électrons qui traverseront S dans la seconde à venir sont contenus dans un prisme de hauteur $\bar{v}_d \cdot 1$ s.

On a donc :

$$J = -n e \bar{v}_d \quad (2.18)$$

où n est le nombre volumique des électrons. Compte tenu de (2.13), cette expression s'écrit :

$$J = \frac{n e^2 \tau}{m_n} E \quad (2.19)$$

La conductivité σ se déduit immédiatement de la comparaison de (2.19) avec la loi d'Ohm sous la forme $J = \sigma E$. Il vient :

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m_n} = n e \frac{e \tau}{m_n} = n e \mu_n \quad (2.20)$$

On remarque que la conductivité contient le produit du nombre volumique des électrons par leur mobilité. Il faut par conséquent que l'une au moins de ces grandeurs ait une valeur élevée pour qu'un matériau présente une haute conductivité.

La mobilité est plus grande dans les semiconducteurs que dans les métaux. Cette caractéristique est cependant complètement masquée par le rapport des nombres volumiques des électrons : n est 10^6 à 10^8 fois plus faible dans les semiconducteurs que dans les métaux, ce qui explique la conductivité supérieure de ces derniers.

2.3.2 Linéarité de la loi d'Ohm

Selon l'équation (2.20), la conductivité dépendrait du champ électrique, par l'intermédiaire du temps de collision. En effet, plus E croît, plus la vitesse des électrons augmente. La distance entre les points de chocs possibles restant la même, le temps de collision, et par conséquent la conductivité, devraient diminuer.

Or, la linéarité de la loi d'Ohm (σ indépendant de E) est un fait expérimental établi avec précision dans tous les conducteurs habituels.

L'origine de cette contradiction réside dans la différence considérable des ordres de grandeur de v_{th} et \bar{v}_d . A titre d'illustration, ces deux vitesses sont calculées ci-dessous pour le cuivre. Dans ce métal, $\sigma = 5,81 \cdot 10^7 \Omega^{-1} m^{-1}$ et $n = 1,16 \cdot 10^{29} m^{-3}$. Ces données permettant de calculer le temps de collision par (2.20), on obtient $\tau = 1,79 \cdot 10^{-14} s$. En prenant $E = 0,32 V/m$, ce qui est à considérer comme une valeur élevée puisque ce champ produit une densité de courant de $1,86 \cdot 10^7 A/m^2$, l'équation (2.13) donne :

$$\bar{v}_d = 1 \cdot 10^{-3} m/s \quad (2.21)$$

A $20^\circ C$, la vitesse thermique des électrons, calculée par (2.8) vaut :

$$\bar{v}_{th} = 1,1 \cdot 10^5 m/s \quad (2.22)$$

Par conséquent, même dans un fort champ électrique, la vitesse de dérive ne représente qu'une infime fraction de la vitesse thermique :

$$\bar{v}_d \cong 10^{-8} \bar{v}_{th} \quad (2.23)$$

Comme la vitesse thermique ne dépend pas de E , il s'avère qu'en pratique la vitesse des électrons est indépendante du champ électrique. En d'autres termes *l'établissement d'un courant, même intense, n'a qu'une incidence absolument négligeable sur la vitesse des électrons !*

La linéarité de la loi d'Ohm, en tant que réalité expérimentale, n'est donc pas en contradiction avec le modèle Boules de billard : l'effet de non-linéarité prévu par ce modèle est plus petit que les marges d'erreur des meilleures mesures.

2.3.3 Conductivité des couches minces

Dans la très grande majorité des cas, les dimensions des conducteurs sont grandes, comparées à la distance moyenne parcourue par un électron entre deux chocs consécutifs. Le comportement des électrons à la surface du conducteur revêt alors une importance secondaire. C'est la raison pour laquelle le milieu conducteur est implicitement considéré comme infini dans toute la section 2.2.

Les transistors FET et MOST (vol. VII) constituent à cet égard une exception importante. Le courant y circule dans une couche suffisamment mince pour que la mobilité des électrons soit affectée par la diffusion des électrons aux surfaces délimitant cette couche.

2.3.4 Conductivité et température

Ainsi qu'on l'a mentionné au paragraphe 2.2.2, la résistance électrique provient de perturbations dans le mouvement des électrons, provoquées par la présence de défauts cristallins. L'étude de la variation de la conductivité en fonction de la température nécessite la séparation des effets de chaque type de défaut. Dans ce but, les défauts considérés à la section 1.5 sont regroupés dans les trois catégories suivantes :

- phonons,
- impuretés chimiques (atomes étrangers interstitiels ou en position de substitution),
- défauts provenant de déformations mécaniques (dislocations principalement).

Il convient donc de dissocier aussi le choc électronique moyen considéré jusqu'ici en trois types de chocs correspondant chacun à l'une des catégories de défauts énumérés ci-dessus.

Soient respectivement α_{ph} , α_{im} , $\alpha_{d\acute{e}f}$, les probabilités pour un électron de subir, pendant un intervalle de temps unité, un choc avec un phonon, une impureté chimique, un défaut provoqué par déformation mécanique. Ces trois probabilités étant indépendantes les unes des autres,

$$\alpha = \alpha_{ph} + \alpha_{im} + \alpha_{d\acute{e}f} \quad (2.24)$$

Le temps de collision moyen pour chaque type de choc s'obtient par un calcul identique à celui présenté au paragraphe 2.2.4. Avec des notations évidentes on trouve :

$$\tau_{ph} = \frac{1}{\alpha_{ph}} ; \quad \tau_{im} = \frac{1}{\alpha_{im}} ; \quad \tau_{d\acute{e}f} = \frac{1}{\alpha_{d\acute{e}f}} \quad (2.25)$$

d'où

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_{im}} + \frac{1}{\tau_{d\acute{e}f}} \quad (2.26)$$

En comparant (2.20) et (2.26), on découvre que les résistivités partielles résultant de chaque type de choc doivent être additionnées pour obtenir la résistivité du matériau considéré. C'est la règle de Mathiessen.

$$\rho = \frac{m_n}{n e^2} \left(\frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_{im}} + \frac{1}{\tau_{d\acute{e}f}} \right) \quad (2.27)$$

L'équation (2.27) s'écrit encore, par définition des résistivités partielles ρ_{ph} , ρ_{im} et $\rho_{\text{déf}}$:

$$\rho = \rho_{\text{ph}} + \rho_{\text{im}} + \rho_{\text{déf}} \quad (2.28)$$

L'expérience montre que ρ_{im} et $\rho_{\text{déf}}$ sont indépendantes de la température, à condition que le nombre volumique des défauts demeure faible et que la température ne soit pas trop élevée pour agir sur les défauts eux-mêmes, par réaction chimique faisant intervenir les impuretés, ou par recuit des défauts d'écrouissage. L'expérience et dans une certaine mesure la théorie montrent encore que :

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \rho_{\text{ph}} = 0 \quad (2.29)$$

Au-dessus d'une température où $\rho_{\text{ph}} \cong \rho_{\text{im}} + \rho_{\text{déf}}$, on observe une variation linéaire de ρ_{ph} en fonction de la température. Pour des températures voisines de la température ambiante et jusqu'à quelques centaines de degrés, on utilise une approximation du type

$$\rho(\theta) = \rho(\theta = 0) [1 + \alpha_{\theta} \theta] \quad (2.30)$$

où α_{θ} est le coefficient de température de la résistivité et θ la température en degrés centigrades. Le coefficient α_{θ} est de l'ordre de grandeur de $4 \cdot 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ dans les métaux purs, souvent un peu plus faible dans les alliages.

Le réseau de droites de la figure 2.3 confirme la validité de l'équation (2.30) et l'additivité des résistivités selon (2.28).

On constate sur la figure 2.3 qu'il suffit de 1% d'arsenic dans le cuivre pour augmenter la résistivité de ce métal d'un facteur 5 à 20 °C et d'un facteur 17 à -173 °C. D'une façon plus générale il faut retenir que la présence de certains éléments en tant qu'impuretés, peut avoir une incidence énorme sur la résistivité.

L'effet d'une déformation mécanique se traduirait, sur la figure 2.3, par un déplacement des droites vers le haut, sans changement notable de leur pente.

Il est important de souligner, dans cette section consacrée aux applications du modèle Boules de billard, l'origine empirique de l'expression (2.30). En effet, le modèle Boules de billard ne fournit pas une prédiction acceptable de la variation de la résistivité en fonction de la température. Ceci provient de l'hypothèse (sect. 2.2.6) selon laquelle la vitesse thermique des électrons suivrait une distribution de Maxwell. L'équation (2.8) montre que $v_{\text{th}} \sim \sqrt{T}$, d'où $\tau \sim 1/\sqrt{T}$ et $\rho \sim \sqrt{T}$, ce qui est en contradiction avec l'expérience. On apportera une correction à cette hypothèse dans la section 2.4.

2.3.5 Chocs électroniques et loi de Joule

Le passage d'un courant dans un conducteur est accompagné d'une dissipation d'énergie. Ce phénomène est décrit par la loi de Joule :

$$P_J = \sigma E^2 \quad (2.31)$$

où P_J est la puissance volumique dissipée. Cette puissance est puisée à la source de courant et transférée au conducteur par les chocs des électrons. Le modèle Boules de billard rend compte de manière simple de ce processus et permet d'établir (2.31).

Soit un champ électrique E_x appliqué selon l'axe x . Soit encore

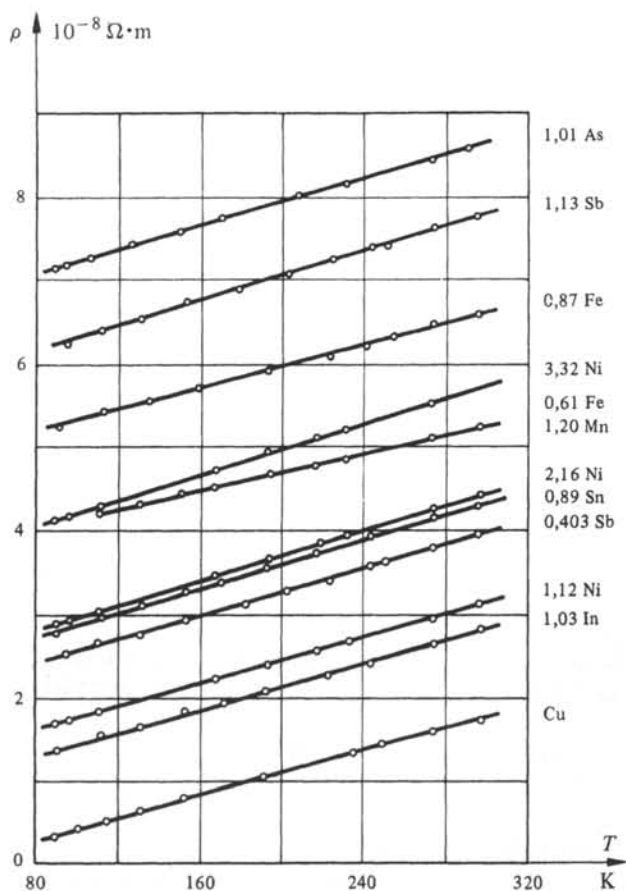


Fig. 2.3 Résistivité du cuivre et de quelques-uns de ses alliages, en fonction de la température, d'après [7]. Les pourcentages des éléments dissous sont donnés devant leurs symboles chimiques.

$$\nu = \nu_x + \nu_y + \nu_z \quad (2.32)$$

la vitesse d'un électron à l'instant suivant un choc ($t = 0$). Cet électron subit un nouveau choc après un temps de collision t et possède à ce moment-là une vitesse :

$$\nu = \nu_x - \frac{e}{m_n} E_x t + \nu_y + \nu_z \quad (2.33)$$

L'accroissement de son énergie cinétique entre les deux chocs vaut :

$$\Delta W(t) = \frac{1}{2} m_n \left[\left(\nu_x - \frac{e}{m_n} E_x t \right)^2 - \nu_x^2 \right] = \frac{1}{2} m_n \left[\left(\frac{e}{m_n} E_x t \right)^2 - \frac{2e}{m_n} \nu_x E_x t \right] \quad (2.34)$$

Soit maintenant un ensemble de N électrons possédant chacun le même temps de collision t . Dans cet ensemble l'énergie moyenne par électron augmente, lorsque chaque électron a parcouru la distance séparant deux points de chocs consécutifs, de

la quantité

$$\overline{\Delta W(t)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_n \left[\left(\frac{e}{m_n} E_x t \right)^2 - \frac{2e}{m_n} v_{xi} E_x t \right] \quad (2.35)$$

v_{xi} représente la valeur de v_x pour l'électron No i . L'hypothèse de l'isotropie des chocs entraîne que le terme

$$\sum_{i=1}^N v_{xi}$$

est nul, d'où :

$$\overline{\Delta W(t)} = \frac{1}{2} m_n \left(\frac{e}{m_n} E_x t \right)^2 \quad (2.36)$$

En considérant finalement l'ensemble de tous les électrons, dont la distribution des temps de collision est donnée par (2.5), on peut calculer l'augmentation moyenne d'énergie par électron, entre deux chocs :

$$\overline{\overline{\Delta W}} = \int_{t=0}^{\infty} \overline{\Delta W(t)} \exp(-\alpha t) \alpha dt = \frac{e^2 E^2 \tau^2}{m_n} \quad (2.37)$$

Sachant que les n électrons contenus dans 1 m^3 de matière subissent en moyenne n/τ chocs par unité de temps, on déduit directement la loi de Joule de (2.37) et (2.20) :

$$P_J = \frac{n}{\tau} \overline{\overline{\Delta W}} = \frac{n e^2 \tau}{m_n} E^2 = \sigma E^2 \quad (2.38)$$

2.3.6 Définition de l'effet Hall

On appelle *effet Hall* l'apparition de charges électriques à la surface d'un conducteur parcouru par un courant, résultant du fait que ce conducteur est soumis à une induction magnétique.

2.3.7 Etude de l'effet Hall

Considérons un conducteur prismatique (fig. 2.4), dont les arêtes sont parallèles aux axes de coordonnées x, y, z . La batterie y fait circuler une densité de courant J dans le sens négatif de l'axe y . La vitesse de dérive des électrons est donc orientée selon le sens positif du même axe. Le conducteur est encore soumis à une induction magnétique B orientée selon l'axe x , qui produit une force F agissant sur les électrons, donnée par l'équation :

$$F = -e (\bar{v}_d \times B) \quad (2.39)$$

La force F , orientée dans la direction positive de l'axe des z , provoque une accumulation d'électrons sur la face supérieure du conducteur et un appauvrissement sur sa face inférieure. La distribution de charges ainsi créée fait apparaître un nouveau champ électrique E_H , appelé champ de Hall. L'effet de E_H sur les électrons tend à s'opposer à l'effet de B . Un équilibre est atteint lorsque E_H satisfait l'équation

$$e E_H = e (\bar{v}_d \times B) \quad (2.40)$$

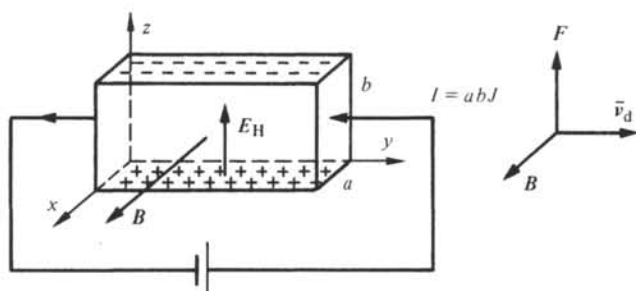


Fig. 2.4 Effet Hall

En exprimant \vec{v}_d en fonction de J au moyen de (2.18) l'équation (2.40) s'écrit :

$$E_H = R_H (J \times B) \quad (2.41)$$

avec

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (2.42)$$

La grandeur R_H porte le nom de constante de Hall. Elle est négative dans les conducteurs métalliques où les électrons sont les seules charges mobiles. Dans les semi-conducteurs intrinsèques (§ 2.7.1), les électrons et les trous participent simultanément à conduction. L'expression de R_H est alors plus complexe que (2.42), la valeur de cette constante dépend du nombre volumique des deux types de porteurs de charges ainsi que du rapport de leurs mobilités (§ 2.9.2). Par contre, l'équation (2.42) reste valable pour les semiconducteurs extrinsèques de type n (§ 2.7.2). Pour les semiconducteurs de type p (§ 2.7.3), le signe "moins" de (2.42) doit être remplacé par un signe "plus".

2.3.8 Applications de l'effet Hall

L'effet Hall est couramment utilisé pour mesurer diverses grandeurs, telles que la mobilité, le nombre volumique de porteurs de charges, le champ magnétique.

La mobilité des électrons s'obtient par exemple en récrivant (2.41) sous la forme

$$E_H = -\frac{1}{ne} \sigma E \times B \quad (2.43)$$

Dans cette équation, E est le champ créé dans le conducteur par la batterie. En remplaçant dans (2.43) σ par sa valeur selon (2.20) on obtient :

$$\mu_n = \frac{|E_H|}{|E \times B|} \quad (2.44)$$

La mobilité des électrons dans quelques métaux est donnée au tableau 2.5.

Le nombre volumique des électrons se déduit directement des équations (2.41) et (2.42).

La constante de Hall étant connue, l'effet Hall permet la mesure de champs magnétiques. Dans cette application, il est préférable d'employer des matériaux semi-conducteurs plutôt que des conducteurs métalliques. Grâce à leur constante de Hall plus grande ils produisent, dans un champ magnétique donné, une valeur de E_H plus élevée. La sensibilité du système de mesure s'en trouve donc améliorée.

Tableau 2.5 Constantes de Hall d'après [5],
les mobilités sont calculées par la relation $\mu_n = \sigma R_H$.

Métal	R_H	μ_n
	$\frac{\text{Vm}^3}{\text{As}}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$
Cu	$-0,6 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Al	$-0,43 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Au	$-0,8 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
Ag	$-1,0 \cdot 10^{-10}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$
Li	$-1,89 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Na	$-2,3 \cdot 10^{-10}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$

2.4 MODÈLE DE L'ÉLECTRON LIBRE DANS UN Puits DE POTENTIEL

2.4.1 Introduction

Le défaut principal du modèle Boules de billard est de considérer l'électron comme une particule classique. Un ensemble de telles particules n'est pas soumis au principe de Pauli. Il en résulte, entre autres, que tous les électrons de conduction sont susceptibles d'accroître leur énergie, sous l'effet d'une augmentation de température par exemple. La variation théorique de la résistivité en fonction de la température, établie sur cette base, est erronée (§ 2.3.4). Les estimations de chaleur spécifique ne sont pas meilleures, alors que les processus d'émission thermoélectronique, photoélectrique ou de champ échappent totalement à un tel modèle.

Ces difficultés s'effacent en grande partie avec le modèle de l'électron libre dans un puits de potentiel, imaginé par Sommerfeld en 1928. Dans ce modèle les électrons, soumis au principe de Pauli, suivent la distribution en énergie de Fermi-Dirac (sect. 7.4). Il en découle deux résultats importants :

- seule une fraction des électrons, voisine de 2%, est susceptible de voir son énergie varier sous l'effet d'une action extérieure, température, champ électromagnétique, etc.;
- même au zéro absolu, l'énergie cinétique des électrons n'est pas nulle. Une part importante de ceux-ci possèdent des énergies de quelques eV, ce qui est énorme. A titre de comparaison, l'énergie moyenne d'une particule classique, calculée à partir de la distribution de Boltzmann (sect. 7.3), vaut seulement 0,038 eV, à 20 °C.

Malgré les améliorations qu'il apporte, le modèle de Sommerfeld ne donne pas une description satisfaisante des propriétés électroniques des solides dans tous les cas. Ses limitations proviennent du fait qu'il ne tient pas compte de la structure des matériaux. Ce modèle ne permettra donc jamais d'expliquer pourquoi tel cristal est conducteur, et tel autre isolant ou semiconducteur. Son usage doit être *limité au cas des métaux*. En effet, la valence métallique met les électrons dans une situation très proche de celle qui est admise dans les hypothèses du modèle.

Le modèle de Sommerfeld fournit une base pour l'édification de théories plus spécifiques. Ce n'est donc pas un modèle achevé traitant d'un problème précis comme

la conduction électrique ou l'émission thermoélectronique. Cette base est la distribution en énergie des électrons, obtenue par le produit de deux fonctions : la densité des états et la distribution de Fermi-Dirac. La formule donnant la densité du courant d'émission thermoélectronique émis par une plaque sera établie à titre d'exemple d'application.

2.4.2 Hypothèses

Les hypothèses du modèle sont au nombre de deux :

- il existe à la surface des métaux une barrière de potentiel empêchant les électrons de quitter la matière;
- à l'intérieur de la matière, les électrons sont soumis à un potentiel constant.

La première hypothèse repose sur l'observation élémentaire suivante : les électrons se déplaçant dans un métal ne franchissent pas, à température ambiante tout au moins, les surfaces limitant l'échantillon.

La deuxième hypothèse paraît assez brutale. C'est elle qui bannit du modèle la notion de structure de la matière. Elle sera révisée dans le modèle des bandes d'énergie (sect. 2.6). Cette hypothèse traduit le fait que les électrons sont considérés comme libres dans le puits.

La barrière de potentiel possède une largeur finie, c'est-à-dire que le passage du potentiel régnant à l'intérieur de la matière au potentiel régnant à l'extérieur se fait sur quelques distances interatomiques. Mais les dimensions de l'échantillon étant en pratique toujours très grandes vis à vis d'une distance interatomique, on peut considérer la barrière de potentiel comme infiniment abrupte, ce qui simplifie les calculs.

2.4.3 Définition de la fonction densité des états $Z(W)$

La *fonction densité des états* $Z(W)$ est une fonction continue telle que $Z(W) dW$ représente le nombre d'états quantiques *possibles* entre les énergies W et $W + dW$, pour les électrons libres contenus dans un volume unité de matière.

On remarquera qu'en toute rigueur la fonction $Z(W)$ est de nature discontinue, puisqu'elle dénombre des états discrets. Pratiquement, cette fonction peut toujours être considérée comme continue (§ 2.4.4).

2.4.4 Etablissement de la fonction densité des états

La deuxième hypothèse exclut l'interaction électron-électron. Il suffit donc d'étudier les comportements possibles d'un seul électron. Afin de simplifier l'écriture, cet électron est placé dans un échantillon unidimensionnel d'épaisseur L , représenté théoriquement par le puits de potentiel de la figure 2.6.

Un potentiel étant toujours défini à une constante additive près, on pose égal à zéro le potentiel au fond du puits. A l'intérieur du puits, l'équation de Schrödinger prend la forme :

$$\frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + W\Psi = 0 \quad (2.45)$$

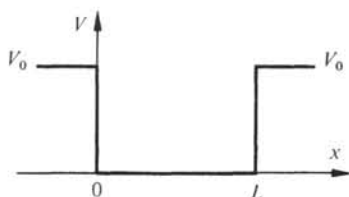


Fig. 2.6

La solution générale de cette équation s'écrit :

$$\Psi = A \sin kx + B \cos kx \quad (2.46)$$

où

$$k = \sqrt{\frac{2 m_n W}{\hbar^2}} \quad (2.47)$$

A et B étant des constantes d'intégration.

La hauteur V_0 de la barrière, suffisamment importante pour confiner les électrons dans le puits à température ordinaire, peut être supposée infinie. Les conditions de couplage de Ψ à l'intérieur et à l'extérieur du puits s'expriment alors de façon particulièrement simple. La probabilité de trouver l'électron hors du puits étant identiquement nulle, il vient :

$$\Psi(x=0) = 0 \quad (2.48)$$

et

$$\Psi(x=L) = 0 \quad (2.49)$$

En imposant les conditions (2.48) et (2.49) à la fonction (2.46), on obtient d'une part :

$$B = 0 \quad (2.50)$$

et d'autre part, après avoir écarté la solution inintéressante $A = 0$,

$$\sin kL = 0 \quad (2.51)$$

Cette équation aux valeurs propres ne possède de solutions que si

$$kL = n_x \pi \quad (2.52)$$

où le nombre quantique n_x peut prendre les valeurs :

$$n_x = 1, 2, 3, \dots \quad (2.53)$$

La valeur $n_x = 0$ est à exclure car elle conduit à la solution $\Psi \equiv 0$ signifiant l'absence d'électrons dans le puits.

Il découle de (2.52), (2.53) et (2.47) que l'électron ne peut avoir que les énergies discrètes données par

$$W = \frac{k^2 \hbar^2}{2 m_n} = \frac{\hbar^2}{2 m_n} \frac{n_x^2 \pi^2}{L^2} = \frac{h^2}{8 m_n L^2} n_x^2 \quad (2.54)$$

L'expression correspondant à (2.54) pour l'espace à trois dimensions s'obtient aisément, l'équation de Schrödinger étant à variables séparées. Pour un cube d'arête

L il vient :

$$W = \frac{\hbar^2}{8 m_n L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.55)$$

n_x, n_y, n_z étant trois nombres quantiques. Chacun de ces nombres définit à lui seul quantité de mouvement de l'électron selon l'axe correspondant. Ces trois nombres peuvent prendre toute valeur entière positive.

L'effet du spin de l'électron, négligé jusqu'ici, peut être introduit de façon simple dans l'établissement de $Z(W)$. Il suffit de se rappeler que le principe de Pauli permet que tout état quantique défini par n_x, n_y, n_z soit occupé par deux électrons de spins opposés. Le nombre d'états obtenus sur la base de (2.55) doit donc être multiplié par un facteur 2.

L'équation (2.55) appelle deux remarques.

- Tous les triplets (n_x, n_y, n_z) donnant une même valeur de n , où

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \quad (2.56)$$

correspondent à une même énergie.

- L'énergie d'un électron est toujours un multiple d'une énergie unité W_u .

$$W_u = \frac{\hbar^2}{8 m_n L^2} \quad (2.57)$$

Pour un cube de 1 cm d'arête, $W_u = 3,76 \cdot 10^{-15}$ eV. Les niveaux d'énergie les plus bas sont donc distants d'environ 10^{-15} eV.

L'énergie maximum des électrons dans un métal est de l'ordre de grandeur de quelques eV. Pour une valeur typique de 3 eV, $n^2 = 7,98 \cdot 10^{14}$ et si $n_x = n_y = n_z$, $n_x = 1,63 \cdot 10^7$. A 3 eV, deux niveaux voisins sont séparés par un intervalle d'énergie :

$$\begin{aligned} \Delta W &= \frac{\hbar^2}{8 m_n L^2} \{ [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2] - [(n_x - 1)^2 + n_y^2 + n_z^2] \} \\ &\cong \frac{\hbar^2}{8 m_n L^2} 2 n_x = 1,23 \cdot 10^{-7} \text{ eV} \end{aligned} \quad (2.58)$$

Dans tout le domaine des énergies intéressantes, les niveaux sont donc extrêmement proches les uns des autres, ce qui justifie le remplacement de (2.55) par la fonction densité des états $Z(W)$, fonction continue d'un maniement beaucoup plus pratique.

Finalement, l'évaluation de $Z(W)$ repose sur les observations suivantes.

- Dans l'espace des nombres quantiques n_x, n_y, n_z , chaque point de coordonnées entières correspond à un état quantique. Dans cet espace, il y a donc un état quantique par unité de volume.
- Dans l'espace des nombres quantiques, tous les états correspondant à une même énergie sont situés sur une sphère de rayon n .

Le nombre d'états correspondant à des énergies comprises entre W et $W + dW$ est donc égal au volume $d\Omega$ compris entre deux sphères de rayon n et $n + dn$, aux corrections suivantes près :

- il faut diviser $d\Omega$ par L^3 car, par définition, $Z(W)$ donne le nombre d'états par unité de volume (dans l'espace ordinaire) alors que (2.55) se rapporte à un cube d'arête L
- il faut multiplier $d\Omega$ par 2 pour tenir compte du spin
- il faut diviser $d\Omega$ par 8 car, dans l'espace des nombres quantiques, seul l'octant correspondant aux valeurs positives de n_x , n_y et n_z possède une signification physique.

Par conséquent,

$$Z(W) dW = \frac{1}{L^3} 2 \frac{1}{8} 4 \pi n^2 dn \quad (2.59)$$

Les équations (2.55) et (2.56) donnent

$$n^2 = \frac{8 m_n L^2}{h^2} W \quad (2.60)$$

En portant (2.60) dans (2.59) on obtient pour la fonction densité des états l'expression

$$Z(W) = \frac{4 \pi (2 m_n)^{3/2}}{h^3} \sqrt{W} \quad (2.61)$$

2.4.5 Distribution en énergie des électrons

La fonction densité des états $Z(W)$ ne fournit que le nombre d'états *susceptibles d'être occupés par des électrons*, dans un intervalle d'énergie donné. Pour déterminer le nombre *effectif* d'électrons dans cet intervalle, il faut encore connaître la *probabilité* que ces états soient effectivement occupés.

La probabilité d'occupation d'un état caractérisé par une énergie W ou, ce qui revient au même, la probabilité qu'un électron possède l'énergie W , est donnée par la distribution de Fermi-Dirac $F(W)$, étudiée à la section 7.4. En effet, les électrons dans le puits de potentiel constituent un ensemble de particules de nature quantique (soumises au principe de Pauli), en équilibre thermodynamique et sans interactions mutuelles au sens du paragraphe 7.2.1.

Soit $N(W)$ la distribution en énergie des électrons, définie de façon à ce que $N(W) dW$ représente le nombre d'électrons par unité de volume possédant une énergie comprise entre W et $W + dW$. Ce nombre d'électrons est égal au produit du nombre d'états disponibles dans dW par la probabilité que ces états soient occupés :

$$N(W) dW = Z(W) F(W) dW \quad (2.62)$$

Compte tenu de (2.61) et (7.43) cette équation s'exprime de la manière suivante :

$$N(W) dW = C \left[1 + \exp \left(\frac{W - W_F}{k_B T} \right) \right]^{-1} \sqrt{W} dW \quad (2.63)$$

où

$$C = \frac{4 \pi (2 m_n)^{3/2}}{h^3} \quad (2.64)$$

La représentation graphique des trois fonctions intervenant dans (2.62) est donnée à la figure 2.7.

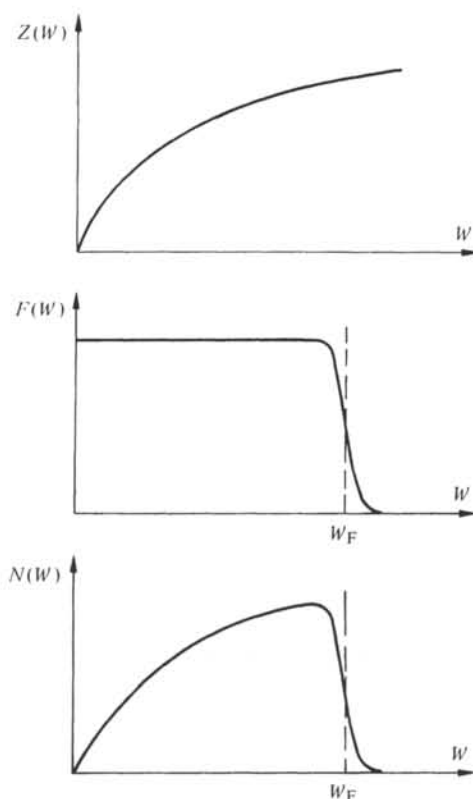


Fig. 2.7

2.4.6 Variation de l'énergie de Fermi W_F avec la température

La variation de l'énergie de Fermi en fonction de la température est très faible. Le calcul ci-dessous va le montrer.

Soit un puits de potentiel contenant un effectif total de N_n électrons. L'énergie de Fermi correspondant à cet effectif, à la température T , est donnée par l'expression

$$N_n = C \int_{W=0}^{W=\infty} \frac{\sqrt{W}}{1 + \exp\left(\frac{W - W_F}{k_B T}\right)} dW \quad (2.65)$$

Cette intégrale se calcule en recourant à la formule de l'intégration par parties et en effectuant un développement de Taylor (limité au terme du 2ème degré) autour de W_F . Il vient :

$$N_n = C \left(\frac{2}{3} W_F^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 W_F^{-1/2} + \dots \right) \quad (2.66)$$

A zéro degré Kelvin, la distribution de Fermi-Dirac prend l'allure d'une fonction escalier (§ 7.4.3), de sorte que l'équation (2.65) se réduit à

$$N_n = C \int_0^{W_{F0}} \sqrt{W} dW = \frac{2}{3} C W_{F0}^{3/2} \quad (2.67)$$

où W_{F0} désigne l'énergie de Fermi à 0 K.

On vérifie aisément, en comparant (2.66) et (2.67) que

$$W_F = W_{F0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{W_{F0}} \right)^2 \right] \quad (2.68)$$

Entre 0 K et 293 K, la variation de W_F , donnée par (2.68) ne vaut que $5,8 \cdot 10^{-5}$ eV. Cette valeur est très faible, comparée à W_F dont l'ordre de grandeur pour un métal est de 3 eV. Dans la suite, W_F sera donc considérée comme indépendante de la température.

2.4.7 Nombre d'électrons susceptibles d'être accélérés

L'énergie qu'un électron peut recevoir au cours d'un choc ou sous l'action d'un champ extérieur est de l'ordre de $k_B T$. Les seuls électrons susceptibles d'accepter une telle augmentation d'énergie sont ceux pour lesquels la probabilité de trouver un niveau vacant, à une énergie d'environ $k_B T$ supérieure à la leur, est suffisante. Ces électrons sont situés au voisinage de W_F . On peut admettre en première approximation que leur effectif correspond à la zone hachurée de la figure 2.8.

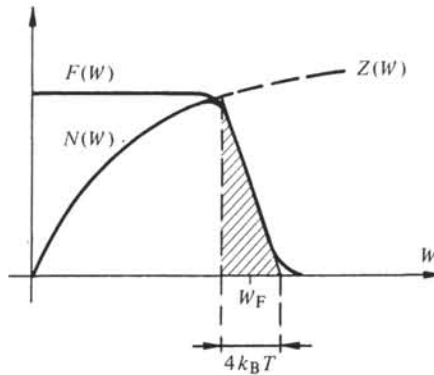


Fig. 2.8

La fraction α des électrons susceptibles d'être accélérés vaut donc

$$\alpha = \frac{4 k_B T N(W_F)}{\int_0^{\infty} N(W) dW} \quad (2.69)$$

On peut évaluer α en constatant que $N(W_F)$ vaut approximativement $0,5 \cdot Z(W_F)$. La valeur de l'intégrale figurant au dénominateur est donnée par (2.67).

Il vient :

$$\alpha = \frac{2 C \sqrt{W_F} k_B T}{\frac{2}{3} C W_F^{3/2}} = \frac{3 k_B T}{W_F} \quad (2.70)$$

Cette fraction est très petite, pour $W_F = 3$ eV et $T = 293$ K, elle vaut 2,5%.

2.4.8 Energie moyenne des électrons

A zéro degré Kelvin, l'énergie moyenne des électrons vaut

$$\bar{W} = \frac{\int_0^{W_F} W C \sqrt{W} dW}{\int_0^{W_F} C \sqrt{W} dW} = \frac{\frac{2}{5} C W_F^{5/2}}{\frac{2}{3} C W_F^{3/2}} = \frac{3}{5} W_F \quad (2.71)$$

Cette énergie est 50 fois plus élevée pour ($W_F = 3$ eV) que l'énergie moyenne dérivée de la distribution de Boltzmann à 20 °C ! La divergence entre le modèle classique (Boules de billard) et le modèle quantique est donc, sur ce point, très importante.

2.4.9 Commentaire sur la forme du puits de potentiel

Le puits de potentiel considéré jusqu'ici possède une forme idéalisée. Il est infiniment profond et limité par des barrières de potentiel verticales. Dans la réalité, il est évident que le puits de potentiel possède une profondeur finie, et que la transition du potentiel de l'intérieur vers l'extérieur se produit sur une distance non nulle.

L'étude, par la mécanique quantique, d'un électron dans un puits de potentiel de profondeur finie, à barrières verticales, ne présente pas de difficultés. La fonction d'onde (2.46) reste valable à l'intérieur du puits, mais elle ne s'annule plus en $x = 0$ et $x = L$. Elle est couplée, à ces deux abscisses, aux fonctions d'onde valables à l'extérieur du puits. Ces dernières sont de nature exponentielle. Les niveaux d'énergie découlant de ces nouvelles conditions de couplage ne s'expriment pas de manière aussi simple que dans le cas du puits infiniment profond. Toutefois, la densité des états $Z(W)$ donnée par (2.61), reste une bonne approximation de la densité des états réelle. Elle sera donc conservée pour la suite.

La distance sur laquelle le potentiel varie, à la surface du métal, est généralement beaucoup plus petite que l'épaisseur de l'échantillon. La forme de la barrière de potentiel, également, n'a donc pas d'incidence sur la densité des états. Cette forme influence par contre l'émission des électrons, principalement lorsqu'un champ électrique est appliqué à la surface de l'échantillon (effet Schottky, § 2.5.6).

On trouve la forme de la barrière de potentiel en étudiant la force agissant sur un électron quittant une plaque métallique infinie. En émettant l'électron, la plaque initialement neutre acquiert une charge e . Tant que l'électron est à une distance z de la plaque, grande par rapport à une distance interatomique, il peut être considéré comme soumis à l'action d'un plan portant une charge superficielle. L'action de ce plan est identique à celle d'une charge e située sur l'image de l'électron dans le plan (fig. 2.9).

L'électron subit donc une force

$$F(z) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0(2z)^2} \quad (2.72)$$

Cette force donne à l'électron une énergie potentielle $W(z)$ valant :

$$W(z) = \int_z^\infty F(z)dz = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 z} \quad (2.73)$$

Dans les problèmes où intervient la hauteur (finie) de la barrière ainsi que sa forme, il est judicieux de poser égal à zéro le potentiel d'un électron infiniment éloigné. Cette convention, admise dans (2.73) sera conservée dans la section 2.5.

En réalité, $W(z)$ ne diverge pas en $z = 0$, comme le prévoit (2.73). Cette équation cesse d'être valable au voisinage immédiat de la plaque, région dans laquelle l'électron ne "voit" plus un plan chargé mais un réseau d'ions. En ne tenant compte que des quatre ions les plus proches de l'électron (fig. 2.10), on obtient pour l'énergie potentielle l'approximation suivante.

$$W(z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{z^2 + \frac{a^2}{2}}} \quad (2.74)$$

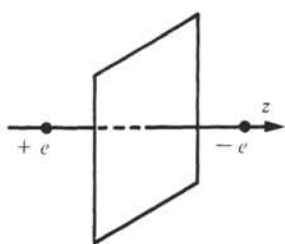


Fig. 2.9

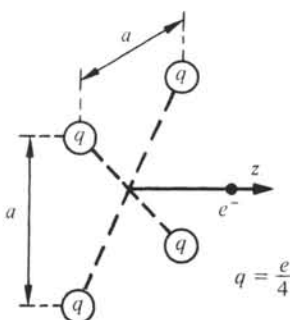


Fig. 2.10

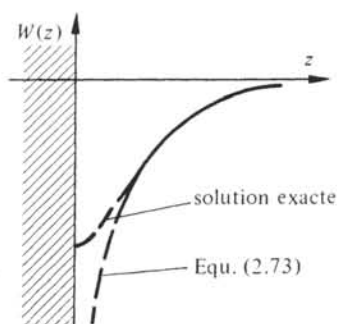


Fig. 2.11

Quand $z^2 \gg a^2/2$, (2.74) tend vers (2.73) à un facteur 4 près qui provient du fait que l'on a seulement pris en considération les 4 ions les plus proches de l'électron. Cette simplification conduit à surestimer la charge moyenne attribuée à chacun de ces ions. L'allure de la solution exacte est comparée à (2.73) sur la figure 2.11.

2.5 MÉCANISMES D'ÉMISSION ÉLECTRONIQUE

2.5.1 Introduction

Le fonctionnement de plusieurs dispositifs est basé sur l'émission d'électrons à la surface de métaux. On peut citer les tubes TV, les tubes photomultiplicateurs, les microscopes électroniques, etc.. A titre d'exemples d'application du modèle de l'électron libre dans un puits de potentiel, l'émission thermoélectronique, l'émission de champ et l'émission photoélectrique sont étudiées dans les paragraphes qui suivent.

2.5.2 Définition du travail de sortie

Soit un électron, à l'intérieur d'un métal, possédant exactement l'énergie de Fermi W_F . On appelle *travail de sortie* W_s l'énergie nécessaire pour extraire cet électron du métal, et l'éloigner infiniment de celui-ci (fig. 2.12).

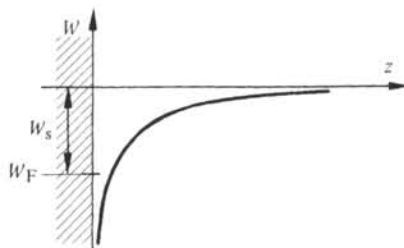


Fig. 2.12 Barrière de potentiel et travail de sortie.

2.5.3 Emission thermoélectronique

L'une des phases importantes de la conception de tous les dispositifs utilisant l'émission thermoélectronique est le calcul du courant d'émission atteignable. Sans entrer dans le détail de la conception des cathodes chaudes, qui peut varier fortement d'une application à l'autre, on établira la relation liant la densité du courant d'émission à la température, connue sous le nom d'équation de Dushman.

Soit une plaque dont l'étendue est infinie selon x et y .

Pour qu'un électron puisse s'échapper de cette plaque, il est nécessaire que sa quantité de mouvement selon z , notée p_z soit supérieure à une valeur minimum p_{z0} définie par :

$$\frac{p_z^2}{2 m_n} > W_F + W_s = \frac{p_{z0}^2}{2 m_n} \quad (2.75)$$

En écrivant (2.75) on fait implicitement les hypothèses que l'effet tunnel (chap. VII.3), et la réflexion sur la barrière d'électrons dont $p_z > p_{z0}$ sont négligeables, ce qui est raisonnable ici.

La densité J du courant d'émission, par généralisation de (2.18) s'écrit :

$$J = -e \int_{p_{z0}}^{\infty} \frac{p_z}{m_n} N(p_z) dp_z \quad (2.76)$$

avec

$$N(p_z) dp_z = \int_{p_x} \int_{p_y} N(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z \quad (2.77)$$

$N(p_x, p_y, p_z)$ étant la distribution en quantité de mouvement des électrons. Comme dans le cas où l'énergie est la variable indépendante, $N(p_x, p_y, p_z)$ est le produit d'une fonction densité des états $Z(p_x, p_y, p_z)$ par la distribution de Fermi-Dirac.

On tire de (2.59),

$$Z(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = \frac{1}{L^3} 2 \frac{1}{8} dn_x dn_y dn_z \quad (2.78)$$

La quantité de mouvement selon un axe est liée à la valeur du nombre quantique rela-

tif à cet axe exclusivement. En effet, les solutions de l'équation de Schrödinger selon les trois axes sont indépendantes les unes des autres. Par conséquent (2.55) permet d'écrire :

$$W = \frac{h^2}{8 m_n L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{1}{2 m_n} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (2.79)$$

avec

$$n_x = \frac{2L}{h} p_x ; \quad n_y = \frac{2L}{h} p_y ; \quad n_z = \frac{2L}{h} p_z \quad (2.80)$$

En dérivant (2.80) et en portant le résultat dans (2.78), on obtient :

$$Z(p_x, p_y, p_z) = \frac{2}{h^3} \quad (2.81)$$

d'où

$$N(p_x, p_y, p_z) = \frac{2}{h^3} \left\{ \exp \left[\left(\frac{1}{2 m_n} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - W_F \right) / k_B T \right] + 1 \right\}^{-1} \quad (2.82)$$

et

$$N(p_z) dp_z = \frac{2}{h^3} dp_z \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_x dp_y}{\exp \left[\left(\frac{1}{2 m_n} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - W_F \right) / k_B T \right] + 1} \quad (2.83)$$

Le calcul de cette intégrale peut être simplifié considérablement en raison de l'ordre de grandeur de W_s : quelques eV (tab. 2.13). Pour être émis, un électron doit avoir une énergie $p_z^2/2 m_n$ telle que $p_z^2/2 m_n - W_F > W_s \gg k_B T$, cela permet de négliger l'unité devant l'exponentielle, au dénominateur :

$$\begin{aligned} N(p_z) dp_z &= \\ &= \frac{2}{h^3} \exp \left(\frac{W_F}{k_B T} \right) \exp \left(-\frac{p_z^2}{2 m_n k_B T} \right) dp_z \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(\frac{-p_x^2}{2 m_n k_B T} \right) dp_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(\frac{-p_y^2}{2 m_n k_B T} \right) dp_y \end{aligned} \quad (2.84)$$

Par (7.8.1)

$$N(p_z) = \frac{4 \pi m_n k_B T}{h^3} \exp \frac{W_F}{k_B T} \exp \left(-\frac{p_z^2}{2 m_n k_B T} \right) \quad (2.85)$$

En portant cette expression dans (2.76) on obtient :

$$J = \frac{-e 4 \pi k_B T}{h^3} \exp \left(\frac{W_F}{k_B T} \right) \int_{p_{z0}}^{\infty} p_z \exp \left(\frac{-p_z^2}{2 m_n k_B T} \right) dp_z \quad (2.86)$$

dont l'intégration est immédiate. Compte tenu de (2.75) :

$$J = A_0 T^2 \exp(-W_s/k_B T) \quad (2.87)$$

C'est l'équation de Dushman. La constante :

$$A_0 = \frac{4 \pi e m_n k_B^2}{h^3} = 1,20 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-2} \text{ K}^{-2} \quad (2.88)$$

porte le nom de coefficient d'émission thermoélectronique.

2.5.4 Valeur du coefficient d'émission thermoélectronique

On constate expérimentalement que le coefficient d'émission thermoélectronique est non seulement plus faible que prévu par (2.88), mais encore qu'il change d'un métal à l'autre (tab. 2.13).

Tableau 2.13 Valeurs moyennes de A_0 et W_s pour des échantillons polycristallins, d'après [8-10].

Élément	A_0 $10^4 \text{ Am}^{-2} \text{ K}^{-2}$	W_s eV	Point de fusion °C
Ni	30	5,03	1 455
Fe	26	4,48	1 535
Th	60	3,35	1 845
Pt	32	5,32	1 773
Cr	48	4,60	1 890
Mo	55	4,20	2 620
Ta	55	4,19	3 000
W	60	4,52	3 370

Toutefois, la variation des valeurs de A_0 et W_s n'enlève pas à (2.87) son intérêt, car la *forme* de cette équation est bien vérifiée par l'expérience.

Les paramètres A_0 et W_s sont très sensibles à la nature et à l'état de la surface émissive. Dans le cas d'un monocristal, le travail de sortie augmente quand la face émissive coïncide avec un plan cristallin à plus haute densité superficielle d'ions (tab. 2.14).

L'effet des impuretés superficielles est encore plus considérable, et trouve une application industrielle importante dans la fabrication des cathodes au thorium. Le tungstène, qui sert le plus souvent de métal de base en raison de son haut point de

Tableau 2.14 Travail de sortie du tungstène monocristallin (CC) en fonction de l'orientation du plan émissif, d'après [10].

Face émissive	Densité superficielle d'ions (valeur relative)	W_s eV
$\langle 111 \rangle$	0,577	4,39
$\langle 100 \rangle$	1,000	4,52
$\langle 110 \rangle$	1,414	4,68

fusion et de sa faible tension de vapeur, est recouvert d'une couche monoatomique de thorium. Comme ce métal possède un travail de sortie inférieur à celui du tungstène, les atomes de thorium cèdent un électron au métal de base et constituent une couche d'ions fortement liés par attraction électrostatique. La charge superficielle positive ainsi créée favorise l'émission d'électrons. Le travail de sortie d'une telle cathode est de l'ordre de 2,6 eV. Des valeurs de W_s plus basses encore, 1 eV environ, sont obtenues en recouvrant le métal de base d'une couche d'oxydes de strontium et de baryum. Les cathodes construites selon ce principe fournissent un courant important vers 1000 K déjà et sont largement utilisées dans les tubes TV par exemple. Leur mécanisme de fonctionnement n'est pas totalement élucidé aujourd'hui.

2.5.5 Commentaires

L'application d'un champ électrique sur la cathode est, en pratique, toujours nécessaire pour éloigner les électrons émis qui, sans cela, formeraient une charge d'espace entravant l'émission.

La présence de la température et du travail de sortie dans l'exponentielle de (2.87) révèle la grande sensibilité du courant d'émission à ces deux grandeurs. A 1900 K par exemple, l'abaissement de W_s de 4,52 eV à 2,6 eV, obtenu par une couche de thorium sur du tungstène, a pour conséquence de multiplier J par un facteur 10^5 . Parallèlement, l'abaissement de la température d'une cathode au thorium de 1900 K à 1710 K (- 10%) suffit à diminuer J dans le rapport de 3,7 à 1.

En écrivant (2.87) sous la forme :

$$\ln \frac{J}{T^2} = \ln A_0 - \frac{1}{k_B T} W_s \quad (2.89)$$

on remarque que W_s et A_0 sont déterminés facilement en portant les points expérimentaux (J et T) dans un diagramme $\ln J/T^2$ en fonction de $1/T$. La pente de la droite donne W_s et son intersection avec l'axe y , $\ln A_0$.

2.5.6 Effet Schottky

L'application d'un champ électrique E perpendiculaire à une surface émissive provoque un abaissement de la barrière de potentiel appelé *effet Schottky*. Considérons le cas plan décrit à la figure 2.15.

Dès qu'un électron quitte la plaque il subit l'action du champ électrique qui se manifeste par une force $-eE$ tendant à l'éloigner de la plaque. Son énergie potentielle W est donc la somme de deux termes, l'un résultant de E (courbe b), l'autre de la barrière de potentiel (courbe a). Dans la région où (2.73) s'applique :

$$W = -\frac{e^2}{16 \pi \epsilon_0 z} - eEz \quad (2.90)$$

Cette fonction représentée par la courbe c de la figure 2.15 présente un maximum en

$$z_m = \sqrt{\frac{e}{16 \pi \epsilon_0 E}} \quad (2.91)$$

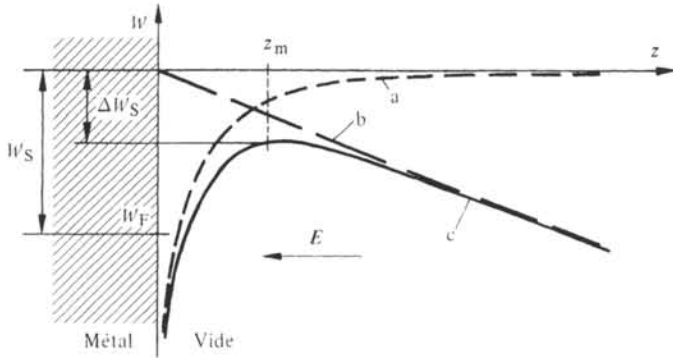


Fig. 2.15 (a) Barrière en l'absence de E ; (b) énergie potentielle résultant de E ; (c) barrière en présence de E .

En ce point, l'énergie potentielle de l'électron vaut :

$$W(z_m) = -e \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_0}} \quad (2.92)$$

Le travail de sortie est donc réduit d'une quantité $\Delta W_s = e \sqrt{eE/4\pi\epsilon_0}$ et l'équation de Dushman (2.87) prend la forme :

$$J = A_0 T^2 \exp \left[- \left(W_s - e \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_0}} \right) / k_B T \right] \quad (2.93)$$

En prenant le logarithme des deux membres de (2.93), il vient :

$$\ln J = \ln A_0 T^2 - \frac{W_s}{k_B T} + \frac{e}{k_B T} \sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_0}} \quad (2.94)$$

A température constante, $\ln J$ est théoriquement une fonction linéaire de \sqrt{E} . En pratique, on observe une dépendance du type représenté à la figure 2.16.

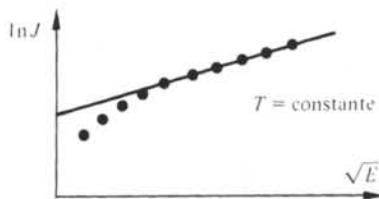


Fig. 2.16

La droite passant par les points relevés pour les valeurs supérieures de E porte le nom de droite de Schottky. Ce sont les paramètres de cette droite qu'il convient d'utiliser pour calculer A_0 et W_s . Pour les petites valeurs de E , la densité de courant mesurée s'écarte de la droite de Schottky. L'apparition d'une charge d'espace au voisinage de la surface émissive est responsable de ce phénomène.

2.5.7 Emission de champ

En augmentant le champ électrique appliqué à la surface d'un conducteur jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10^9 à 10^{10} V/m, on accentue la déformation de la barrière de potentiel, esquissée à la figure 2.15. La courbe a varie beaucoup plus rapidement que la courbe b au voisinage de la surface. Il s'ensuit que pour les grandes valeurs de E , c'est principalement l'épaisseur de la barrière qui varie, plutôt que sa hauteur (fig. 2.17).

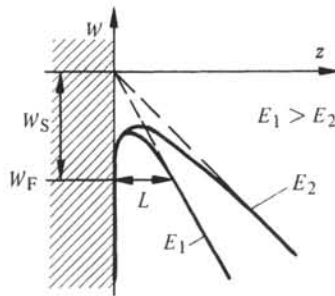


Fig. 2.17 Déformation de la barrière de potentiel par des champs élevés.

Dès que la barrière devient suffisamment mince, les électrons disposent d'un nouveau chemin pour quitter le métal : au lieu de passer par-dessus la barrière, ils peuvent la traverser directement, par effet tunnel. Ce dernier processus constitue l'*émission de champ*, qui peut conduire à des densités de courant relativement élevées. En effet, tous les électrons sont susceptibles de quitter le métal par effet tunnel (avec des chances variables il est vrai), alors que dans l'émission thermoélectronique seuls les électrons occupant des états situés au voisinage et au-delà de l'énergie de Fermi ont cette possibilité.

Une approximation de la loi régissant l'émission de champ peut être obtenue de la façon suivante. Soit P la probabilité pour un électron d'énergie cinétique W , de franchir la barrière définie par la figure 2.18.

Dans le cas $W < W_0$ correspondant à l'effet tunnel, on a, [1] :

$$P = \frac{1}{1 + \frac{W_0^2}{4W(W_0 - W)} \sinh^2\left(\frac{\sqrt{2m_n}}{\hbar} L \sqrt{W_0 - W}\right)} \quad (2.95)$$

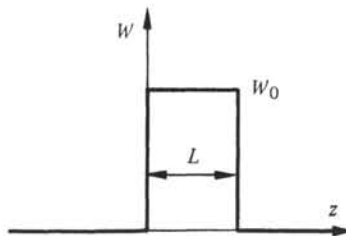


Fig. 2.18

Au moment où E devient assez élevé pour que (2.95) diffère pratiquement de zéro, l'unité présente au dénominateur peut encore être négligée et le \sinh^2 représenté par une exponentielle :

$$P \cong \frac{16 W (W_0 - W)}{W_0^2} \exp\left(-2 \frac{\sqrt{2 m_n}}{\hbar} L \sqrt{W_0 - W}\right) \quad (2.96)$$

La part la plus importante du courant d'émission de champ provient d'électrons possédant des énergies voisines de l'énergie de Fermi, car $N(W)$ présente un maximum à cet endroit. Aux énergies supérieures, P serait plus élevé mais $N(W)$ décroît très rapidement. Aux énergies inférieures, P et $N(W)$ diminuent. Il est donc raisonnable de prendre pour L , la largeur de la barrière à W_F . En se reportant à la figure 2.17, on détermine facilement :

$$L = W_s / e E \quad (2.97)$$

d'où par (2.96) on déduit que la loi recherchée est du type :

$$J \sim \exp\left(-2 \frac{\sqrt{2 m_n}}{\hbar} \frac{W_s^{3/2}}{e E}\right) \quad (2.98)$$

Une analyse plus détaillée, comparable par certains aspects à celle du paragraphe 2.5.3, confirme ce résultat.

2.5.8 Emission photoélectrique

Un photon pénétrant dans un conducteur ou un semiconducteur peut céder de l'énergie à un électron de conduction. Si l'énergie ainsi acquise par l'électron, et la direction dans laquelle il se déplace, lui permettent de franchir la barrière de potentiel, il sera émis. Ce processus constitue l'*effet photoélectrique* et l'électron émis porte le nom de *photoélectron*.

L'énergie maximum W_{\max} d'un photoélectron est donnée par l'équation d'Einstein :

$$W_{\max} = h\nu - W_s \quad (2.99)$$

où ν est la fréquence du photon, $h\nu$ représentant son énergie.

L'énergie W_{\max} est atteinte quand c'est un électron au niveau de Fermi qui est excité, mais tous les électrons possédant une énergie $W \geq W_F + W_s - h\nu$ peuvent être émis, à la limite avec une énergie nulle (fig. 2.19).

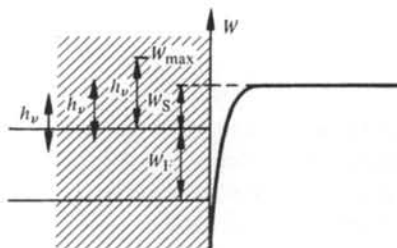


Fig. 2.19

L'équation d'Einstein montre encore que W_{\max} , fonction linéaire de la fréquence de la lumière, ne dépend pas de l'intensité de cette dernière. Par contre, seule une lumière de fréquence $\nu \geq \nu_{\text{lim}}$ avec

$$\nu_{\text{lim}} = \frac{1}{h} W_s \quad (2.100)$$

est susceptible de produire l'effet photoélectrique. La mesure de ν_{lim} est une façon de déterminer W_s .

Le rendement photoélectrique η_{ph} , mesuré par le nombre d'électrons émis par photon incident, varie fortement d'un matériau à l'autre. Il est limité dans les métaux, pour deux raisons. Premièrement, les métaux sont brillants, ils réfléchissent donc une part importante de la lumière, ainsi perdue pour l'émission photoélectrique. Deuxièmement, l'épaisseur de la couche utile est limitée à quelques dizaines de nm, ordre de grandeur du libre parcours des électrons dans un métal. Par comparaison, la profondeur de pénétration des photons est 100 à 1 000 fois plus grande.

Le comportement des métaux alcalins est typique à cet égard (fig. 2.20). Leur η_{ph} présente un maximum pour une certaine fréquence ν_{max} . En dessous de ν_{max} le rendement baisse par augmentation du coefficient de réflexion, en-dessus de ν_{max} il baisse par accroissement de la profondeur de pénétration des photons.

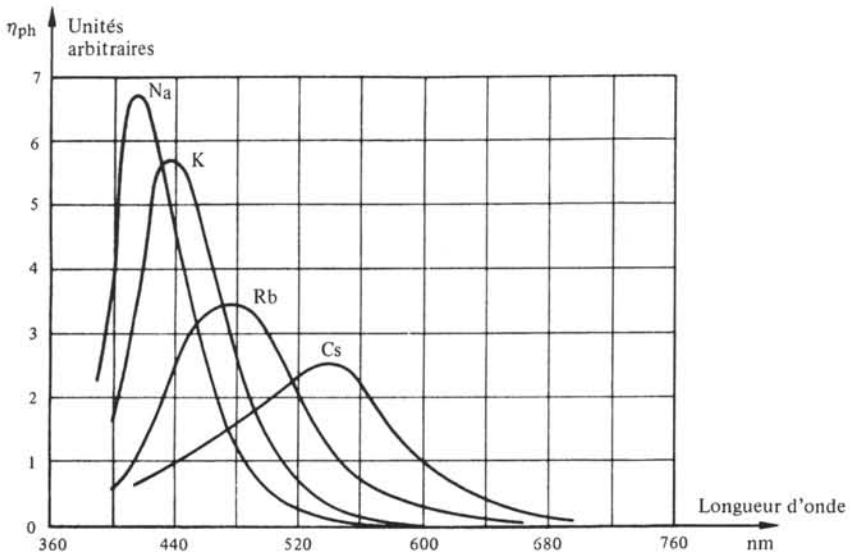


Fig. 2.20 D'après [8].

Les plus grandes valeurs de η_{ph} sont obtenues au moyen de cathodes formées d'un substrat recouvert de plusieurs couches (oxydes, métaux alcalins, alliages) diminuant le coefficient de réflexion et le travail de sortie.

L'exploitation de l'effet photoélectrique dans les jonctions de semiconducteurs est à l'origine d'une gamme de composants très importants : photodiodes, phototransistors, etc. (chap. VII.9).

2.6 MODÈLE DES BANDES D'ÉNERGIE

2.6.1 Introduction

Le modèle de Sommerfeld donne une représentation satisfaisante de la plupart des propriétés électroniques des métaux, on vient d'en voir quelques exemples dans la section précédente. Cette constatation justifie a posteriori l'hypothèse de ce modèle selon laquelle les électrons se déplacent librement; c'est-à-dire qu'ils sont soumis, dans la matière, à un potentiel constant. Il est bien connu pourtant, par les expériences de diffraction de rayons X en particulier, que les métaux ont une structure cristalline. Les électrons devraient donc être soumis à un potentiel périodique, dont la période serait liée aux dimensions de la maille du réseau. Il faut en conclure que cette variation périodique de potentiel est faible dans les métaux, et qu'on peut la négliger.

Le cas des semiconducteurs et des isolants est totalement différent. Une conductivité électrique faible, voire quasi nulle, signifie que les électrons de valence restent très fortement liés aux atomes. Cette situation est typique des liens de covalence et de valence ionique, par opposition aux liens de valence métallique (sect. 1.3). Il n'est pas étonnant que le modèle de l'électron libre dans un puits de potentiel échoue complètement dans ce cas.

L'étude des propriétés électroniques des semiconducteurs et des isolants commence donc par l'analyse du comportement d'un électron dans un potentiel périodique. Il est difficile d'aborder ce problème de front, dans l'espace à 3 dimensions. Heureusement les résultats indispensables peuvent être obtenus plus simplement, en considérant un cristal unidimensionnel. Les conclusions pour le cas tridimensionnel seront tirées de manière qualitative seulement.

L'ensemble des développements qui vont suivre constitue les bases élémentaires du *modèle des bandes d'énergie* et ses premières conséquences. Il n'est pas besoin d'insister sur l'importance de ce modèle qui est à l'origine, entre autres, de toutes les réalisations basées sur l'électronique de l'état solide : diodes, transistors, circuits intégrés. Le nom de ce modèle dérive de son mérite principal, qui est de montrer que les énergies possibles des électrons dans un milieu cristallin sont groupées dans un certain nombre de bandes d'énergies permises, séparées les unes des autres par des bandes d'énergies interdites. A partir de là, un traitement unifié des métaux, semiconducteurs et isolants est possible. La position de l'énergie de Fermi dans la succession des bandes permises et interdites en est le paramètre clé.

2.6.2 Electrons dans un potentiel périodique. Cas unidimensionnel

L'énergie potentielle W_{pot} d'un électron dans un cristal unidimensionnel de vecteur fondamental a possède l'allure décrite à la figure 2.21. Le comportement de cet électron est régi par l'équation de Schrödinger, qui prend ici la forme :

$$\frac{\hbar^2}{2m_n} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + (W - W_{\text{pot}}(x)) \Psi = 0 \quad (2.101)$$

Cette équation admet pour solutions des fonctions du type

$$\Psi(x) = U_k(x) \exp j k x \quad (2.102)$$

appelées fonction de Bloch. La fonction $U_k(x)$ est périodique, de même période a que

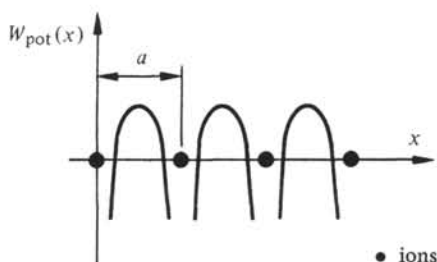


Fig. 2.21

le cristal :

$$U_k(x+a) = U_k(x) \quad (2.103)$$

$U_k(x)$ dépend de la forme choisie pour $W_{\text{pot}}(x)$. Toutes les formes raisonnables de $W_{\text{pot}}(x)$ conduisent cependant à des résultats comparables. On prendra pour $W_{\text{pot}}(x)$ l'approximation du modèle de Kronig et Penney. Cette approximation est très schématique (fig. 2.22), mais elle conserve les caractéristiques principales du potentiel réel : même périodicité que le réseau, maximum de potentiel entre les ions, minimum au voisinage des ions.

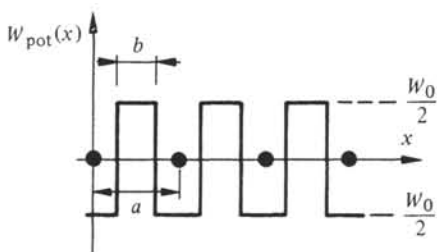


Fig. 2.22 Potentiel périodique admis dans le modèle de Kronig et Penney.

Le paramètre b , largeur de la barrière de potentiel séparant deux ions voisins, permettra d'étudier l'incidence sur le résultat d'une liaison plus ou moins forte des électrons avec les atomes.

L'intégration de (2.101) avec pour $W_{\text{pot}}(x)$ la fonction représentée à la figure 2.22 est en principe simple, toutefois les calculs sont assez fastidieux. On se contentera d'en décrire ici le déroulement. L'équation (2.101) est tout d'abord résolue séparément pour les régions où $W_{\text{pot}}(x) = +W_0/2$ et $W_{\text{pot}}(x) = -W_0/2$. Les fonctions d'onde trouvées, ainsi que leurs dérivées en fonction de x sont ensuite couplées (condition de continuité) aux frontières des domaines dans lesquels l'énergie potentielle est constante. On obtient de la sorte une équation aux valeurs propres, dont la forme se simplifie considérablement dans le cas où la barrière de potentiel séparant deux ions prend l'allure d'une fonction de Dirac, W_0 tendant vers l'infini alors que $W_0 b$ reste constant. Dans ces conditions il vient :

$$\cos ka = P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a \quad (2.104)$$

où

$$P = \frac{m_n a}{\hbar^2} W_0 b \quad (2.105)$$

et

$$\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 m_n W} \quad (2.106)$$

La signification de (2.104) apparaît clairement lorsqu'on représente graphiquement (fig. 2.23) le membre de droite de cette équation, en fonction de αa .

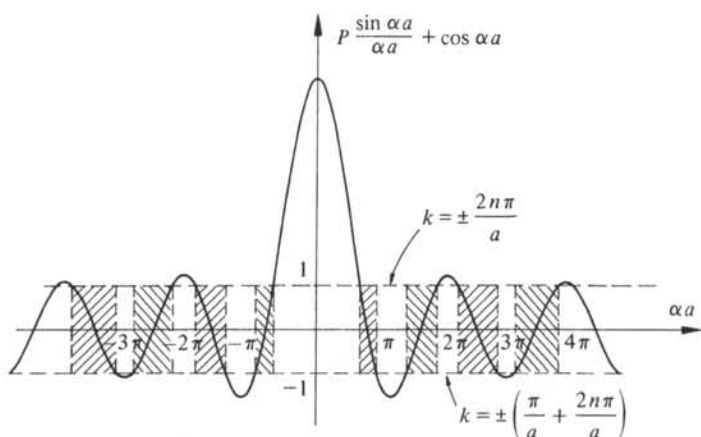


Fig. 2.23

Seules les portions de cette fonction comprises entre les deux horizontales à ± 1 doivent être retenues comme solutions de (2.104), en raison du cosinus dans le membre de gauche. L'axe αa présente donc une alternance de segments à l'intérieur desquels (2.104) tour à tour possède ou ne possède pas de solutions ayant un sens physique.

Les énergies possibles d'un électron soumis à un potentiel périodique sont donc confinées dans ce qu'il est convenu d'appeler des bandes d'énergies permises, séparées les unes des autres par des bandes d'énergies interdites.

2.6.3 Cas limites

La largeur des bandes permises dépend de la hauteur de la barrière de potentiel séparant deux ions. Plus cette barrière est haute ($W_0 b$ important), plus l'amplitude de la fonction oscillante de la figure 2.23 est grande, ce qui entraîne une diminution de la largeur des bandes permises. A la limite, pour $W_0 b$ tendant vers l'infini, l'équation (2.104) se réduit à

$$\sin \alpha a = 0 \quad (2.107)$$

d'où

$$\alpha a = n\pi \quad \text{avec } n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.108)$$

et, par (2.106)

$$W = \frac{\hbar^2}{8 m_n a^2} n^2 \quad (2.109)$$

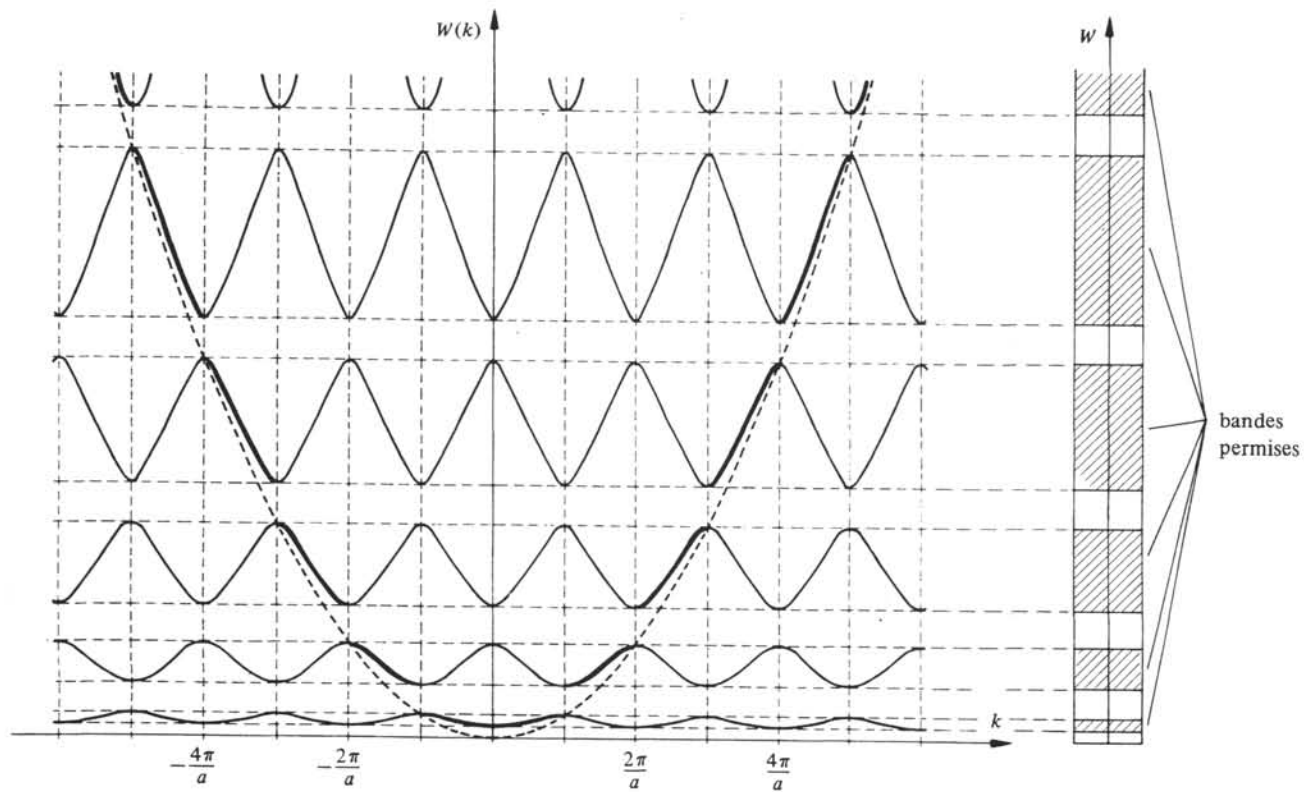


Fig. 2.24

On retrouve les énergies permises (2.54) pour un électron libre dans un puits de potentiel de largeur a . La largeur des bandes permises s'est réduite jusqu'à devenir infiniment petite.

Réciproquement, si l'on abaisse la barrière de potentiel jusqu'à zéro, (2.104) devient :

$$\cos ka = \cos \alpha a \quad (2.110)$$

Il n'y a plus aucune limitation sur les énergies possibles de l'électron, il est totalement libre ou, ce qui revient au même, confiné dans un puits de dimension infinie.

Ces deux cas extrêmes montrent la souplesse du modèle qui permet de traiter aussi bien des électrons de valence quasi libres, que des électrons de couches plus profondes liés fortement au noyau.

2.6.4 Fonctions $W(k)$

Il est utile pour la suite d'examiner l'équation (2.104) sous un autre angle, et en particulier d'étudier les fonctions $W(k)$ à l'intérieur des bandes permises. Dans la figure 2.23, l'horizontale supérieure correspond aux valeurs de k suivantes :

$$k = \pm \frac{2n\pi}{a} \quad \text{où } n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.111)$$

L'horizontale inférieure correspond à :

$$k = \pm \left(\frac{\pi}{a} + \frac{2n\pi}{a} \right) \quad \text{où } n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.112)$$

En restant à l'intérieur d'une même bande permise, lorsque k croît ou décroît continûment, on décrit de façon alternative le tronçon correspondant de la fonction $P \sin(\alpha a)/\alpha a + \cos(\alpha a)$. La variation concomitante de αa montre que dans chaque bande permise, l'énergie de l'électron est une fonction paire de k . La période vaut $2\pi/a$. Les fonctions $W(k)$ ont donc l'allure représentée à la figure 2.24.

Pour comparaison, on a reporté sur la figure 2.24 la parabole $W(k)$ du modèle de Sommerfeld (2.54) et marqué en trait plus épais les portions des fonctions $W(k)$ du modèle des bandes proches de cette parabole. On constate que le remplacement du potentiel constant par un potentiel périodique correspond à une déformation de la parabole, dont la caractéristique la plus importante est la *succession de brisures* apparaissant aux abscisses multiples de $\pm \pi/a$. Ces brisures correspondent aux bandes interdites.

La parabole de Sommerfeld n'était en fait pas une fonction continue, mais une succession de points représentatifs d'états discrets. Selon le paragraphe 2.6.2, toute énergie comprise dans une bande permise serait possible. En réalité ce n'est pas le cas, ce résultat tient à ce que le cristal unidimensionnel a été implicitement supposé infiniment long. En réduisant ce cristal à une dimension finie, il apparaît que chaque bande est aussi formée d'une succession d'états discrets proches les uns des autres.

2.6.5 Nombre d'états dans une bande

Le nombre d'états énergétiques dans une bande permise dépend de la taille du cristal. Considérons le cristal unidimensionnel représenté à la figure 2.25. Il possède N atomes, sa longueur est L et son vecteur fondamental a .

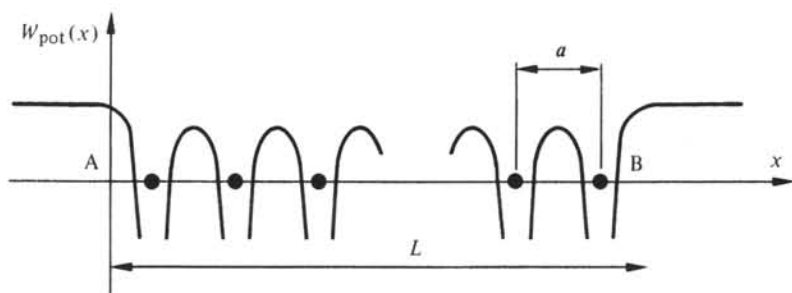


Fig. 2.25 Energie potentielle d'un électron dans un cristal linéaire fini.

Le nombre d'états recherché s'obtiendrait, en principe, en résolvant l'équation 2.101, avec l'énergie potentielle de la figure 2.25. Toutefois, même en idéalisant fortement $W_{\text{pot}}(x)$ comme on l'a fait pour le cristal infini, les développements mathématiques seraient très laborieux. Une façon élégante de se tirer d'affaire est de recourir aux *conditions cycliques de Born*, basées sur l'observation suivante :

Un cristal comporte toujours un très grand nombre d'atomes. L'influence de la forme exacte des barrières de potentiel aux limites du cristal a donc peu d'influence sur l'énergie des électrons. Il suffit que ces barrières empêchent les électrons de quitter le cristal. On peut donc choisir leur forme de manière à simplifier au maximum les calculs.

Dans ce but, imaginons que l'on courbe le cristal jusqu'à mettre son extrémité A en contact avec son extrémité B (à l'échelle atomique, cette opération ne s'accompagne que d'une infime déformation en raison du rapport énorme entre le rayon de courbure et le vecteur fondamental du cristal). On redonne ainsi à la fonction d'onde dans un cristal fini, le caractère périodique qu'elle avait dans un cristal infini :

$$\Psi(x + L) = \Psi(x) \quad (2.113)$$

Cette équation exprime la *condition cyclique de Born*. En imposant (2.113) à la solution générale (2.102) il vient :

$$U_k(x + L) \exp[jk(x + L)] = U_k(x) \exp(jkx) \quad (2.114)$$

Or, U_k est périodique de période a , et

$$L = Na \quad (2.115)$$

(2.114) entraîne donc

$$kL = 2\pi l \quad (2.116)$$

l étant un entier quelconque.

Aux deux extrémités d'une bande (fig. 2.24), k prend les valeurs limites

$$k_{\min} = \frac{n\pi}{a} \quad (2.117)$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$k_{\max} = \frac{(n+1)\pi}{a} \quad (2.118)$$

Le nombre N_e de valeurs possibles de k entre ces deux limites correspond au nombre d'états énergétiques possibles dans la bande. Comme k varie par pas de $2\pi/L$, ainsi que le montre l'équation (2.116), il vient :

$$N_e = \frac{k_{\max} - k_{\min}}{2\pi/L} = \frac{N}{2} \quad (2.119)$$

Ce résultat doit être multiplié une première fois par 2 pour tenir compte du spin, puis une seconde fois par 2 car on a négligé les valeurs négatives de k . Finalement :

$$N_e = 2N \quad (2.120)$$

Le nombre d'états dans une bande est donc proportionnel au nombre d'atomes dans le cristal. Ce résultat est important, car il montre qu'il y a toujours assez de places pour loger les électrons d'un cristal de nature donnée, quelle que soit sa taille, sans enfreindre le principe de Pauli ou recourir à des bandes d'énergies supérieures.

2.6.6 Masse effective de l'électron. Définition

Le calcul de la réponse d'un électron à un champ extérieur n'est pas immédiat, dès le moment où cet électron n'est plus libre, mais soumis au potentiel créé par les ions d'un cristal. La nature d'un problème clé comme celui de la détermination d'une densité de courant change fondamentalement même si, finalement, un formalisme identique à celui adopté dans le modèle Boules de billard peut être établi.

Si l'on considère l'électron comme une particule classique, l'équation de Newton est applicable :

$$F = m_n a \quad (2.121)$$

La force F agissant sur l'électron a deux composantes :

$$F = F_{\text{int}} + F_{\text{ext}} \quad (2.122)$$

F_{ext} est la force due au champ extérieur, F_{int} la force dérivant du potentiel créé par les ions. La forme de (2.121) est très simple mais son usage pour calculer a reste problématique car F_{int} n'est pas connu.

Cette difficulté est résolue par l'introduction d'une *masse effective de l'électron* m_n^* , définie par la relation suivante :

$$F_{\text{ext}} = m_n^* a \quad (2.123)$$

L'intérêt du procédé réside évidemment dans le fait que m_n^* peut être calculée facilement.

2.6.7 Calcul de la masse effective de l'électron

Pour déterminer m_n^* il faut recourir simultanément aux résultats de la physique classique et à ceux de la physique quantique. L'articulation entre les deux théories se fait au moment où l'on admet qu'il y a un électron, considéré comme une particule classique, à l'endroit où $|\Psi(x)|^2$ présente un maximum, c'est-à-dire au centre du paquet d'ondes. La vitesse de l'électron est donc égale à la vitesse de groupe v_g de l'onde qui le représente.

Il est bien connu par la théorie des ondes que

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} \quad (2.124)$$

où ω est la pulsation de l'onde. Le vecteur d'onde k se réduit dans un modèle unidimensionnel au nombre d'onde k déjà rencontré. D'autre part, ω ne dépend ici que de k . On utilisera donc (2.124) sous la forme

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (2.125)$$

L'énergie de l'électron est liée à la pulsation de l'onde par la relation d'Einstein :

$$W = \hbar\omega \quad (2.126)$$

qui permet d'écrire (2.125) sous la forme :

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dW}{dk} \quad (2.127)$$

En dérivant (2.127) par rapport au temps on obtient l'accélération de groupe a_g qui n'est rien d'autre que le module de l'accélération figurant dans le membre de droite de (2.123). Il vient :

$$a_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dW}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2W}{dk^2} \frac{dk}{dt} \quad (2.128)$$

Il reste à faire apparaître F_{ext} dans (2.128) pour être à même de comparer cette équation à (2.123) et d'en tirer m_n^* . Écrivons le travail de F_{ext} sur l'électron :

$$F_{\text{ext}} v_g dt = dW \quad (2.129)$$

d'où

$$F_{\text{ext}} = \frac{1}{v_g} \frac{dW}{dt} = \frac{1}{v_g} \frac{dW}{dk} \frac{dk}{dt} \quad (2.130)$$

Par (2.127) :

$$\frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} F_{\text{ext}} \quad (2.131)$$

En portant (2.131) dans (2.128) il vient, après identification de l'expression obtenue avec la relation (2.123) :

$$m_n^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2W}{dk^2} \right)^{-1} \quad (2.132)$$

La masse effective de l'électron dépend donc de son énergie par l'intermédiaire d'une dérivée de la fonction $W(k)$ représentée à la figure 2.24.

2.6.8 Commentaires sur la masse effective de l'électron

Dans le modèle de Sommerfeld, l'énergie de l'électron est liée au nombre d'onde par (2.54). On tire de cette équation

$$\frac{d^2W}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m_n} \quad (2.133)$$

d'où, par (2.132)

$$m_n = m_n^* \quad (2.134)$$

Ce résultat est cohérent avec le fait que l'électron n'est pas considéré, dans ce modèle, comme soumis au potentiel périodique des ions.

Dans le modèle des bandes les conclusions sont plus intéressantes. Considérons la bande d'énergie la plus basse et les plus faibles valeurs de k (tab. 2.26). Des résultats semblables seraient obtenus avec n'importe quelle bande permise et n'importe quel intervalle de k .

Tableau 2.26 Dédution qualitative de la variation de la masse effective d'un électron en fonction de son énergie.

	<p>Cette fonction, extraite de la figure 2.24, est du type :</p> $W = W_1 - 2A \cos ka \quad (2.135)$ <p>$A = \text{constante}$</p>
	<p>Par (2.127) et (2.135)</p> $v_g = \frac{2Aa}{h} \sin ka \quad (2.136)$
	<p>Par (2.132) et (2.136)</p> $m_n^* = \frac{\hbar^2}{2Aa^2} \frac{1}{\cos ka} \quad (2.137)$

Au bas d'une bande d'énergie, les électrons ont une masse effective positive. Cette masse s'accroît au fur et à mesure que l'énergie augmente, elle devient infinie au milieu de la bande. Dans cette situation une force extérieure ne peut plus communiquer d'accélération à l'électron. Plus haut dans la bande, la masse effective devient négative! Cela doit nous rappeler que la masse effective n'est qu'un paramètre, possédant la dimension d'une masse, et calculé pour que (2.123) s'applique. Ce n'est donc pas une quantité de matière qui ne saurait évidemment être négative. Quand $m_n^* < 0$, l'accélération est opposée à la force extérieure. Les conséquences en sont examinées dans les paragraphes suivants.

2.6.9 Contribution à la conduction d'une bande totalement occupée

Soit B_1 la bande d'énergies permises dont tous les états sont effectivement occupés par des électrons. Soit B_2 la bande d'énergies permises voisine de B_1 dans la direc-

tion des énergies croissantes. Par hypothèse, B_2 ne contient pas d'électrons. Soit encore B_1 la bande interdite séparant B_1 et B_2 .

La bande B_1 ne fournit aucune contribution à la conduction. En d'autres termes, l'application d'un champ électrique E est sans effet sur les électrons de B_1 , pour deux raisons :

- B_1 ne possède pas, par hypothèse, de niveaux vacants pour accueillir les électrons qui auraient été accélérés par E . Les électrons de B_1 ne peuvent donc subir aucune accélération.
- La largeur de la bande interdite est trop importante (sauf exceptions) pour qu'un transfert d'électrons de B_1 dans B_2 , à travers B_1 puisse se produire *sous l'action du champ électrique uniquement*.

Le fait que les électrons de B_1 ne fournissent aucune contribution à la conduction ne signifie nullement que ces électrons sont immobiles. Chacun d'eux possède au contraire une vitesse v_g donnée par (2.127). Cette vitesse dépend de la position de l'électron dans B_1 , ainsi que le montre le tableau 2.26. La bande B_1 étant totalement occupée, il correspond à chaque électron de vitesse $+v_g$ (valeur positive de k), un électron de vitesse $-v_g$ (valeur négative de k), de sorte qu'il ne peut y avoir, dans cette situation, aucun déplacement net de charges dû aux électrons de B_1 .

On peut écrire par conséquent :

$$J_{B(N,N)} = -e \sum_{i=1}^N v_{gi} = 0 \quad (2.138)$$

Dans cette expression, $J_{B(N_1, N_2)}$ représente la contribution à la conduction d'une bande B possédant N_1 états permis dont N_2 sont effectivement occupés par des électrons. L'indice i identifie les électrons, et v_{gi} représente la vitesse de chacun d'eux.

2.6.10 Contribution à la conduction d'une bande presque totalement occupée

Considérons le cas où un petit nombre d'états de B_1 sont vacants. Ces états sont naturellement situés au sommet de B_1 , c'est-à-dire dans la région des énergies les plus élevées.

La présence d'états vacants permet aux électrons de B_1 d'être accélérés et de participer ainsi, d'une certaine manière, à la conduction.

Supposons que seul l'électron No j manque. La contribution de B_1 à la conduction s'écrira :

$$J_{B(N,N-1)} = -e \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N v_{gi} \quad (2.139)$$

ou encore,

$$J_{B(N,N-1)} = -e \sum_{i=1}^N v_{gi} + e v_{gj} \quad (2.140)$$

Compte tenu de (2.138), il vient

$$J_{B(N,N-1)} = e v_{gj} \quad (2.141)$$

L'équation (2.141) montre que la conduction résultant des mouvements des $N - 1$ électrons de B_1 est équivalente à celle d'une seule particule, portant une charge $+e$.

S'il manque non pas 1 mais l électrons au sommet de B_1 , l restant très petit par rapport au nombre total d'états dans B_1 , il vient :

$$J_{B(N, N-l)} = l e v_{gj} \quad (2.142)$$

2.6.11 Notion de trou. Définition

En résumé, le paragraphe précédent montre que l'absence de l électrons au sommet d'une bande d'énergie est équivalente, du point de vue de la conduction, à la présence de l particules mobiles portant une charge $+e$.

On appelle ces particules des *trous*. Un trou peut être considéré comme une particule ordinaire, jouant un rôle comparable à celui de l'électron dans le modèle Boules de billard par exemple. La masse effective du trou est égale à la valeur absolue de la masse effective relative à l'état vacant correspondant.

Le concept de trou est extrêmement utile, en particulier dans l'étude des dispositifs à semiconducteurs (vol. VII). On en verra quelques applications dans cette section également.

Il ne faut pas oublier totalement (ce qu'on est tenté de faire rapidement!) que *le trou est une particule fictive*. C'est un modèle permettant de rendre compte, de manière très simple mais valable, de la part de conduction relevant des électrons d'une bande presque totalement occupée.

2.6.12 Structure de bandes dans les conducteurs, les semiconducteurs et les isolants. Définitions

Une question primordiale n'a pas encore été abordée, celle de savoir où se place, dans la succession des bandes permises et interdites, l'énergie de Fermi. Deux cas sont possibles :

- l'énergie de Fermi est comprise dans une bande permise (fig. 2.27), et l'on a affaire à un conducteur métallique. La bande contenant W_F est appelée *bande de conduction*, la bande voisine de celle-ci, du côté des énergies décroissantes s'appelle *bande de valence*;
- l'énergie de Fermi est située dans une bande interdite et l'on a affaire à un isolant ou à un semiconducteur (fig. 2.28). Ici, la bande de valence est la première bande située au-dessous de W_F , alors que la bande de conduction (vide ou peu occupée) est située immédiatement au-dessus de W_F .

Les deux structures de bandes qui viennent d'être mentionnées sont les seules possibles dans un cristal unidimensionnel. Un autre type de structure peut apparaître dans les cristaux réels (§ 2.6.15).

2.6.13 Structure de bandes et résistivité des métaux en fonction de la température

Il est bien connu que la résistivité des métaux augmente avec la température. La structure de bandes représentée à la figure 2.27 explique qualitativement ce fait expérimental.

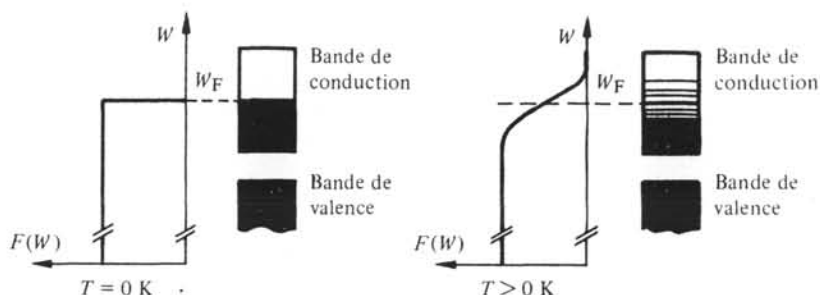


Fig. 2.27 Position de l'énergie de Fermi dans un métal. Les états occupés sont représentés en noir.

A 0 K, tous les niveaux situés en-dessous de W_F , sont occupés, tous les niveaux au-dessus de W_F sont vacants. Quand la température augmente, l'énergie thermique permet à un certain nombre d'électrons d'acquérir une énergie supérieure à W_F .

Supposons que W_F est au milieu de la bande de conduction. Les électrons transférés à $W > W_F$, non seulement ne fournissent plus la contribution à la conduction qui était la leur lorsqu'ils avaient une énergie inférieure à W_F , mais encore ils s'opposent au courant créé par les électrons dont $W < W_F$. En effet, leur masse effective étant devenue négative (tab. 2.26) ils se déplacent en sens inverse des électrons situés en dessous de l'énergie de Fermi. Pour un champ donné, le courant a donc diminué, et par conséquent la résistivité a augmenté.

La variation de la masse effective représentée au tableau 2.26 permet, par un raisonnement analogue au précédent, d'aboutir aux mêmes conditions lorsque W_F n'occupe pas exactement le milieu de la bande de conduction.

2.6.14 Structure de bandes et résistivité des semiconducteurs et isolants en fonction de la température

Il ne peut exister d'isolant parfait qu'à 0 K. En effet à toute température finie, la probabilité de transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction n'est pas nulle (fig. 2.28). Il en résulte une conduction due premièrement à la présence d'électrons dans la bande de conduction, secondement aux trous que le départ de ces électrons a créé dans la bande de valence.

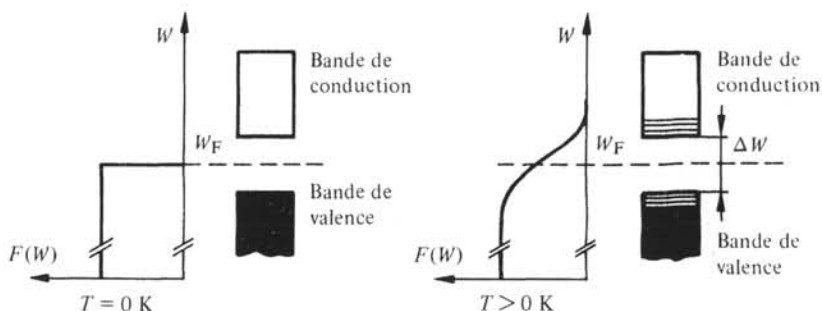


Fig. 2.28 Position de l'énergie de Fermi dans un isolant ou un semiconducteur.

L'importance de cette conduction dépend très fortement de la largeur ΔW de la bande interdite. Seule la valeur de ΔW distingue un semiconducteur d'un isolant. Un semiconducteur est un isolant à bande interdite étroite. Le tableau 2.29 résume le comportement électrique des matériaux selon leur valeur de ΔW , à température ambiante.

Tableau 2.29

ΔW	Comportement
$> 5 \text{ eV}$	isolant
$\sim 1 \text{ eV}$	semiconducteur
$< 0,1 \text{ eV}$	métallique

2.6.15 Critique du modèle unidimensionnel

Il est évident que les cristaux réels sont à trois dimensions, et non une seule comme considéré jusqu'ici. L'objet de ce paragraphe est de montrer dans quelle mesure les résultats obtenus dans le cas unidimensionnel s'appliquent au cas réel.

Quelle que soit la direction dans laquelle il se déplace à l'intérieur d'un cristal, un électron est soumis à un potentiel périodique. Une solution du type unidimensionnel lui est donc applicable. La difficulté du problème tridimensionnel réside dans le fait que la position des bandes d'énergie varie avec l'orientation du déplacement par rapport aux axes cristallins.

Soit u_1 le vecteur unité désignant la direction dans le cristal, selon laquelle l'énergie supérieure de la bande de valence est minimum. Soit W_{v1} cette énergie, et W_{c1} l'énergie inférieure de la bande de conduction pour la même direction. Soit a la période du potentiel selon u_1 .

Soit u_2 le vecteur unité désignant la direction selon laquelle l'énergie supérieure de la bande de valence est maximum. Soit W_{v2} cette énergie et W_{c2} l'énergie inférieure de la bande de conduction pour la même direction. Soit b la période du potentiel selon u_2 .

En reproduisant pour u_1 et u_2 la partie intéressante de la figure 2.24, on constate qu'il existe deux cas possibles (fig. 2.30).

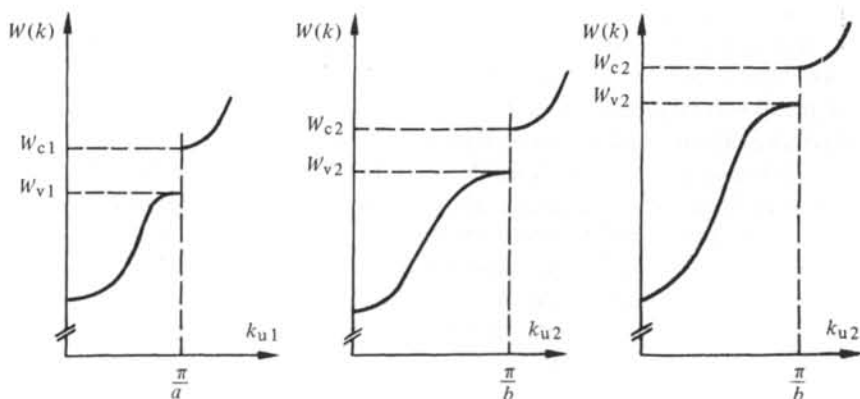


Fig. 2.30

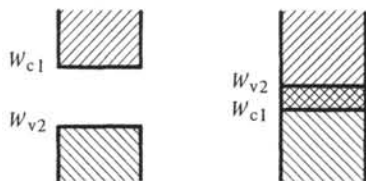


Fig. 2.31

Si $W_{v1} < W_{v2} < W_{c1}$, il subsiste dans le cristal une bande interdite, de largeur $\Delta W = W_{c1} - W_{v2}$. Ce cristal est donc semiconducteur ou isolant, selon la valeur de ΔW (fig. 2.31).

Par contre, si $W_{v2} > W_{c1}$, la bande interdite disparaît. La bande de conduction va donc se peupler avant que la bande de valence ne soit remplie. Il y a chevauchement des bandes de valence et de conduction, le cristal est conducteur (fig. 2.31).

La largeur de la bande interdite variant avec l'orientation, c'est la valeur minimum de ΔW qui est mentionnée dans les tables, sauf indication contraire.

En résumé, les résultats du modèle unidimensionnel restent valables dans l'espace à trois dimensions, mais il apparaît dans cet espace une structure nouvelle caractérisée par le chevauchement de bandes permises.

2.6.16 Zones de Brillouin et surface de Fermi

La figure 2.24 montre que les limites des bandes d'énergies sont situées à la surface des zones de Brillouin (sect. 7.5) du cristal unidimensionnel. Il en est de même dans un cristal à trois dimensions.

Dans l'espace réciproque à trois dimensions, les fonctions $W(k_x, k_y, k_z) = C$ où C est une constante, sont des surfaces. Si $C = W_F$, la surface correspondante porte le nom de *surface de Fermi*.

L'analyse détaillée des propriétés électroniques d'un cristal passe donc par l'étude de la position de la surface de Fermi par rapport aux zones de Brillouin, en géométrie à trois dimensions.

2.6.17 Relation entre les bandes permises et les états de l'atome isolé

Imaginons un pseudo-cristal formé de N atomes identiques et dont la maille serait si grande que les atomes n'auraient pas d'interactions mutuelles. Les états électroniques de ce pseudo-cristal seraient ceux d'un atome multipliés N fois, ce qui ne serait pas contraire au principe de Pauli puisque les atomes sont isolés.

Diminuons par la pensée la maille de ce cristal, jusqu'à ce que les orbitales des électrons extérieurs se chevauchent. Alors, ces électrons forment un *système*, et leurs niveaux d'énergies possibles se répartissent en N niveaux voisins dont chacun peut accueillir deux électrons de spin opposés. L'intervalle d'énergie sur lequel se répartissent ces niveaux ne dépend pas de N , mais seulement du degré de recouvrement des orbitales, c'est-à-dire de l'intensité de l'interaction entre ces électrons. Plus l'interaction est intense, plus l'intervalle d'énergies est étendu.

En diminuant encore la maille, les orbitales d'électrons appartenant à des couches plus profondes vont se chevaucher, provoquant une répartition semblable des

niveaux correspondants. Ce mécanisme se répétera un certain nombre de fois jusqu'à ce que la maille corresponde à la distance interatomique normale du cristal (fig. 2.32).

On reconnaît, dans les intervalles d'énergie ainsi formés, les bandes dont l'existence a été démontrée au paragraphe 2.6.2.

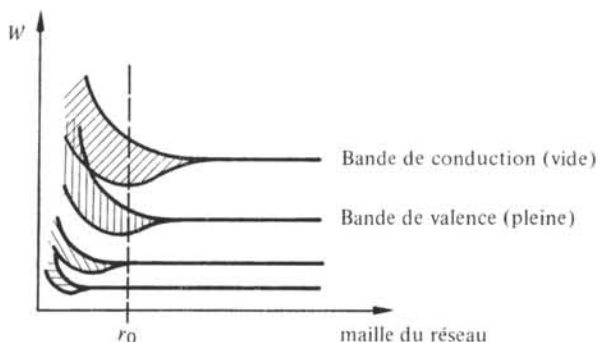


Fig. 2.32 Formation des bandes d'énergie dans un cristal (cas d'un isolant).

2.7 PROPRIÉTÉS DES SEMICONDUCTEURS

2.7.1 Semiconducteur intrinsèque

La structure de bandes représentée à la figure 2.28 est celle d'un semiconducteur pur, que l'on appelle en technique *semiconducteur intrinsèque* ou encore *semiconducteur non dopé*. La résistivité d'un tel semiconducteur est élevée, son usage est principalement de servir de matière première pour la fabrication de semiconducteurs extrinsèques (§ 2.7.2 et 2.7.3).

Le mécanisme de conduction dans un semiconducteur intrinsèque est schématisé à la figure 2.33.

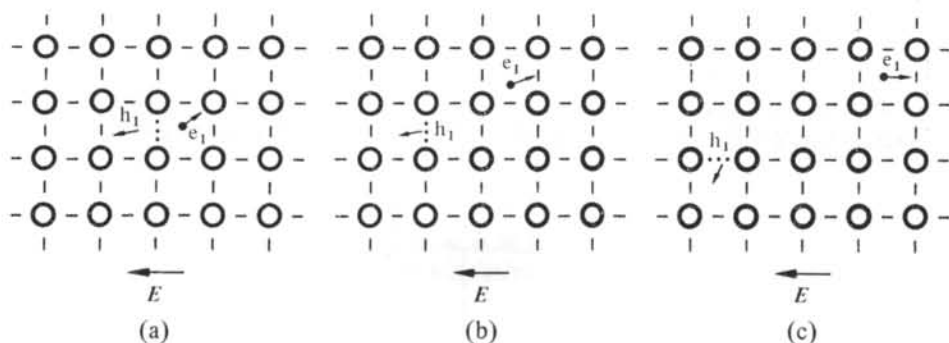


Fig. 2.33

Au stade (a), un lien de valence est rompu par l'énergie d'agitation thermique. Un électron e_1 est ainsi libéré, en d'autres termes il vient d'effectuer une transition de la bande de valence dans la bande de conduction, laissant un niveau vacant dans la bande de valence. La charge positive située dans la région de la valence brisée corres-

pond à un trou, noté h_1 . Cette région offre un niveau énergétique bas à tout électron se déplaçant dans le voisinage, de sorte que la probabilité que e_1 retourne occuper ce niveau est grande. En présence d'un champ appliqué, e_1 s'éloignera plus facilement de h_1 , laissant à un électron venu de gauche sur la figure, le soin d'occuper le niveau vacant.

Les stades (b) et (c) de la figure 2.33 illustrent les déplacements successifs de e_1 et h_1 sous l'action du champ électrique.

On constate que, par nature, un *semiconducteur intrinsèque possède le même nombre d'électrons que de trous*.

2.7.2 Semiconducteur extrinsèque de type n

Un *semiconducteur extrinsèque* s'obtient par *dopage*, c'est-à-dire adjonction d'une très petite quantité d'atomes étrangers dans un semiconducteur intrinsèque.

Si les atomes étrangers ont un nombre d'électrons de valence supérieur à celui de l'hôte (> 4 pour Si et Ge), on parle de *semiconducteur extrinsèque type n*, car les charges mobiles négatives (électrons) seront majoritaires. Les atomes de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine possédant cinq électrons de valence sont couramment utilisés comme dopants dans les semiconducteurs de type n.

On appelle ces atomes *donneurs* car ils fournissent des électrons à la bande de conduction. Les donneurs se placent en position de substitution dans le réseau (fig. 2.34).

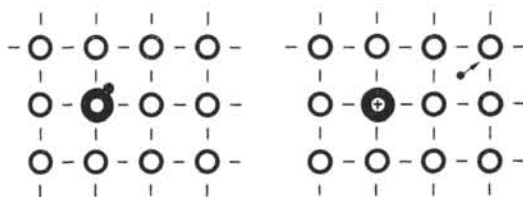


Fig. 2.34 ○, atomes de l'hôte; ●, donneur; •, électron libre.

Leur cinquième électron de valence, qui ne peut former de lien avec les atomes de l'hôte, reste à un niveau d'énergie plus élevé que les quatre autres. Cet électron quittera donc facilement le donneur, faisant de ce dernier un ion positif.

Le dopage se traduit par l'apparition d'une bande très étroite d'énergies permises située à un niveau appelé *niveau des donneurs*, placé juste en-dessous de la bande de conduction (fig. 2.35). Cette nouvelle bande représente l'énergie des cinquièmes électrons liés

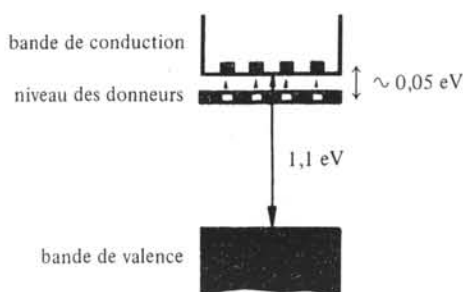


Fig. 2.35 Disposition des bandes dans un semiconducteur extrinsèque type n (silicium).

par attraction électrostatique aux atomes donneurs. Le faible intervalle d'énergie séparant le niveau des donneurs du bas de la bande de conduction, typiquement 0,01 à 0,1 eV, montre la fragilité de ces liaisons et le fait que les cinquièmes électrons sont quasi libres.

2.7.3 Semiconducteur extrinsèque de type p

Un autre type de semiconducteur extrinsèque s'obtient en dopant un semiconducteur intrinsèque au moyen d'atomes étrangers possédant un nombre d'électrons de valence inférieur à celui de l'hôte. Le bore, l'aluminium, le gallium et l'indium ont trois électrons de valence et sont utilisés couramment dans ce but.

Ces atomes étrangers portent ici le nom d'*accepteurs* car ils acceptent des électrons de la bande de valence, créant des niveaux vacants dans cette dernière. Les trous deviennent ainsi les porteurs de charges mobiles majoritaires et l'on appelle le semiconducteur résultant de ce dopage, un *semiconducteur de type p*.

Les accepteurs occupent également une position de substitution mais il manque cette fois un électron de valence pour lier complètement l'atome étranger à ses voisins (fig. 2.36). En d'autres termes, un état électronique de basse énergie reste inoccupé au voisinage de l'atome étranger. La probabilité est grande que cet état soit ultérieurement occupé par un électron provenant d'un lien de valence voisin, et déplacé sous l'effet de l'énergie d'agitation thermique, et éventuellement d'un champ appliqué. Ce transfert correspond au déplacement d'un trou.

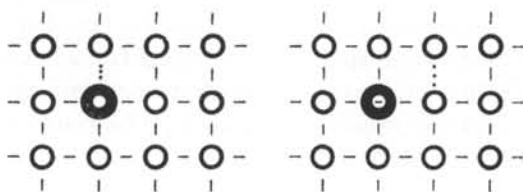


Fig. 2.36 O, atomes de l'hôte; ●, accepteur; ⋮, position du trou.

L'état électronique laissé vacant par l'atome étranger correspond à une bande d'énergie très étroite, située à un niveau d'énergie appelé *niveau des accepteurs* placé juste au-dessus du sommet de la bande de valence (fig. 2.37). Le faible intervalle d'énergie séparant la bande des accepteurs du haut de la bande de valence, typiquement 0,01 à 0,1 eV, explique le transfert important d'électrons de la bande de valence vers celle des accepteurs.

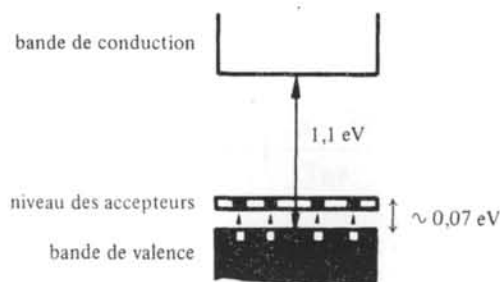


Fig. 2.37 Disposition des bandes dans un semiconducteur extrinsèque type p (silicium).

2.7.4 Nombre volumique d'électrons dans un semiconducteur intrinsèque

Seule la portion inférieure de la bande de conduction peut contenir en réalité des électrons, en raison de la convergence rapide de la distribution de Fermi-Dirac aux énergies supérieures.

Dans cette portion, la fonction $W(k)$ (fig. 2.24) est assimilable à une parabole, d'autre part la masse effective m_n^* de l'électron est pratiquement constante (tab. 2.26). On retrouve, localement, les conditions dans lesquelles la densité des états a été calculée pour le cas de l'électron libre. L'équation (2.61) prend ici la forme :

$$Z(W) = C_n \sqrt{W - W_c} \quad (2.143)$$

avec

$$C_n = \frac{4\pi (2m_n^*)^{3/2}}{h^3} \quad (2.144)$$

où W_c désigne l'énergie inférieure de la bande de conduction. Le nombre volumique n d'électrons présents dans la bande de conduction s'exprime par

$$n = \int_{W_c}^{\infty} Z(W) F(W) dW = C_n \int_{W_c}^{\infty} \sqrt{W - W_c} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{W - W_F}{k_B T}\right)} dW \quad (2.145)$$

La limite supérieure d'intégration devrait correspondre à l'énergie maximum de la bande de conduction. La convergence rapide de $F(W)$ permet de fixer cette limite à l'infini. Il en résulte une première simplification dans le calcul de (2.145). Une seconde simplification provient du fait que 1 peut être négligé face à l'exponentielle, au dénominateur de $F(W)$. En effet, dans un semiconducteur intrinsèque, l'énergie de Fermi est très proche du centre de la bande interdite (§ 2.7.6). Pour une largeur de celle-ci de 0,7 eV seulement, on obtient déjà à 20 °C :

$$\exp\left(\frac{W - W_F}{k_B T}\right) \cong 10^6 \quad (2.146)$$

L'équation (2.145) devient donc :

$$n = C_n \int_{W_c}^{\infty} \sqrt{W - W_c} \exp\left(-\frac{W - W_F}{k_B T}\right) dW \quad (2.147)$$

En effectuant le changement de variable :

$$u = \frac{W - W_c}{k_B T} \quad (2.148)$$

il vient :

$$n = C_n (k_B T)^{3/2} \exp\left(-\frac{W_c - W_F}{k_B T}\right) \int_0^{\infty} \sqrt{u} \exp(-u) du \quad (2.149)$$

d'où par (7.8.3)

$$n = N_c \exp\left(-\frac{W_c - W_F}{k_B T}\right) \quad (2.150)$$

avec

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.151)$$

L'exponentielle dans (2.150) représente une très bonne approximation de la probabilité d'occupation d'un état à l'énergie W_c . On peut donc interpréter l'équation (2.150) de la manière suivante : la bande de conduction fournit un nombre volumique d'électrons égal à celui que fournirait un niveau unique, situé à W_c , et possédant N_c états possibles par unité de volume. A 20 °C et pour $m_n^* = m_n$, on a :

$$N_c = 2,42 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3} \quad (2.152)$$

Le silicium possède $5,0 \cdot 10^{28}$ atomes par m^3 . Pour ce matériau dont la largeur de la bande interdite vaut 1,12 eV, l'expression (2.150) donne, à 20 °C, $n = 5,7 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$. A cette température, le silicium pur ne possède donc qu'un électron libre pour $9 \cdot 10^{12}$ atomes.

2.7.5 Nombre volumique de trous dans un semiconducteur intrinsèque

Le calcul du nombre volumique de trous est en tous points semblable au développement du paragraphe précédent. Le haut de la bande de valence seul peut présenter des états vacants. Dans cette région, la fonction $W(k)$, tracée à la figure 2.24, possède encore une allure parabolique. Par analogie avec (2.143), on peut donc écrire :

$$Z(W) = C_p \sqrt{W_v - W} \quad (2.153)$$

où

$$C_p = \frac{4\pi (2m_p^*)^{3/2}}{h^3} \quad (2.154)$$

W_v désigne l'énergie maximum de la bande de valence et m_p^* la masse effective du trou, pratiquement constante dans l'intervalle d'énergies considéré (tab. 2.26).

Le nombre volumique p de trous dans la bande de valence est donné par l'expression :

$$p = \int_0^{W_v} Z(W) [1 - F(W)] dW \quad (2.155)$$

Dans $F(W)$, le terme $\exp[(W - W_F)/k_B T]$ est suffisamment petit pour poser :

$$1 - F(W) \cong \exp\left(\frac{W - W_F}{k_B T}\right) \quad (2.156)$$

de sorte que (2.155) prend la forme :

$$p = \int_0^{W_v} C_p \sqrt{W_v - W} \exp\left(-\frac{W_F - W}{k_B T}\right) dW \quad (2.157)$$

Cette équation s'intègre par le changement de variable

$$u = \frac{W_v - W}{k_B T} \quad (2.158)$$

qui permet l'usage de (7.8.3), et conduit à

$$p = N_v \exp\left(-\frac{W_F - W_v}{k_B T}\right) \quad (2.159)$$

avec

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.160)$$

2.7.6 Energie de Fermi dans un semiconducteur intrinsèque

Dans un semiconducteur intrinsèque, le nombre volumique d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre volumique de trous dans la bande de valence. Cette égalité s'écrit, grâce aux équations (2.150) et (2.159),

$$N_c \exp\left(-\frac{W_c - W_F}{k_B T}\right) = N_v \exp\left(-\frac{W_F - W_v}{k_B T}\right) \quad (2.161)$$

Les énergies W_c et W_v étant connues, cette expression permet de trouver W_F . En prenant le ln des deux membres de (2.161) il vient :

$$\ln N_c - \frac{W_c - W_F}{k_B T} = \ln N_v - \frac{W_F - W_v}{k_B T} \quad (2.162)$$

d'où, en tenant compte de (2.151) et (2.160) :

$$W_F = \frac{W_c + W_v}{2} + \frac{3}{2} \frac{k_B T}{2} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} \quad (2.163)$$

Même pour une différence relativement importante entre m_p^* et m_n^* , le terme en ln dans (2.163) reste peu important devant $(W_c + W_v)/2$. On en déduit que dans un semiconducteur intrinsèque, l'énergie de Fermi est très proche du milieu de la bande interdite.

2.7.7 Remarque

Il est intéressant de constater qu'il n'est pas nécessaire de connaître W_F pour calculer n ou p dans un semiconducteur intrinsèque. Posons, pour un tel semiconducteur :

$$n_i = n = p \quad (2.164)$$

Par (2.150) et (2.159) il vient :

$$n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{W_c - W_v}{k_B T}\right) \quad (2.165)$$

L'énergie de Fermi a disparu de cette expression. La largeur de la bande interdite y joue par contre un rôle important, comme on devait s'y attendre.

2.7.8 Règle du produit pn

Un semiconducteur extrinsèque se distingue d'un semiconducteur intrinsèque par la position de l'énergie de Fermi dans la bande interdite, ainsi qu'on va le voir au paragraphe suivant. La relation (2.165), indépendante de W_F , est aussi valable pour

un semiconducteur extrinsèque. Dans un tel semiconducteur, n est différent de p (§ 2.7.11) mais, ainsi que le montre (2.165) le produit pn est une constante indépendante du dopage, à température donnée :

$$pn = n_i^2 \quad (2.166)$$

Ce résultat constitue la règle du produit pn . Il est d'une grande utilité dans l'étude des semiconducteurs extrinsèques.

2.7.9 Energie de Fermi dans un semiconducteur extrinsèque

Considérons le cas le plus général d'un semiconducteur recevant des donneurs *et* des accepteurs. Avant dopage, le semiconducteur est électriquement neutre. Les atomes des dopants ajoutés sont neutres également, de sorte que le semiconducteur dopé doit être neutre lui aussi.

Cette constatation permet de déterminer le niveau de Fermi dans un semiconducteur dopé. Soient :

- N_d le nombre volumique des donneurs et W_d l'énergie à laquelle est située le niveau des donneurs,
- N_a et W_a les valeurs correspondantes concernant les accepteurs.

On trouve des charges négatives :

- dans la bande de conduction (électrons). Leur nombre volumique est donné par (2.150)
- dans la bande des accepteurs (ions), leur nombre volumique vaut

$$N_a^- = N_a F(W_a) \quad (2.167)$$

On trouve des charges positives :

- dans la bande de valence (trous). Leur nombre volumique est donné par (2.159)
- dans la bande des donneurs (ions), leur nombre volumique vaut

$$N_d^+ = N_d [1 - F(W_d)] \quad (2.168)$$

Les expressions (2.167) et (2.168) peuvent être évaluées en recourant aux mêmes approximations concernant la distribution de Fermi-Dirac que celles admises pour le calcul de n et p .

Cela étant, la condition de neutralité du semiconducteur prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} N_c \exp\left(-\frac{W_c - W_F}{k_B T}\right) + N_a \left[1 - \exp\left(-\frac{W_F - W_a}{k_B T}\right)\right] = \\ = N_v \exp\left(-\frac{W_F - W_v}{k_B T}\right) + N_d \left[1 - \exp\left(-\frac{W_d - W_F}{k_B T}\right)\right] \end{aligned} \quad (2.169)$$

La résolution numérique de (2.169) ne pose pas de problèmes particuliers, toutefois il est utile de disposer d'une solution analytique approchée. Celle-ci sera obtenue au prix de deux approximations.

On considère premièrement que $(W_F - W_a)$ et $(W_d - W_F)$ sont suffisamment grands par rapport à $k_B T$ pour que l'équation (2.169) puisse être ramenée à la forme suivante :

$$N_c \exp\left(-\frac{W_c - W_F}{k_B T}\right) + N_a = N_v \exp\left(-\frac{W_F - W_v}{k_B T}\right) + N_d \quad (2.170)$$

On vérifiera sur la figure 2.38 que cette simplification est admissible dans un large domaine de température. Sous une forme plus condensée, (2.170) s'écrit encore :

$$n + N_a = p + N_d \quad (2.171)$$

Deuxièmement, on se limite au seul cas intéressant en pratique, celui où $N_d \neq N_a$. Il suffit d'un faible écart entre N_d et N_a pour que n et p diffèrent l'un de l'autre de plusieurs ordres de grandeurs (§ 2.9.6). Si $N_d > N_a$, le nombre volumique des trous est négligeable devant le nombre volumique des électrons. Alors, la solution de (2.170) s'obtient très simplement en prenant le logarithme des deux membres de cette équation. Il vient :

$$W_F = W_c - k_B T \ln \frac{N_c}{N_d - N_a} \quad (2.172)$$

Si $N_a > N_d$, c'est le nombre volumique des électrons qui est négligeable par rapport à celui des trous. Dans ce cas, (2.170) conduit à la solution :

$$W_F = W_v + k_B T \ln \frac{N_v}{N_a - N_d} \quad (2.173)$$

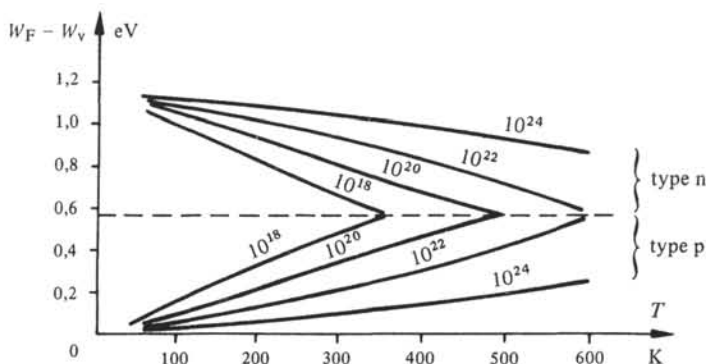


Fig. 2.38 Energie de Fermi dans le silicium extrinsèque en fonction de la température. En paramètre, le nombre volumique de donneurs, respectivement d'accepteurs. D'après [11].

On constate, sur la figure 2.38, que dans un large domaine de températures, W_F varie linéairement avec la température, en accord avec (2.172) et (2.173). Toutefois la pente dW_F/dT donnée par ces équations est inférieure à celle de la figure.

La fonction de Fermi-Dirac apparaissant dans les équations (2.167) et (2.168) aurait dû être modifiée par rapport à (7.43) en raison de la dégénérescence des niveaux des donneurs et des accepteurs [12]. Les simplifications introduites dans la résolution de (2.169) ont rendu cela inutile.

2.7.10 Comportement des semiconducteurs extrinsèques aux températures extrêmes

La variation de W_F reportée à la figure 2.38 explique le comportement des semiconducteurs extrinsèques aux températures extrêmes.

Aux basses températures l'énergie de Fermi dans un semiconducteur de type n se place entre le bas de la bande de conduction et le niveau des donneurs. Le semiconducteur se comporte donc comme un semiconducteur intrinsèque, dont le niveau des donneurs joue le rôle de bande de valence. Dans un semiconducteur de type p, W_F se place entre le haut de la bande de valence et le niveau des accepteurs. Le semiconducteur se comporte donc aussi comme un semiconducteur intrinsèque, dont le niveau des accepteurs joue le rôle de bande de conduction.

Aux températures élevées l'énergie de Fermi rejoint le milieu de la bande interdite, aussi bien dans les semiconducteurs de type n que de type p. Ces semiconducteurs se comportent alors comme des semiconducteurs intrinsèques. Dans la bande de conduction (type n) le nombre d'électrons en provenance de la bande de valence surpasse nettement le nombre d'électrons en provenance des donneurs. Réciproquement, dans la bande de valence (type p), le nombre de trous correspondant au départ d'électrons vers la bande de conduction surpasse nettement le nombre de trous formés grâce aux accepteurs.

2.7.11 Occupation des bandes d'un semiconducteur, cas général

L'occupation des bandes d'un semiconducteur, déterminée par la densité des états, la distribution de Fermi-Dirac et la valeur de W_F est représentée schématiquement à la figure 2.39. On remarquera en particulier l'apparition massive d'électrons dans la bande de conduction des semiconducteurs de type n, et de trous dans la bande de valence des semiconducteurs de type p.

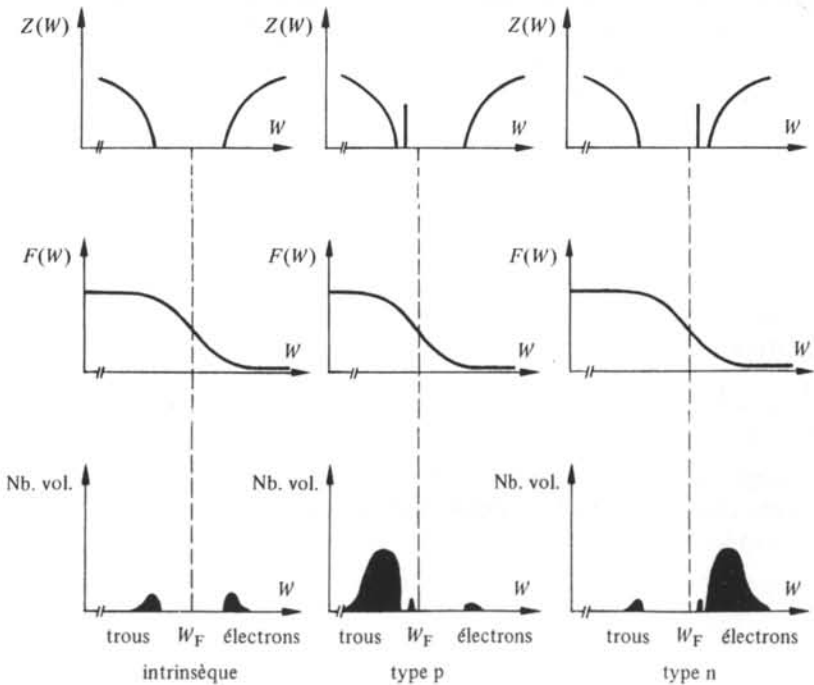


Fig. 2.39

Les nombres volumiques d'électrons et de trous dans les semiconducteurs extrinsèques se calculent aisément. Soient n_n, p_n et n_p, p_p ces grandeurs dans les semiconducteurs de type n et p respectivement.

On considère tout d'abord le cas des semiconducteurs de type n. Les équations (2.166) et (2.171) constituent un système à deux inconnues n , c'est-à-dire n_n et p , c'est-à-dire p_n . En tirant n_n de ce système on obtient :

$$n_n = \frac{1}{2} (N_d - N_a + \sqrt{(N_d - N_a)^2 + 4 n_i^2}) \quad (2.174)$$

On sait (§ 2.9.6) que $\sqrt{n_i^2} \ll n$. D'autre part, N_d est très grand devant N_a . Par conséquent :

$$n_n \cong N_d \quad \text{et} \quad p_n = n_i^2 / N_d \quad (2.175)$$

On montre de la même manière que

$$p_p \cong N_a \quad \text{et} \quad n_p = n_i^2 / N_a \quad (2.176)$$

En résumé :

- dans un semiconducteur de type n, le nombre volumique des électrons est approximativement égal au nombre volumique des donneurs;
- dans un semiconducteur de type p, le nombre volumique de trous est approximativement égal au nombre volumique des accepteurs.

2.7.12 Conductivité d'un semiconducteur

La conductivité d'un semiconducteur s'obtient en sommant les contributions au courant provenant des électrons d'une part, des trous d'autre part. Pour chaque porteur de charge pris séparément, les développements du paragraphe 2.3.1 restent valables, de sorte que l'équation (2.20) est immédiatement généralisable sous la forme suivante :

$$\sigma = n e \mu_n + p e \mu_p \quad (2.177)$$

La mobilité μ_p des trous est définie de la même manière que la mobilité μ_n des électrons (2.14). Chacune de ces mobilités possède deux composantes. L'une, $\mu_{n, ph}$ respectivement $\mu_{p, ph}$, dépend de l'interaction des porteurs de charge avec les phonons. L'autre, $\mu_{n, im}$, $\mu_{p, im}$, dépend de l'interaction des porteurs de charge avec les autres types de défauts cristallins, qui sont ici principalement les ions des dopants. Les équations (2.14) et (2.26) donnent la règle d'additivité de ces grandeurs :

$$\frac{1}{\mu_s} = \frac{1}{\mu_{s, ph}} + \frac{1}{\mu_{s, im}} \quad (2.178)$$

L'indice s représente l'indice n, respectivement l'indice p. Le calcul de $\mu_{s, ph}$ et $\mu_{s, im}$ est une tâche compliquée. En fonction de la température, ces grandeurs suivent approximativement les lois suivantes.

$$\mu_{s, ph} \sim T^{-3/2} \quad (2.179)$$

$$\mu_{s, im} \sim N_{im} T^{3/2} \quad (2.180)$$

Dans (2.180), N_{im} représente le nombre volumique des atomes étrangers. Les expressions (2.179) et (2.180) sont en accord avec les considérations émises au paragraphe

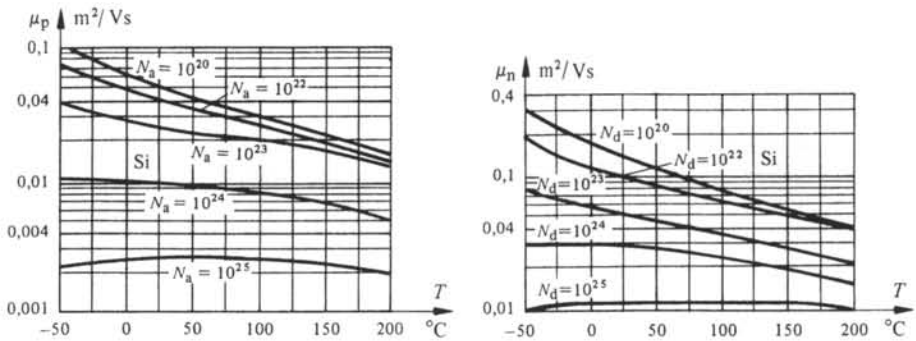


Fig. 2.40 Mobilité des électrons et des trous dans le silicium, en fonction de la température et du nombre volumique des dopants en m^{-3} . D'après [13].

2.2.2 à propos des métaux, à savoir que l'interaction des porteurs de charges avec les impuretés est prépondérante à basse température, alors que l'interaction avec les phonons l'emporte quand la température croît (fig. 2.40).

A température ordinaire, le logarithme de la résistivité varie assez linéairement en fonction du logarithme du nombre volumique des atomes étrangers ainsi qu'en témoigne la figure 2.41.

2.7.13 Matériaux semiconducteurs

La structure des bandes et en particulier la largeur de la bande interdite dépendent autant de la structure cristalline que de la nature des atomes. L'influence de la

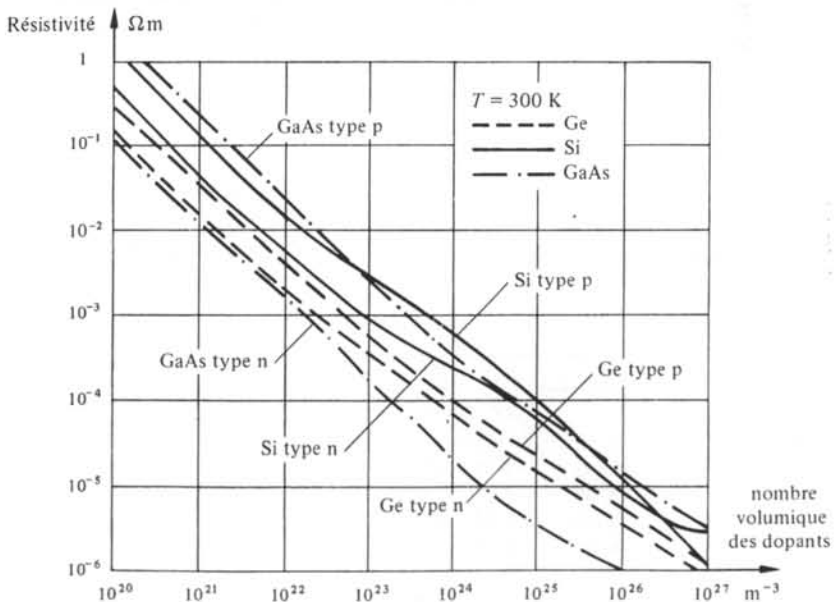


Fig. 2.41 Résistivité du silicium, du germanium et de l'arséniure de gallium, à 300 K, en fonction du nombre volumique des dopants. D'après [13].

structure cristalline est illustrée par l'exemple classique du carbone qui, sous forme de diamant est un isolant, et sous forme de graphite un conducteur.

Les matériaux semiconducteurs se recrutent essentiellement dans les classes suivantes :

- éléments du groupe IV B de la table de Mendéléev. Ils possèdent la structure du diamant (fig. 1.22),
- composés formés d'éléments des groupes III B et VB, ou des groupes II B et VI B. Ces composés présentent la structure de la blende (fig. 2.44) ou celle du sulfure de zinc hexagonal, toutes deux proches de la structure du diamant.

A la première classe appartiennent le germanium et le silicium dont l'importance économique est bien connue. Dans ces matériaux les liaisons sont covalentes. L'énergie de liaison est plus faible dans le germanium que dans le silicium, c'est pourquoi la largeur ΔW de la bande interdite est plus faible dans le germanium que dans le silicium (tab. 2.42).

Tableau 2.42

Elément	Ge	Si	C (diamant)
ΔW eV (à 20 °C)	0,66	1,12	5,3

Le dopage du germanium et du silicium s'effectue au moyen d'éléments du groupe III B pour les types p et du groupe VB pour les types n. Les composants électroniques utilisant le silicium dopé peuvent fonctionner à des températures plus élevées (~ 200 °C) que ceux utilisant le germanium (~ 100 °C). En effet, la bande interdite plus large du silicium augmente la température à laquelle ce matériau, à l'état dopé, retrouve un comportement de semiconducteur intrinsèque le rendant impropre à assurer le fonctionnement d'une jonction (vol. VII).

Le recours aux composés formés d'éléments des groupes III B et VB augmente le choix des ΔW et des mobilités disponibles, comme en témoigne le tableau 2.43.

Tous les composés du tableau 2.43 possèdent la structure de la blende, dérivée de la structure du diamant par le remplacement des atomes de carbone par les atomes des

Tableau 2.43

Matériau	ΔW eV	μ_n $m^2/V \text{ sec}$	μ_p $m^2/V \text{ sec}$
Ga	2,25	0,045	0,002
AlSb	1,60	0,040	0,020
Ga As	1,42	0,85	0,045
InP	1,27	0,60	0,016
GaSb	0,70	0,50	0,085
InAs	0,33	2,3	0,010
InSb	0,18	8,0	0,070

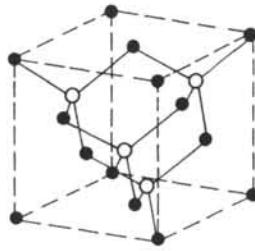


Fig. 2.44 Structure de la blende.

groupes III B et V B, de façon telle que chaque atome d'un groupe soit au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont formés d'atomes de l'autre groupe (fig. 2.44).

Dans la structure de la blende, les liens de valence ont encore un caractère covalent dominant, avec toutefois une légère composante ionique (5 à 10% de l'énergie de liaison). Cette composante serait responsable de l'augmentation de ΔW dans un composé, par rapport à la valeur de ΔW dans le semiconducteur correspondant du groupe IV B. Dans GaAs par exemple, $\Delta W = 1,42$ eV, alors que dans le germanium, élément situé entre le gallium et l'arsenic sur la table de Mendéléev, $\Delta W = 0,66$ eV.

L'élaboration des composés semiconducteurs est plus délicate que celle des semiconducteurs du groupe IV B car, au problème de la pureté chimique s'ajoute celui des concentrations atomiques relatives des deux constituants. La différence entre ces concentrations ne doit pas excéder une valeur approximativement égale au nombre volumique tolérable des impuretés. En effet, si la concentration en atomes du groupe III B est légèrement inférieure à celle du groupe V B, des lacunes apparaîtront aux sites normalement occupés par les atomes du groupe III B. Ces lacunes se comporteront comme des accepteurs. Réciproquement la présence de lacunes aux sites normalement occupés par des atomes du groupe V B équivaut à un dopage par des donneurs.

L'arséniure de gallium GaAs est l'un des composés semiconducteurs les plus intéressants. Il est très largement utilisé dans les composants optoélectroniques (chap. VII.9). Ses avantages résident dans une valeur de ΔW relativement élevée, associée à des niveaux de donneurs et d'accepteurs très proches des bandes de valence et de conduction. Il en résulte des températures de fonctionnement possibles élevées d'une part, une grande efficacité des dopants à température ambiante d'autre part. L'arséniure de gallium peut être dopé par le germanium, qu'un traitement thermique adéquat permet de placer en substitution, soit dans un site normalement occupé par un atome III B (GaAs type n) soit dans un site normalement occupé par un atome V B (GaAs type p).

Dans les composés formés d'éléments appartenant aux groupes II B et VI B, la part de l'énergie de liaison correspondant à la valence ionique s'accroît encore par rapport à celle de la covalence, avec l'augmentation de ΔW dont il vient d'être question. Les composés CdS, CdSe et CdTe sont des représentants de cette catégorie de semiconducteurs, fréquemment utilisés comme détecteurs de rayonnement lumineux, et infrarouge pour CdTe.

Notons pour terminer, qu'un grand nombre d'autres substances ont un comportement de semiconducteur, sans que cette propriété présente toujours l'importance technologique des exemples cités ci-dessus.

2.7.14 Elaboration des matériaux semiconducteurs

Les matériaux semiconducteurs entrant dans la fabrication de composants électroniques doivent posséder deux qualités :

- la pureté chimique, sans laquelle les effets du dopage réalisés à de très faibles concentrations, ne peuvent se manifester;
- la perfection cristalline la meilleure possible, car les défauts de structures provoquent localement l'apparition de niveaux d'énergie supplémentaires. Qu'une jonction pn (vol. VII) contienne un joint de grain par exemple, et l'effet redresseur peut disparaître complètement, ou tout au moins diminuer d'efficacité. Un nombre élevé de dislocations est susceptible d'avoir le même effet.

La pureté chimique est obtenue par pyrolyse ou par la méthode de la fusion de zone. Dans cette dernière méthode (fig. 2.45), l'échantillon de forme cylindrique est placé dans un creuset de graphite. Un enroulement se déplaçant lentement induit des courants de Foucault faisant localement fondre le semiconducteur. Dans son mouvement, la zone liquide entraîne les impuretés de l'échantillon, laissant le matériau qui se solidifie derrière elle dans un état de pureté plus grande.

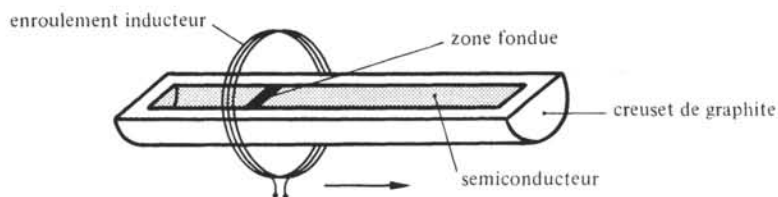


Fig. 2.45 Principe de la méthode de la fusion de zone.

L'opération se passe sous atmosphère contrôlée, pour éviter toute pollution externe du semiconducteur. Elle doit être répétée un certain nombre de fois pour qu'une pureté suffisante soit atteinte. Industriellement, on évite ces répétitions en plaçant plusieurs enroulements inducteurs les uns derrière les autres.

Le processus de purification sera décrit dans le cas d'un semiconducteur ne présentant qu'un seul type d'impureté, abaissant par exemple le point de fusion. Le degré de pureté initial étant supposé relativement élevé, il suffit de considérer une petite fraction du diagramme de phase (chap. 5) correspondant aux faibles concentrations

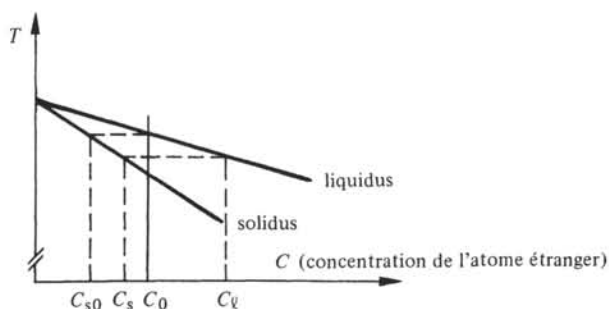


Fig. 2.46

de l'atome étranger. Dans cette région, le liquidus et le solidus peuvent être approchés par deux droites concourantes (fig. 2.46).

Soit C_0 la concentration initiale de l'impureté. Dans la zone liquide initiale, encore immobile, la concentration d'impuretés est aussi C_0 .

Un déplacement de l'inducteur d'une valeur dx vers la droite provoque la solidification à gauche d'une zone d'épaisseur dx dans laquelle la concentration en impuretés est abaissée à C_{s0} , tandis qu'une nouvelle zone fond vers la droite.

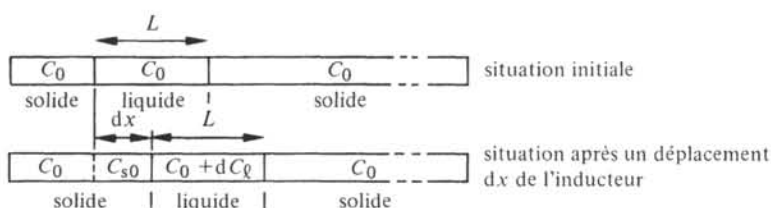


Fig. 2.47

Soit C_s la concentration en impuretés de la phase solide en contact avec la phase liquide, et C_l la concentration en impuretés de la phase liquide, C_l étant supposé homogène dans la zone fondue (fig. 2.47). C_l et C_s sont des fonctions de x , et l'on a d'après la figure 2.46 :

$$C_s(x) = K C_l(x) \quad (2.181)$$

où K est une constante appelée *facteur de ségrégation*. Lors d'un déplacement dx de la zone fondue, le bilan des impuretés dans cette zone de longueur L s'écrit :

$$L dC_l = C_0 dx - C_s(x) dx \quad (2.182)$$

soit encore en exprimant C_l au moyen de C_s qui est la variable intéressante :

$$dC_s = \frac{K}{L} (C_0 - C_s) dx \quad (2.183)$$

d'où

$$\int_{C_{s0}}^{C_s} \frac{dC_s}{C_0 - C_s} = \frac{K}{L} \int_0^x dx \quad (2.184)$$

et par intégration :

$$\frac{C_s(x)}{C_0} = 1 - (1 - K) \exp\left(-\frac{K}{L} x\right) \quad (2.185)$$

Cette expression permet d'évaluer la distance x sur laquelle le procédé est d'un rendement intéressant.

La pureté chimique requise étant atteinte, il reste à assurer une perfection cristalline suffisante, c'est-à-dire à mettre l'échantillon sous la forme d'un monocristal. La méthode de Czochralski (fig. 2.48) est généralement utilisée pour cette opération.

Le semiconducteur est porté, dans un creuset, à une température très légèrement supérieure au point de fusion. Un germe, c'est-à-dire un petit monocristal du même

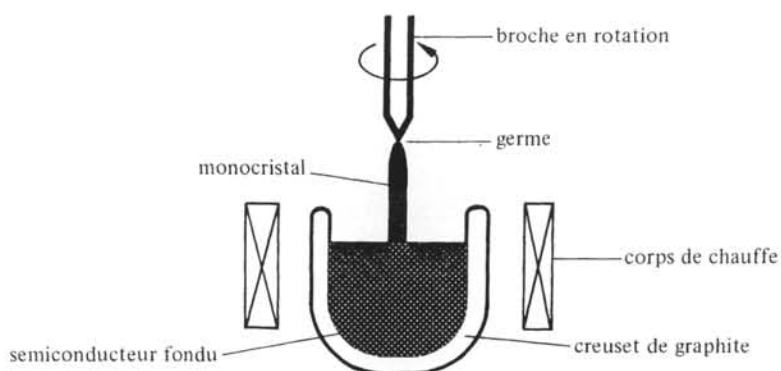


Fig. 2.48 Tirage d'un monocristal par la méthode de Czochralski.

semiconducteur, orienté correctement et fixé à l'extrémité d'une broche est mis en contact avec la surface du liquide. Dans un premier temps, on laisse le germe fondre très légèrement afin qu'il soit parfaitement mouillé par le semiconducteur liquide. Ensuite on extrait par la broche, la quantité de chaleur juste nécessaire pour que le liquide en contact avec le germe se solidifie progressivement, en prolongeant les axes cristallins du germe. Au cours de cette phase, la broche est mise en rotation et lentement retirée vers le haut, de façon à maintenir l'interface liquide-solide proche de la surface. La rotation prévient l'apparition de différences de température qui nuiraient à la régularité de forme du monocristal. Le plus souvent, ce sont des échantillons de 10 cm de diamètre et de 1 m de longueur qui sont ainsi produits, pour être ensuite découpés en minces plaquettes sur lesquelles seront fabriqués les composants : diodes, transistors, circuits intégrés, etc. (chap. VII.10).

2.8 SUPRACONDUCTIVITÉ

2.8.1 Définitions

La *supraconductivité* est la propriété appartenant à certains matériaux de présenter une résistance électrique nulle en courant continu lorsque

- la température est inférieure à une *température critique* T_c ;
- le champ magnétique n'excède pas un *champ magnétique critique* H_c .

De tels matériaux sont appelés *supraconducteurs*.

2.8.2 Introduction

La supraconductivité a été découverte en 1911 par K. Onnes, lors de ses travaux sur la liquéfaction de l'hélium. Utilisant la variation de résistivité pour mesurer les basses températures auxquelles il devait travailler, il constata que vers 4,2 K, la résistivité du mercure s'annulait brusquement, ou tout au moins devenait tellement faible qu'il était impossible de la distinguer de zéro.

Il apparut assez rapidement que d'autres éléments et alliages possédaient la même

propriété, mais que T_c restait au voisinage du zéro absolu. La valeur maximum de T_c connue aujourd'hui dépasse à peine 20 K.

De nombreuses théories phénoménologiques furent développées pour rendre compte de ce fait nouveau, mais il fallut attendre quarante-six ans pour que la première théorie microscopique de la supraconductivité, due à Bardeen, Cooper et Schrieffer voie le jour. Connue aujourd'hui sous le nom de *théorie BCS*, elle valut à ses auteurs le prix Nobel en 1972.

D'un point de vue pratique la théorie BCS, qui continue à faire l'objet de développements importants, n'a pas rendu inutiles toutes les théories phénoménologiques qui l'ont précédée. Elle a permis de démontrer ou de mieux situer ce qui n'était jusque-là que des postulats.

Bien que la théorie BCS constitue indiscutablement le modèle le plus fouillé, elle reste encore trop générale pour permettre par exemple de prévoir, parmi des éléments ou des alliages, lesquels sont supraconducteurs et lesquels ne le sont pas. La technique expérimentale garde une place importante voire prépondérante dans les recherches touchant la supraconductivité. On décrira dans cette section les comportements thermodynamiques et électrodynamiques les plus remarquables des supraconducteurs, par l'expérience et l'explication macroscopique, avant d'aborder, qualitativement, l'interprétation microscopique découlant de la théorie BCS.

2.8.3 Résistivité et température critique

La transition de l'état normal à l'état supraconducteur (fig. 2.49) est brutale dans les métaux purs où ΔT peut descendre à 10^{-3} K. Dans les alliages, ΔT peut atteindre quelques K.

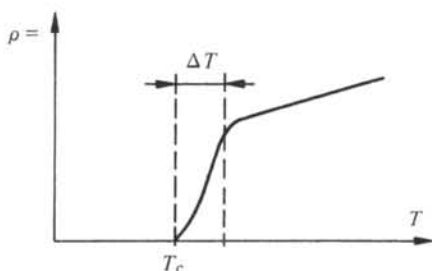


Fig. 2.49 ρ : résistivité en courant continu.

Sous bien des aspects, cette transition est comparable à une transition de phase ordinaire. Les expressions *phase normale*, *phase supraconductrice* sont d'ailleurs utilisées couramment pour dire état normal, état supraconducteur.

La résistivité au-dessous de T_c est-elle strictement nulle ? Il n'est pas possible de l'affirmer, car cela supposerait que l'erreur expérimentale puisse être nulle elle aussi. On a démontré aujourd'hui que $\rho < 10^{-21} \Omega \text{ m}$, ce qui est extrêmement faible, comparé par exemple à la résistivité du cuivre à des températures du même ordre : $\rho \cong 10^{-10} \Omega \text{ m}$. Dans ces conditions, un courant continu peut circuler dans un anneau supraconducteur pendant plusieurs années, sans atténuation décelable !

2.8.4 Température critique et champ critique

La température critique T_c et le champ critique H_c sont liés par une relation empirique du type :

$$H_c = H_{c0} \left[1 - \left(\frac{T_c}{T_{c0}} \right)^2 \right] \quad (2.186)$$

représentée à la figure 2.50. Dans cette relation, H_{c0} désigne le champ critique à température nulle et T_{c0} la température critique sous champ nul. La surface S (fig. 2.50) comprise entre la fonction et les axes correspond à l'état supraconducteur. Dès que l'on quitte S , par augmentation de H , de T ou des deux à la fois, on provoque le retour immédiat du matériau dans l'état normal.

Les températures critiques et champs critiques sont donnés pour quelques éléments et alliages au tableau 2.51. L'induction critique B_{c0} est obtenue à partir de H_{c0} par la relation $B_{c0} = \mu_0 H_{c0}$ où μ_0 est la perméabilité du vide.

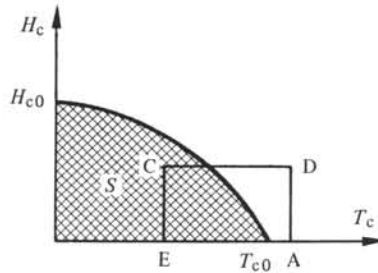


Fig. 2.50

Tableau 2.51 Caractéristiques de quelques supraconducteurs. D'après [14].

Elément	Type*	T_{c0} K	H_{c0} A/m	B_{c0} T	Alliage	Type*	T_{c0} K	H_{c0} A/m	B_{c0} T
Al	1	1,19	$8 \cdot 10^3$	0,010	$Nb_{0,44}Ti_{0,56}$	2	10	$9,5 \cdot 10^6$	12
In	1	3,41	$23 \cdot 10^3$	0,029	Nb_3Sn	2	18	$18 \cdot 10^6$	22
Sn	1	3,72	$25 \cdot 10^3$	0,032	$Nb_{0,75}Zr_{0,25}$	2	11	$6,4 \cdot 10^6$	8
Pb	1	7,18	$65 \cdot 10^3$	0,082	V_3Ga	2	15	$20 \cdot 10^6$	25
V	1	5,30	$105 \cdot 10^3$	0,132	$Nb_3(Al_{0,8}Ge_{0,2})$	2	20,7	$32 \cdot 10^6$	40
Nb	2	9,46	$156 \cdot 10^3$	0,196					

*voir paragraphe 2.8.6.

2.8.5 Effet Meissner

Soit un échantillon cylindrique (fig. 2.52), initialement dans l'état normal correspondant au point A de la figure 2.50. En abaissant sa température jusqu'au point E on le rend supraconducteur. Lorsqu'on lui applique un champ H (point C), on développe à sa surface des courants de Foucault ayant pour effet (loi de Lenz) d'empêcher toute variation de flux magnétique à l'intérieur de l'échantillon. Dans un conducteur normal, ces courants s'atténuent très rapidement, et le champ magnétique pénètre dans l'échantillon. Ici, les courants de Foucault ne rencontrent pas de résistance, de sorte que l'induction magnétique reste nulle en permanence dans l'échantillon.

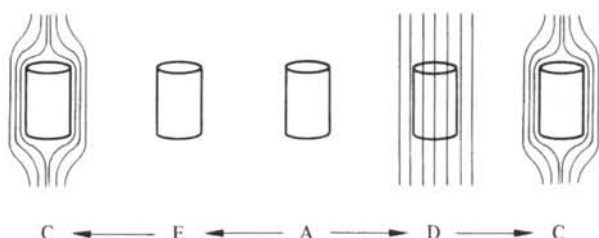


Fig. 2.52 Illustration de l'effet Meissner (les lettres correspondent aux points de la figure 2.50).

Que se passe-t-il si l'on gagne le point C par l'itinéraire $A \rightarrow D \rightarrow C$? Au point D, une induction B est présente dans l'échantillon. On s'attend à ce que cette induction soit conservée lors de la transition et jusqu'en C. En réalité ce ne sera pas le cas. Au moment de la transition vont se développer, spontanément, des courants de Foucault compensant exactement l'effet de H dans l'échantillon, et ramenant de ce fait l'induction magnétique à zéro. On dit souvent que les courants de Foucault ont exclu le champ magnétique extérieur.

On appelle *effet Meissner*, cette propriété des supraconducteurs d'exclure un champ magnétique extérieur.

L'existence de l'effet Meissner fait de la transition entre les états normal et supraconducteur un phénomène réversible au sens de la thermodynamique : l'état au point C ne dépend pas du chemin emprunté pour atteindre ce point. Cette affirmation devra être amendée dans le cas de supraconducteurs de deuxième espèce (§ 2.8.16).

Il est commode de représenter l'effet Meissner en considérant le supraconducteur comme idéalement diamagnétique. L'énergie nécessaire pour expulser H , en particulier, se calcule beaucoup plus facilement. Il est évident que l'origine de ce diamagnétisme-là n'a rien à voir avec le mécanisme présenté au paragraphe 3.3.1.

2.8.6 Supraconducteurs de première et deuxième espèce. Définitions

On appelle *supraconducteurs de première espèce*, ou *supraconducteurs de type 1*, les supraconducteurs dans lesquels l'effet Meissner cesse brutalement lorsque H atteint H_c .

On appelle *supraconducteurs de deuxième espèce* ou *supraconducteurs de type 2* les supraconducteurs dans lesquels il y a disparition *progressive* de l'effet Meissner à partir d'une valeur du champ magnétique appelée *champ critique inférieur* H_{c1} , la disparition totale de l'effet Meissner accompagnée de la transition à l'état normal intervenant au *champ critique supérieur* H_{c2} .

Pour $H_{c1} < H < H_{c2}$, le supraconducteur de type 2 présente une alternance de zones où $B = 0$, respectivement $B \neq 0$ (fig. 2.68). Considéré globalement, il est encore diamagnétique, quoique plus de façon idéale. On dit que le supraconducteur est dans l'*état intermédiaire* (§ 2.8.18).

Les champs H_{c1} et H_{c2} sont souvent très différents l'un de l'autre, pour l'alliage Nb_3Sn , par exemple, $\mu_0 H_{c1} = 0,01$ T et $\mu_0 H_{c2} = 22$ T. Lorsqu'on parle simplement du champ critique d'un supraconducteur type 2, c'est de H_{c2} qu'il s'agit. La forme de l'équation (2.186) est valable pour H_{c1} et H_{c2} .

2.8.7 Etude thermodynamique de la transition

La thermodynamique donne un modèle utile de la transition de l'état normal à l'état supraconducteur. On montrera tout d'abord que l'enthalpie libre est constante pendant la transition. Ce résultat sera ensuite utilisé pour calculer la chaleur latente de transition, et finalement la discontinuité de chaleur spécifique accompagnant la transition lorsque $H_c = 0$. L'ensemble de ces développements s'applique aux supraconducteurs de type 1, et de type 2 à condition que $H < H_{c1}$.

L'enthalpie libre G , appelée également énergie libre de Gibbs, est définie par la relation suivante,

$$G = U + W - TS \quad (2.187)$$

dans laquelle U désigne l'énergie interne du système, T sa température absolue, S son entropie et W le travail qu'il exécute. Dans le cas présent le système est, bien entendu, un échantillon de matériau supraconducteur.

La variation d'énergie interne est donnée par l'expression :

$$dU = dq - dW \quad (2.188)$$

dans laquelle dq est la quantité de chaleur fournie au système. La transition étant réversible, on a :

$$dq = T dS \quad (2.189)$$

Le travail du système peut être de deux natures : mécanique et magnétique. Si l'échantillon est soumis à une pression P constante, le travail mécanique vaut $P dV$ où dV est la variation de volume. L'expérience montre que dV est négligeable pendant la transition. Le travail magnétique est égal, au signe près, à l'énergie magnétique de l'échantillon. L'énergie magnétique volumique w_{mag} vaut (§ 3.2.6).

$$w_{\text{mag}} = \int \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} = \mu_0 \int \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H} + \int \mathbf{H} \cdot d\mathbf{I} \quad (2.190)$$

Dans le membre de droite, le premier terme représente la part de w_{mag} dans le vide, le deuxième la part de w_{mag} dans la matière. Ce dernier terme seulement nous intéresse ici. En supposant H et I constantes dans tout le volume V de l'échantillon,

$$dW = -dw_{\text{mag}} V = -VH dI \quad (2.191)$$

car H et I sont admis parallèles. Les relations (2.187) et (2.188) prennent donc la forme :

$$G = U - VHI - TS \quad (2.192)$$

et

$$dU = T dS + VH dI \quad (2.193)$$

En calculant la différentielle totale de G on obtient, compte tenu de (2.193) :

$$dG = -VI dH - S dT \quad (2.194)$$

Cette équation démontre que G reste constante pendant la transition, car on sait que cette dernière s'effectue à température et champ magnétique constants.

La variation de G le long d'une isotherme se déduit simplement de (2.194).

Soient n et s les indices désignant les grandeurs se rapportant aux états normal et supra-

conducteur. Dans la phase supraconductrice, l'induction magnétique est nulle, par conséquent (§ 3.2.6).

$$I_s = -\mu_0 H \quad (2.195)$$

d'où

$$dG_s = \mu_0 V H dH \quad (2.196)$$

et

$$G_s = \int_H dG_s = G_s(H=0) + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 V \quad (2.197)$$

Dans la phase normale, l'enthalpie libre est une constante car :

$$I_n = 0 \quad (2.198)$$

d'où

$$G_n = G_s(H=0) + \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 V \quad (2.199)$$

La phase présente correspond toujours à la plus petite valeur de G . On vérifie sur (2.197) et (2.199) que $H < H_c$ entraîne $G_s < G_n$, le matériau est par conséquent dans l'état supraconducteur. Réciproquement, $H > H_c$ entraîne $G_s > G_n$, le matériau est alors dans l'état normal. A la limite $H = H_c$ correspond $G_s = G_n$, la transition d'un état dans l'autre est en cours.

L'effet Meissner connu, la thermodynamique fournit donc un modèle global très simple de la transition. Il est utilisé ci-dessous pour déterminer la chaleur latente L de la transition.

Soient T_c la température de transition et H_c la valeur correspondante du champ magnétique. Pour calculer L il est nécessaire de considérer un déplacement infinitésimal sur la caractéristique $H_c(T_c)$ pendant la transition (fig. 2.53).

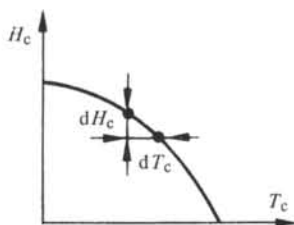


Fig. 2.53

Lors de ce déplacement,

$$dG_s = dG_n \quad (2.200)$$

Par (2.194) il vient :

$$-V I_s dH_c - S_s dT_c = -V I_n dH_c - S_n dT_c \quad (2.201)$$

Grâce à (2.195) et (2.198) l'expression (2.201) se réduit à :

$$S_n - S_s = -V \mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT_c} \quad (2.202)$$

Or, par définition de L :

$$L = T \Delta S = T(S_n - S_s) \quad (2.203)$$

d'où

$$L = -\mu_0 T_c V H_c \frac{dH_c}{dT_c} \quad (2.204)$$

Cette chaleur est bien positive, on observe en effet (fig. 2.53) que $dH_c/dT_c < 0$. L'expérience confirme la validité de (2.204). Cette équation montre encore que $L = 0$ quand H_c ou T_c s'annulent. Une transformation de phase avec chaleur latente égale à zéro (transformation du deuxième ordre) est caractérisée par une variation nulle de l'entropie et une discontinuité de la chaleur spécifique C . Par définition,

$$C = \frac{dq}{dT} = T \frac{dS}{dT} \quad (2.205)$$

La discontinuité vaut donc :

$$C_n - C_s = T_c \left(\frac{dS_n}{dT_c} - \frac{dS_s}{dT_c} \right) \quad (2.206)$$

soit encore, par (2.202) :

$$C_n - C_s = -V\mu_0 T_c \left[H_c \frac{d^2 H_c}{dT_c^2} + \left(\frac{dH_c}{dT_c} \right)^2 \right] \quad (2.207)$$

A $T_c = T_{c0}$, correspond $H_c = 0$, donc

$$C_n - C_s = -V\mu_0 T_{c0} \left(\frac{dH_c}{dT_c} \right)^2 \quad (2.208)$$

A titre d'illustration, la figure (2.54) montre la discontinuité observée dans l'étain.

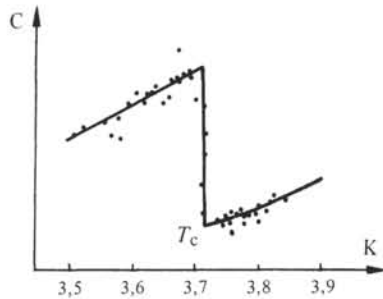


Fig. 2.54 Chaleur spécifique de l'étain au voisinage de T_c , d'après [15].

2.8.8 Comportement électrodynamique d'un supraconducteur

La théorie BCS a démontré que dans un supraconducteur une fraction seulement des électrons de conduction se déplacent sans dissipation d'énergie. L'indice sc marquera les grandeurs relatives à ces électrons, dits *supraconducteurs*. La fraction complémentaire des électrons de conduction se comporte comme dans un métal normal. Les grandeurs relatives à ces électrons dits *normaux* seront marqués de l'indice no .

Certaines théories phénoménologiques tenaient déjà compte de ce fait, en particulier la théorie de deux fluides de Gorter et Casimir [16] ainsi que la théorie de London qui donne la description classique du comportement électrodynamique des supraconducteurs.

Les équations de Maxwell et les expressions qui en découlent ne sont pas en contradiction avec la supraconductivité, mais elles sont insuffisantes pour la décrire. Considérons par exemple la loi d'Ohm :

$$J = \sigma E \quad (2.209)$$

La densité de courant est nécessairement finie, puisque les porteurs de charge sont en nombre fini et que leur vitesse est finie elle aussi. La conductivité est par contre infinie, ce qui implique que $E = 0$. On ne peut donc rien tirer de (2.209) dont le membre de droite est de la forme $0 \cdot \infty$.

De même l'expression

$$\nabla \times E = - \frac{\partial B}{\partial t} \quad (2.210)$$

implique, puisque $E = 0$, la condition suivante :

$$B = \text{constante} \quad (2.211)$$

Ce résultat n'est pas en contradiction avec l'effet Meissner, mais il n'implique pas cet effet.

Les *équations de London* complètent les relations de Maxwell pour la description des supraconducteurs.

2.8.9 Equations de London

La *première équation de London* remplace (2.209) pour le calcul de la densité de courant due aux électrons supraconducteurs. On l'établit de la manière suivante. L'équation de la dynamique des électrons (2.15) se réduit, dans le cas des électrons supraconducteurs, à l'expression suivante :

$$m_n \frac{d v_d}{d t} = - e E \quad (2.212)$$

La densité de courant qui leur est associée est toujours donnée par (2.18) qui prend ici la forme :

$$J_{sc} = - e N_{sc} v_d \quad (2.213)$$

En combinant (2.212) et (2.213) on obtient la première équation de London :

$$\frac{d J_{sc}}{d t} = \frac{1}{\mu \lambda^2} E \quad (2.214)$$

avec

$$\lambda^2 = \frac{m_n}{e^2 N_{sc} \mu} \quad (2.215)$$

La signification physique de λ apparaîtra au paragraphe suivant, μ est la perméabilité absolue du matériau. Pour éviter toute ambiguïté, il faut préciser qu'il s'agit ici de la perméabilité vraie du matériau et non d'une perméabilité fictive, comme celle intro-

duite au paragraphe 2.8.7 pour décrire l'effet Meissner par le diamagnétisme. Les supraconducteurs n'étant pas ferromagnétiques, on a pratiquement $\mu = \mu_0$.

La première équation de London montre que le champ électrique ne diffère de zéro que lorsque la densité de courant varie dans le temps. C'est une explication partielle des pertes se produisant dans les supraconducteurs en régime variable. En effet, le champ électrique accélère aussi bien les électrons supraconducteurs que les électrons normaux, or les chocs de ces derniers avec le réseau sont responsables de l'effet Joule. Ces pertes demeurent toutefois faibles par rapport à celles qui apparaissent dans un conducteur ordinaire, car le champ électrique dans un supraconducteur reste très petit, comme le montre l'exemple suivant. Dans l'étain ($\lambda = 50$ nm), une densité de courant d'une amplitude de 10^4 A/m², à une fréquence de 1 MHz donne, par (2.214), $E = 0,2 \cdot 10^{-9}$ V/m. La même densité de courant dans l'étain à l'état normal, à 20 K, correspond à $E = 0,11 \cdot 10^{-4}$ V/m.

L'existence simultanée d'électrons supraconducteurs et normaux permet de représenter un tronçon supraconducteur au moyen du schéma équivalent de la figure 2.55.

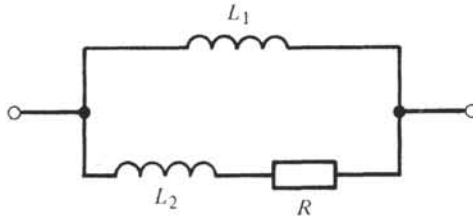


Fig. 2.55

La branche supérieure du circuit correspond au trajet des électrons supraconducteurs, la branche inférieure à celui des électrons normaux.

La deuxième équation de London lie le champ magnétique à la densité de courant. Elle dérive de la première équation de London par le calcul suivant. En prenant le rotationnel des deux membres de (2.214) on obtient :

$$\nabla \times \frac{d\mathbf{J}_{sc}}{dt} = \frac{e^2 N_{sc}}{m_n} \nabla \times \mathbf{E} \quad (2.216)$$

En remplaçant $\nabla \times \mathbf{E}$ dans (2.216) par sa valeur découlant d'une équation de Maxwell il vient :

$$\nabla \times \frac{d\mathbf{J}_{sc}}{dt} = -\frac{e^2 N_{sc}}{m_n} \mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (2.217)$$

d'où par intégration en fonction du temps :

$$\nabla \times \mathbf{J}_{sc} = -\frac{e^2 N_{sc}}{m_n} \mu (\mathbf{H} - \mathbf{H}_0) \quad (2.218)$$

Il suffit, pour inclure l'effet Meissner dans cette expression, de poser que la constante d'intégration \mathbf{H}_0 est égale à zéro. On obtient ainsi la deuxième équation de London :

$$\nabla \times \mathbf{J}_{sc} = -\frac{e^2 N_{sc}}{m_n} \mu \mathbf{H} = -\frac{1}{\lambda^2} \mathbf{H} \quad (2.219)$$

2.8.10 Profondeur de pénétration du courant en régime permanent

Les courants de Foucault invoqués pour expliquer l'effet Meissner circulent dans une couche d'épaisseur faible, mais nécessairement finie, sous la surface du supraconducteur. Il en est de même du courant qu'imposerait un générateur extérieur. Le champ magnétique n'est donc pas *totalem*ent exclu du supraconducteur, et il existe une certaine similitude entre la pénétration d'un champ continu dans un supraconducteur et la pénétration d'un champ alternatif dans un conducteur ordinaire. Considérons un supraconducteur de dimensions infinies, limité par le plan xy et soumis à un champ magnétique H constant parallèle à y (fig. 2.56).

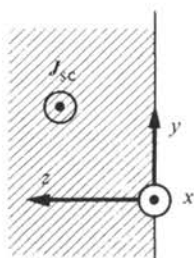


Fig. 2.56

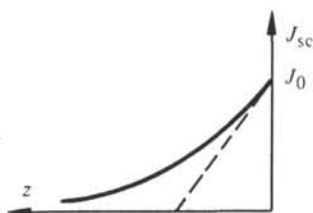


Fig. 2.57

La variation de H en fonction de z est donnée par la deuxième équation de London. Prenons le rotationnel de (2.219) :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{J}_{sc} = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{J}_{sc}) - \nabla^2 \mathbf{J}_{sc} = -\frac{e^2 N_{sc}}{m_n} \mu \nabla \times \mathbf{H} \quad (2.220)$$

or :

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_{sc} = 0 \quad (2.221)$$

D'autre part, en régime permanent $E = 0$ (2.214), donc $\mathbf{J} = \mathbf{J}_{sc}$ et par conséquent

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{sc} \quad (2.222)$$

Dans le cas de la figure 2.56, l'équation (2.220) devient donc :

$$\frac{d^2 \mathbf{J}_{sc}}{dz^2} = \frac{e^2 N_{sc}}{m_n} \mu \mathbf{J}_{sc} = \frac{1}{\lambda^2} \mathbf{J}_{sc} \quad (2.223)$$

La solution générale de (2.223) est de la forme :

$$\mathbf{J}_{sc} = \mathbf{J}_0 \exp(-z/\lambda) + \mathbf{J}_1 \exp z/\lambda \quad (2.224)$$

où \mathbf{J}_0 et \mathbf{J}_1 sont des constantes d'intégration. Il est évident que \mathbf{J}_{sc} ne peut tendre vers l'infini, même si la plaque est infiniment épaisse, par conséquent (2.224) se réduit à

$$\mathbf{J}_{sc} = \mathbf{J}_0 \exp(-z/\lambda) \quad (2.225)$$

La grandeur λ (fig. 2.57) représente donc la profondeur de pénétration du courant continu dans un supraconducteur. De l'ordre de 50 nm à $T \cong 0$ K dans la plupart des métaux purs, λ ne dépend pratiquement pas de H . La profondeur de pénétration varie par contre en fonction de la température, principalement au voisinage de la tempéra-

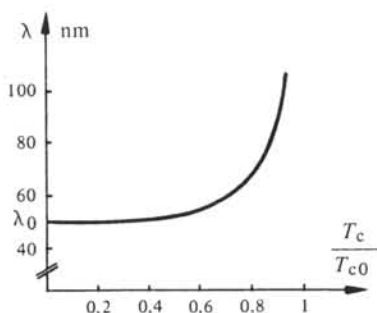


Fig. 2.58 Fonction (2.226) pour l'étain

ture critique (fig. 2.58). Une loi du type :

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{T_c}{T_{c0}}\right)^4}} \quad (2.226)$$

peut être admise.

2.8.11 Profondeur de pénétration du champ magnétique en régime sinusoïdal

On utilisera, dans ce paragraphe et le suivant, les vecteurs-phaseurs (sect. III.5.2) des grandeurs utiles. La pulsation est désignée comme d'habitude par ω , la permittivité du matériau par ϵ et sa conductivité par σ .

En régime variable, le courant présente trois composantes. Les deux premières sont dues respectivement aux électrons supraconducteurs et normaux, la dernière étant le courant de déplacement. La deuxième équation de Maxwell prend donc la forme :

$$\nabla \times \underline{H} = \underline{J}_{sc} + \underline{J}_{no} + j\omega\epsilon \underline{E} \quad (2.227)$$

Le rotationnel de (2.227) permettra d'utiliser la deuxième équation de London. Ce rotationnel s'écrit :

$$\nabla \times \nabla \times \underline{H} = \nabla \times \underline{J}_{sc} + \nabla \times \underline{J}_{no} + j\omega\epsilon \nabla \times \underline{E} \quad (2.228)$$

Dans cette expression :

$$\nabla \times \underline{J}_{no} = \sigma \nabla \times \underline{E} \quad (2.229)$$

et

$$\nabla \times \underline{E} = -\frac{\partial \underline{B}}{\partial t} = -j\omega\mu \underline{H} \quad (2.230)$$

En exprimant $\nabla \times \underline{J}_{sc}$ au moyen de la deuxième équation de London, et en tenant compte du fait que

$$\nabla \cdot \underline{H} = \frac{1}{\mu} \nabla \cdot \underline{B} = 0 \quad (2.231)$$

l'équation (2.228) s'écrit finalement sous la forme suivante :

$$\nabla^2 \underline{H} = \left(\frac{1}{\lambda^2} + j\omega\sigma\mu - \omega^2\epsilon\mu \right) \underline{H} \quad (2.232)$$

Dans le cas du supraconducteur représenté à la figure 2.56 et pour une onde plane se propageant selon une direction perpendiculaire à y , (2.232) devient :

$$\frac{\partial^2 \underline{H}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \underline{H}}{\partial z^2} = \left(\frac{1}{\lambda^2} + j\omega\sigma\mu - \omega^2\epsilon\mu \right) \underline{H} \quad (2.233)$$

Cette équation admet une solution du type

$$\underline{H} = \underline{H}_0 \exp(\alpha x) \exp(\gamma z) \quad (2.234)$$

En introduisant cette expression dans (2.233) il vient :

$$\alpha^2 + \gamma^2 = \frac{1}{\lambda^2} + j\omega\sigma\mu - \omega^2\epsilon\mu \quad (2.235)$$

Un cas intéressant est celui où le plan xy sert à guider l'onde. On doit avoir dans ce cas : $\alpha^2 \ll \gamma^2$. En négligeant le courant de déplacement, (2.234) se réduit à :

$$\underline{H} = \underline{H}_y(z) = \underline{H}_0 \exp \left[- \left(\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} + j\omega\sigma\mu} \right) z \right] \quad (2.236)$$

On vérifie facilement que pour $\omega = 0$, (2.236) est en accord avec (2.225) et que

$$\underline{J}_0 = \frac{\underline{H}_0}{\lambda} \quad (2.237)$$

2.8.12 Impédance de surface d'un supraconducteur

Un exemple d'utilisation des développements précédents est le calcul de l'impédance de surface Z_s d'un supraconducteur. Considérons encore le cas d'un supraconducteur de dimensions infinies, limité par le plan xy (fig. 2.59).

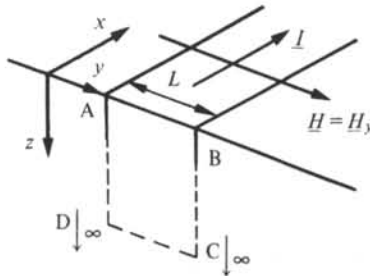


Fig. 2.59

L'impédance de surface d'une tranche de longueur L parcourue par un courant I vaut, par unité de longueur selon x :

$$\underline{Z}_s = \frac{E_x(z=0)}{I} \quad (2.238)$$

C'est un paramètre important dans l'étude des propriétés des lignes en microrubans (vol. XIII). Pour évaluer (2.238) il suffit d'exprimer le numérateur et le dénominateur en fonction de \underline{H} .

Par le théorème d'Ampère, sur le circuit ABCDA il vient :

$$\int_0^L \underline{H}_y(z=0) dy + \int_L^0 \underline{H}_y(z=\infty) dy = \underline{I} \quad (2.239)$$

d'où, par (2.236)

$$\underline{H}_0 L = \underline{I} \quad (2.240)$$

Les intégrales sur les tronçons BC et DA sont nulles car \underline{H} est perpendiculaire au déplacement.

Par (2.227), en négligeant toujours le courant de déplacement et l'atténuation de \underline{H} selon x devant l'atténuation de H selon z , on obtient :

$$\nabla \times \underline{H} = -\frac{\partial \underline{H}_y}{\partial z} = \underline{J}_{no} + \underline{J}_{sc} \quad (2.241)$$

En remplaçant dans cette expression \underline{J}_{no} et \underline{J}_{sc} par leurs valeurs données respectivement par la loi d'Ohm et la première équation de London il vient :

$$-\frac{\partial \underline{H}_y}{\partial z} = \left(\sigma + \frac{1}{j\omega\mu\lambda^2} \right) \underline{E}_x \quad (2.242)$$

Le premier terme de cette équation se calcule grâce à (2.236), on obtient :

$$\underline{E}_x(z=0) = \frac{\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} + j\omega\sigma\mu}}{\sigma + \frac{1}{j\omega\mu\lambda^2}} \underline{H}_0 = \frac{j\omega\mu}{\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} + j\omega\sigma\mu}} \underline{H}_0 \quad (2.243)$$

d'où

$$\underline{Z}_s = \frac{1}{L} \frac{j\omega\mu}{\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} + j\omega\sigma\mu}} \quad (2.244)$$

La profondeur de pénétration δ d'un courant normal est donnée (sect. III.6.1.2) par :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\sigma\mu}} \quad (2.245)$$

En introduisant δ dans (2.244) on met cette équation sous une forme plus symétrique,

$$\underline{Z}_s = \frac{1}{L} \frac{j\omega\mu}{\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} + j\frac{2}{\delta^2}}} \quad (2.246)$$

dans laquelle le rôle des deux profondeurs de pénétration δ et λ apparaît clairement. La profondeur δ varie en fonction de la fréquence, alors que λ ne dépend pratiquement que de la température.

A fréquence modérée, sauf au voisinage de la température critique, $\lambda \ll \delta$ et (2.246) se réduit à :

$$Z_s \cong \frac{1}{L} j\omega\mu\lambda \quad (2.247)$$

Z_s est alors une inductance pure, il n'y a donc pas de dissipation d'énergie à la surface du supraconducteur.

En haute fréquence, ou près de la température critique, λ devient largement supérieur à δ de sorte que (2.246) peut s'écrire

$$Z_s \cong \frac{1}{L} \frac{j\omega\mu}{\sqrt{j\frac{2}{\delta^2}}} = \frac{1}{\sqrt{2}L} \sqrt{\frac{\omega\mu}{\sigma}} (1 + j) \quad (2.248)$$

2.8.13 Théorie BCS

La théorie BCS a démontré l'existence simultanée d'électrons normaux et d'électrons supraconducteurs, et fournit une description quantique du comportement de ces derniers. Présentée pour la première fois dans deux articles devenus célèbres [17] cette théorie a été reprise dans plusieurs ouvrages, par exemple [18]. On se bornera ici à présenter les acquis les plus importants de cette théorie.

Le paramètre qui différencie les électrons normaux des électrons supraconducteurs est évidemment l'énergie. Au-dessous de T_{c0} , apparaît une bande d'énergies interdites, de largeur ΔW centrée sur l'énergie de Fermi (fig. 2.60).

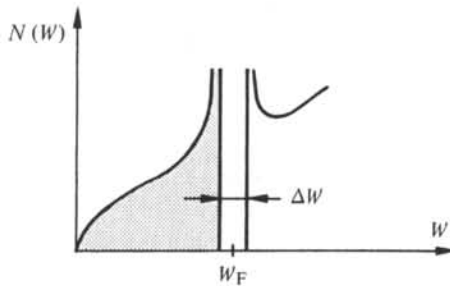


Fig. 2.60 Occupation des niveaux d'énergie dans un supraconducteur à 0 K.

Les électrons supraconducteurs occupent les états pour lesquels $W < W_F - \Delta W/2$, les électrons normaux les états où $W > W_F + \Delta W/2$. Bien que l'apparition de la bande interdite modifie la forme de $N(W)$, le nombre d'états situés en dessous de W_F ne varie pas, de sorte qu'à 0 K, tous les électrons peuvent être supraconducteurs. A température finie, une fraction des électrons sont excités et passent à l'état normal en franchissant la bande interdite. La largeur de cette bande varie continûment en fonction de la température. Elle est nulle à la température critique et augmente quand la température s'abaisse au-dessous de T_{c0} (fig. 2.61). Elle atteint $\alpha k_B T_{c0}$ à zéro degré Kelvin. Selon la théorie, $\alpha = 3,52$. Les valeurs expérimentales sont proches de ce nombre, comme en témoigne le tableau 2.62.

L'apparition de la bande interdite et l'abaissement d'énergie qui l'accompagne, pour une fraction des électrons, correspond à un type particulier d'interaction électron-phonon. Avec les réserves d'usage, on peut le décrire de la manière suivante.

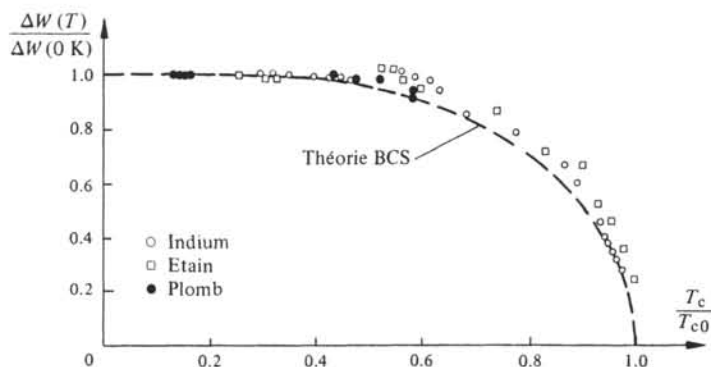


Fig. 2.61 Largeur normée de la bande interdite en fonction de la température. Résultats expérimentaux pour In, Sn, Pb, comparés à la théorie BCS, d'après [19].

Tableau 2.62

Élément	ΔW à 0 K 10^{-3} eV	$\alpha = \frac{\Delta W(0 \text{ K})}{k_B T_{c0}}$	Élément	ΔW à 0 K 10^{-3} eV	$\alpha = \frac{\Delta W(0 \text{ K})}{k_B T_{c0}}$
Al	0,34	3,3	Pb	2,73	4,38
In	1,05	3,6	V	1,6	3,4
Sn	1,15	3,5	Nb	3,05	3,8

A $T < T_c$, les mouvements vibratoires du réseau sont suffisamment faibles pour que la déformation de ce dernier, provoquée par un choc d'un électron e_1 , puisse être perçue par un deuxième électron e_2 , relativement éloigné de e_1 . Le couplage ainsi réalisé entre e_1 et e_2 abaisse l'énergie de ces deux électrons qui deviennent de ce fait liés l'un à l'autre. Ils forment ce que l'on appelle une *paire de Cooper*. Les électrons de la paire ont des spins opposés. Leurs quantités de mouvements sont égales et opposées, valant respectivement $\hbar k$ et $-\hbar k$ où k est le vecteur d'onde. Quand un courant correspondant à une vitesse de dérive v_d existe, les paires de Cooper sont formées d'électrons dont les quantités de mouvement sont respectivement $m_n v_d + \hbar k$ et $m_n v_d - \hbar k$.

On appelle *longueur de cohérence* ξ la distance sur laquelle s'exerce la force attractive liant les deux électrons de la paire. La valeur de ξ est étonnamment grande : de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-7} m, ce qui correspond à une centaine de distances interatomiques environ.

Le rôle du réseau dans la formation des paires de Cooper est confirmé par le fait que, pour un élément donné, la température critique est fonction du poids atomique A , c'est-à-dire de la composition isotopique de l'échantillon :

$$T_c \sim A^{-a} \quad (2.249)$$

a est voisin de 0,5 pour les éléments autres que les éléments de transition.

2.8.14 Densité de courant critique

Dans un conducteur normal, tout électron est susceptible d'être transféré par un choc dans un niveau d'énergie inférieur vacant. Il cède ainsi une part de son énergie au réseau. En présence d'un courant, ce processus est responsable des pertes par effet Joule.

La résistance d'un supraconducteur est nulle parce que les paires de Cooper se déplacent dans le réseau sans lui céder d'énergie. En effet, la vitesse d'un électron supraconducteur ne peut varier sous l'effet d'un choc sans que la paire de Cooper ne soit détruite car cette paire est, par essence, formée de deux électrons dont les quantités de mouvement sont égales et opposées, à v_d près. Or, l'énergie nécessaire pour rompre la paire n'est pas disponible tant que la vitesse de dérive v_d reste inférieure à une vitesse critique v_c .

Calculons v_c à 0 K pour le cas d'un ruban d'épaisseur nettement inférieure à la profondeur de pénétration λ , de façon à ce que le courant puisse être considéré comme réparti uniformément dans toute l'épaisseur. Soit xy le plan du ruban, v_x et v_y les composantes de la vitesse des électrons selon les axes.

En l'absence de courant, les points représentatifs de tous les électrons, dans le plan v_x, v_y sont à l'intérieur d'une circonférence dont le rayon v_F correspond à la vitesse des électrons à l'énergie de Fermi (fig. 2.63), ou plus précisément à l'énergie $W_F - \Delta W/2 \cong W_F$ (ΔW est environ 1 000 fois plus petit que W_F).

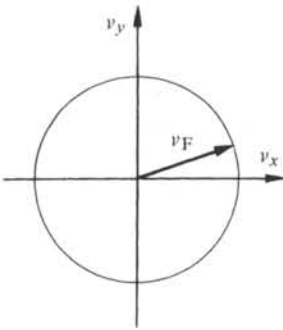


Fig. 2.63

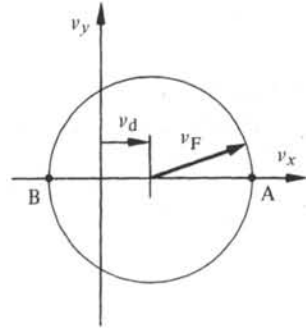


Fig. 2.64

En présence d'une densité de courant J orientée selon x , la circonférence est translatée d'une quantité v_d selon l'axe x (fig. 2.64). L'énergie maximum que peut recevoir le réseau sous l'impact d'un *électron normal* correspond, dans la figure 2.64, au transfert d'un électron du point A au point B. Au cours de ce choc, la variation d'énergie δW_n de l'électron vaut :

$$\delta W_n = \frac{1}{2} m_n (v_F - v_d)^2 - \frac{1}{2} m_n (v_F + v_d)^2 = -2 m_n v_F v_d \quad (2.250)$$

Supposons maintenant que l'électron correspondant au point A soit un *électron supraconducteur*. Il forme alors une paire de Cooper avec l'électron correspondant au point B. La variation d'énergie δW_s de l'électron supraconducteur correspondant à un transfert du point A au point B serait de :

$$\delta W_s = \Delta W - 2 m_n v_F v_d \quad (2.251)$$

puisque la paire de Cooper serait détruite. Or δW_s ne peut être que négatif puisque l'électron considéré possède la vitesse maximum. En choisissant le point B comme représentatif de l'électron après choc, on a déjà obtenu le minimum de δW_s . Pour que $\delta W_s < 0$ il faut donc, dans tous les cas :

$$v_d \geq \frac{\Delta W}{2 m_n v_F} = v_c \quad (2.252)$$

En conclusion, tant que la vitesse de dérive des paires de Cooper reste inférieure à une vitesse limite v_c , le déplacement des paires de Cooper s'effectue sans transfert d'énergie au réseau. Cette situation correspond à l'état supraconducteur. Dès que v_d excède v_c , les paires de Cooper sont détruites, et la transition de l'état supraconducteur à l'état normal se produit. Au-dessus de la température critique, ΔW est égal à zéro, et par conséquent $v_c = 0$. Ceci est en accord avec le fait que les conducteurs normaux présentent une résistance ohmique, même pour les courants les plus petits.

Connaissant le nombre volumique des électrons supraconducteurs n_{sc} , on peut déduire de (2.252) une densité de courant critique J_c , à $T = 0$ K :

$$J_c = n_{sc} e v_c = \frac{n_{sc} e \Delta W}{2 m_n v_F} \quad (2.253)$$

Dès que la densité de courant dépasse J_c la transition de l'état supraconducteur à l'état normal se produit.

2.8.15 Relation entre champ, courant et température critiques

On peut conclure du paragraphe précédent que le champ magnétique critique n'est rien d'autre que le champ qui provoque des courants de Foucault dont la densité dépasse J_c . Pour un matériau donné, le champ critique varie selon la forme de l'échantillon et son orientation par rapport au champ, car l'intensité des courants de Foucault dépend de ces deux paramètres.

En présence d'un courant de transport (c'est-à-dire un courant dû à un générateur extérieur), c'est la somme des densités de courant de Foucault et de transport qui est déterminante pour le déclenchement de la transition vers l'état normal.

Un supraconducteur de forme donnée (par exemple un fil rectiligne) soumis à un champ d'orientation donné peut donc être décrit, en ce qui concerne la transition, par un diagramme du type représenté à la figure 2.65 qui est une généralisation de la figure 2.50.

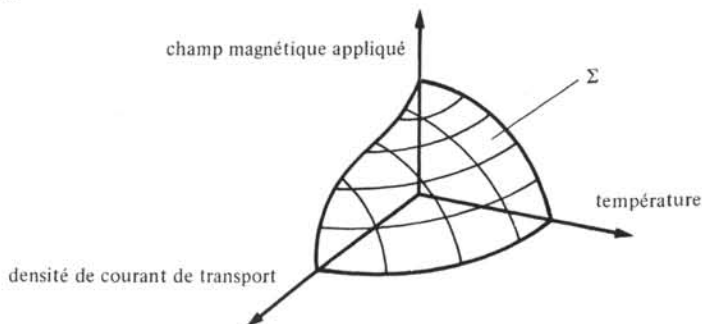


Fig. 2.65 Les points situés entre Σ et les plans de coordonnées correspondent à l'état supraconducteur.

2.8.16 Variation spatiale de l'enthalpie libre

En régime permanent, la zone de transition séparant une région normale d'une région supraconductrice est immobile. L'enthalpie libre G est par conséquent la même de chaque côté de cette zone. En effet, si G était différent, la région à G plus faible aurait tendance à grandir au détriment de la région à G plus élevée, créant ainsi un mouvement de la zone de transition. Soit G_0 l'enthalpie libre hors de cette zone.

A l'intérieur de la zone de transition, l'enthalpie libre est susceptible d'être supérieure, ou au contraire inférieure à G_0 .

La température étant uniforme, deux termes de G seulement varient à l'intérieur de la zone de transition. Ce sont :

- l'énergie magnétique w_{mag} , donnée par (2.190)
- l'énergie moyenne des électrons w_n , dont on n'a pas tenu compte dans le modèle thermodynamique simplifié du paragraphe 2.8.7, mais qui joue un rôle déterminant dans l'état intermédiaire.

Dans la région normale le champ magnétique pénètre librement, la polarisation magnétique est nulle et avec elle w_{mag} . L'énergie moyenne des électrons est maximum, puisqu'il n'y a pas de paires de Cooper.

Lorsqu'on pénètre dans la zone de transition, en se dirigeant de la région normale vers la région supraconductrice, l'énergie magnétique croît car la polarisation magnétique augmente graduellement jusqu'à valoir $-\mu_0 H$, annulant ainsi l'induction B . Cette variation de w_{mag} se produit essentiellement sur la profondeur de pénétration λ . Parallèlement, l'énergie moyenne des électrons diminue, à mesure que le nombre d'électrons appariés augmente. Cette variation se produit essentiellement sur la longueur de cohérence ξ .

On observe deux situations différentes, selon que le rapport $K = \lambda/\xi$, appelé facteur de Ginsburg-Landau [20] est grand ou petit. Sur la figure 2.66, la profondeur de

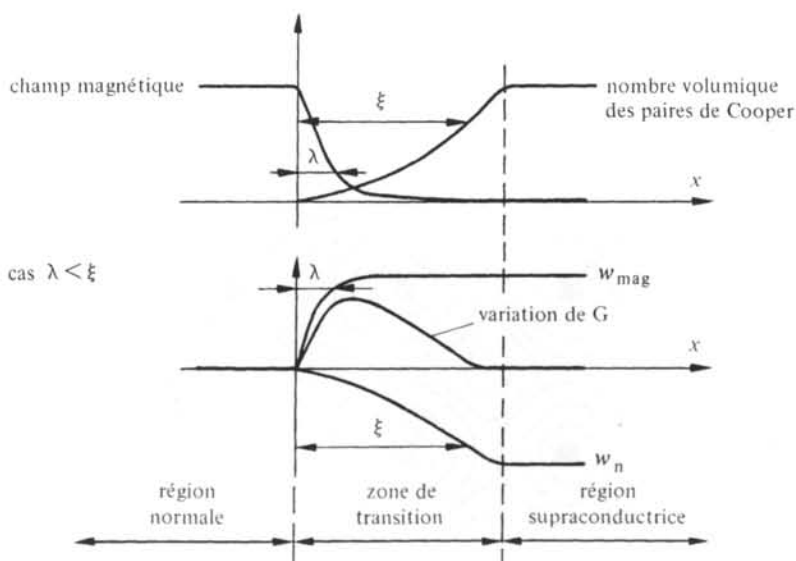


Fig. 2.66

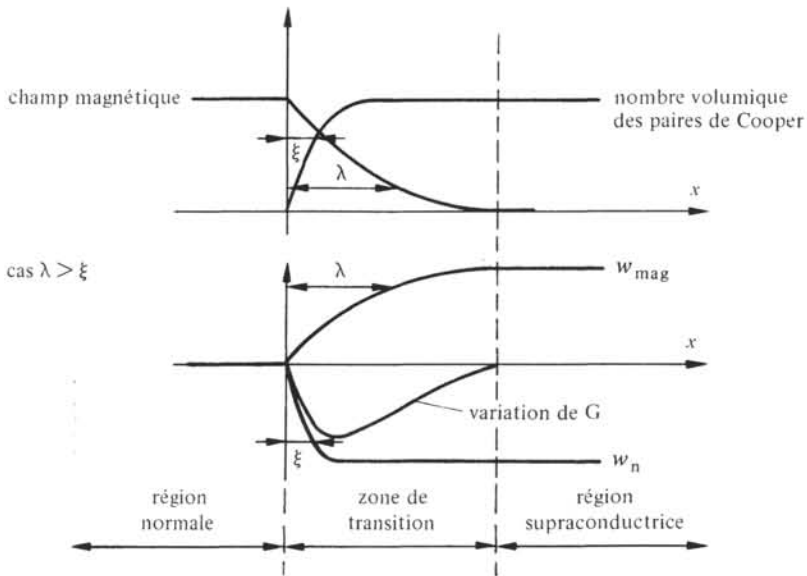


Fig. 2.67

pénétration λ du champ magnétique est inférieure à la longueur de cohérence ξ . Il en résulte une augmentation de l'enthalpie libre dans la zone de transition. Sur la figure 2.67 au contraire, $\lambda > \xi$, et l'enthalpie libre diminue dans la zone de transition. Dans ce cas, le matériau aura tendance à évoluer vers un état de moindre énergie par multiplication des zones de transition. Il se trouvera par conséquent divisé finement en régions normales et supraconductrices (fig. 2.68). Les régions normales, dans les-

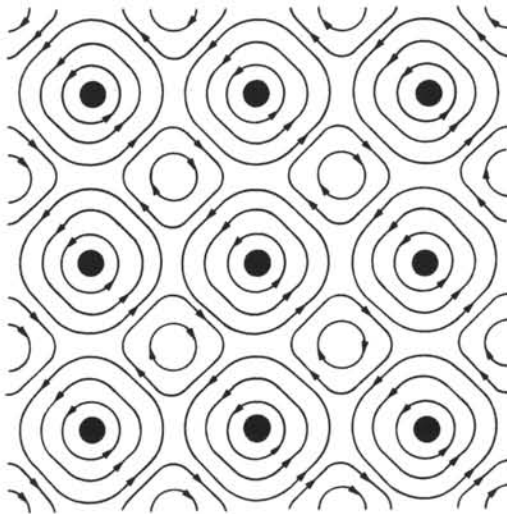


Fig. 2.68 Fluxoïdes et courants de Foucault. En blanc, les zones où $B = 0$, en noir celles où le champ appliqué pénètre librement. D'après [21].

quelles l'induction magnétique est différente de zéro ont la forme de filaments. On les appelle *fluxoïdes* ou encore *vortex* car elles sont entourées de courants de Foucault tourbillonnaires.

2.8.17 Structure des fluxoïdes

La région centrale du fluxoïde est toujours en phase normale. Le nombre volumique de paires de Cooper est nul sur l'axe du fluxoïde et augmente avec le rayon comme l'indique la figure 2.69. Le rayon du fluxoïde est approximativement égal à la longueur de cohérence.

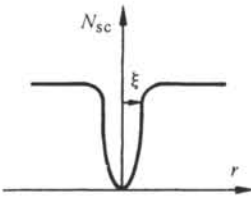


Fig. 2.69

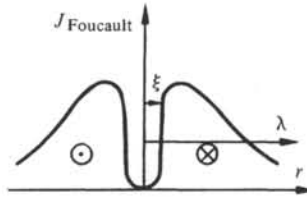


Fig. 2.70

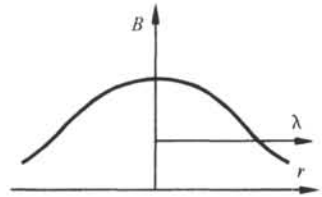


Fig. 2.71

Au-delà de ce rayon apparaissent les courants de Foucault tourbillonnaires, dont la densité varie comme l'indique schématiquement la figure 2.70. L'effet de ces courants dus exclusivement au mouvement des paires de Cooper, est d'annuler progressivement B , dont la profondeur de pénétration sera ainsi limitée à λ (fig. 2.71).

On peut montrer [21] que le flux associé à chaque vortex est le même. Ce quantum de flux Φ_q vaut :

$$\Phi_q = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb} \quad (2.254)$$

2.8.18 Etat intermédiaire

Une analyse détaillée des énergies w_{mag} et w_n mises en jeu dans les fluxoïdes permet de calculer le champ minimum H_{c1} nécessaire à leur apparition. Lorsque H croît au-delà de H_{c1} , le nombre de fluxoïdes augmente.

Pour $H = H_{c2}$ les fluxoïdes occupent tout le volume du matériau et le retour à l'état normal se produit. On reconnaît ici le comportement des supraconducteurs de type 2 (§ 2.8.6). En valeur moyenne sur l'espace, la polarisation magnétique dans les supraconducteurs de type 1 et 2, en fonction du champ appliqué, a l'allure représentée à la figure 2.72.

La théorie de Ginsburg-Landau prévoit que les valeurs du rapport λ/ξ sont inférieures à $1/\sqrt{2}$ pour le type 1, supérieures à $1/\sqrt{2}$ pour le type 2.

Différents procédés permettent de mettre en évidence les régions normales et supraconductrices d'un échantillon dans l'état intermédiaire. La figure 2.73 montre la surface d'un morceau d'indium observé au microscope (grossissement 30 X) par une technique magnéto-optique [22]. Les régions supraconductrices apparaissent en foncé, les régions normales en clair. Le champ magnétique est perpendiculaire au plan de l'image. Les régions normales de forme approximativement circulaire contiennent chacune entre 2 000 et 5 000 vortex.

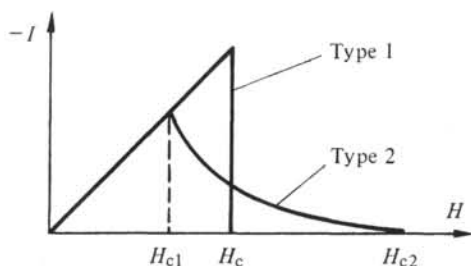


Fig. 2.72

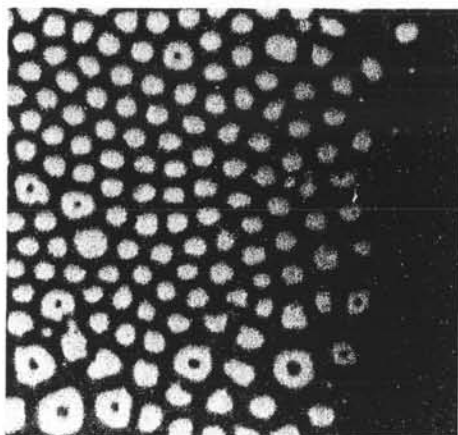


Fig. 2.73

2.8.19 Forces agissant sur les fluxoïdes

Diverses forces peuvent agir sur les fluxoïdes. Certaines d'entre elles mettent en mouvement les fluxoïdes, d'autres au contraire ont pour effet de les assujettir en certains points du cristal. On parle dans ce cas de *forces d'épinglage*. Trois situations typiques sont décrites ci-dessous.

Deux fluxoïdes voisins, c'est-à-dire séparés par une distance allant jusqu'à quelques λ , sont toujours approximativement parallèles, car la variation du champ magnétique sur une telle distance est nécessairement faible. Le long de leur ligne de "contact", ces fluxoïdes présentent des courants de Foucault circulant en sens inverse les uns par rapport aux autres. Il en résulte que deux fluxoïdes voisins se repoussent.

Un fluxoïde passant par un défaut cristallin tend à rester épinglé par celui-ci, car la présence du défaut abaisse l'énergie du fluxoïde. Pour que ce phénomène soit sensible, la taille du défaut doit être de l'ordre de grandeur du diamètre du fluxoïde, soit environ ξ . Entrent donc en considération les précipités, les joints de grains, les amas de dislocation, à l'exclusion des défauts ponctuels ou des dislocations isolées.

Un fluxoïde subit une force de Lorentz si un courant de transport circule dans son voisinage. A titre d'illustration, considérons un ruban supraconducteur soumis à un champ H selon z et parcouru par un courant de transport selon y (fig. 2.74).

Dans ce ruban, chaque fluxoïde est soumis à une force agissant selon x .

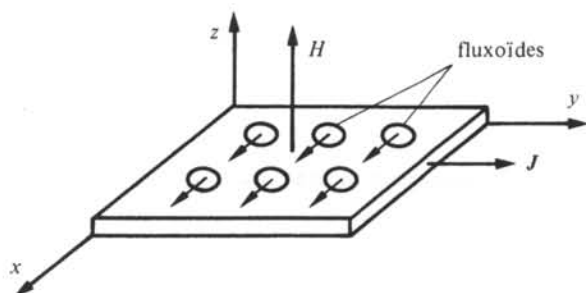


Fig. 2.74

2.8.20 Mouvement des fluxoïdes et dissipation d'énergie

Les fluxoïdes se déplacent principalement sous l'action de la force de Lorentz. Les mouvements ont lieu lors d'une variation du courant de transport, du champ magnétique appliqué, ou de ces deux grandeurs à la fois. En régime permanent, les fluxoïdes trouvent une position d'équilibre (à température constante), résultant de leurs interactions mutuelles et de leurs interactions avec les défauts du cristal.

Le contrôle de ces mouvements est de la plus haute importance, car ils s'accompagnent d'une dissipation d'énergie, que l'on peut expliquer phénoménologiquement par l'existence d'une force de viscosité gênant le déplacement des fluxoïdes. Il est donc souhaitable de doter les supraconducteurs utilisés en régime variable des points d'épinglage les plus efficaces possibles.

Les traitements permettant d'obtenir de tels points (précipitation, écrouissage, etc.) rendent le matériau dur et fragile. C'est la raison pour laquelle on appelle *supraconducteurs durs*, les supraconducteurs de type 2 dont la structure bloque les fluxoïdes. Pour la même raison, on appelle matériaux magnétiques durs ceux dont la structure bloque les parois de Bloch (§ 3.8.6).

2.8.21 Stabilisation d'un supraconducteur

Le mouvement des fluxoïdes ne pouvant être totalement supprimé, des mesures doivent être prises pour évacuer efficacement l'énergie dissipée par ces mouvements. En effet, cette énergie apparaît dans le matériau sous forme de chaleur. Si cette chaleur n'est pas extraite assez rapidement, la température du matériau pourra atteindre T_c . Non contrôlé, le retour du supraconducteur à l'état normal pourra avoir des conséquences très graves, dues à l'apparition brutale de pertes par effet Joule très importantes.

On appelle *stabilisation d'un supraconducteur*, l'ensemble des mesures destinées à éviter un tel retour accidentel à l'état normal.

Le principe de la stabilisation consiste à placer le supraconducteur, sous la forme de filaments, dans une masse de métal pur appelée *matrice*. La matrice est presque toujours en cuivre. Deux exemples de supraconducteurs stabilisés sont présentés aux figures 2.75 et 2.76.

Ainsi réalisée la stabilisation permet, sans conséquences fâcheuses, le retour momentané à l'état normal de petites portions de quelques filaments. La stabilisation agit principalement de deux manières.

Premièrement, la présence de la matrice et la division du supraconducteur en

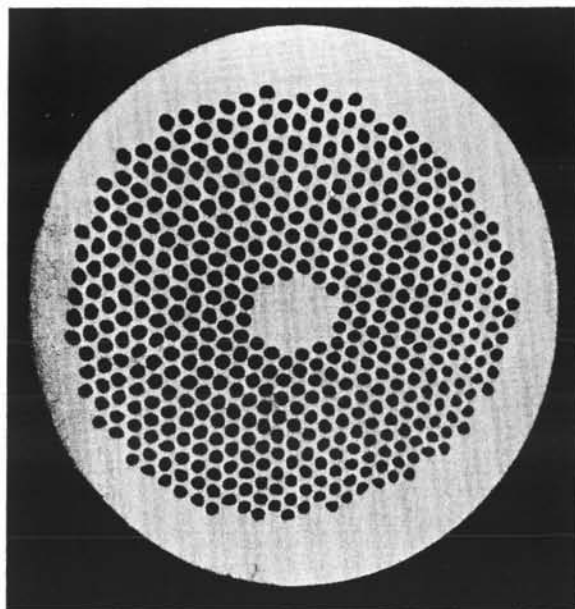


Fig. 2.75 Fil supraconducteur constitué de 480 filaments de NbTi d'un diamètre de $22\ \mu\text{m}$ chacun, noyés dans une matrice de cuivre d'un diamètre de 1 mm [23].

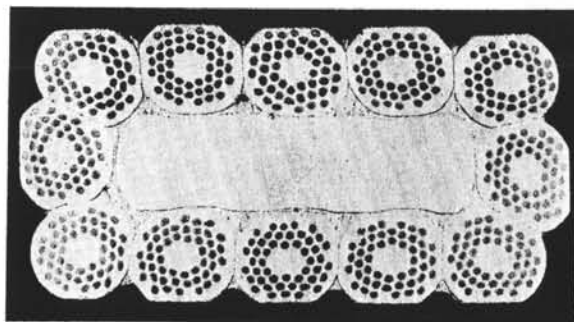


Fig. 2.76 Exemple de réalisation d'un câble supraconducteur formé d'éléments filamenteux assemblés par étamage. Courant critique : 2 070 A à 4,2 K et sous 5 T. Dimensions $1,9 \times 3,8\ \text{mm}$ [23].

Tableau 2.77

	Alliage supraconducteur (à l'état normal)	Métal pur (p.ex. Cu électrolytique)
Conductibilité thermique W/m K	0,1-1	100-1 000
Résistivité $\Omega \cdot \text{m}$	10^{-7} - 10^{-6}	10^{-10}

fins filaments améliorent considérablement le transfert de chaleur entre le supraconducteur et le fluide de refroidissement. En effet, le tableau 2.77 montre que la conductivité thermique du supraconducteur est très faible par rapport à celle de la matrice.

Deuxièmement, la matrice diminue l'énergie dissipée par effet Joule au voisinage du volume supraconducteur momentanément à l'état normal, en offrant au courant un chemin dévié à faible résistance ohmique. Le tableau 2.77 montre encore que la résistivité d'un alliage supraconducteur, à l'état normal, est beaucoup plus élevée que celle du cuivre. L'effet de la stabilisation est représenté schématiquement à la figure 2.78.

L'étude du diamètre optimum des filaments et de leur meilleure répartition dans la matrice peut se faire selon différents critères de stabilité, passés en revue dans [24].

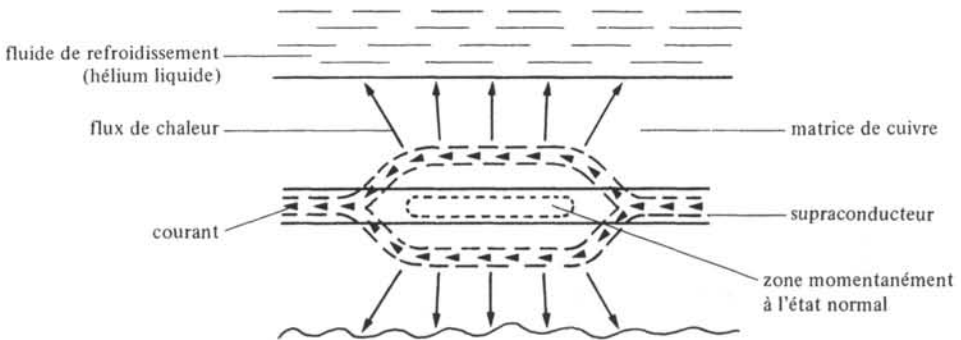


Fig. 2.78 Flux de chaleur et circulation du courant au voisinage d'un filament supraconducteur dont une portion est à l'état normal.

2.8.22 Supraconductivité et table de Mendéléev

La théorie de BCS ne permet pas de prévoir la température critique d'un supraconducteur, ni même quels éléments ou matériaux sont supraconducteurs. En ce domaine, l'expérience est la voie d'investigation principale. Les faits suivants ont été observés [25].

Aucun métal alcalin ne s'est révélé supraconducteur, même à des températures inférieures à 0,1 K. Il en est de même des métaux nobles comme l'or, l'argent et le cuivre.

Les métaux ferromagnétiques ne sont pas supraconducteurs. D'autre part, ils sont susceptibles d'abaisser très fortement la température critique de supraconducteurs dans lesquels ils se trouveraient, en tant qu'impuretés, à de très faibles concentrations. L'effet des impuretés non magnétiques est beaucoup moins marqué.

Les composés présentant les plus hautes températures critiques comportent un élément de transition, le vanadium ou le niobium, et possèdent à température ordinaire la structure cristalline du tungstène β (fig. 2.79), correspondant à une formule chimique du type A_3B .

2.8.23 Effet Josephson

On appelle *jonction Josephson* un ensemble de deux supraconducteurs séparés l'un de l'autre par une mince couche d'isolant, d'une épaisseur δ de l'ordre de 1 à 3 nm (fig. 2.80).

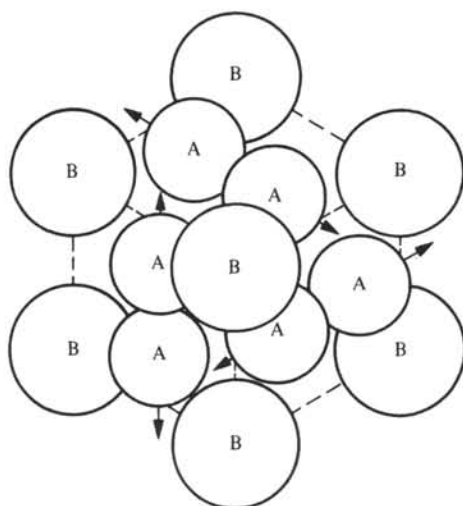


Fig. 2.79 Structure du tungstène β . Les atomes B forment un réseau cubique centré. Les atomes A sont dans les faces du cube.

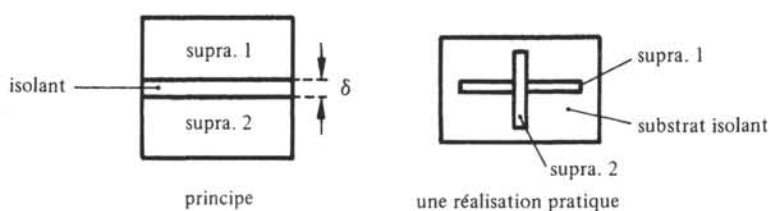


Fig. 2.80 Jonction Josephson.

Une telle jonction est souvent réalisée de la façon suivante : sur un substrat isolant tel que le verre, une première couche de supraconducteur est déposée par évaporation. En laissant s'oxyder superficiellement ce premier dépôt, l'on obtient la couche isolante sur laquelle un second dépôt de supraconducteur est effectué.

Au-dessus de la température critique un faible courant circule dans la jonction par l'effet tunnel ordinaire, et l'on observe une caractéristique courant-tension approximativement linéaire. La jonction se comporte comme une résistance.

Au-dessous de T_c , le comportement de la jonction change complètement. La longueur de cohérence étant plus grande que l'épaisseur de l'isolant, l'interaction formant les paires de Cooper se produit à travers celui-ci. Il en résulte qu'un courant continu, inférieur à une valeur limite I_c , peut traverser la jonction sans qu'une différence de potentiel n'apparaisse entre les faces de l'isolant. Ce phénomène constitue l'*effet Josephson continu*.

Lorsque le courant dépasse I_c , une différence de potentiel U apparaît brusquement aux bornes de la jonction (fig. 2.81). Josephson [26] a montré que cette tension est liée au courant I circulant dans la jonction par les expressions :

$$I = I_c \sin \varphi \quad (2.255)$$

et

$$U = \frac{\hbar}{2e} \frac{d\varphi}{dt} \quad (2.256)$$

où φ représente la différence de phase entre les fonctions d'onde de part et d'autre de la jonction. Ce comportement de la jonction est connu sous le nom d'*effet Josephson alternatif*. De (2.255) et (2.256) l'on tire :

$$I = I_c \sin\left(\frac{2e}{\hbar} \int U dt\right) \quad (2.257)$$

ce qui montre que si la jonction est polarisée par une tension continue, le courant est purement sinusoïdal :

$$I = I_c \sin(\omega_0 t) \quad (2.258)$$

avec

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{2e}{h} U ; \quad \frac{2e}{h} = 483,6 \text{ MHz}/\mu\text{V} \quad (2.259)$$

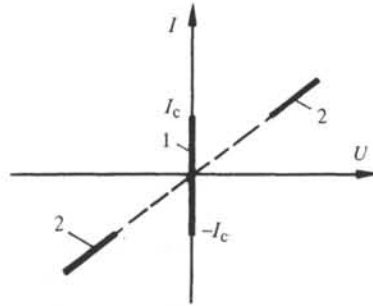


Fig. 2.81 1. Effet Josephson continu. 2. Effet Josephson alternatif.

2.8.24 Applications de la supraconductivité

Le frein principal au développement des applications de la supraconductivité est la température très basse à laquelle elle se manifeste. L'usage de l'hélium liquide (point d'ébullition à 4,2 K) comme fluide refroidisseur, avec les isolations thermiques perfectionnées que cela implique est donc absolument indispensable. Les recherches en vue d'obtenir des composés à température critique plus élevée semblent, momentanément ou définitivement, se heurter à une limite située aux alentours de 21 K. Les propriétés uniques des supraconducteurs ont motivé leur emploi, malgré cet handicap, dans de nombreuses applications.

La plus ancienne est l'obtention de champs magnétiques très élevés, dans des volumes parfois considérables. La grande chambre à bulles du CERN par exemple est dotée d'une bobine supraconductrice (NbTi) de 4,7 m de diamètre, produisant un champ de 3,5 Tesla. Il est courant de fabriquer aujourd'hui des bobines de plus petites dimensions dont le champ atteint 20 T et davantage.

Des prototypes de moteurs et générateurs à courant continu, de haute puissance, sont à l'étude dans plusieurs pays. La machine homopolaire dont seul le stator est supraconducteur, le rotor fonctionnant à température ambiante semble être une solu-

tion intéressante. Des câbles supraconducteurs seraient compétitifs avec les câbles conventionnels actuels, pour des puissances à transporter supérieures à quelques gigawatt, mais les problèmes liés à la réalisation d'une enceinte cryogénique de plusieurs kilomètres ne sont pas simples à résoudre.

Toutes les applications de la supraconductivité ne concernent pas les hautes puissances. La jonction Josephson en particulier permet la construction de dispositifs aux propriétés uniques. Citons par exemple :

- les SQUIDS (Superconducting Quantum Interference Device) formés d'une ou deux jonctions placées dans un anneau supraconducteur. Ils constituent des magnétomètres ultrasensibles capables d'atteindre une résolution de 10^{-15} T;
- les étalons de tension, exploitant directement la relation (2.259) et dont la précision est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle du classique élément Weston;
- les éléments de commutation destinés aux circuits logiques des ordinateurs. On attend de ces composants, dont les deux états correspondent respectivement à l'effet Josephson continu et alternatif, des rapidités de calcul nettement plus grandes que celles que l'on atteint avec les semiconducteurs.

2.9 EXERCICES

2.9.1 Calculer la vitesse moyenne des électrons appartenant à un ensemble dans lequel les vitesses sont supposées réparties selon la distribution de Maxwell.

2.9.2 Etablir l'expression de la constante de Hall R_H dans le cas où la conduction résulte d'un déplacement simultané d'électrons et de trous. Si R_H est négative, peut-on en déduire que le nombre volumique des électrons est supérieur à celui des trous.

2.9.3 Soit une plaque conductrice d'épaisseur $2a$. Etablir le champ provoqué dans cette plaque par une charge volumique variant linéairement avec x . En déduire qu'on peut toujours considérer la charge volumique comme constante à l'intérieur d'un conducteur.

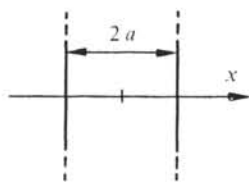


Fig. 2.82

2.9.4 Des mesures sur un échantillon d'aluminium ont donné les résultats suivants : résistivité, $28 \text{ n}\Omega\text{m}$; constante de Hall, $-0,43 \cdot 10^{-10} \text{ Vm}^3 \text{ A}^{-1} \text{ Wb}^{-1}$. La masse spécifique de l'aluminium est de 2700 kg/m^3 . Calculer le nombre volumique des électrons et leur mobilité. Combien d'électrons par atome participent-ils à la conduction ?

2.9.5 Un semiconducteur possède les caractéristiques suivantes : la mobilité des électrons est trois fois plus élevée que celle des trous, la résistivité vaut $1,17 \Omega \cdot \text{m}$, les

nombre volumiques des électrons et des trous sont respectivement de 10^{19} m^{-3} et 10^{20} m^{-3} . Calculer la mobilité des électrons et des trous.

2.9.6 Un échantillon de silicium contient un atome donneur pour 10^6 atomes de silicium. La concentration des accepteurs est inférieure de un pour cent à celle des donneurs. Calculer les nombre volumiques des électrons et des trous. (On prendra pour simplifier $m_n^* = m_p^* = m_n$).

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

3.1 PERSPECTIVES HISTORIQUES

Le magnétisme préoccupe les hommes depuis des temps très anciens. Il existe d'ailleurs une légende des matériaux magnétiques, qui fait remonter leur découverte par les Chinois à 2 500 ans av. J.C. La pierre à aimant (magnétite : Fe_3O_4) aurait été utilisée à cette époque pour la fabrication de boussoles rudimentaires guidant les voyageurs dans les déserts.

Si l'on se limite aux témoignages historiques, la première observation du magnétisme date du 6^e siècle av. J.C. A cette date, Thales de Milet remarque que certains minerais de fer en provenance de Magnésie (Asie Mineure) attirent le fer. Sur le plan des applications, le plus ancien texte faisant mention d'une aiguille aimantée est chinois et date de la fin du 1^{er} siècle. Il faut attendre un siècle encore pour trouver pareille mention dans un texte européen. Il est certain que l'Occident a hérité la boussole de la Chine, sous une forme déjà élaborée.

Les théories du magnétisme furent nombreuses. Lucrèce (1^{er} s. av. J.C.) avait prévu, dans *De Rerum Natura*, que le chemin qui mènerait à la compréhension des phénomènes observés sur la pierre à aimant serait fort long. Cette prédiction devait se révéler d'une grande pertinence. En effet, on est encore loin du terme aujourd'hui !

La lettre sur la pierre d'aimant (1269) de Peregrinus de Maricourt peut être considérée comme la première contribution scientifique à la connaissance du magnétisme, par les développements de la méthode expérimentale qu'elle apporte. Malgré ce document rigoureux, les théories animistes continuèrent à se développer longtemps. Au 16^{ème} siècle par exemple, F. Bacon écrivait encore "car nous voyons qu'il existe dans presque tous les corps naturels une force manifeste de percevoir et même une sorte de choix en vertu duquel ils s'unissent avec les substances amies et fuient les substances ennemies".

En 1895, Pierre Curie ouvre la voie d'une théorie moderne du magnétisme en distinguant le diamagnétisme du paramagnétisme et du ferromagnétisme. Il observe également le passage du ferromagnétisme au paramagnétisme quand la température augmente.

Si la boussole a véritablement révolutionné la navigation au Moyen-Age, il est difficile de surestimer l'importance des matériaux magnétiques dans la société actuelle. Que l'on songe simplement à la production d'énergie électrique qui serait totalement impossible, à l'échelle que nous connaissons, sans la présence de tôles ferromagnétiques dans les alternateurs !

3.2 RAPPEL DE DÉFINITIONS, NOTATIONS

3.2.1 Induction magnétique et champ magnétique dans le vide

Dans le vide existe une propriété que l'on appelle champ magnétique ou induction magnétique. On peut la mettre en évidence, en un point P quelconque, par l'une ou l'autre des expériences suivantes (fig. 3.1 et 3.2).

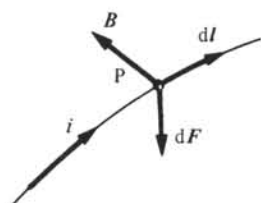


Fig. 3.1 Expérience No 1.

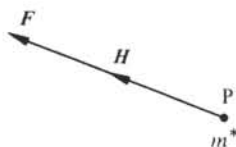


Fig. 3.2 Expérience No 2.

Dans l'expérience No 1, on fait passer par P un conducteur parcouru par un courant i . L'élément de longueur dI de ce conducteur autour de P subit une force dF donnée par la loi de Laplace (sect. I.2.4) :

$$dF = i dI \times B \quad (3.1)$$

La force dF est une mesure directe de l'induction magnétique B dont l'unité est le Tesla (T).

Dans l'expérience No 2, on place en P une masse magnétique m^* , qui subit une force F donnée par la loi de Coulomb :

$$F = m^* H \quad (3.2)$$

La force F est une mesure directe du champ magnétique H dont l'unité est l'ampère par mètre (A/m).

La question de savoir si les masses magnétiques existent dans la nature et si l'on pourrait en placer une en P n'a pas d'importance ici. Il suffit de considérer ces masses comme des objets dont le comportement dans un champ magnétique est identique à celui d'une masse ordinaire dans un champ de gravitation, ou mieux, à celui d'une charge dans un champ électrique (sect. I.2.2). Le caractère fictif de l'expérience No 2 n'en diminue nullement l'intérêt.

Les effets observés en P peuvent provenir :

- de la présence de courants électriques au voisinage de P;
- de la présence de masses magnétiques au voisinage de P;
- de ces deux causes réunies.

Les expériences No 1 et 2 ne donnent aucun moyen de déterminer laquelle de ces causes est à l'origine de la force mesurée.

En conclusion, B et H traduisent, dans le vide, une même propriété. Celle-ci se révélant sous un jour différent en présence d'une masse magnétique ou d'un courant, il est naturel de poser une relation de proportionnalité entre B et H :

$$B = \mu_0 H \quad (3.3)$$

et même

$$B = \mu_0 H \quad (3.4)$$

en vertu des équations (3.1) et (3.2), et du fait que les forces observées dans les deux expériences sont toujours perpendiculaires l'une par rapport à l'autre.

Les unités choisies pour B (Wb/m^2) et H (A/m) déterminent la constante de proportionnalité μ_0 :

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$$

On appelle μ_0 la *perméabilité magnétique du vide*.

3.2.2 Matériaux magnétiques. Définition.

Soumises à une induction magnétique, certaines substances se mettent à produire elles-mêmes, dans le volume qu'elles occupent et à l'extérieur, une induction magnétique. On dit qu'elle *s'aimantent* ou se *polarisent magnétiquement*. Il s'agit-là d'une propriété générale de la matière. Toutefois, cette propriété ne se manifeste très visiblement que dans certains matériaux appelés *matériaux magnétiques*.

Le spin des électrons et, dans une faible mesure, leur mouvement orbital autour du noyau sont responsables de ce phénomène, dont l'essence même ne peut être étudiée que par la physique quantique. Toutefois, du point de vue de l'ingénieur, le comportement détaillé des électrons dans le processus d'aimantation est décrit plus utilement par le concept de moment magnétique atomique que par celui de fonction d'onde. On se bornera donc à énoncer certains résultats de la théorie quantique, et le plus souvent de manière qualitative. En effet, si quelques calculs quantiques élémentaires suffisent à donner une bonne image des semiconducteurs, il n'en est malheureusement pas de même avec les matériaux magnétiques pour lesquels les développements, quand ils existent, sont toujours fort complexes.

3.2.3 Moment magnétique atomique. Instrument d'étude des matériaux magnétiques

Le moment magnétique d'un atome est une propriété de celui-ci que l'on peut représenter par deux modèles :

- le dipôle magnétique (fig. 3.3);
- le courant ampérien (fig. 3.4).



Fig. 3.3



Fig. 3.4

Le dipôle magnétique est constitué de deux masses magnétiques de signes opposés, séparées par une distance l . Le moment magnétique associé à ce modèle porte le nom de *moment magnétique dipolaire* m_d . Il est défini par

$$m_d = m^* l \quad \text{Wb} \cdot \text{m} \quad (3.5)$$

Le courant ampérien est un petit courant circulaire censé exister à l'échelle atomique, qui pourrait représenter une résultante des mouvements des électrons autour du noyau. Le moment magnétique associé à ce modèle porte le nom de *moment magnétique ampérien* m_A . Il est défini par (3.6) dans laquelle A est le vecteur représentant la surface délimitée par le courant circulaire i

$$m_A = iA \quad A \cdot m^2 \quad (3.6)$$

Il est essentiel de bien garder à l'esprit qu'il n'y a pas plus de courants ampériens que de dipôles magnétiques dans la matière. Ce ne sont là que des concepts utiles pour représenter les propriétés du spin qui nous intéressent.

Schématiquement, l'étude complète du magnétisme comprend les étapes (a) à (d) de la figure 3.5. Une théorie quantique, n'existant aujourd'hui que sous forme fragmentaire, établit la notion de moment magnétique atomique. Ce moment, représenté par les modèles du courant ampérien ou du dipôle magnétique, sert ensuite de base aux développements de la science des matériaux.

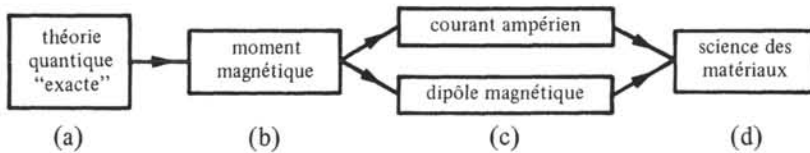


Fig. 3.5 Etapes d'une étude complète du magnétisme.

3.2.4 Induction magnétique et champ magnétique dans la matière

Les expériences décrites aux figures 3.1 et 3.2 peuvent, théoriquement, être réalisées dans la matière. On supposera que la présence, entre les atomes, de la masse magnétique m^* , respectivement du courant i , ne modifie pas la polarisation magnétique de l'échantillon. Les forces agissant sur m^* , respectivement i , peuvent avoir plusieurs origines que l'on répartira en deux classes.

- Dans la première figure, seule, la polarisation magnétique de l'échantillon lui-même, résultant de la présence dans celui-ci de dipôles magnétiques ou de courants ampériens.
- Dans la seconde sont regroupés tous les autres facteurs susceptibles d'agir sur m^* et i tels que les courants circulant à l'extérieur ou même à l'intérieur de l'échantillon comme les courants de Foucault, les aimants se trouvant dans le voisinage, etc.

En utilisant des indices 1 et 2 pour marquer les contributions des facteurs relevant des classes correspondantes, on peut écrire par généralisation de (3.1) et (3.2) :

$$dF = i dl \times (B_1 + B_2) \quad (3.7)$$

et

$$F = m^* (H_1 + H_2) \quad (3.8)$$

L'équation (3.3) serait encore valable si l'on posait $B = B_1 + B_2$ et $H = H_1 + H_2$. L'induction magnétique et le champ magnétique auraient alors des rôles totalement comparables, dans le vide aussi bien que dans la matière. Or,

- l'induction magnétique B , *par définition*, est une mesure des facteurs relevant des classes 1 et 2;
- le champ magnétique H , *par définition*, est une mesure des facteurs relevant de la classe 2 *uniquement*.

Il en résulte que (3.1) est valable partout, tandis que les équations (3.2) et (3.3) sont valables dans le vide seulement.

3.2.5 Vecteur aimantation

L'induction magnétique dans la matière peut être exprimée par l'équation :

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (3.9)$$

Cette équation définit le *vecteur aimantation* M , mesure de la densité volumique de moment magnétique ampérien. L'unité de M est l'ampère par mètre.

3.2.6 Vecteur polarisation magnétique

L'induction magnétique dans la matière peut aussi être exprimée par l'équation :

$$B = \mu_0 H + I \quad (3.10)$$

Cette équation définit le *vecteur polarisation magnétique* I , mesure de la densité volumique de moment magnétique dipolaire. L'unité de I est le Tesla.

I et M rendent compte du même phénomène; par la suite on utilisera principalement I , comme il est d'usage dans l'étude du ferromagnétisme.

3.2.7 Susceptibilité magnétique

On appelle *susceptibilité magnétique absolue* χ , le rapport :

$$\chi = I/H \quad \text{H/m} \quad (3.11)$$

La *susceptibilité magnétique relative* χ_r est définie par

$$\chi_r = M/H \quad 1 \quad (3.12)$$

On suppose dans (3.11) et (3.12) que I , M et H sont colinéaires. C'est à cette condition, vérifiée dans les matériaux isotropes (à l'échelle macroscopique au moins), que la susceptibilité est un scalaire. Dans les matériaux anisotropes, la susceptibilité est un tenseur.

3.2.8 Perméabilité magnétique

On appelle *perméabilité magnétique absolue* μ la grandeur

$$\mu = \mu_0 + \chi = \mu_0 (1 + \chi_r) \quad \text{H/m} \quad (3.13)$$

La *perméabilité magnétique relative* μ_r est définie par

$$\mu_r = \mu/\mu_0 \quad 1 \quad (3.14)$$

3.2.9 Magnéton de Bohr

La théorie (sect. 7.6) montre qu'un moment magnétique est toujours un multiple entier d'un moment magnétique unitaire appelé *magnéton de Bohr* m_B . Dans le modèle ampérien,

$$m_B = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \quad (3.15)$$

Dans le modèle dipolaire

$$m_B = 1,165 \cdot 10^{-29} \text{ Wb} \cdot \text{m} \quad (3.16)$$

3.3 CLASSIFICATION DES TYPES DE MAGNÉTISME

3.3.1 Diamagnétisme

Ce type de magnétisme est caractérisé par une susceptibilité relative négative, de faible amplitude. Le diamagnétisme est dû à un mouvement orbital des électrons, provoqué par le champ magnétique appliqué. Ce mouvement peut être assimilé à un courant microscopique dont le comportement serait comparable à celui d'un courant induit dans un solénoïde. En vertu de la loi de Lenz, le courant induit s'oppose au champ qui le produit, ce qui est en accord avec le fait que χ_r est négatif. Les gaz rares, certains métaux, la plupart des métalloïdes et un grand nombre de composés organiques sont diamagnétiques. Leurs susceptibilités relatives, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} , présentent peu d'intérêt pour l'ingénieur (tab. 3.6).

Tableau 3.6

Matière	χ_r	Matière	χ_r
Si	$-1,2 \cdot 10^{-6}$	Se	$-4,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$-1,08 \cdot 10^{-6}$	Ag	$-2,4 \cdot 10^{-6}$
Zn	$-1,9 \cdot 10^{-6}$	Pb	$-1,4 \cdot 10^{-6}$
Ge	$-1,5 \cdot 10^{-6}$	Al ₂ O ₃	$-3,5 \cdot 10^{-6}$

3.3.2 Paramagnétisme

Le paramagnétisme est caractérisé par une susceptibilité relative positive, de faible amplitude, c'est à dire comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} . Il se rencontre dans les substances dont les atomes possèdent un moment magnétique *permanent*, lorsque ces moments ne sont pas couplés les uns aux autres. Sous l'action d'un champ magnétique, ces moments tendent à s'aligner. Toutefois, la polarisation qui en résulte demeure très faible, car l'effet de l'agitation thermique qui oriente aléatoirement les moments magnétiques reste prépondérant.

A quelques exceptions près telles que l'uranium et le titane, la susceptibilité relative suit la loi de Curie, c'est-à-dire qu'elle varie en raison inverse de la température absolue.

Sont paramagnétiques la plupart des gaz, certains métaux, en particulier les métaux alcalins, quelques sels, les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de Curie (§ 3.3.5).

Le tableau 3.7 donne quelques valeurs de susceptibilités à température ambiante, respectivement à 1 000 °C pour les deux substances marquées d'un astérisque.

Tableau 3.7

Matière	χ_r	Matière	χ_r
Na	$8,6 \cdot 10^{-6}$	Pt	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Al	$7,7 \cdot 10^{-6}$	U	$3,3 \cdot 10^{-5}$
Mn	$1,2 \cdot 10^{-4}$	CoO	$0,75 \cdot 10^{-3}$
Ta	$1,1 \cdot 10^{-6}$	Fe ₃ C*	$3,7 \cdot 10^{-5}$
W	$3,5 \cdot 10^{-6}$	Fe _{γ} *	$2,5 \cdot 10^{-5}$

3.3.3 Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme se distingue par une variation de la susceptibilité en fonction de la température d'une allure très particulière (fig. 3.8).

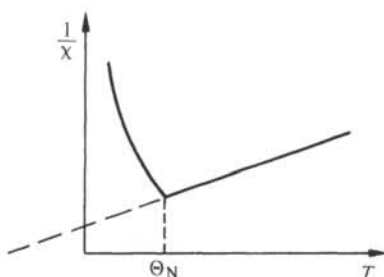


Fig. 3.8

Comme dans les matériaux paramagnétiques, les atomes portent un moment magnétique permanent, toutefois ces moments ne sont plus indépendants les uns des autres mais au contraire fortement liés. De cette interaction, qui porte le nom de *couplage antiferromagnétique*, résulte un arrangement antiparallèle des moments, représenté schématiquement à la figure 3.9.

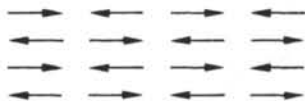


Fig. 3.9

Lorsque la température augmente, cet arrangement se dégrade. La diminution concomitante de l'effet de forces d'alignement rend plus sensible l'action d'un champ extérieur. Cela explique la décroissance de $1/\chi_r$ en fonction de la température, jusqu'à une température Θ_N appelée température de Néel, à laquelle le couplage antiferromagnétique disparaît. Au-delà de Θ_N , le comportement des matériaux antiferromagnétiques

ques devient comparable à celui des matériaux paramagnétiques, mais en général l'extrapolation de $1/\chi(T)$ ne passe pas par l'origine. Un assez grand nombre d'oxydes, de chlorures et autres composés des métaux de transition sont antiferromagnétiques.

3.3.4 Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est le magnétisme d'une classe d'oxydes appelés ferrites. Dans la structure cristalline de ces matériaux, on peut distinguer deux familles de sites A et B, occupés par des ions possédant des moments magnétiques m_A et m_B respectivement. Le nombre de sites A diffère du nombre de sites B et le plus souvent $m_A \neq m_B$. Le fort couplage antiferromagnétique existant entre les sites A et B provoque donc une polarisation spontanée I_s , c'est-à-dire, une polarisation existant *en l'absence d'un champ magnétique appliqué* (fig. 3.10).

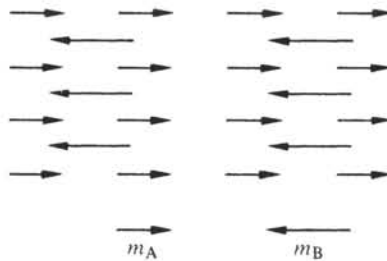


Fig. 3.10

Cette polarisation spontanée varie en fonction de la température comme l'indique la figure 3.11. L'agitation thermique croissant avec la température a tendance à redistribuer aléatoirement m_A et m_B . Il en résulte une diminution de I_s , qui s'annule pour une température Θ appelée température de Curie. (Dans certains cas, $I_s(T)$ peut avoir une allure différente de celle de la figure 3.11, et présenter par exemple un maximum pour une température comprise entre 0 et Θ). Au-dessus de la température de Curie on retrouve, progressivement, un comportement paramagnétique. L'asymptote de $1/\chi$

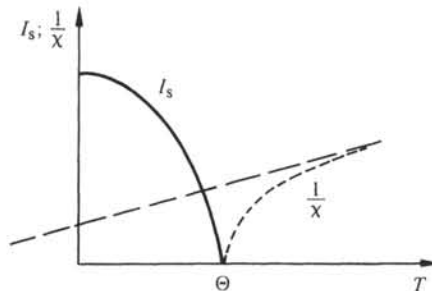


Fig. 3.11

coupe généralement l'axe T dans sa partie négative. Les matériaux ferrimagnétiques, d'une grande importance pour l'ingénieur, sont étudiés en détail à la section 3.6, et dans les paragraphes 3.9.6 et 3.10.3.

3.3.5 Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est le type de magnétisme résultant de l'alignement de moments magnétiques permanents, ces moments étant orientés parallèlement les uns aux autres par une interaction mutuelle appelée *couplage ferromagnétique* (fig. 3.12). Les matériaux ferromagnétiques présentent donc également une polarisation spontanée. Ce qui a été dit pour les matériaux ferrimagnétiques, concernant le retour à une distribution aléatoire des moments magnétiques sous l'effet d'une élévation de température, s'applique également ici (fig. 3.13). Les matériaux ferromagnétiques ont aussi une température de Curie Θ , au-dessus de laquelle ils deviennent paramagnétiques, leur susceptibilité suivant alors la loi de Curie-Weiss (§ 3.4.5).

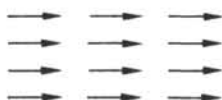


Fig. 3.12 Représentation schématique de l'alignement des moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique.

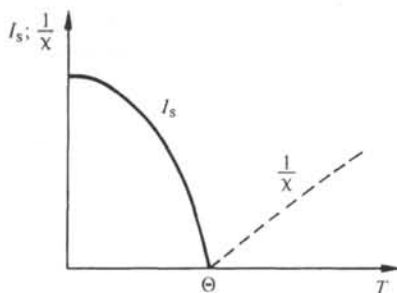


Fig. 3.13

Le fer, le cobalt, le nickel et un certain nombre de leurs alliages sont ferromagnétiques. Quelques terres rares, et certains alliages de manganèse avec l'aluminium et le cuivre le sont aussi. Le ferromagnétisme dont l'importance technique est bien connue est étudié en détail à la section 3.4.

3.3.6 Commentaire

Le phénomène d'orientation des moments magnétiques à l'intérieur des matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques se produit de manière localisée. Un échantillon de taille macroscopique se trouve par conséquent divisé en un grand nombre de petits volumes, appelés domaines magnétiques (sect. 3.7) possédant chacun une polarisation spontanée orientée différemment de celles de ses voisins.

3.4 FERROMAGNÉTISME

3.4.1 Préambule

Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques portent souvent l'étiquette commune de matériaux magnétiques, justifiée par leur susceptibilité 10^3 à 10^{11} fois plus élevée que celle résultant d'autres types de magnétisme. Dans les matériaux magnétiques, l'étape (d) de la figure 3.5 se divise en deux parties.

La première consiste en l'étude de l'alignement des dipôles à l'échelle d'un domaine magnétique. Elle est abordée au paragraphe 3.4.4 pour le ferromagnétisme et 3.6.5 pour le ferrimagnétisme.

La deuxième concerne le calcul de la polarisation à l'échelle de l'échantillon, résultant de la superposition des polarisations propres à chaque domaine magnétique. Elle est traitée dans les sections 3.7 et 3.8.

La théorie du ferromagnétisme due à Weiss, s'appuie sur le formalisme développé par Langevin dans le cas du paramagnétisme.

3.4.2 Paramagnétisme : théorie de Langevin

Cette théorie répond aux questions suivantes :

- dans quelle mesure un champ magnétique est-il capable d'orienter des moments magnétiques atomiques permanents indépendants les uns des autres ?
- quel rôle joue la température ?

Soit un milieu contenant N atomes par unité de volume, porteurs chacun d'un moment magnétique m . Soumis à un champ extérieur H ces moments subissent un couple C .

$$C = m \times H \quad (3.17)$$

On mesurera l'angle γ entre m et H à partir de H , dont l'orientation servira de référence. On a :

$$C = mH \sin \gamma \quad (3.18)$$

L'énergie potentielle W_{pot} associée à C vaut :

$$W_{\text{pot}} = - \int_0^{\gamma} mH \sin \gamma \, d\gamma = mH(1 - \cos \gamma) + \text{constante} \quad (3.19)$$

On simplifie cette expression en posant $W_{\text{pot}} = 0$ pour $\gamma = \pi/2$, il vient :

$$W_{\text{pot}} = -mH \cos \gamma \quad (3.20)$$

Les moments étant indépendants les uns des autres, il est raisonnable d'admettre que leur distribution énergétique est donnée par la loi de Boltzmann (sect. 7.2). Soit $n(\gamma)d\gamma$ le nombre de moments par unité de volume faisant un angle compris entre γ et $\gamma + d\gamma$ avec H , et soit $d\Omega$ l'angle solide qu'ils occupent.

Compte tenu de (7.32), on a :

$$n(\gamma)d\gamma = n_0 \exp\left(-\frac{W_{\text{pot}}}{k_B T}\right) d\Omega \quad (3.21)$$

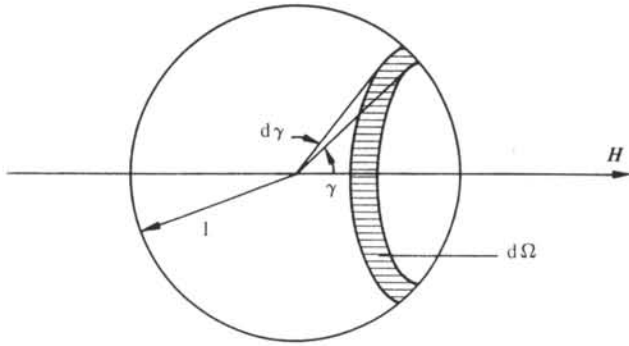


Fig. 3.14

d'où

$$n(\gamma) d\gamma = n_0 2\pi \sin \gamma \exp\left(\frac{mH \cos \gamma}{k_B T}\right) d\gamma \quad (3.22)$$

où n_0 est une constante de normalisation définie par la condition

$$\int_0^\pi n(\gamma) d\gamma = N \quad (3.23)$$

La polarisation I s'obtient en faisant la somme des projections de tous les moments sur H :

$$I = \int_0^\pi n(\gamma) m \cos \gamma d\gamma \quad (3.24)$$

L'intégration de cette expression est aisée à condition de la récrire sous la forme suivante :

$$I = Nm \frac{\int_0^\pi \cos \gamma \sin \gamma \exp\left(\frac{mH \cos \gamma}{k_B T}\right) d\gamma}{\int_0^\pi \sin \gamma \exp\left(\frac{mH \cos \gamma}{k_B T}\right) d\gamma} \quad (3.25)$$

En posant

$$\alpha = \frac{mH}{k_B T} \quad (3.26)$$

et $\cos \gamma = x \quad (3.27)$

il vient :

$$I = Nm \frac{\int_{-1}^1 x \exp(\alpha x) dx}{\int_{-1}^1 \exp(\alpha x) dx} = Nm \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) = Nm L(\alpha) \quad (3.28)$$

Dans cette expression, $L(\alpha)$ désigne la fonction de Langevin (fig. 3.15).

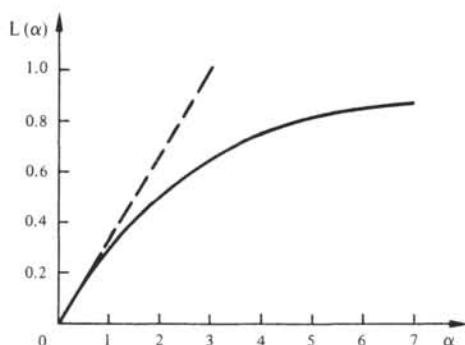


Fig. 3.15 Fonction de Langevin.

Cette fonction possède une asymptote horizontale :

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} L(\alpha) = 1 \quad (3.29)$$

Au voisinage de l'origine, on peut représenter $L(\alpha)$ par le développement :

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots \quad (3.30)$$

L'allure de $L(\alpha)$ laisse prévoir le phénomène de saturation correspondant à l'alignement parfait des dipôles sur H . La contradiction avec les faibles susceptibilités annoncées au paragraphe 3.3.2 n'est qu'apparente, car sauf exceptions, seule une portion de $L(\alpha)$ très proche de l'origine doit être prise en considération, α excédant rarement 10^{-2} . En effet, dans les champs très élevés tels que ceux créés par les bobines supraconductrices, par exemple $H = 5 \cdot 10^6$ A/m, à température ambiante et pour $m = m_B$, l'équation (3.26) donne :

$$\alpha = 1,45 \cdot 10^{-2} \quad (3.31)$$

L'énergie potentielle communiquée par H aux dipôles reste donc très faible vis à vis de l'énergie d'agitation thermique. On le vérifie facilement par (3.20) :

$$|W_{\text{pot}}| \leq 5,85 \cdot 10^{-23} \text{ J} \hat{=} 3,65 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \quad (3.32)$$

Cette valeur est à comparer à $k_B T = 0,025$ eV, à 20°C . On peut par conséquent remplacer dans (3.28) $L(\alpha)$ par le premier terme de développement (3.30). Il vient :

$$I = \frac{Nm^2 H}{3k_B T} \quad (3.33)$$

d'où

$$\chi = \frac{Nm^2}{3k_B T} \quad (3.34)$$

La relation (3.34) exprime la loi de Curie : la susceptibilité des matériaux paramagnétiques varie proportionnellement à l'inverse de la température absolue.

Au voisinage du zéro absolu, des champs de l'ordre de 10^6 A/m provoquent dans

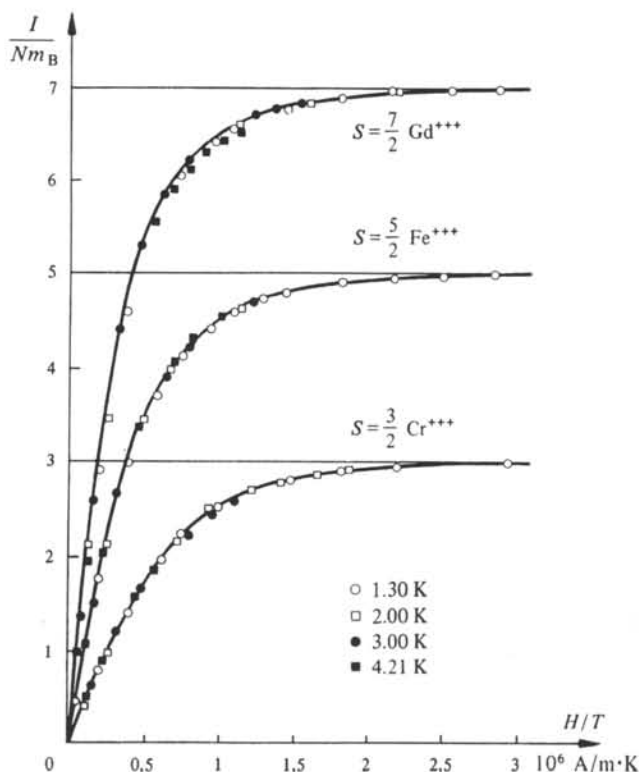


Fig. 3.16 Moment magnétique atomique apparent I/N en unités de m_B , à basse température, pour les ions bivalents de gadolinium, de fer et de chrome. D'après [27]. Mesures effectuées sur des sels complexes, paramagnétiques. En traits pleins, les fonctions de Brillouin (§ 3.4.3). S : spin des ions (sect. 7.4).

certaines substances paramagnétiques une polarisation à saturation, correspondant à des valeurs de α comprises entre 5 et 10, comme en témoignent les courbes de la figure 3.16.

3.4.3 Corrections apportées par la théorie quantique

La théorie quantique montre (sect. 7.4) que le module du moment magnétique atomique varie par valeurs discrètes et que son orientation dans l'espace, repérée à partir d'un champ extérieur H , ne peut correspondre qu'à certains angles γ déterminés. On a déjà tenu compte du premier résultat, mais pas du second qui implique une nouvelle quantification des projections du moment sur H .

L'intégrale (3.24) dans laquelle toutes les orientations de m dans l'espace sont autorisées doit donc être remplacée par une somme sur les valeurs permises de γ . Les projections m_H de m sur H sont données par l'équation (7.84) que l'on peut écrire :

$$m_H = \frac{M}{J} J g m_B \quad (3.35)$$

où

$$-J \leq M \leq J \quad (3.36)$$

Dans (3.36) le nombre quantique M varie par sauts d'une unité, J est entier ou demi-entier. La valeur maximum de m_H est $Jg m_B$, et dans (3.35) le quotient M/J joue le même rôle que $\cos \gamma$ dans le paragraphe 3.4.2, comme le montre la figure 3.17.

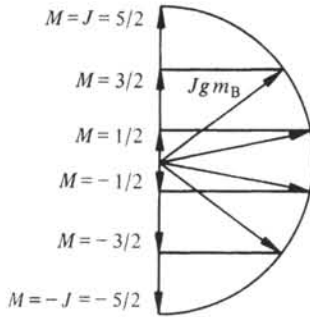


Fig. 3.17 Quantification de la projection m sur H .

L'expression (3.25) prend donc la forme :

$$\begin{aligned}
 I &= NJg m_B \frac{\sum_{M=-J}^{M=+J} \frac{M}{J} \exp\left(\frac{\frac{M}{J} Jg m_B H}{k_B T}\right)}{\sum_{M=-J}^{M=+J} \exp\left(\frac{\frac{M}{J} Jg m_B H}{k_B T}\right)} \\
 &= NJg m_B \frac{\sum_{M=-J}^{M=+J} \frac{M}{J} \exp\left(\alpha \frac{M}{J}\right)}{\sum_{M=-J}^{M=+J} \exp\left(\alpha \frac{M}{J}\right)} \quad (3.37)
 \end{aligned}$$

Le quotient de ces sommations est connu sous le nom de fonction de Brillouin $B_J(\alpha)$, d'où

$$I = NJg m_B B_J(\alpha) \quad (3.38)$$

où

$$B_J(\alpha) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} \alpha \quad (3.39)$$

En observant les équations (3.28) et (3.38), on remarque que la quantification de l'orientation de m a pour effet de remplacer dans l'expression de la polarisation, la fonction de Langevin par une fonction de Brillouin. La figure 3.18 permet de comparer ces fonctions, et démontre que la saturation intervient en réalité plus rapidement que ne le prévoit la théorie classique de Langevin.

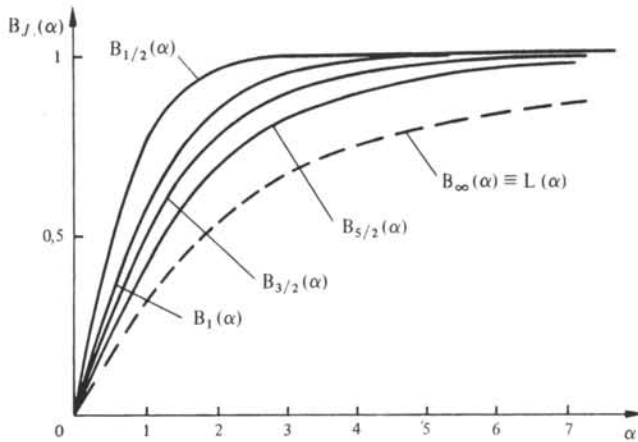


Fig. 3.18 Fonctions de Brillouin.

Pour $\alpha \ll 1$, les fonctions de Brillouin peuvent être représentées par :

$$B_J(\alpha) = \frac{J+1}{3J} \alpha - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3} \alpha^3 + \dots \quad (3.40)$$

En ne conservant que le premier terme de ce développement, l'équation (3.38) conduit à une nouvelle expression de la loi de Curie :

$$\chi = \frac{NJ(J+1)g^2 m_B^2}{3 k_B T} \quad (3.41)$$

à comparer avec l'équation (3.34).

3.4.4 Bases de la théorie de Weiss

Pour quelle raison les moments magnétiques s'alignent-ils parallèlement les uns aux autres dans les matériaux ferromagnétiques ? L'explication dépend évidemment du modèle choisi pour décrire le phénomène. La théorie quantique fait appel aux notions d'énergie d'échange entre moments magnétiques voisins, et de chevauchement d'orbitales cristallines. La théorie de Weiss est une approche phénoménologique beaucoup plus simple, et de portée générale. Elle donne une première approximation valable de la variation de la polarisation spontanée en fonction de la température.

Weiss attribue l'alignement des moments magnétiques à l'existence d'un champ H_m , appelé champ moléculaire. Ce champ est très intense. En se référant à la figure 3.18, on peut admettre qu'il faut au moins $\alpha \geq 5$ pour s'approcher raisonnablement de la saturation. A température ambiante et pour $m = m_B$, on obtient par (3.26)

$$H_m \geq 1,8 \cdot 10^9 \text{ A/m} \quad (3.42)$$

Le champ moléculaire est donc environ cent à mille fois plus élevé que les plus hauts champs produits par les ingénieurs.

Par hypothèse, H_m est lié à la polarisation par la relation

$$H_m = wI \quad (3.43)$$

La constante de proportionnalité w est indépendante de la température. Le couplage d'un moment magnétique avec ses voisins est représenté, grâce à (3.43), sous la forme d'un couplage avec H_m . Chaque dipôle apparaît donc comme indépendant des autres, mais soumis à un potentiel. Dans ces conditions, la distribution de Boltzmann s'applique encore, de même que le calcul de la polarisation par la théorie de Langevin. Il suffit de poser que le champ effectif H_{eff} agissant sur les moments magnétiques vaut :

$$H_{\text{eff}} = H + wI \quad (3.44)$$

Formellement, la polarisation est toujours donnée par (3.28), mais l'argument α vaut maintenant

$$\alpha = \frac{m(H + wI)}{k_B T} \quad (3.45)$$

d'où

$$I = \alpha \frac{k_B T}{mw} - \frac{H}{w} \quad (3.46)$$

3.4.5 Théorie de Weiss. Discussion des résultats

Il est instructif de tirer I de la résolution graphique des équations simultanées (3.28) et (3.46), représentée à la figure 3.19.

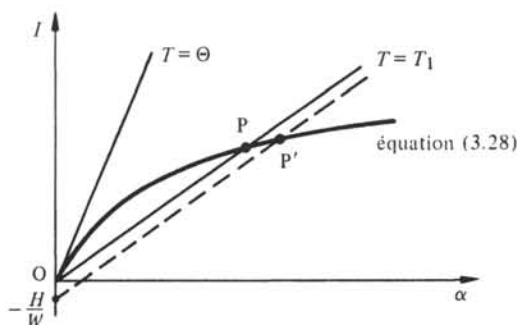


Fig. 3.19

A la température T_1 et pour $H = 0$, la droite (3.46) coupe la fonction de Langevin (3.28) en O et P. Le point O correspond à une solution instable : si tous les moments magnétiques couplés étaient orientés aléatoirement, on aurait bien $I = 0$. Mais si, quelque part, deux moments voisins sont un instant alignés, une polarisation locale apparaît. Par le champ moléculaire qu'elle produit, cette polarisation provoque l'alignement immédiat de tous les dipôles, ce qui correspond à une transition à l'état stable représenté par P.

La variation de la polarisation spontanée en fonction de la température se déduit aisément des mouvements de P.

Si la température tend vers 0 K, P se déplace à l'infini ce qui correspond à la saturation :

$$I = Nm = I_{\text{sat}} \quad (3.47)$$

Si la température augmente, la droite OP se redresse et la polarisation spontanée diminue. Quand la température de Curie Θ est atteinte, la polarisation spontanée s'annule, la droite a la même pente que la tangente à la fonction de Langevin à l'origine. On obtient la température de Curie en exprimant l'égalité de ces pentes :

$$\Theta = \frac{Nm^2w}{3k_B} \quad (3.48)$$

La valeur relative de la polarisation spontanée s'écrit sous une forme simple en fonction de la variable réduite T/Θ . En introduisant (3.47) et (3.48) dans (3.28) il vient :

$$\frac{I(T)}{I_{\text{sat}}} = L \left(3 \frac{I(T)/I_{\text{sat}}}{T/\Theta} \right) \quad (3.49)$$

Si l'on tient compte des corrections introduites au paragraphe 3.4.3 l'équation (3.49) prend la forme :

$$\frac{I(T)}{I_{\text{sat}}} = B_J \left(\frac{3J}{J+1} \frac{I(T)/I_{\text{sat}}}{T/\Theta} \right) \quad (3.50)$$

Les solutions (3.49) et (3.50) sont comparées aux résultats expérimentaux à la figure 3.20.

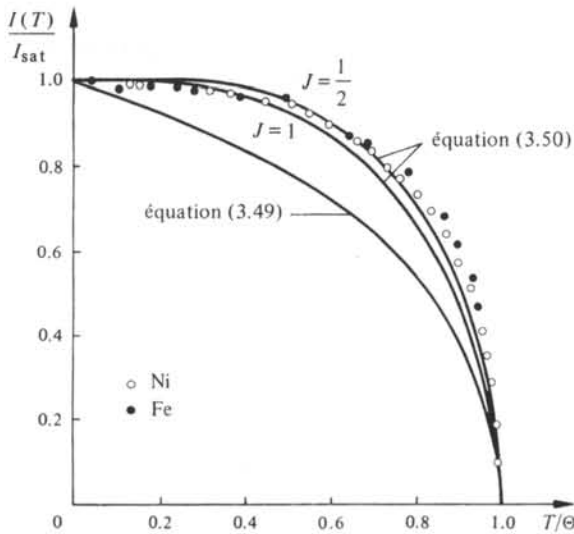


Fig. 3.20 (Points expérimentaux d'après [28]).

L'accord des points expérimentaux avec l'équation (3.50), en particulier pour $J = \frac{1}{2}$, démontre la valeur du modèle de Weiss, dont le caractère phénoménologique ne doit pourtant pas être perdu de vue. Il serait en effet difficile de justifier théoriquement le fait que $J = \frac{1}{2}$ pour le fer et le nickel (tab. 3.24).

Considérons maintenant l'effet d'un champ H appliqué dans le sens de I . Ce champ provoque (3.46) une translation de la droite de la figure 3.19, d'une quantité

H/w vers le bas. Pour $I_{\text{sat}} = 2T$, (valeur indicative pour le fer), les équations (3.42) et (3.43) montrent que

$$w \geq 0,9 \cdot 10^9 \text{ m/H} \quad (3.51)$$

Même dans les champs les plus intenses, H/w ne peut donc excéder quelques mT. En conséquence, la polarisation n'est pratiquement pas influencée par H .

On ne trouvera pas de contradiction entre ce résultat et le fait expérimental qu'un champ de 1 A/m peut suffire à polariser à saturation certains matériaux magnétiques, si l'on se rappelle que la théorie de Weiss s'applique à l'échelle d'un domaine magnétique (§ 3.4.1).

On terminera cette discussion en considérant le cas où T est juste supérieure à Θ , car il constitue une exception en ce sens que H a un effet non négligeable sur la polarisation. Comme $I' \ll I_{\text{sat}}$, on peut représenter $L(\alpha)$ dans (3.28) par le premier terme du développement (3.30); il vient

$$I = \frac{Nm^2}{3k_B T} (H + wI) \quad (3.52)$$

expression de laquelle on tire immédiatement la susceptibilité. En tenant compte de (3.48) on obtient :

$$\chi = \frac{Nm^2}{3k_B (T - \Theta)} \quad (3.53)$$

C'est la loi de Curie-Weiss, qui permet de déterminer expérimentalement Θ et m en reportant $1/\chi$ en fonction de T (fig. 3.21).

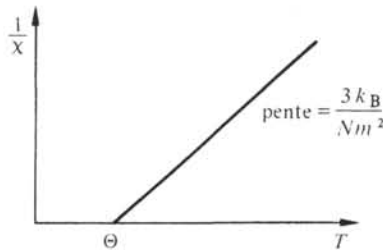


Fig. 3.21

3.4.6 Origine du ferromagnétisme

L'expérience montre que le ferromagnétisme est une propriété liée à la structure électronique caractéristique des métaux de transition (1ère série) et des terres rares. Ces matériaux ont en commun la particularité de présenter une couche électronique interne non complètement remplie, correspondant aux niveaux 3d pour les premiers, 4f pour les seconds. On traitera principalement le cas des métaux de transition, dont font partie le fer, le cobalt et le nickel. Le cas des terres rares est semblable, bien que plus complexe encore, en raison du plus grand nombre d'électrons à prendre en compte.

La mesure du facteur de Landé (sect. 7.6) montre que la contribution du mo-

ment magnétique résultant du spin des électrons est nettement prépondérante par rapport à celle qui provient de leur mouvement orbital. Cette dernière atteint au maximum 10 pour cent de la polarisation, elle sera négligée dans ce qui suit.

3.4.7 Structure des bandes 3d, 4s et couplage ferromagnétique

Les couches électroniques plus proches du noyau que la couche 3d sont complètes dans les métaux de transition. Elles ne produisent donc aucun moment magnétique.

La figure 3.22 représente l'allure typique de la fonction densité des états dans les bandes 3d et 4s des métaux de transition.

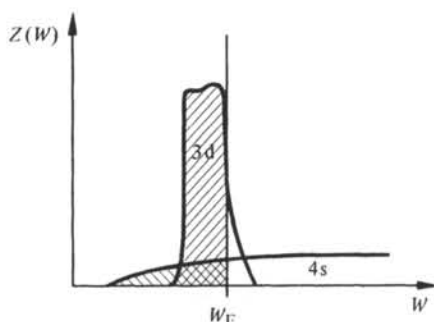


Fig. 3.22 Bandes 3d et 4s dans le nickel.

Cette figure appelle deux remarques :

- les bandes 3d et 4s se chevauchent dans un certain intervalle d'énergie, à l'intérieur duquel elles se rempliront d'électrons simultanément (tab. 1.12),
- la bande 3d est très étroite par rapport à la bande 4s.

L'étroitesse de la bande 3d a deux conséquences importantes. Premièrement, l'énergie cinétique des électrons de 3d est faible, comparée à celle des électrons de 4s par exemple. Il suffit pour s'en convaincre de se reporter à l'équation (2.127) et à la figure 2.24 : $\partial W/\partial k$ est d'autant plus petit que la bande est étroite. Les états 3d se rapprochent donc davantage des états d'un atome libre que les états 4s. En d'autres termes, les électrons de 3d appartiennent davantage à "leur" atome que les électrons de 4s, et cela a un sens de parler de l'interaction entre électrons 3d d'atomes voisins.

Le couplage ferromagnétique résulte précisément d'une telle interaction entre les électrons de 3d appartenant à deux atomes différents.

Cette interaction provoque la division de chaque niveau de la bande en deux niveaux rapprochés, correspondant à un alignement parallèle et antiparallèle des spins des électrons considérés. On peut donc traiter la bande 3d comme la superposition de deux demi-bandes notées $3d^+$ et $3d^-$, correspondant respectivement à l'alignement parallèle et antiparallèle des spins. Ces deux demi-bandes sont décalées sur l'axe des énergies.

La deuxième conséquence de l'étroitesse de la bande 3d est que la densité des états s'y trouve très élevée. Si l'énergie de Fermi est comprise dans cette bande, un très petit décalage en énergie de $3d^+$ par rapport à $3d^-$ suffit pour créer une différence con-

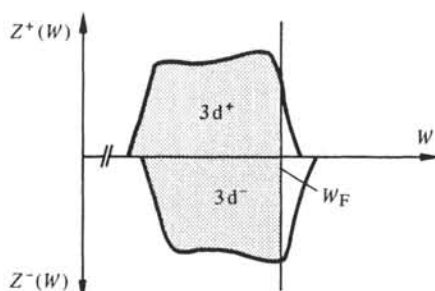


Fig. 3.23 Densités des états et occupation dans les deux demi-bandes $3d^+$ et $3d^-$.

sidérable entre les populations de ces deux demi-bandes (fig. 3.23), induisant une polarisation spontanée importante, celle-là même qui caractérise les matériaux ferromagnétiques.

3.4.8 Méthodes expérimentales

La grande majorité des problèmes que les ingénieurs rencontrent, concernant le ferromagnétisme, ne peuvent recevoir de solution par la théorie quantique. Les techniques expérimentales constituent donc la source la plus importante de renseignements. Trois méthodes, citées par ordre de complexité croissante dans leur mise en œuvre, sont employées couramment. Ce sont :

- la mesure de la polarisation à saturation;
- la diffraction de rayons X;
- la diffraction de neutrons.

La polarisation à saturation peut être déduite d'expériences basées sur la mesure de forces agissant sur un échantillon (balances magnétiques), sur la mesure de champs magnétiques (magnétomètres), ou sur la mesure de courants et tensions induits par variation d'un flux magnétique (galvanomètre balistique, oscilloscope).

La diffraction de rayons X (sect. 1.6) est indiquée pour déterminer le nombre moyen d'électrons dans la couche 3d, ainsi que leur distribution dans l'espace. La diffraction de neutrons polarisés se pratique sur le canal d'irradiation d'un réacteur nucléaire. Elle permet de mettre en évidence l'orientation et la répartition des spins dans un cristal.

Les connaissances présentées dans les quatre paragraphes suivants ont presque toutes été acquises par l'une ou l'autre de ces méthodes.

3.4.9 Règle de Hund

La couche 3d comprend cinq électrons de spin positif plus cinq électrons de spin négatif (§ 1.2.9). Dans les *atomes libres*, cette couche se remplit d'une façon particulière. Lorsqu'on décrit la série des métaux de transition (1ère série) des plus légers aux plus lourds, les états correspondant aux spins positifs sont occupés les premiers. Il n'y a jamais de spins négatifs tant qu'un état correspondant à un spin positif

est encore vacant (tab. 3.24). Ce processus est connu sous le nom de *Règle de Hund*. Il a pour conséquence que le moment magnétique atomique résultant de l'ensemble des électrons de la couche 3 d est toujours maximum.

Tableau 3.24 Structure électronique d'éléments de transition figurant couramment dans les alliages ferromagnétiques.

Elément	N. élect. 3d + 4s	Spin	Atome libre		Métal		N_B
			3d	4s	3d	4s	
Cr	6	+	↑↑↑↑↑	↑	□□	□□	0
		-	□□□□□	□	□□	□□	
Mn	7	+	↑↑↑↑↑	↑	□□	□□	0
		-	□□□□□	↓	□□	□□	
Fe	8	+	↑↑↑↑↑	↑	□□	□□	2,22
		-	↓□□□□	↓	□□	□□	
Co	9	+	↑↑↑↑↑	↑	□□	□□	1,72
		-	↓↓□□□	↓	□□	□□	
Ni	10	+	↑↑↑↑↑	↑	□□	□□	0,60
		-	↓↓↓□□	↓	□□	□□	
Cu	11	+	↑↑↑↑↑	↑	□□	□□	0
		-	↓↓↓↓↓	□	□□	□□	
Zn	12	+	↑↑↑↑↑	↑	□□	□□	0
		-	↓↓↓↓↓	↓	□□	□□	

3.4.10 Occupation des bandes 3 d et 4 s dans les métaux purs

La règle de Hund cesse d'être valable lorsque les atomes ne sont plus à l'état libre, mais sont au contraire liés par des liens de valence, à l'intérieur d'un métal par exemple. Le tableau 3.24 montre que la disparité entre les bandes 3 d⁺ et 3 d⁻ disparaît complètement dans le chrome, le manganèse, le cuivre et le zinc. Elle subsiste sous une forme atténuée dans le fer, le cobalt et le nickel.

Dans ces métaux, chaque atome porte un moment magnétique égal à un nombre entier de magnétons de Bohr. Mais, dans un métal donné, tous les atomes ne portent pas un moment magnétique identique. Ceci explique que les nombres moyens N_B de magnétons de Bohr par atome, indiqués dans le tableau 3.24, ne sont pas des entiers.

3.4.11 Remarque

Certains types de valence perturbent moins la configuration électronique de l'atome libre que la valence métallique. On les rencontre dans les ferrites (sect. 3.6) et dans certains sels, tels que ceux dont la polarisation à basse température est représentée à la figure 3.16. Dans ces sels, le fer et le chrome cèdent chacun trois électrons. En admettant que le fer cède ses deux électrons de 4 s puis, suivant la règle de Hund l'électron de spin négatif de 3 d, on obtient $N_B = 5$. De même si le chrome cède son électron de 4 s puis deux électrons de 3 d en respectant aussi la règle de Hund, on obtient $N_B = 3$. Ces deux valeurs de N_B sont en accord avec les polarisations à saturation relevées sur la figure 3.16.

3.4.12 Cas des alliages

Le ferromagnétisme apparaît aussi dans les alliages du fer, du cobalt et du nickel avec d'autres métaux de transition, à condition que le nombre moyen d'électrons par atome, dans les couches 3 d et 4 s, soit compris entre 6,5 et 10,5 environ (fig. 3.25). La valeur maximum de N_B se situe aux alentours de 2,5, il faut donc admettre que l'écart en énergie entre 3 d⁺ et 3 d⁻ (fig. 3.23) ne peut pas conduire à une différence des populations de ces bandes excédant 2,5 électrons par atome. A partir de 8,5 électrons par atome dans 3 d et 4 s, tous les alliages ne comportant pas de métaux plus légers que le fer se répartissent sur une droite de pente - 1. Ceci est en accord avec la *variation* des configurations électroniques pour les atomes libres, donnée au tableau 3.24. L'existence des tronçons de pente positive n'a pas encore reçu d'explication entièrement satisfaisante.

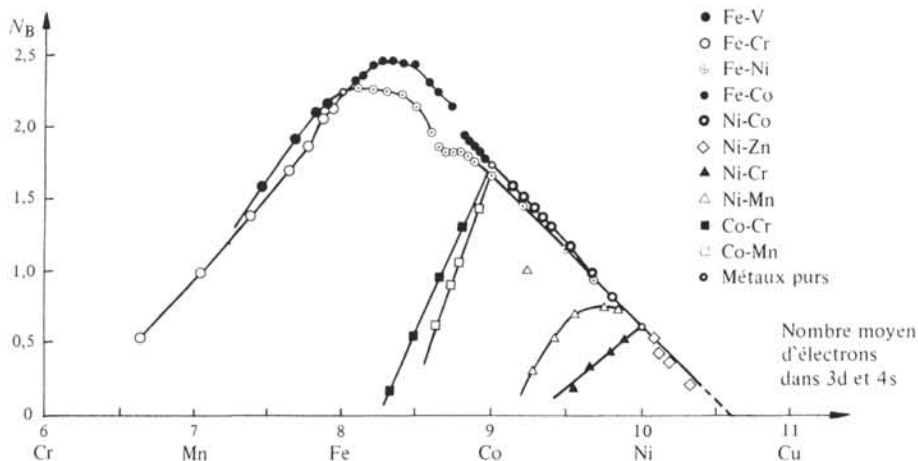


Fig. 3.25 Nombre moyen d'électrons dans 3 d et 4 s. D'après Bozorth [29].

3.5 ANTIFERROMAGNÉTISME

3.5.1 Cas de l'oxyde de manganèse MnO

Dans le cadre de cet ouvrage, l'étude de l'antiferromagnétisme présente avant tout l'intérêt de servir de base à l'étude du ferrimagnétisme. L'exemple classique d'un

matériau antiferromagnétique est l'oxyde de manganèse MnO , dont la structure est représentée à la figure 3.26.

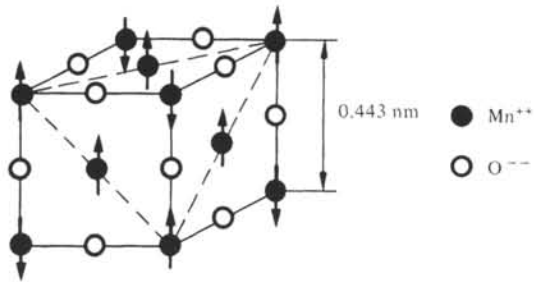


Fig. 3.26

On remarque que les ions Mn^{++} forment un réseau cubique face centrée, alors que les ions O^{--} occupent les points milieu des arêtes du cube. Tous les ions Mn^{++} situés dans un même plan $\{111\}$ possèdent des spins orientés parallèlement les uns aux autres. Les orientations dans deux plans adjacents sont antiparallèles.

3.5.2 Observation des structures ordrées de spins

Une structure telle que celle de l'oxyde de manganèse se déduit d'expériences de diffraction de neutrons (fig. 3.27) et de rayons X (sect. 1.6).

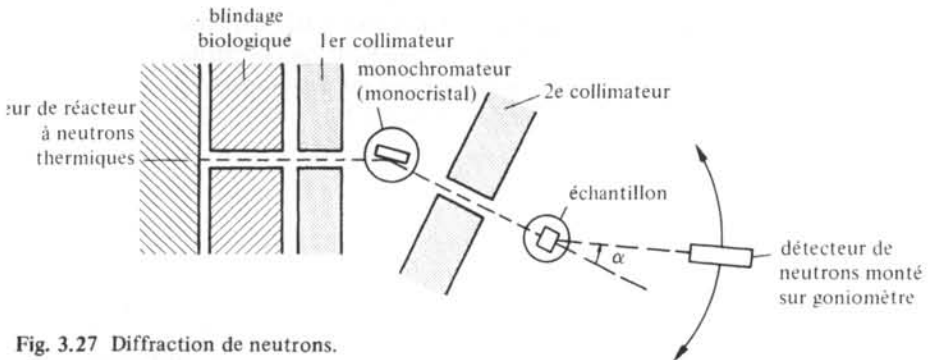


Fig. 3.27 Diffraction de neutrons.

Le neutron ne possédant pas de charge électrique, sa trajectoire n'est pas modifiée par la répartition périodique des charges constituées par les ions du cristal. Il porte par contre un moment magnétique valant $1,04 \cdot 10^{-3} m_B$ par lequel il entre en interaction avec les moments magnétiques atomiques et moléculaires. Si ces moments sont disposés régulièrement ils produisent une diffraction des neutrons. Celle-ci se traduit par une variation du flux de neutrons émergeant de l'échantillon, en fonction de l'angle α . Les résultats expérimentaux rapportés à la figure 3.28 ont été obtenus à partir de neutrons monocinétiques de 0,074 eV et d'un échantillon d'oxyde de manganèse pulvérulent. A température ambiante, le couplage antiferromagnétique est détruit par l'énergie d'agitation thermique, et les maxima enregistrés correspondent aux moments magnétiques nucléaires et à un réseau cubique de maille $a = 0,443$ nm. En dessous de 120 K

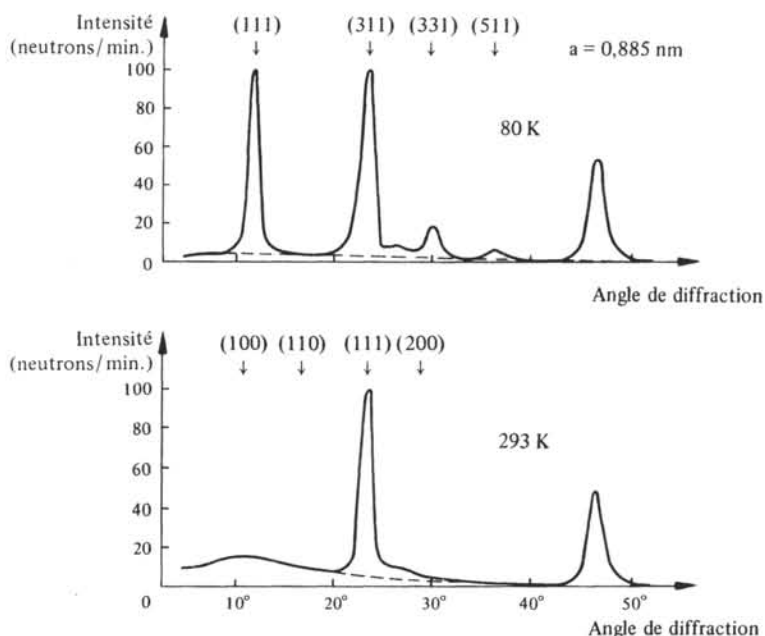


Fig. 3.28 Diffraction de neutrons sur MnO [30].

le couplage antiferromagnétique apparaît et l'on observe très nettement les diffractions correspondant aux plans (111) et (311) d'un réseau cubique de maille $a = 0,885 \text{ nm}$. Il est possible de montrer [30] que le seul arrangement des moments magnétiques correspondant à ces observations est celui de la figure 3.26.

3.5.3 Liaison de superéchange

Dans l'oxyde de manganèse comme dans d'autres oxydes antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques, les ions métalliques portant les moments magnétiques ont pour premiers voisins des ions oxygène. L'interaction *directe* d'un moment magnétique sur un autre est donc très faible en raison de la distance qui les sépare. Le couplage antiferromagnétique (respectivement ferrimagnétique) se réalise dans ce cas par l'*intermédiaire* de l'atome oxygène, d'où les noms de *liaison d'échange indirecte* ou de *liaison de superéchange* donnés à ce processus. Pour avoir une idée de la façon dont s'établit, dans le cristal, la liaison de superéchange, considérons le système formé d'un ion oxygène entouré de deux ions métalliques M_1 et M_2 pouvant être choisis parmi les métaux de transition compris entre le chrome et le cuivre.

Il manque deux électrons à l'oxygène pour avoir la configuration d'un gaz parfait, le néon ($1s^2 2s^2 2p^6$). L'oxygène a donc tendance à se ioniser deux fois, en capturant un électron e_1 en provenance de M_1 et un électron e_2 en provenance de M_2 . On sait (§ 1.3.4) qu'il est très rare qu'un lien de valence soit purement d'un type déterminé. Ici la liaison ionique M_1-O-M_2 présente également un caractère de covalence. Il en résulte que e_1 n'est pas rigidement transféré sur l'oxygène, mais qu'il reste présent une partie du temps au voisinage de M_1 . Il en est de même pour e_2 sur M_2 (fig. 3.29).

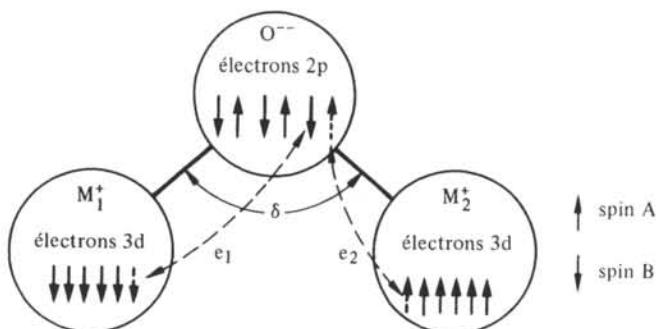


Fig. 3.29 Liaison de superéchange. M représente ici le manganèse.

Le spin de l'électron e_1 doit satisfaire la règle de Hund relativement à l'ion M_1^+ . De même, e_2 doit satisfaire cette règle relativement à M_2^+ . D'autre part, puisque e_1 et e_2 occupent les deux états d'énergie maximum dans la couche 2p de l'oxygène (électrons appariés), le principe de Pauli leur impose d'avoir des spins opposés. Il en résulte que les moments magnétiques de M_1 et M_2 sont orientés de façon antiparallèle. Il en serait de même pour tout couple $M_1 = M_2$ choisi dans les limites citées plus haut.



Fig. 3.30 Orbitale 2p.

La forme de l'orbitale 2p (fig. 3.30) explique que la liaison de superéchange présente son intensité la plus forte pour $\delta = 180^\circ$ et la plus faible pour $\delta = 90^\circ$: c'est à ces angles que les chevauchements avec les orbitales de M_1 et M_2 sont maxima, respectivement minima.

D'autres éléments électronégatifs peuvent jouer, dans la liaison de superéchange, le rôle de l'oxygène. Ce sont en particulier le soufre, le tellure, le fluor et le chlore.

3.5.4 Théorie de Neel

Reprenant la notion de champ moléculaire introduite par Weiss, Neel et d'autres ont développé une théorie phénoménologique de l'antiferromagnétisme.

Appelons sites A et sites B les lieux du cristal où se trouvent respectivement les spins d'orientation A et B (fig. 3.29). Soient I_A et I_B les polarisations du matériau résultant exclusivement des sites A, respectivement B. Les champs moléculaires H_{mA} , H_{mB} , présents aux sites A et B s'expriment par les équations

$$H_{mA} = w_{AA} I_A + w_{BA} I_B \quad (3.54)$$

$$H_{mB} = w_{BB} I_B + w_{AB} I_A \quad (3.55)$$

qui sont des généralisations immédiates de (3.43). Les constantes w_{AA} , w_{AB} , w_{BA} , w_{BB} sont indépendantes de la température. Les sites A et B étant parfaitement équi-

valents, on pose :

$$w_{AA} = w_{BB} = w_1 \quad (3.56)$$

$$w_{BA} = w_{AB} = w_2 \quad (3.57)$$

où w_1 est positif et mesure le couplage ferromagnétique existant entre sites de même nom. La grandeur w_2 est négative, elle mesure le couplage antiferromagnétique entre sites de noms différents. En l'absence de champ extérieur :

$$I_A = -I_B \quad (3.58)$$

Les équations (3.54) et (3.55) prennent donc les formes

$$H_{mA} = (w_1 - w_2) I_A \quad (3.59)$$

$$H_{mB} = (w_1 - w_2) I_B \quad (3.60)$$

L'orientation des moments magnétiques m présents aux sites A et B, soumis respectivement aux champs moléculaires (3.59) et (3.60), et à l'agitation thermique est calculable par le développement du paragraphe 3.4.2. Il vient :

$$I_A = \frac{N}{2} m L \left(\frac{m (w_1 - w_2) I_A}{k_B T} \right) \quad (3.61)$$

$$I_B = \frac{N}{2} m L \left(\frac{m (w_1 - w_2) I_B}{k_B T} \right) \quad (3.62)$$

où N est le nombre volumique des sites A et B. En discutant la résolution graphique de ces équations comme on l'a fait dans le cas du ferromagnétisme, on constate facilement que les polarisations I_A et I_B s'annulent à une température dite *température de Neel* Θ_N telle que :

$$\Theta_N = \frac{C}{2} (w_1 - w_2) \quad (3.63)$$

où

$$C = \frac{Nm^2}{3k_B} \quad (3.64)$$

C porte le nom de *constante de Curie*.

En dessous de Θ_N , la variation de I_A et I_B en fonction de la température est du même type que celle représentée à la figure 3.20. La décroissance des polarisations spontanées à l'approche de Θ_N est mise en évidence de façon particulièrement spectaculaire par la diffraction de neutrons, comme en témoigne la figure 3.31.

Juste au dessus de Θ_N il est facile de calculer une susceptibilité antiferromagnétique, fonction de l'angle formé par H et I_A (ou I_B). Considérons le cas où H est parallèle à I_A , correspondant à une susceptibilité notée χ_{\parallel} . Les moments magnétiques des deux sites acquièrent dans H des énergies différentes (3.20), donc $I_A \neq I_B$. En remplaçant la fonction de Langevin par son développement autour de l'origine et en projetant tous les vecteurs sur H , (3.61) et (3.62) s'écrivent :

$$I_A = \frac{C}{2T} (H + w_1 I_A - w_2 I_B) \quad (3.65)$$

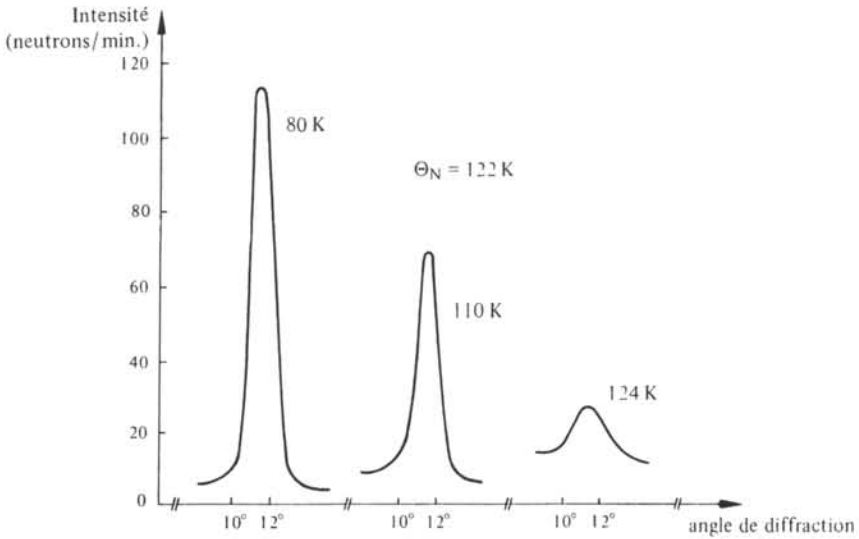


Fig. 3.31 Intensité de la diffraction due au plan (111) dans MnO, en fonction de la température. D'après [4].

$$I_B = \frac{C}{2T} (-H + w_1 I_B - w_2 I_A) \quad (3.66)$$

d'où

$$\chi_{\parallel} = \frac{I_A - I_B}{H} = \frac{C}{T - \Theta_a} \quad (3.67)$$

Cette expression possède la même forme que la loi de Curie-Weiss (3.53). La grandeur Θ_a porte le nom de *température asymptotique* et vaut :

$$\Theta_a = \frac{C}{2} (w_1 + w_2) \quad (3.68)$$

Le couplage antiferromagnétique étant prépondérant, $|w_2| > |w_1|$. Comme $w_2 < 0$, Θ_a est négatif; cette grandeur n'a d'une température que la dimension.

Au delà de Θ_N , χ devient une grandeur isotrope mais (3.67), dont la validité n'est limitée que par le développement de la fonction de Langevin, reste utilisable. Le tableau 3.32 donne les propriétés de quelques matériaux antiferromagnétiques.

Tableau 3.32 D'après [39].

Matériau	Θ_N K	Θ_a K	C/N $\text{H} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K} / \text{molécule}$
MnO	122	-610	$6,94 \cdot 10^{-11}$
FeO	198	-570	$9,83 \cdot 10^{-11}$
CoO	293	-280	$4,82 \cdot 10^{-11}$
V_2O_4	343	-720	$0,87 \cdot 10^{-11}$

3.6 FERRIMAGNÉTISME

3.6.1 Introduction

La pierre à aimant des anciens était un matériau ferrimagnétique naturel. Les composants pour hyperfréquences faisant appel à la polarisation magnétique utilisent des éléments ferrimagnétiques artificiels. Le ferrimagnétisme figure donc dans les applications les plus anciennes et les plus récentes du magnétisme. Entre ces deux extrêmes, l'emploi des matériaux ferrimagnétiques connaît une longue éclipse, car il faut attendre les travaux de Snoek (1945) pour disposer de ces matériaux sur une échelle industrielle. La fabrication des alliages magnétiques, bénéficiant des connaissances acquises en métallurgie, avait pu débiter beaucoup plus tôt. Le terme de *ferrite* est utilisé pour désigner les matériaux ferrimagnétiques, et dans cette acceptation il est masculin. La ferrite est un terme de métallurgie désignant la phase α du fer.

Sous bien des aspects, les ferrites et les alliages magnétiques sont comparables. En particulier, les deux possèdent des domaines magnétiques et présentent les phénomènes caractéristiques de saturation et d'hystérésis. Mais pour l'ingénieur, ces deux classes de matériaux possèdent chacune un champ d'application défini, résultant autant de leurs caractéristiques mécaniques et électriques respectives, que de leurs caractéristiques magnétiques. Les ferrites sont des céramiques, ils sont donc durs, cassants et mauvais conducteurs de l'électricité, par opposition aux métaux bons conducteurs et généralement ductiles. Il en résulte par exemple que les grandes pièces doivent obligatoirement être confectionnées en alliages magnétiques, alors que les composants pour l'électromécanique constituent un domaine d'élection des ferrites.

Plusieurs propriétés des ferrites se déduisent simplement de leur structure cristalline, que l'on étudiera pour commencer. Une approche phénoménologique qualitative, puis quantitative permettra ensuite de cerner de plus près les mécanismes de polarisation à l'échelle d'un domaine magnétique, pour divers types de ferrites.

3.6.2 Structure spinelle

La formule chimique des ferrites peut être assez variée. Leur structure cristalline est cubique ou hexagonale. On étudiera plus particulièrement la structure spinelle qui est la structure cubique de la classe la plus importante de ferrites doux. (§ 3.9.6).

Les ferrites à structure spinelle répondant à la formule MFe_2O_4 dans laquelle le fer est trivalent. Le symbole M désigne un métal divalent choisi dans la série Mg^{++} , Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} . Parmi tous ces composés, seul $CoFe_2O_4$ est un ferrite dur (§ 3.10.3).

La structure spinelle est formée de l'alternance de deux types de sous-cellules cubiques (fig. 3.33) que l'on appellera octants. Chaque octant est constitué de deux cubes concentriques. Le cube intérieur porte toujours 4 ions oxygène en position tétraédrique, le cube extérieur 4 ions métalliques en position tétraédrique également. La similitude entre les deux octants s'arrête là. Les ions restants sont disposés de la façon suivante : 4 ions métalliques en position tétraédrique sur le cube intérieur pour un octant, un ion métallique au centre des cubes pour l'autre (fig. 3.34 et 3.35).

En observant les figures 3.34 et 3.35, on constate que les ions métalliques sont soit au centre d'un tétraèdre (site tétraédrique ou site A) soit au centre d'un octaèdre

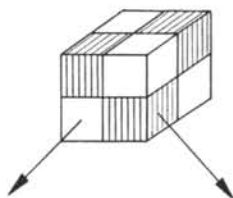


Fig. 3.33

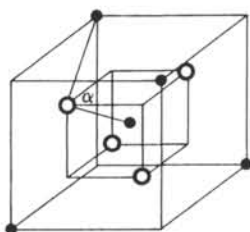


Fig. 3.34

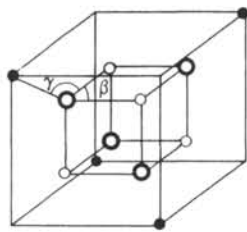


Fig. 3.35

- oxygène
- ion métallique occupant un site A
- ion métallique occupant un site B

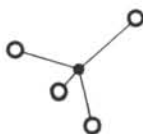


Fig. 3.36 Site A

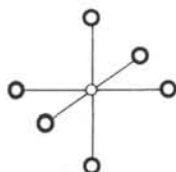


Fig. 3.37 Site B

(site octaédrique ou site B). Dans la cellule complète de la figure 3.33, il y a 64 sites A dont seulement 8 sont occupés, et 32 sites B dont 16 sont occupés. Les ions oxygène sont au nombre de 32. La cellule complète correspond donc à la formule $8 MFe_2O_4$. L'ensemble des sites A constitue ce qu'on appelle le sous-réseau A, l'ensemble des sites B, le sous-réseau B.

Dans un site A, le métal possède 4 plus proches voisins, dans un site B, il en possède 6. Il apparaîtrait donc comme normal que le métal divalent occupe les sites A et Fe^{+++} les sites B. Cela justifie les noms de ferrite à structure *spinnelle normale* ou structure *spinnelle inversée* utilisés selon la répartition des ions métalliques dans les sites A et B, conformément au tableau 3.38.

Dans la réalité un ferrite est toujours un mélange des deux types de spinelles,

Tableau 3.38

Type de spinnelle	Occupation des sites A	Occupation des sites B
normale	8 M^{++}	16 Fe^{+++}
inversée	8 Fe^{+++}	8 M^{++} + 8 Fe^{+++}

mais très souvent il y a une nette prépondérance d'un type par rapport à l'autre. Le rapport des abondances d'un type de spinelle par rapport à l'autre peut être modifié dans une certaine mesure par un traitement thermique adéquat. C'est le cas particulièrement dans CuFe_2O_4 et MgFe_2O_4 . Les ferrites suivants ont une structure inversée dominante : MgFe_2O_4 , Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , ils sont tous ferrimagnétiques. MnFe_2O_4 est aussi ferrimagnétique, avec une structure normale dominante. Par contre ZnFe_2O_4 et CdFe_2O_4 , à structure normale dominante ne sont **pas** ferrimagnétiques mais paramagnétiques à température ambiante et probablement antiferromagnétiques à basse température.

3.6.3 Phénoménologie du ferrimagnétisme

L'orientation des spins dans les matériaux ferrimagnétiques découle directement des propriétés de la liaison de superéchange. Le tableau 3.39 résume les six types de liaisons à considérer et les ions concernés, pour le cas d'un ferrite à structure spinelle inversée.

Tableau 3.39

Sites	Ions	Angle	Intensité de la liaison de superéchange
A-A	$\text{Fe}^{+++} - \text{O}^{--} - \text{Fe}^{+++}$	$\alpha \cong 80^\circ$	Faible
B-B	$\text{M}^{++} - \text{O}^{--} - \text{M}^{++}$ $\text{M}^{++} - \text{O}^{--} - \text{Fe}^{+++}$ $\text{Fe}^{+++} - \text{O}^{--} - \text{Fe}^{+++}$	$\beta = 90^\circ$	Très faible
A-B	$\text{M}^{++} - \text{O}^{--} - \text{Fe}^{+++}$ $\text{Fe}^{+++} - \text{O}^{--} - \text{Fe}^{+++}$	$\gamma \cong 120^\circ$	Forte

Pour un type de liaison donné, l'angle δ de la figure 3.29 correspond à l'un des angles α , β ou γ des figures 3.34 et 3.35. La variation de l'intensité de la liaison de superéchange en fonction de δ produit une prédominance de l'échange entre les sites A et B. Il en résulte une configuration particulière des moments magnétiques représentée schématiquement à la figure 3.40.

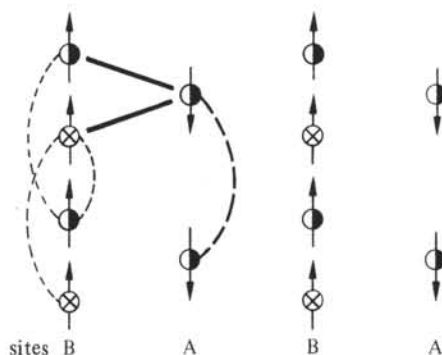


Fig. 3.40 \bullet , Fe^{+++} ; \otimes , M^{++} ; —, liaison forte; ---, faible; ····, très faible.

La polarisation due aux ions Fe^{+++} s'annule et macroscopiquement tout se passe, dans un ferrite à spinelle inversée, comme si seul l'ion M^{++} portait un moment magnétique. Ce moment est toujours orienté dans les directions $\langle 111 \rangle$ sauf dans CoFe_2O_4 où il est parallèle à $\langle 100 \rangle$.

En admettant pour M^{++} que la structure de la couche 3d n'est pas modifiée dans un ferrite par rapport à ce qu'elle est dans l'atome libre (tab. 3.24), on peut faire une prévision théorique de la polarisation à saturation d'un ferrite à structure spinelle inversée en fonction de la nature de M^{++} . La figure 3.41 permet de comparer cette prévision avec les observations.

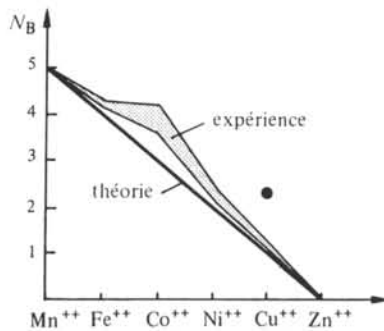


Fig. 3.41 N_B = nombre de magnétons de Bohr par molécule MFe_2O_4 . D'après [31].

Les écarts entre la théorie et l'expérience sont relativement faibles et peuvent être attribués à la présence d'une certaine quantité de spinelle normale. Comme Fe^{+++} possède $5 m_B$, le transfert d'une fraction de ces ions des sites A vers les sites B augmente la polarisation à saturation, sauf dans le cas de Mn^{++} où ce transfert est sans effet, Mn^{++} possédant également $5 m_B$. Les moments magnétiques orbitaux peuvent également provoquer une légère augmentation de la polarisation à saturation. Ce serait le cas pour le ferrite au cobalt en particulier.

Le point qui s'écarte nettement de la zone hachurée (cas du cuivre) est une illustration de la modification des abondances relatives de spinelle normale et de spinelle inversée que l'on peut obtenir par traitement thermique.

3.6.4 Ferrites mixtes

Il est possible d'augmenter la polarisation à saturation des ferrites à structure inversée par adjonction d'une certaine quantité de ferrite à structure normale. Le composé ZnFe_2O_4 est souvent utilisé dans ce but. On parle alors de *ferrite mixte*, au zinc dans le cas particulier. La formule d'un tel ferrite s'écrit :

$$(1-x)\text{MFe}_2\text{O}_4 + x\text{ZnFe}_2\text{O}_4 \quad (3.69)$$

où $0 \leq x \leq 1$. On met en évidence l'addition des spins en présentant cette expression sous la forme :

$$(1-x)[\text{FeO} \cdot \text{MFeO}_3] + x[\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3] \quad (3.70)$$

avec la convention que les ions métalliques occupant les sites A figurent avant le point

dans la formule, les ions métalliques occupant les sites B, après le point. L'expression (3.70) s'écrit encore :

$$\text{Fe}_{1-x} \text{Zn}_x \text{O} \cdot \text{Fe}_{1+x} \text{M}_{1-x} \text{O}_3 \quad (3.71)$$

Le moment magnétique en unités de magnétons de Bohr, N_B , de cette molécule vaut :

$$N_B = 5(1+x) + n(1-x) - 5(1-x) = n + x(10-n) \quad (3.72)$$

où n est le nombre de magnétons de Bohr portés par M^{++} . (Fe^{+++} porte 5 m_B et Zn^{++} aucun).

D'après (3.72), quel que soit n , pour $x \rightarrow 1$ la molécule (3.71) porterait 10 m_B , ce qui est en contradiction avec le fait que ZnFe_2O_4 n'est pas magnétique. En réalité, (3.72) n'est valable que pour de petites valeur de x , car le type prépondérant de superéchange varie à mesure que x croît, comme cela apparaît schématiquement dans le tableau 3.42.

Tableau 3.42

Superéchange prépondérant	x	Occupation sites A	Occupation sites B	N_B
AB	0			5
AB	0,25			6,25
AB; BB	0,50			5
AB; BB	0,75			3,75
BB	1			0

○, Fe^{+++} ; ⊗, Mn^{++} ; ◐, Zn^{++} *cette structure ne se réalise qu' à basse température, voir texte

Pour $0 \leq x < 0,25$, le couplage antiferromagnétique entre les sites A et B est prépondérant. En B, il n'y a pas de modification du module des moments magnétiques présents, ni de leur orientation. Par contre en A, le remplacement de Fe^{+++} par Zn^{++} provoque une diminution du moment magnétique moyen de ce site, et donc une augmentation de N_B . La validité de (3.72) dans ce domaine de x apparaît à la figure 3.43.

Pour $0,25 \leq x < 0,5$ la diminution du moment magnétique moyen en A affaiblit les couplages faisant intervenir ce site, en particulier le couplage A-B. Le couplage B-B, jusqu'ici complètement couvert par le couplage A-B, commence à se manifester : certains ions Fe^{+++} de B s'orientent antiparallèlement les uns par rapport aux autres. La diminution de N_B qui en résulterait est plus ou moins contrecarrée par l'évolution de la polarisation en A. Si M^{++} possède un fort moment magnétique, N_B croît encore, il décroît déjà dans le cas contraire.

Pour $0,5 \leq x < 0,75$ le couplage B-B est en passe de couvrir le couplage A-B; dans tous les cas N_B décroît quand x augmente.

Pour $0,75 \leq x < 1$, la tendance amorcée dans l'intervalle $0,5 \leq x \leq 0,75$ s'accroît, finalement le couplage A-B disparaît complètement, le site A ne comportant plus d'ions magnétiques. Le couplage B-B restant seul $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ devrait être antiferro-

magnétique, mais sans l'appoint d'une certaine quantité de couplage A-B, le couplage B-B apparaît comme insuffisant (à température ambiante) pour provoquer un alignement quelconque des moments magnétiques. Le matériau devient donc paramagnétique. Ce fait est confirmé par la diffraction neutronique.

Les résultats expérimentaux obtenus avec divers ferrites mélangés à $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ sont présentés à la figure 3.43. Ils sont en accord avec les mécanismes décrits ci-dessus. L'absence de points expérimentaux pour les plus hautes valeurs de x résulte du passage du ferrimagnétisme au paramagnétisme dont il vient d'être question.

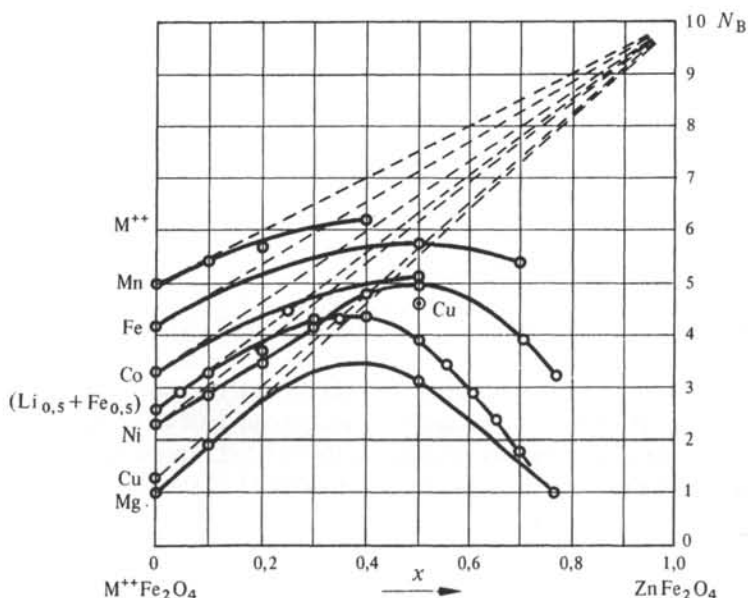


Fig. 3.43 D'après [32].

3.6.5 Théorie du ferrimagnétisme

Neel [33] a développé pour le ferrimagnétisme une théorie phénoménologique semblable à celle présentée au paragraphe 3.5.4 concernant l'antiferromagnétisme. On en donne les grandes lignes ci-dessous.

Dans le cas général, le nombre d'interactions différentes, par la nature des ions magnétiques mis en cause aussi bien que par leurs positions relatives dans l'espace est assez élevé. Il dépend évidemment de la structure cristalline du ferrite étudié.

Pour simplifier, Neel considère le ferrite comme formé d'un seul type d'ions magnétiques, répartis inégalement entre les sous-réseaux A et B. Il ne reste ainsi que trois types d'interactions : **une** interaction du type A-A, **une** interaction du type A-B, **une** interaction du type B-B. Bien que cette simplification apparaisse comme assez radicale, il faut remarquer que par le dosage des ions magnétiques entre les sous-réseaux A et B, la théorie permet de représenter **globalement** toute polarisation due aux sites A, respectivement B, pouvant résulter d'une situation réelle plus complexe.

Le voisinage d'un site A est différent de celui d'un site B, par conséquent le champ moléculaire H_{mA} en A diffère du champ moléculaire H_{mB} en B. Il en résulte que pour un même nombre d'ions magnétiques dans les deux sous-réseaux, les polarisations partielles provoquées par chaque sous-réseau sont différentes. Soient I_a , respectivement I_b , les polarisations résultant d'un nombre volumique N d'ions magnétiques dans le sous-réseau A, respectivement dans le sous-réseau B.

Soit maintenant N , le nombre volumique *total* d'ions magnétiques, une fraction λ de ces ions occupant les sites A, la fraction complémentaire $\nu = 1 - \lambda$ occupant les sites B. La polarisation résultante vaut :

$$I = \lambda I_a + \nu I_b = I_A + I_B \quad (3.73)$$

Dans cette expression I_A et I_B représentent la polarisation due au sous-réseau A, respectivement B, pour la répartition (λ, ν) considérée des ions magnétiques.

Ayant ramené le nombre d'interactions différentes à 3, comme dans l'antiferromagnétisme, le champ moléculaire en A et B est donné par des expressions de la forme de (3.54) et (3.55). Pour le ferrimagnétisme on écrira :

$$H_{mA} = w_{AB} (\alpha \lambda I_a - \nu I_b) \quad (3.74)$$

$$H_{mB} = w_{AB} (\beta \nu I_b - \lambda I_a) \quad (3.75)$$

avec

$$\alpha = \frac{w_{AA}}{w_{AB}} \quad \beta = \frac{w_{BB}}{w_{AB}} \quad (3.76)$$

Considérant les moments magnétiques en chaque site comme soumis au champ moléculaire du site et à un éventuel champ magnétique appliqué H , la polarisation produite par chaque sous-réseau se calcule par la théorie de Langevin pour le paramagnétisme (§ 3.4.2). En portant successivement (3.74) et (3.75) dans (3.28) il vient, si H est parallèle à I_b :

$$I_a = Nm L \left(\frac{m w_{AB} (\alpha \lambda I_a - \nu I_b) - mH}{k_B T} \right) \quad (3.77)$$

$$I_b = Nm L \left(\frac{m w_{AB} (\beta \nu I_b - \lambda I_a) + mH}{k_B T} \right) \quad (3.78)$$

La résolution de ce système d'équations est simple au-dessus de la température de Curie, la fonction de Langevin pouvant être remplacée par le premier terme de son développement (3.30). Au terme d'un calcul fastidieux on obtient :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \Theta} \quad (3.79)$$

C est la constante de Curie (3.64), χ_0 , σ et Θ sont des constantes dépendant de C , des abondances relatives λ , ν , et des coefficients d'interaction w_{AB} , α , β .

L'expression (3.79) est l'équation d'une hyperbole, dont l'arc ayant un sens physique est représenté à la figure 3.44. Pour T assez grand, cette hyperbole se confond avec ses asymptotes, le dernier terme de (3.79) tendant vers zéro. Alors,

$$\chi = \frac{C}{T + C/\chi_0} \quad (3.80)$$

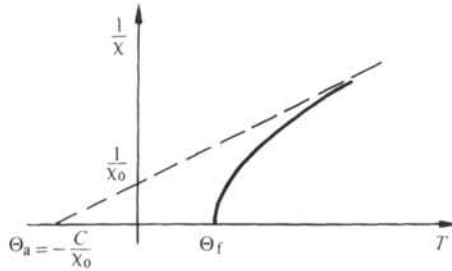


Fig. 3.44 Θ = température de Curie.

C'est la loi de Curie-Weiss déjà rencontrée pour le ferromagnétisme au-dessus de la température de Curie. Comme dans les matériaux antiferromagnétiques, la température asymptotique Θ_a est négative.

En dessous de la température de Curie, chaque sous-réseau présente une polarisation spontanée. La polarisation à l'échelle macroscopique est encore donnée par (3.73). Pour connaître I_a et I_b il faut résoudre le système des équations (3.77) et (3.78). La procédure utilisée dans le cas du ferromagnétisme (fig. 3.19) n'est plus applicable car ces deux équations sont couplées. En effet, la liaison de superéchange prépondérante étant celle qui lie le sous-réseau A au sous-réseau B, la polarisation due aux sites A dépend essentiellement de celle créée par les sites B et vice-versa.

3.6.6 Polarisation en fonction de la température

La résolution du système formé des équations (3.77) et (3.78) montre [33] que la variation de la polarisation en fonction de la température peut prendre trois allures différentes, représentées aux figures 3.45 à 3.47.

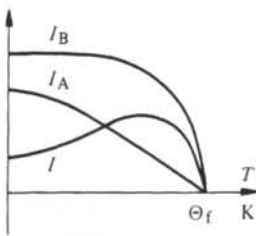


Fig. 3.45

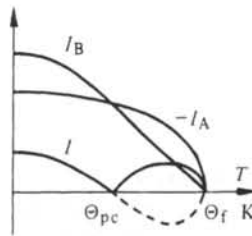


Fig. 3.46

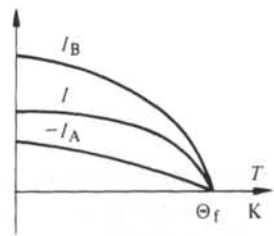


Fig. 3.47

Les sous-réseaux A et B ont toujours même température de Curie, car dès qu'un sous-réseau n'a plus de polarisation spontanée, il ne peut plus aligner les moments magnétiques de l'autre.

A la figure 3.45 I_B varie peu, sauf au voisinage de Θ_f , alors que I_A décroît régulièrement de 0 K à Θ_f . La valeur maximum de la polarisation spontanée s'en trouve déplacée, de 0 K à environ $0,5 \Theta_f$ par exemple dans le cas de ferrites complexes du type $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_{2-x} \text{Al}_x \text{O}_3$ avec $x \cong 0,63$.

A la figure 3.46 c'est I_B qui décroît régulièrement, I_A variant principalement au voisinage de Θ . Il en résulte que I_A et I_B se coupent à une température appelée *point de compensation* Θ_{pc} . A cette température, le ferrite est antiferromagnétique. Au-dessus de Θ_{pc} et jusqu'à la température de Curie, la polarisation du sous-réseau A l'emporte sur celle du sous-réseau B. Au-dessous de Θ_{pc} c'est le contraire, mais dans les deux cas la polarisation spontanée résultante s'aligne sur un champ appliqué H . (fig. 3.46, trait plein). Par contre, en l'absence de H , si l'échantillon présente une polarisation rémanente l'on observe au passage de Θ_{pc} un changement de sens de cette polarisation (fig. 3.46, trait interrompu). Le ferrite $\text{Li}_{0,5}\text{FeCr}_{1,5}\text{O}_4$ par exemple, présente un point de compensation à $0,65\Theta_f$ environ.

La variation de la polarisation décrite par la figure 3.47 est la plus fréquente. On la rencontre en particulier dans tous les ferrites à structure spinelle, simples ou mixtes avec Zn (fig. 3.48).

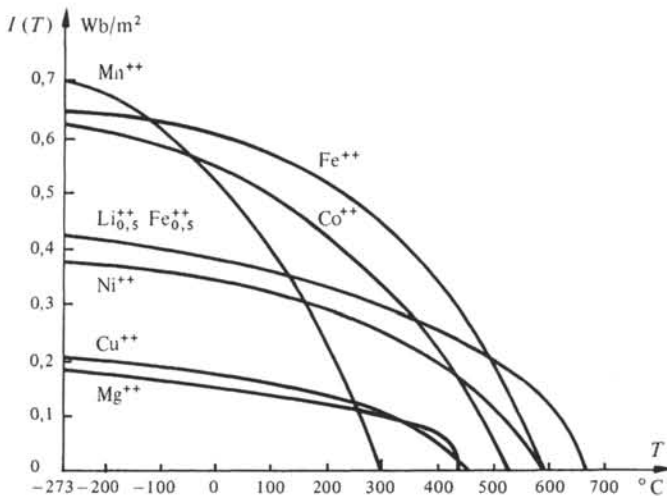


Fig. 3.48 Polarisation à saturation en fonction de la température, pour quelques ferrites simples $\text{M}^{++}\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ à structure spinelle. D'après [34].

3.6.7 Autres composés ferrimagnétiques

Il existe plusieurs familles de composés ferrimagnétiques ne possédant pas une structure spinelle. On se bornera à mentionner les plus importantes. La liaison de superéchange est toujours à la base du mécanisme de polarisation de ces ferrites, mais les structures cristallines sont plus complexes, de même que les formules chimiques. Il existe parfois trois sous-réseaux formés de sites magnétiques particuliers, comme dans les ferrites à structure de grenat répondant à la formule :



La cellule unitaire complète comprend quatre molécules (3.81), c'est à dire 160 atomes. M est un métal choisi dans la série des terres rares, ou l'yttrium. Dans ce cas, le ferrite est connu sous le sigle YIG (Yttrium Iron Garnet). Tous les ions métalliques

sont trivalents. La plupart de ces ferrites possèdent un point de compensation. Leur intérêt [35, 36, 37] réside essentiellement dans une haute résistivité électrique et des pertes magnétiques très faibles en haute fréquence, sauf à l'endroit d'un maximum accusé (pic de résonance) situé dans le domaine des hyperfréquences. Ce pic est particulièrement étroit dans le YIG, ce qui en fait un matériau de choix pour la fabrication de divers composants.

Parmi les ferrites à structure hexagonale, seuls les ferrites de barium et de strontium correspondant à la formule :



présentent un intérêt technique. M est divalent et Fe trivalent. La cellule unitaire correspond à deux molécules (3.82) et comprend donc 64 atomes. Sa forme est très allongée, ce qui explique la forte anisotropie magnétique de ce type de ferrites. On les utilise principalement pour la fabrication d'aimant permanent [38].

3.7 DOMAINES MAGNÉTIQUES

3.7.1 Introduction et définitions

La propriété caractéristique par excellence des matériaux magnétiques est l'alignement spontané des moments magnétiques atomiques parallèlement les uns aux autres. Comment se fait-il, dans ces conditions, que tout échantillon de matière magnétique ne soit pas, en l'absence d'un champ H appliqué, un aimant permanent ? Une ébauche de réponse a été donnée au paragraphe 3.3.6, elle sera développée en détail dans cette section et la suivante.

L'orientation parallèle des moments magnétiques est un phénomène *local*. Des techniques d'observation appropriées (§ 3.7.10) permettent de mettre en évidence la répartition de la polarisation magnétique dans la matière. Elles révèlent qu'un échantillon de taille macroscopique est généralement divisé en de nombreuses régions polarisées. L'orientation de la polarisation changeant d'une région à l'autre, la polarisation globale de l'échantillon peut fort bien être nulle.

On appelle *domaine magnétique* ou *domaine de Weiss* chaque région d'un seul tenant dans laquelle tous les moments magnétiques atomiques sont alignés parallèlement les uns aux autres. Les domaines magnétiques affectent des formes très variables. Dans leur plus grande extension, ils peuvent mesurer jusqu'à 1 mm, et même davantage dans des échantillons filiformes. Le module de la polarisation spontanée I_s a même valeur dans tous les domaines magnétiques d'un matériau homogène dont la température est uniforme.

Chaque domaine est séparé d'un voisin par une zone de transition dans laquelle l'orientation des moments magnétiques passe progressivement de la direction de polarisation dans l'un des domaines, à celle régnant dans l'autre domaine.

Cette zone de transition, sorte d'enveloppe délimitant les domaines magnétiques, porte le nom de *paroi de Bloch* (fig. 3.49).

Le moment magnétique M d'un échantillon de volume V est nécessairement compris dans les limites suivantes :

$$0 \leq M = \int I_s \, dV \leq I_s V \quad (3.83)$$

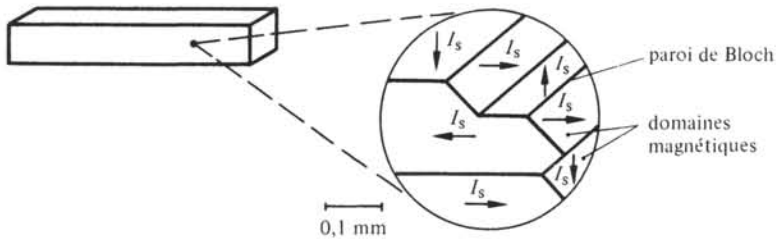


Fig. 3.49 Division d'un échantillon en domaines magnétiques.

Il peut passer de 0 à $I_s V$ sous l'effet d'un champ H appliqué, ce qui implique une modification complète de la distribution des domaines de Weiss, c'est-à-dire que leur nombre, leur forme et leur répartition peuvent varier radicalement.

Toutes les propriétés magnétiques des matériaux intéressant le plus directement les ingénieurs, telles que la perméabilité, l'hystérésis etc. . . dépendent de la structure des domaines magnétiques, et surtout de la variabilité plus ou moins grande de cette structure sous l'effet d'un champ extérieur.

3.7.2 Structure des domaines magnétiques dans un échantillon monocristallin

Cette structure est définie par les propriétés suivantes des domaines magnétiques, exprimées en valeurs moyennes statistiques pour un échantillon donné :

- la forme;
- la dimension;
- l'orientation de I_s .

Parmi l'ensemble des structures possibles, seules peuvent se réaliser pratiquement celles correspondant à un minimum de l'énergie interne de l'échantillon. Un minimum et non *le* minimum car il arrive que l'énergie nécessaire ΔW pour atteindre le minimum fasse défaut (fig. 3.50).

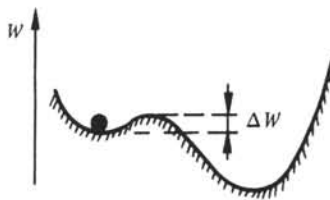


Fig. 3.50 Analogie mécanique: la structure des domaines magnétiques peut correspondre à un équilibre métastable.

L'énergie interne associée à la structure des domaines, W_{im} , comprend 4 termes :

$$W_{im} = W_{an} + W_{ms} + W_{ec} + W_{mt} \quad (3.84)$$

W_{an} est l'énergie d'anisotropie, W_{ms} l'énergie magnétostatique, W_{ec} l'énergie d'échange et W_{mt} l'énergie magnétostrictive.

L'incidence de chacun de ces termes sera examinée dans le cas d'un échantillon parallélépipédique de fer monocristallin. On appellera cet échantillon, dont les axes cristallins sont parallèles aux arêtes, *cristal de référence*. L'étude de ce cas simple donnera une vision utile de ce qui se passe dans les matériaux polycristallins usuels.

3.7.3 Energie d'anisotropie W_{an}

L'intensité de l'interaction des moments magnétiques atomiques aboutissant à leur orientation parallèle se mesure en termes d'énergie. Une part de cette énergie varie en fonction de l'angle α de la figure 3.51, elle porte le nom d'*énergie d'anisotropie magnétocristalline*. Il existe d'autres formes d'anisotropies magnétiques, par exemple celle que l'on provoque dans les tôles par laminage (§ 3.9.3). Dans le cristal de référence, W_{an} se réduit à l'anisotropie magnétocristalline.

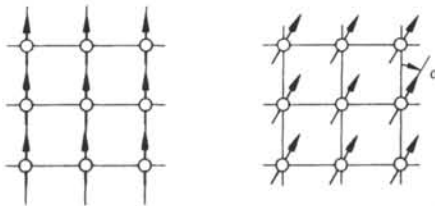


Fig. 3.51 Représentation schématique de l'orientation des moments magnétiques par rapport au réseau cristallin.

La fonction $W_{an}(\alpha)$ diffère d'une matière à l'autre. Dans l'espace à trois dimensions, cette fonction s'écrit $W_{an}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ où les α_i sont les cosinus directeurs de I_s par rapport aux axes cristallins (fig. 3.52).

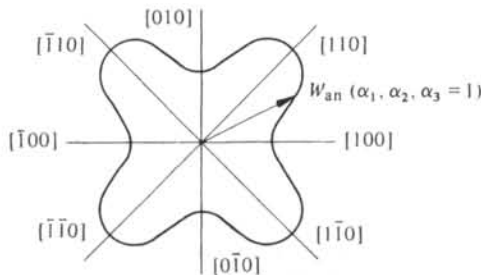


Fig. 3.52 Exemple de diagramme polaire de W_{an} dans le plan (001) d'un cristal cubique.

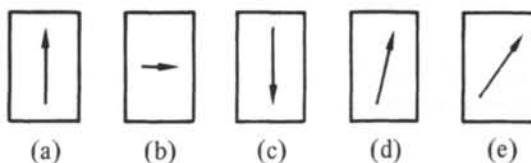


Fig. 3.53 Cinq cas de polarisation du cristal de référence. W_{an} est minimum dans les cas (a), (b), (c) puis s'accroît successivement dans les cas (d) et (e).

Dans le fer, W_{an} est minimum selon les directions $\langle 100 \rangle$. Sous l'effet de l'énergie magnétocristalline *seule*, la polarisation spontanée aura donc tendance à s'aligner parallèlement aux arêtes du cristal de référence (fig. 3.53).

3.7.4 Directions d'aimantation facile. Définition.

On appelle *directions d'aimantation facile*, les directions d dans lesquelles W_{an} est minimum (tab. 3.54).

Tableau 3.54 Directions d'aimantation facile.

Element	d	Structure cristalline	Type d'anisotropie
Fe	$\langle 100 \rangle$	CC	cubique
Co	axe	Hex	uniaxe
Ni	$\langle 111 \rangle$	CFC	cubique

3.7.5 Energie magnétostatique W_{ms}

A la surface d'un aimant permanent placé dans le vide existe une densité de masses magnétiques σ_m exprimée en Wb/m^2 et donnée par

$$\sigma_m = n \cdot I \quad (3.85)$$

où n est le vecteur unité normal à la surface, dirigé vers l'extérieur, et I la polarisation de l'aimant au point considéré. Cette densité de masses magnétiques crée un champ magnétique dans l'aimant, H_d , dont l'orientation est opposée à celle de I . On appelle H_d le *champ démagnétisant*.

Dans un échantillon homogène de forme simple, possédant en tout point la même polarisation I , H_d est proportionnel à I et l'on pose :

$$H_d = -\frac{1}{\mu_0} NI \quad (3.86)$$

où N est le *facteur démagnétisant*, on trouve sa valeur pour les barreaux cylindriques et les ellipsoïdes de toutes proportions dans [29] par exemple (tab. 3.55).

Tableau 3.55 Facteur démagnétisant d'un cylindre polarisé selon l'axe, d'après [29].

Longueur Diamètre	0	1	2	5	10
N	1	0,27	0,14	0,040	0,0172

L'énergie interne de l'aimant permanent résultant du fait qu'il est soumis à son propre champ démagnétisant est appelée *énergie magnétostatique* W_{ms} de l'aimant. Cette énergie est donnée par :

$$W_{ms} = -\frac{1}{2} \int I \cdot H_d \, dV \quad (3.87)$$

l'intégrale portant sur tout le volume de l'aimant. Sauf quand N est connu, le calcul de W_{ms} par (3.87) est toujours laborieux.

Dans le cas du parallélépipède représenté à la figure 3.56, l'expression (3.88) constitue une bonne approximation [39], à condition que l soit petit devant la longueur des arêtes.

$$W_{ms} \cong 1,1 \cdot 10^5 \frac{1}{n} I^2 b^2 c \quad (3.88)$$

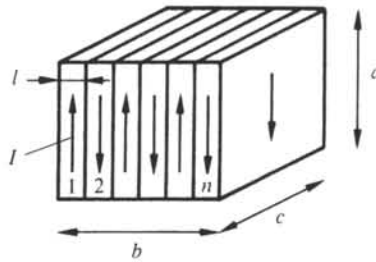


Fig. 3.56 Domaines magnétiques en structure lamellaire.

L'énergie magnétostatique a donc pour effet de diviser le cristal de référence en un nombre aussi élevé que possible de domaines lamellaires, puisque W_{ms} est inversement proportionnel au nombre n de lamelles.

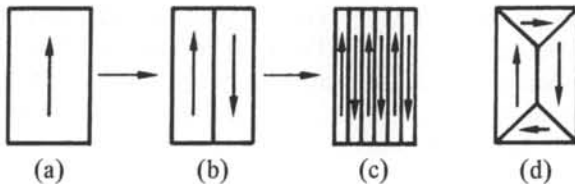


Fig. 3.57 De (a) à (c) : structures lamellaires à W_{ms} décroissantes.

Lorsque l'anisotropie magnétocristalline présente une symétrie cubique, la configuration de la figure 3.57 (d) est possible, elle annule W_{ms} . L'arrangement des domaines est tel que l'échantillon ne produit aucun champ à l'extérieur. Sur les diagonales, $\sigma_m = 0$, car les deux domaines adjacents produisent des densités de masses magnétiques égales et de signes opposés. Il n'y a pas de champ démagnétisant.

3.7.6 Énergie d'échange W_{ec}

On appelle *énergie d'échange*, l'énergie résultant de l'interaction de deux moments magnétiques. Cette énergie dépend de la distance séparant ces moments ainsi que de leur orientation relative. On la calcule aisément en théorie classique, c'est à dire en assimilant les moments magnétiques à de petits aimants. Quand les moments sont disposés comme l'indique la figure 3.58, on trouve [52],

$$W_{ec} = - \frac{2 m^2}{4 \pi \mu_0 r^3} \cos \theta \quad (3.89)$$

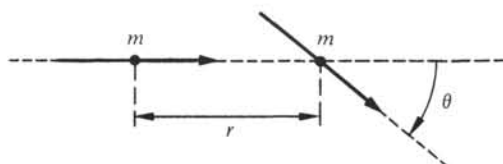


Fig. 3.58

L'énergie d'échange passe par un minimum quand les moments magnétiques sont parallèles.

L'énergie d'échange entre moments magnétiques *atomiques* n'est calculable que par la théorie quantique.

L'un des modèles quantiques les plus simples, ne prenant en compte que les moments magnétiques de spin, aboutit à une relation formellement semblable (à 3.89). A une constante additive près, sans intérêt ici, elle s'écrit :

$$W_{ij} = -2J_{ij} S_i S_j \cos \theta \quad (3.90)$$

Les indices i et j distinguent les deux atomes, dont les nombres quantiques de spin valent S_i et S_j . Ces nombres sont des multiples de $\frac{1}{2}$, ils sont liés aux moments magnétiques des atomes par la relation $m = 2 S m_B$. On appelle la grandeur J_{ij} intégrale d'échange, sa dimension est celle d'une énergie.

Souvent les spins des deux atomes ont la même valeur, on écrit alors (3.90) sous la forme :

$$W_{ec} = -2JS^2 \cos \theta \quad (3.91)$$

La similitude entre (3.89) et (3.91) ne doit pas faire oublier les démarches totalement différentes aboutissant à l'une et à l'autre de ces relations. Pour obtenir d'autres renseignements concernant (3.90) on consultera avec profit [40]. Le signe de J_{ij} détermine le type de couplage. Si $J_{ij} > 0$, W_{ij} est minimum quand les moments sont parallèles, le couplage est du type ferromagnétique. A $J_{ij} < 0$ correspond un couplage antiferromagnétique.

L'énergie d'échange et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline augmentent à l'intérieur d'une paroi de Bloch. La somme de ces deux augmentations représente donc une énergie W_{SB} associée à la paroi de Bloch elle-même.

L'existence de W_{SB} a pour effet de limiter la surface totale des parois de Bloch. En particulier, la division du cristal de référence en domaines lamellaires de plus en plus nombreux (fig. 3.57 (a)-(c)) s'arrêtera au moment où la diminution d'énergie magnéto-statique ainsi obtenue sera compensée par l'augmentation de l'énergie dans les parois de Bloch.

3.7.7 Energie magnétostrictive W_{mt}

La *magnétostriction* est une variation dimensionnelle liée à la polarisation magnétique. La magnétostriction est dite *positive*, lorsque l'échantillon s'allonge dans le sens de I , et *négative* s'il se contracte dans le sens de I (fig. 3.59). En valeur relative, la variation de dimension est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} .

On appelle *énergie magnétostrictive* W_{mt} , l'énergie élastique associée aux déformations et contraintes ayant pour origine la magnétostriction. Dans le cristal de référence, cette énergie varie selon la structure des domaines magnétiques (fig. 3.60).

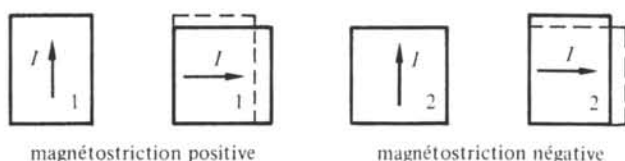


Fig. 3.59

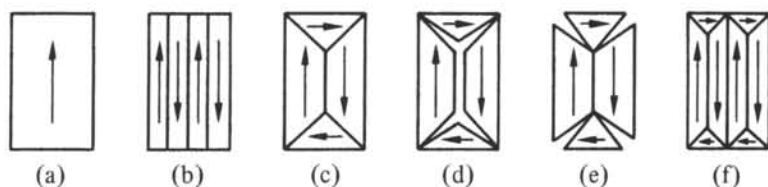


Fig. 3.60

Les configurations (a) et (b) de cette figure correspondent à une faible énergie magnétostrictive car celle-ci ne résulte que de la déformation du cristal selon la direction de la polarisation. A la configuration (c) correspond une énergie W_{mt} plus élevée. L'augmentation de W_{mt} est due à l'action des contraintes que les quatre domaines exercent les uns sur les autres. On se représente facilement ces contraintes en découpant par la pensée le cristal selon les parois de Bloch. Si la magnétostriction est positive, les morceaux se présentent comme en (d). Le cas (e) correspond à une magnétostriction négative. L'augmentation d'énergie magnétostrictive représente le travail qui serait nécessaire pour déformer les morceaux jusqu'à pouvoir les réassembler. Dans le cas (f), W_{mt} est plus faible que dans le cas (c).

3.7.8 Structure des domaines magnétiques dans la matière polycristalline

Le principe général, selon lequel la structure des domaines correspond à un minimum de l'énergie interne de l'échantillon, reste valable. Mais ce minimum ne peut être obtenu en réduisant individuellement l'énergie interne de chaque grain, considéré comme isolé des autres. Il est évident que l'énergie magnétostatique par exemple dépend fortement, pour chaque grain, de l'environnement dans lequel il se trouve. La division en domaines au sein de chaque grain aura donc seulement *tendance* à se réaliser selon les schémas que l'on vient de voir à propos du cristal de référence.

L'effet de la forme de l'échantillon, prépondérant dans le cas d'un monocristal, disparaît dans le cas d'un polycristal, pour lequel c'est la structure des grains qui est très importante. La structure des domaines est aussi influencée par la présence de défauts relativement ponctuels, tels que les cavités, les inclusions de matière non magnétique ou les précipités. Ces défauts freinent le déplacement des parois de Bloch par un processus d'épinglage et donnent naissance à des structures secondaires, comme la structure en lame de couteau (fig. 3.61).

L'inclusion provoque l'apparition d'une énergie magnétostatique liée à l'existence des masses magnétiques + et - (fig. 3.61 (a)). Cette énergie est réduite (fig. 3.61 (b)) par la présence d'une paroi de Bloch passant par l'inclusion et provoquant une diminution de la distance moyenne entre masses + et -. La paroi de Bloch a donc tendance à être

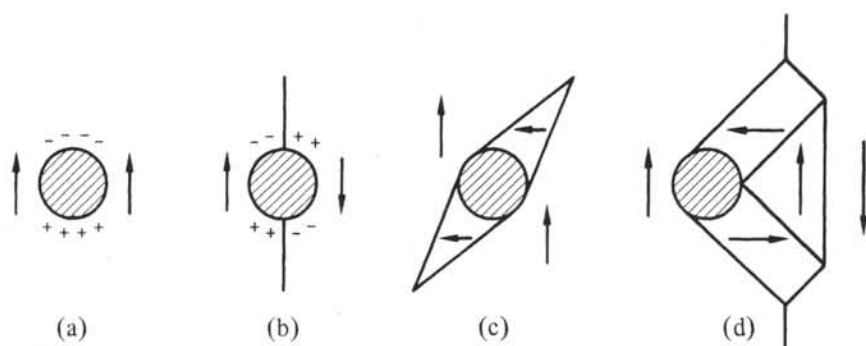


Fig. 3.61 Exemples des effets possibles d'une inclusion sur la structure locale des domaines magnétiques.

retenue par l'inclusion, c'est *l'épingleage*. Cet effet est d'une grande importance technologique par son influence directe sur la forme du diagramme $B-H$ (sect. 3.8). En l'absence de parois de Bloch préexistantes à proximité d'un défaut ponctuel, l'énergie magnétostatique est souvent diminuée par la création de domaines secondaires en lame (fig. 3.61 (c)). La diminution de l'énergie magnétostatique est parfois obtenue (fig. 3.61 (d)) par un épingleage indirect d'une paroi au moyen de plusieurs domaines secondaires.

Les *traitements mécaniques*, le laminage à froid en particulier; les *traitements thermiques*, recuit, fusion, trempe etc.; le mélange de divers éléments pour la *confection d'alliages* sont les trois procédés principaux permettant de modifier la structure des domaines magnétiques et la mobilité des parois de Bloch. Ce sont les procédés d'élaboration par excellence des matériaux magnétiques.

3.7.9 Epaisseur d'une paroi de Bloch

L'épaisseur d'une paroi de Bloch s'établit à une valeur δ telle que l'énergie de la paroi, W_{SB} soit minimum. Cette condition s'écrit :

$$\frac{\partial W_{SB}(\delta)}{\partial \delta} = 0 \quad (3.92)$$

On calculera δ dans le cas d'une paroi à 180° (c'est à dire séparant deux domaines dont les polarisations sont antiparallèles), située dans un matériau à structure cubique simple (fig. 3.62).

Soient $[010]$ et $[0\bar{1}0]$ les directions d'aimantation facile. La paroi est choisie parallèle au plan (100) .

En première approximation on peut supposer que la rotation des moments magnétiques est uniforme dans la paroi. Il en résulte que l'énergie d'anisotropie par unité de volume, en valeur moyenne sur l'épaisseur totale de la paroi, est une constante \bar{W}_{an} .

Le nombre n de plans réticulaires compris dans l'épaisseur de la paroi est suffisant pour que l'angle θ entre deux moments magnétiques voisins soit petit, ce qui permet de remplacer le $\cos \theta$ dans (3.91) par les deux premiers termes du développement de cette fonction. En fixant à zéro l'énergie d'échange de deux moments magné-

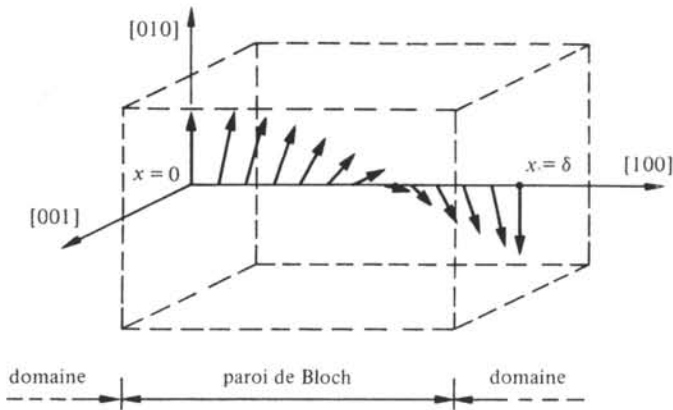


Fig. 3.62 Rotation des moments magnétiques dans une paroi de Bloch à 180° .

tiques parallèles, il vient :

$$W_{ec} = JS^2 \theta^2 \quad (3.93)$$

L'énergie d'échange par unité de surface de la paroi s'écrit en désignant par a le côté de la maille du cristal

$$JS^2 \left(\frac{\pi}{n} \right)^2 n \frac{1}{a^2} \quad (3.94)$$

puisque chaque plan contient $1/a^2$ moments magnétiques par unité de surface. Finalement :

$$W_{SB} = \bar{W}_{an} \delta + \frac{JS^2 \pi^2}{a \delta} \quad (3.95)$$

d'où

$$\frac{\partial W_{SB}}{\partial \delta} = 0 = \bar{W}_{an} - \frac{JS^2 \pi^2}{a \delta^2} \quad (3.96)$$

et

$$\delta = \sqrt{\frac{JS^2 \pi^2}{a \bar{W}_{an}}} \quad (3.97)$$

Dans le cas du fer (dont la structure est cubique centrée et non cubique simple, mais on ne cherche ici qu'un ordre de grandeur de δ) $a = 0,287 \text{ nm}$, $\bar{W}_{an} = 4,2 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$, $J = 2,16 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ si l'on admet $S = 1$ d'où :

$$\delta = 0,042 \mu\text{m}$$

L'épaisseur d'une paroi de Bloch correspond donc à 150 vecteurs fondamentaux du réseau environ. En portant (3.97) dans (3.95), il vient :

$$W_{SB} = \bar{W}_{an} \sqrt{\frac{JS^2 \pi^2}{a \bar{W}_{an}}} + \frac{JS^2 \pi^2}{a} \sqrt{\frac{a \bar{W}_{an}}{JS^2 \pi^2}} = 2 \sqrt{\frac{JS^2 \pi^2 \bar{W}_{an}}{a}} \quad (3.98)$$

On constate que la contribution de l'énergie d'anisotropie est égale à celle de l'énergie d'échange. Avec les valeurs ci-dessus pour le fer :

$$W_{SB} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2 \quad (3.99)$$

Deux qualités du modèle que l'on vient de voir sont sa simplicité et le fait qu'il donne un bon ordre de grandeur de δ . Dans un modèle plus raffiné, l'hypothèse de la rotation uniforme des moments magnétiques en particulier serait à revoir. En effet, l'énergie d'anisotropie est maximum quand l'orientation de ces moments est la plus éloignée d'une direction d'aimantation facile. On observe donc à cet endroit un angle plus grand entre moments magnétiques voisins, ce qui diminue le nombre des moments magnétiques dont l'énergie d'anisotropie est la plus élevée, au prix d'une certaine augmentation de l'énergie d'échange. En réalité, la rotation des moments magnétiques n'est donc pas uniforme mais présente l'allure donnée à la figure 3.63. L'épaisseur de la paroi de Bloch est alors définie par extrapolation.

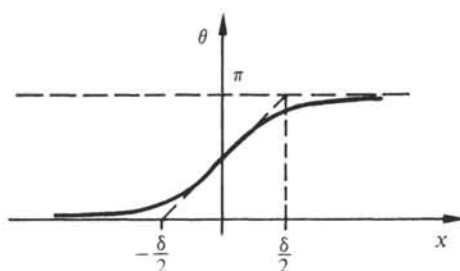


Fig. 3.63 Variation à travers une paroi de Bloch, de l'angle α des moments magnétiques par rapport à une direction d'aimantation facile.

3.7.10 Méthodes d'observation des domaines magnétiques

Les domaines magnétiques furent mis en évidence, de façon indirecte et pour la première fois en 1919, par l'expérience de Barkhausen (fig. 3.64).

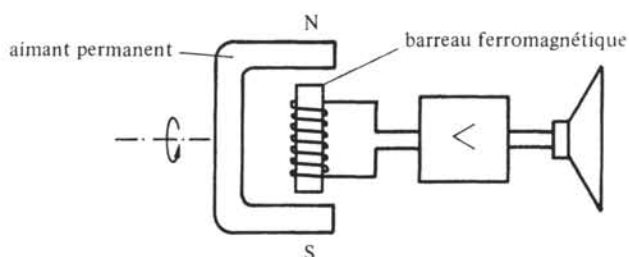


Fig. 3.64 Expérience de Barkhausen.

Un aimant tourne lentement, induisant dans un barreau ferromagnétique un renversement de la polarisation selon un mouvement périodique, dont la période est de 1 seconde environ. Un enroulement capte les variations de flux magnétique dans le barreau qui sont transmises, après amplification, à un haut-parleur. Normalement, aucun

son audible ne devrait être émis. Or, à chaque renversement de la polarisation, un bruit rappelant l'écoulement de petits grains dans un récipient se fait entendre. Ce phénomène démontre que, sous l'effet de champs extérieurs suffisamment importants, la polarisation s'établit non pas de façon continue, mais par petits sauts successifs (fig. 3.65). On sait aujourd'hui que ces sauts correspondent au changement brusque de points d'épinglage des parois de Bloch.

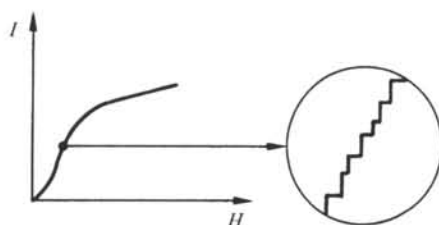


Fig. 3.65

Trois méthodes d'observation directe des domaines sont en usage actuellement. La plus ancienne, connue sous le nom de méthode de Bitter ou méthode de la poudre, consiste à répandre une solution colloïdale de particules magnétiques à la surface de l'échantillon préalablement poli électrolytiquement. La présence de masses magnétiques où les parois de Bloch coupent la surface de l'échantillon provoque un amoncellement de particules à ces endroits (fig. 3.66)

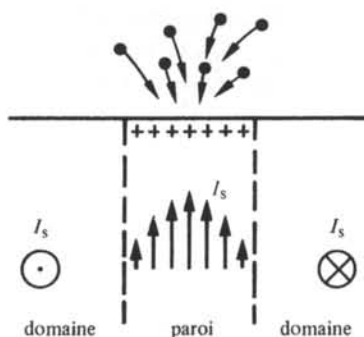


Fig. 3.66

Après évaporation du solvant, la ligne de poudre magnétique peut être fixée et observée au microscope. On détermine l'orientation d'une polarisation I_s parallèle à la surface de l'échantillon en rayant cette surface, par exemple au moyen d'une fibre de verre. Lorsque la rayure est parallèle à I_s elle n'est le siège d'aucun flux de fuite et par conséquent aucune poudre ne s'y dépose. Le contraire se passe quand la rayure est perpendiculaire à I_s (fig. 3.67).

Les deux autres méthodes utilisent la rotation d'un plan de polarisation de la lumière, en transmission (effet Faraday), ou en réflexion (effet Kerr). Par rapport à la méthode de Bitter, ces techniques ont le grand avantage de permettre l'observation de parois de Bloch en mouvement. Les domaines apparaissent dans le microscope sous la



Fig. 3.67

forme de plages uniformes, dans des nuances de gris pouvant aller du blanc au noir. Les angles de rotation du plan de polarisation sont faibles, ce qui nécessite l'emploi de systèmes optiques de haute qualité.

3.8 LE DIAGRAMME $B-H$

3.8.1 Introduction

Le diagramme $B-H$, appelé aussi courbe d'aimantation ou cycle d'hystérésis est la courbe de réponse de matériaux magnétiques. La simplicité de l'équation $B = \mu H$ n'est qu'apparente. En fait, cette relation n'est pas linéaire puisque la perméabilité μ dépend de H , d'où la nécessité d'une représentation de la fonction $B(H)$. La non linéarité des matériaux magnétiques ne rend pas leur utilisation particulièrement aisée. Par contre, elle permet la réalisation de certains dispositifs intéressants, tels que les registres à bulles magnétiques, les mémoires magnétiques, les régulateurs à noyaux saturables, etc...

La forme du diagramme $B-H$ dépend de la mobilité des parois de Bloch, elle-même fonction des énergies W_{an} , W_{ms} , W_{ec} , W_{mt} et du champ H appliqué. Selon les cas, un modèle mathématique détaillé du diagramme est nécessaire, ou au contraire la connaissance d'un ou deux paramètres représentatifs est suffisante.

3.8.2 Processus de polarisation et diagramme $B-H$

Soit un monocristal de fer, pratiquement sans défauts, dans lequel les domaines magnétiques se présentent tels qu'à la figure 3.68 (a).

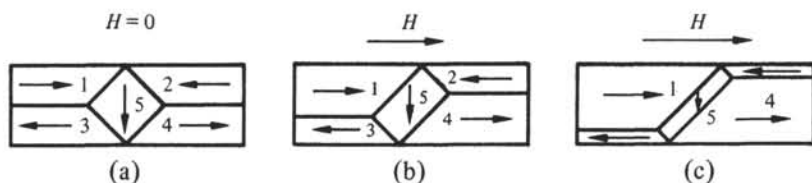


Fig. 3.68

Dès qu'on applique un champ H comme indiqué, l'énergie des moments magnétiques est augmentée dans les domaines 2 et 3, et dans une plus faible mesure dans le domaine 5. Le respect de la condition de l'énergie minimum dans l'échantillon entraîne alors une diminution du volume de ces domaines. Dans un champ H croissant, la structure des domaines prendra donc successivement les allures représentées à la figure 3.68 (b) puis 3.68 (c). Finalement, un seul domaine orienté selon H subsistera. Dans cet exem-

ple idéal, le déplacement des parois de Bloch est parfaitement libre. En coupant H , on se retrouve donc à l'état initial (fig. 3.68 (a)), le processus de polarisation est réversible.

Les défauts cristallins ont un effet important sur la forme du diagramme $B-H$. L'action de défauts ponctuels sur le déplacement des parois de Bloch, à l'intérieur d'un monocristal, est illustrée au tableau 3. 69.

Tableau 3.69

<p>(a)</p>	<p>Sur cette structure en domaines typique, les parois de Bloch, épinglées par deux défauts, apparaissent rectilignes (minimum de W_{SB}).</p>
<p>(b)</p>	<p>Un champ faible provoque une déformation <i>réversible</i> des parois qui se comportent comme des membranes élastiques. Les points d'épingles ne changent pas.</p>
<p>(c)</p>	<p>A champ moyen la pression sur les parois fait céder les points d'épinglage. Les parois se déplacent par une série de sauts mis en évidence par l'expérience de Barkhausen. Ces mouvements de parois sont <i>irréversibles</i>. La pente de $B(H)$ est maximum.</p>
<p>(d)</p>	
<p>(e)</p>	<p>La polarisation est maintenue parallèle à la direction d'aimantation facile la plus proche de H. L'augmentation de la polarisation par déplacements irréversibles des parois est terminée.</p>
<p>(f)</p>	<p>H augmentant encore, la polarisation s'écarte de la direction d'aimantation facile pour s'aligner sur H. Ce phénomène est à nouveau <i>réversible</i>.</p>

Dans un milieu polycristallin, un processus analogue à celui décrit au tableau 3.69 se produit dans chaque grain. Toutefois, la situation est compliquée par les interactions d'ordre magnétostatique et magnétostrictif existant entre grains voisins. A nouveau, la structure des grains joue un rôle très important.

La forme du diagramme $B-H$ peut varier fortement d'un matériau magnétique à l'autre (fig. 3.70). Pour un matériau donné, elle varie en fonction des conditions d'utilisation et plus particulièrement en fonction de l'amplitude du champ magnétique (fig. 3.71).

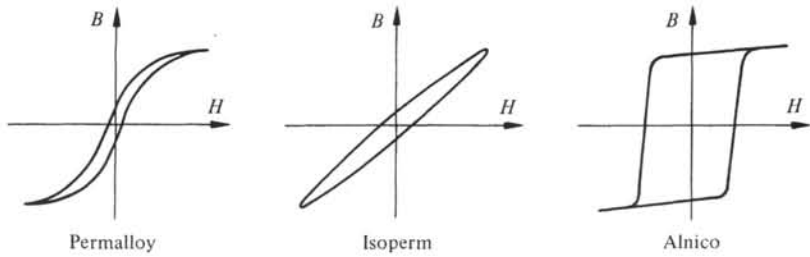


Fig. 3.70

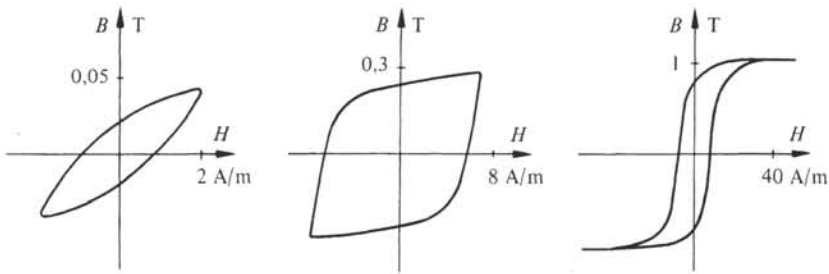


Fig. 3.71 Effets de l'amplitude du champ sur le diagramme $B-H$ d'un alliage fer-nickel.

La fonction $B(H)$ observée à champ croissant sur un échantillon n'ayant jamais été polarisé (à l'échelle macroscopique) porte le nom de *courbe de première aimantation*.

A champ décroissant, la fonction $B(H)$ s'écarte de la courbe de première aimantation, en raison du caractère irréversible de la polarisation. En régime périodique, la fonction $B(H)$ prend la forme d'un cycle d'hystérésis.

Seule une élévation de la température de l'échantillon au-dessus du point de Curie permet de décrire une nouvelle fois la courbe de première aimantation. La matière magnétique garde en quelque sorte la mémoire des polarisations qu'elle a subie.

On appelle *cycle d'hystérésis principal* le cycle observé lors d'une variation sinusoïdale lente de H , d'amplitude suffisante pour conduire à la saturation.

Schématiquement, le diagramme $B-H$ se divise en trois zones :

- la *zone des champs faibles* (tab. 3.69 (b)) caractérisée par un comportement quasi linéaire de la matière, ainsi que des perméabilités modérées;
- la *zone des champs moyens* (tab. 3.69 (c), (d), (e)) dans laquelle les effets non linéaires s'accroissent fortement, tandis que la perméabilité passe par sa valeur maximum;

- la zone des champs forts (tab. 3.69 (f)) ou zone de saturation où la perméabilité décroît et tend asymptotiquement vers la perméabilité du vide.

Sauf dans certains monocristaux, le passage d'une zone à l'autre s'effectue progressivement. Les trois zones ne se distinguent donc pas toujours nettement les unes des autres. Il existe même certains alliages, reconnus pour leur faible variation de perméabilité en fonction de H , dans lesquels la distinction entre les zones des champs faibles et moyens est totalement effacée.

3.8.3 Induction à saturation. Définitions

L'équation (3.10), $B = \mu_0 H + I$, montre qu'il n'y a théoriquement pas de saturation de B . La limite des valeurs de B accessibles ne provient, selon (3.10), que de l'impossibilité de créer des champs H aussi grands qu'on pourrait le désirer. En fait, c'est la polarisation magnétique qui atteint une valeur de saturation, à l'échelle du domaine magnétique, si la température s'approche de 0 K ou si $H \rightarrow \infty$. L'usage a pourtant consacré l'expression champ d'induction à saturation B_{sat} . Pour éviter toute incertitude, on distingue deux valeurs de B_{sat} .

B_{sat} valeur pratique est la valeur maximum de B , que le matériau magnétique permet d'atteindre au prix d'une dépense raisonnable de potentiel magnétique. Pour être une donnée cohérente, B_{sat} valeur pratique doit être complétée par l'indication du champ H_{sat} correspondant.

B_{sat} valeur théorique correspond à la valeur de saturation de I , soit encore :

$$B_{\text{sat}} \text{ valeur théorique} = \lim_{H \rightarrow \infty} (B - \mu_0 H) \quad (3.100)$$

Dans un alliage Fe - Si à 4% de Si par exemple, B_{sat} valeur pratique = 1,80 T à $H = 800$ A/m.

3.8.4 Induction rémanente et champ coercitif. Définitions

Soit un échantillon polarisé à saturation, c'est-à-dire soumis à un champ magnétique H supérieur à H_{sat} .

On appelle induction rémanente B_r , l'induction qui subsiste dans l'échantillon après qu'on ait fait décroître H jusqu'à zéro.

On appelle champ coercitif H_c le champ magnétique nécessaire pour annuler l'induction rémanente.

L'induction rémanente et le champ coercitif sont des propriétés spécifiques du matériau considéré. Elles figurent sur le cycle d'hystérésis principal. Il faut remarquer que B_r représente l'induction maximum pouvant subsister après disparition d'un champ magnétique. Mais il est évident que le phénomène de la rémanence existe également pour des champs maxima inférieurs à H_{sat} . Alors, l'induction qui subsiste après disparition du champ est inférieur à B_r .

3.8.5 Définition de quatre perméabilités relatives

La non-linéarité de la fonction $B(H)$ a pour effet que la perméabilité relative définie par (3.14) n'est pas une constante, mais une fonction du champ magnétique. La connaissance complète de cette fonction $\mu_r(H)$ n'est pas toujours indispensable.

Dans de nombreux calculs, la perméabilité apparaît simplement sous la forme d'un nombre. On distingue alors quatre perméabilités scalaires (fig. 3.72).

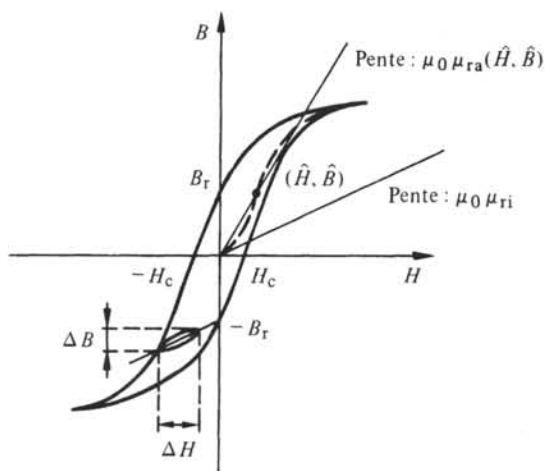


Fig. 3.72

On appelle *perméabilité relative initiale* μ_{ri} le quotient

$$\mu_{ri} = \frac{1}{\mu_0} \lim_{H \rightarrow 0} \frac{B}{H} \quad (3.101)$$

déterminé sur un échantillon n'ayant jamais subi de polarisation irréversible.

La perméabilité relative initiale est une valeur théorique, inaccessible directement par la mesure puisqu'elle correspond à un champ nul. Il faut donc la déterminer par extrapolation. En pratique, on donne souvent pour μ_{ri} la perméabilité relative mesurée dans un champ faible, compris entre 100 et 200 A/m par exemple.

On appelle *perméabilité relative amplitude* la perméabilité relative dans la région des champs moyens, définie par

$$\mu_{ra} = \frac{1}{\mu_0} \frac{\hat{B}}{\hat{H}} \quad (3.102)$$

les valeurs de \hat{B} et \hat{H} étant relevées sur la courbe de première aimantation.

C'est une bonne approximation de la perméabilité relative qui serait effectivement observée dans un champ alternatif basse fréquence, d'amplitude \hat{H} . Une valeur plus précise ne peut être obtenue que par la mesure ou le calcul au moyen d'un modèle mathématique du diagramme B-H.

Considérons maintenant le cas où un champ alternatif H_2 est superposé à un champ continu H_1 agissant parallèlement à H_2 . Si $\hat{H}_2 \gg H_1$, le diagramme B-H est simplement translaté sans déformation notable. Si $\hat{H}_2 \ll H_1$ on observe l'apparition d'un cycle local totalement excentré. La position de ce cycle est variable et ne dépend pas seulement de H_1 et H_2 , mais encore de la façon dont ces champs ont été appliqués : par valeurs croissantes ou décroissantes par exemple. Dans tous les cas les cycles locaux sont inscrits dans le cycle principal.

En présence d'un champ continu superposé H_1 on appelle *perméabilité relative différentielle* $\mu_{r\Delta}$ le rapport

$$\mu_{r\Delta} = \frac{1}{\mu_0} \frac{\Delta B}{\Delta H} \quad (3.103)$$

où ΔH est l'amplitude du champ alternatif et ΔB la variation correspondante de l'induction magnétique.

On appelle *perméabilité relative réversible* μ_{rr} la valeur de la perméabilité relative différentielle pour un champ alternatif tendant vers zéro, soit :

$$\mu_{rr} = \frac{1}{\mu_0} \lim_{\Delta H \rightarrow 0} \frac{\Delta B}{\Delta H} \quad (3.104)$$

Dans tous les développements de portée générale, la perméabilité relative est désignée simplement par le symbole μ_r .

3.8.6 Matériaux magnétiques doux et durs. Définitions.

On appelle *matériaux magnétiques doux* ceux dans lesquels le champ coercitif est petit (tab. 3.106, 3.107 et 3.108). La surface de leur cycle d'hystérésis principal est faible. Le permalloy et l'isoperm (fig. 3.70) sont deux exemples de tels matériaux.

On appelle *matériaux magnétiques durs* ceux dans lesquels le champ coercitif est élevé (tab. 3.109). La surface de leur cycle d'hystérésis principal est importante, comme celle de l'Alnico représentée à la figure 3.70. Dans ces matériaux, les parois de Bloch sont fortement épinglées.

Les impuretés et autres défauts entravant le mouvement des parois de Bloch gênent aussi le déplacement des dislocations. C'est pourquoi les matériaux magnétiques durs sont également durs au sens mécanique.

3.8.7 Pertes magnétiques. Généralités.

Toute variation d'induction dans une matière magnétique provoque, à l'intérieur de celle-ci, une *dissipation d'énergie*. Cette énergie apparaît le plus souvent sous forme de chaleur et n'est généralement pas récupérable, d'où l'expression *pertes magnétiques* utilisée pour désigner le phénomène. On distingue trois types de pertes magnétiques :

- les pertes par hystérésis,
- les pertes par courant de Foucault,
- les pertes résiduelles ou pertes par trainage.

Les *pertes par hystérésis* sont dues au travail des forces de freinage agissant sur les parois de Bloch en mouvement. Elles sont donc maximum quand les forces d'épinglage sont les plus grandes, c'est-à-dire dans les matériaux magnétiques durs. Les pertes par hystérésis correspondent au travail nécessaire pour parcourir lentement le diagramme $B-H$.

On appelle *pertes par courants de Foucault*, les pertes par effet Joule résultant des courants créés dans toute matière conductrice (magnétique ou non), par un flux variable dans le temps. Ces pertes peuvent être importantes dans les matériaux de

faible résistivité électrique comme les alliages magnétiques, elles restent à un bas niveau dans les ferrites.

Les *pertes par traînage* sont dues au retard de l'induction par rapport au champ, décrit à la figure 3.73.

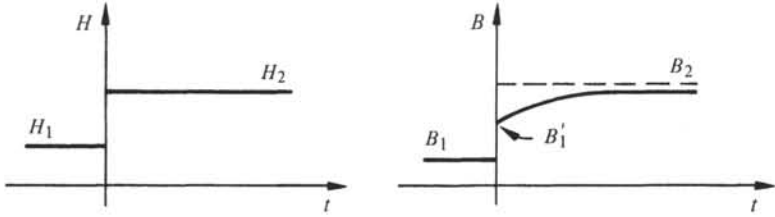


Fig. 3.73

Lorsque le champ H varie brusquement de H_1 à H_2 , l'induction suit immédiatement de B_1 à B'_1 , puis tend asymptotiquement vers la valeur de B_2 correspondant à H_2 . Deux mécanismes différents peuvent être à l'origine de ce phénomène.

Le processus de *traînage par fluctuations thermiques* est le suivant :

A la suite du mouvement initial des parois de Bloch dû à la transition de H_1 vers H_2 , les forces créées sur certains points d'épinglage sont suffisamment voisines de celles nécessaires au décrochement pour que celui-ci se produise, après un certain temps, sous l'action des fluctuations locales de la polarisation. En effet, la polarisation n'a pas exactement la même direction en tout point d'un domaine, comme en témoigne la décroissance de $I(T)$ quand la température s'élève (fig. 3.20). Cette direction, fluctuant au cours du temps, affaiblit tantôt l'effet du champ extérieur, tantôt le renforce, faisant céder les points d'épinglage les plus sollicités, jusqu'à la disparition complète de ceux-ci et la stabilisation de B .

Le *traînage par diffusion* se rencontre de façon typique dans le fer α contenant du carbone (fig. 3.74). Les atomes de carbone se placent en position interstitielle, sur les arêtes et au centre des faces du cube. On distingue 3 familles x, y et z de sites susceptibles d'être ainsi occupés.

Supposons que seuls les sites x sont occupés, le cristal se trouvera dilaté selon x. Si la polarisation est orientée selon x, l'énergie magnétostrictive sera abaissée, à condition

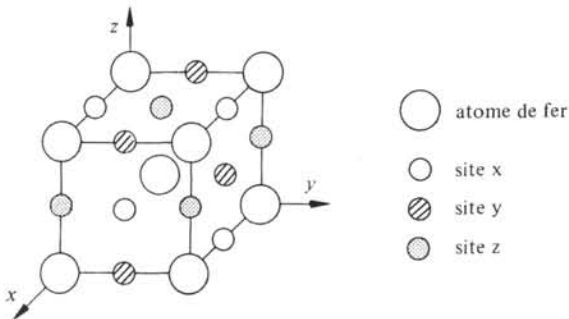


Fig. 3.74

que la substance présente une magnétostriction positive. Il y a donc interaction entre la structure des domaines magnétiques et la position des atomes de carbone. En particulier, un changement de polarisation provoque une diffusion d'atomes abaissant l'énergie interne du système, qui modifie à son tour la polarisation, etc. Ce phénomène ne pouvant être instantané, il provoque le trainage par diffusion.

3.8.8 Modèle du diagramme B - H pour les champs faibles

Sauf dans certains cas peu intéressants en pratique, il n'est pas possible d'établir de façon purement théorique la fonction $B(H)$ relative à un matériau donné. Il reste par conséquent à trouver les équations représentant le mieux possible les fonctions $B(H)$ établies expérimentalement.

A champs faibles, tous les matériaux magnétiques présentent un comportement analogue. On dispose, pour cette raison, de modèles d'usage général dont seuls les paramètres caractéristiques changent d'une matière à l'autre. Le modèle le plus utilisé, en raison de sa grande simplicité et de la qualité satisfaisante des résultats qu'il fournit, est le *modèle de Rayleigh*.

Ce modèle donne une expression de la perméabilité en fonction du champ ainsi qu'une équation décrivant le cycle d'hystérésis.

En fonction de l'amplitude \hat{H} du champ, la perméabilité présente toujours une variation du type représenté à la figure 3.75.

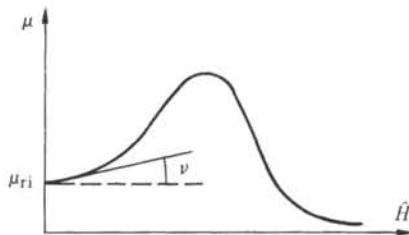


Fig. 3.75

Pour les petites valeurs de \hat{H} , la perméabilité est donc assimilable à une fonction linéaire :

$$\mu_{rR} = \mu_{ri} + \nu \hat{H} \quad (3.105)$$

On appelle μ_{rR} la perméabilité relative de Rayleigh et ν le coefficient de Rayleigh. L'expression (3.105) ne tient pas compte de la variation de la perméabilité en fonction de la fréquence, étudiée au paragraphe 3.8.12.

En multipliant les deux membres de (3.105) par $\mu_0 \hat{H}$, on obtient l'équation de la courbe de première aimantation :

$$\hat{B} = \mu_0 \mu_{ri} \hat{H} + \nu \mu_0 \hat{H}^2 \quad (3.106)$$

sur laquelle se trouve une extrémité du cycle d'hystérésis. Pour une valeur de \hat{H} considérée, le cycle d'hystérésis de Rayleigh s'obtient de la manière suivante (fig. 3.76).

- On trace à partir du point \hat{B}, \hat{H} de la courbe de première aimantation, une droite passant par l'origine. Son équation s'écrit :

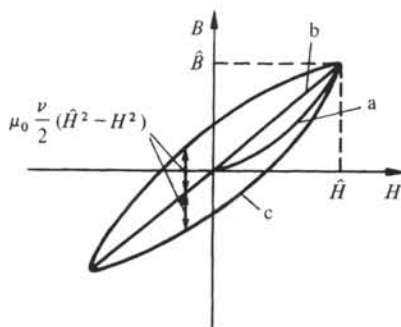


Fig. 3.76 Etablissement du cycle de Rayleigh:

$$B = \mu_0 (\mu_{ri} + \nu \hat{H}) H \quad (3.107)$$

où B et H représentent les valeurs instantanées des champs d'amplitudes \hat{B} et \hat{H} .

- On reporte ensuite, de part et d'autre de cette droite et parallèlement à l'axe des inductions, deux segments égaux par l'extrémité desquels passera le cycle. La longueur de ces segments doit être nulle en $H = \hat{H}$ et maximum en $H = 0$. Rayleigh observa que cette longueur pouvait encore s'exprimer en fonction de ν et posa l'équation du cycle sous la forme :

$$B = \mu_0 [(\mu_{ri} + \nu \hat{H}) H \pm \frac{\nu}{2} (\hat{H}^2 - H^2)] \quad (3.108)$$

Le signe + correspond à la branche supérieure du cycle, le signe - à la branche inférieure.

Le changement de signe dans (3.108) n'est pas pratique dans les calculs, mais on peut le supprimer par un développement en série de Fourier. Ce procédé est particulièrement adapté au cas où H est sinusoïdal, comme dans l'exemple d'application traité au paragraphe 3.8.18.

3.8.9 Pertes par hystérésis à champ faible

L'énergie W_h correspondant aux pertes par hystérésis, dissipée par unité de volume, lorsqu'on parcourt le cycle une fois, vaut :

$$W_h = \int_{\text{cycle}} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{H} \quad (3.109)$$

Cette intégrale représente la surface du cycle. En admettant pour celui-ci la représentation de Rayleigh il vient, par (3.108) :

$$W_h = \int_{-\hat{H}}^{+\hat{H}} \mu_0 \nu (\hat{H}^2 - H^2) dH = \frac{4\mu_0 \nu \hat{H}^3}{3} \quad \text{J/m}^3 \quad (3.110)$$

Dans un noyau caractérisé par une section S du flux magnétique et une longueur moyenne l des lignes de B , la puissance P_h perdue par hystérésis à la fréquence f vaut :

$$P_h = W_h S l f \quad (3.111)$$

Une inductance qui ne présenterait que des pertes par hystérésis peut être représentée par le schéma équivalent suivant :



Fig. 3.77

On choisit la résistance R_h telle que la puissance qui s'y dissipe par effet Joule soit égale à P_h . Cette résistance, ainsi que l'angle de pertes par hystérésis défini par :

$$\tan \delta_h = \frac{R_h}{\omega L} \quad (3.112)$$

se déduisent aisément de ce qui précède. Soient N le nombre de spires de l'inductance, i la valeur efficace du courant sinusoïdal de pulsation ω qui la traverse. On a

$$P_h = R_h i^2 \quad (3.113)$$

et

$$i = \frac{\hat{H}l}{N\sqrt{2}} \quad (3.114)$$

En portant (3.110) dans (3.111) et en identifiant le résultat à (3.113) il vient :

$$\tan \delta_h = \frac{4\nu\hat{H}}{3\pi\mu_{rR}} = \frac{4\nu\hat{B}}{3\pi\mu_0\mu_{rR}^2} \quad (3.115)$$

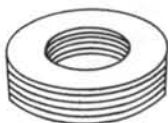
3.8.10 Pertes par courants de Foucault

Les pertes par courants de Foucault P_F dans un noyau de résistivité ρ et de volume V se calculent par la relation

$$P_F = \int_V \rho i_c^2 dV \quad (3.116)$$

où i_c représente la densité des courants de Foucault, en valeur efficace. L'intégration de (3.116) mène toujours à des développements laborieux, mais sauf cas rares, on peut faire usage de formules approchées. En effet, dans le but de diminuer les pertes par courants de Foucault, les circuits magnétiques sont le plus souvent divisés en éléments isolés électriquement les uns des autres. Pour des raisons de fabrication évidentes, ces éléments affectent toujours des formes simples (fig. 3.78) : tôle, rubans, fils circulaires, fines particules dans les noyaux comprimés (§ 3.9.8).

Il suffit donc de calculer (3.116) pour chaque forme d'élément susceptible d'être utilisée pour la constitution d'un noyau magnétique.



(a) empilement de tôles découpées



(b) ruban enroulé



(c) noyau comprimé

Fig. 3.78 Trois façons de réduire les pertes par courants de Foucault dans un tore.

Soit le cas d'une tôle soumise à un champ magnétique orienté selon l'axe z : $H = \text{Re} \{ k \hat{H}_0 \exp j \omega t \}$ (fig. 3.79).

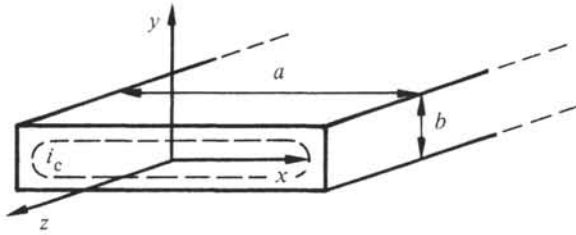


Fig. 3.79

Si $b \ll a$, la résolution des équations de Maxwell donne, pour le phaseur du champ magnétique dans la tôle :

$$H_z(y) = H_0 \frac{\cosh[(1+j)\beta y]}{\cosh[(1+j)\beta b/2]} \quad (3.117)$$

où

$$\beta = \sqrt{\frac{\omega \mu_0 \mu_r}{2\rho}} \quad (3.118)$$

Dans ces expressions, ω désigne la pulsation de H , ρ la résistivité de la tôle. L'équation $\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{E}/\rho$ se réduit à :

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} = \frac{E_x}{\rho} = i_c \quad (3.119)$$

En tirant i_c de (3.119) et (3.117), on obtient par (3.116), les pertes volumiques par courants de Foucault p_F :

$$p_F \cong \frac{1}{8} \frac{(\hat{B} \omega b)^2}{\alpha \rho} \quad \text{W/m}^3 \quad (3.120)$$

Cette formule est valable tant que la diminution des courants de Foucault liée à l'atténuation de H_z à l'intérieur de la tôle (3.117) reste négligeable. L'égalité correspond au cas théorique d'une atténuation nulle. L'expression (3.120) est encore valable dans le cas d'une sphère ou d'un cylindre, dans les conditions résumées au tableau 3.80.

Tableau 3.80

Tôle d'épaisseur $b < 1/\beta$	$\alpha \cong 3$
Cylindre infiniment long, de rayon $b < \sqrt{\rho/\omega \mu_0 \mu_r}$	$\alpha \cong 8$
Sphère de rayon $b < \sqrt{\rho/\omega \mu_0 \mu_r}$	$\alpha \cong 10$

Dans une tôle de fer silicié, typiquement $\mu_r = 5000$ et $\rho = 0,6 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$, donc $1/\beta = 0,75 \text{ mm}$ à 50 Hz et 0,075 mm à 5 kHz.

Il est souvent indiqué de représenter les pertes par courants de Foucault par une

résistance R_F placée dans un circuit équivalent série. On définit alors un angle de perte par courants de Foucault δ_F donné par :

$$\tan \delta_F = \frac{R_F}{\omega L} \quad (3.121)$$

En procédant comme dans le cas des pertes par hystérésis, on déduit de (3.120),

$$\tan \delta_F = \frac{\mu_0 \mu_r b^2 \omega}{\alpha \rho} \quad (3.122)$$

Les pertes par courants de Foucault données par (3.120) sont des pertes *volumiques*, elles ne dépendent pas de la forme ou de la taille du noyau, mais seulement de la forme et de la taille des éléments magnétiques qui le constituent.

3.8.11 Remarques

La perméabilité d'une tôle varie généralement en fonction de l'angle de B avec la direction de laminage (fig. 3.92). Avec la solution représentée à la figure 3.78 (a), on ne peut donc exploiter la perméabilité maximum de la tôle, B tournant de 360° par rapport à la direction de laminage lorsqu'on décrit une ligne de champ. La solution représentée à la figure 3.78 (b), utilisée avec un matériau à perméabilité maximum dans le sens de laminage ne présente pas cet inconvénient.

La perméabilité relative d'un noyau comprimé est limitée, par l'entrefer séparant chaque grain, à des valeurs de l'ordre de 100 au maximum. Mais la taille réduite des grains permet une utilisation à des fréquences plus élevées que les deux solutions précédentes.

3.8.12 Correction de la perméabilité

Les courants de Foucault provoquent non seulement des pertes mais encore une diminution apparente de la perméabilité, liée à l'atténuation du champ magnétique à l'intérieur de la matière. La valeur de H à l'intérieur d'une tôle se déduit de (3.117), en faisant usage de la relation (3.123) :

$$\cosh [(1 + j)x] = \sqrt{\frac{1}{2} (\cosh 2x + \cos 2x)} \quad (3.123)$$

Le résultat est représenté à la figure 3.81, pour quelques valeurs du produit βb .

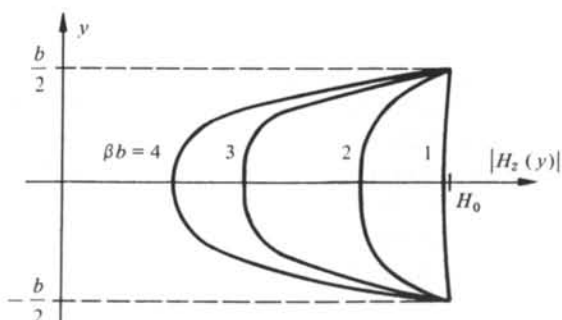


Fig. 3.81

L'induction moyenne \bar{B} dans la tôle est donc inférieure à $\mu_0 \mu_r(H_0)H_0$. Elle vaut :

$$\bar{B} = \frac{\mu_0}{b} \int_{-b/2}^{+b/2} \mu_r(H_z) H_z(y) dy \quad (3.124)$$

Cette intégrale ne se calcule aisément que lorsque $\mu_r(H_z)$ peut être considérée comme constante dans $-b/2 < y < +b/2$. Cette condition n'est pas trop limitative, elle correspond en fait à la situation dans laquelle une tôle est utilisée convenablement. On trouve alors :

$$|\bar{B}| = \mu_0 \mu_r \frac{\sqrt{2}}{\beta b} \sqrt{\frac{\cosh \beta b - \cos \beta b}{\cosh \beta b + \cos \beta b}} H_0 \quad (3.125)$$

La correction de μ_r apparaît clairement dans cette équation, qui sert également à étendre le domaine de validité de (3.120). En remplaçant dans cette dernière \hat{B} par $|\bar{B}|$ calculé selon (3.125), l'expression (3.120) peut être utilisée jusqu'à $b = 2/\beta$. L'erreur sur P_F est alors de 2,4% par défaut [41].

3.8.13 Discrimination expérimentale des types de pertes

Les équations (3.115) et (3.122) montrent que $\tan \delta_h \sim \hat{B}$ et $\tan \delta_F \sim \omega$. Il est donc possible de séparer ces deux types de pertes en mesurant, au moyen d'un pont de Wheatstone, la tangente de l'angle des pertes magnétiques totales. Pour la plupart des matériaux, on obtient un graphique, appelé diagramme de Jordan, qui présente l'allure suivante (fig. 3.82) :

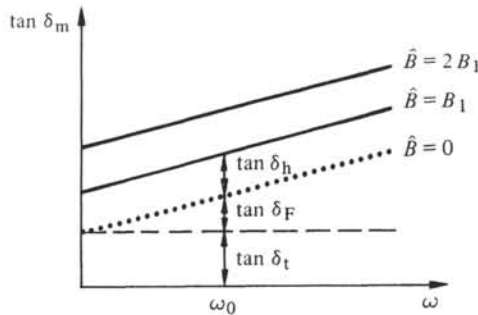


Fig. 3.82 Décomposition des pertes à $\omega = \omega_0$ et $\hat{B} = B_1$.

La valeur de $\tan \delta_m$ ne s'annule pas lorsque $\omega \rightarrow 0$ et $\hat{B} \rightarrow 0$ en raison de l'existence des pertes par traînage. Lorsque ces dernières ne dépendent pratiquement pas de B et de ω , $\tan \delta_m(\hat{B}, \omega)$ est un réseau de droites parallèles. La distance entre deux droites voisines est invariable si l'augmentation de \hat{B} se fait avec un pas constant. Mais c'est là un cas idéal. Le plus souvent, la tangente de l'angle de pertes par traînage, $\tan \delta_t$ varie dans une certaine mesure en fonction de \hat{B} et ω . Il en résulte une distorsion plus ou moins importante du diagramme de Jordan par rapport à sa représentation à la figure 3.82. La séparation de $\tan \delta_h$, $\tan \delta_F$ et $\tan \delta_t$ ne peut plus dans ces conditions se faire d'une façon absolument rigoureuse.

3.8.14 Modèles généraux pour les pertes à champ faible

Plusieurs modèles équivalents, dans lesquels $\tan \delta_t$ est considéré comme indépendant de \hat{B} et ω , sont en usage pour évaluer les pertes magnétiques totales. Les trois types de pertes sont traités séparément les uns des autres, puis sommés. En reprenant les résultats de calcul obtenus dans les paragraphes précédents, on peut écrire le *facteur de pertes* $\tan \delta/\mu$ sous la forme :

$$\frac{\tan \delta}{\mu_{rR}} = \frac{4\nu\hat{B}}{3\pi\mu_0\mu_{rR}^3} + \frac{\mu_0 b^2 \omega}{\alpha\rho} + \frac{\tan \delta_t}{\mu_{rR}} \quad (3.126)$$

soit encore

$$\frac{\tan \delta}{\mu_{rR}} = k_1 \hat{B} + k_2 \omega + k_3 \quad (3.127)$$

Les coefficients k_1 et k_3 concernent les pertes par hystérésis et par traînage. Ce sont des caractéristiques du matériau. Le coefficient k_2 concerne les pertes par courants de Foucault. Il dépend non seulement du matériau, mais encore de la forme du noyau ou des éléments qui le constituent.

Le *modèle de Jordan* (3.128) correspond à l'équation 3.127 dont les deux membres seraient multipliés par $\mu_{rR} \cdot \omega/2\pi \cdot L$. Il fournit donc les pertes sous la forme d'une résistance R_m placée dans un circuit équivalent série du type de la figure (3.77).

$$R_m = hHfL + Ff^2L + t fL \quad (3.128)$$

h [$\Omega/H \cdot \text{Am}^{-1} \cdot \text{Hz}$], F [$\Omega/H \cdot \text{Hz}^2$] et t [$\Omega/H \cdot \text{Hz}$] sont les coefficients de Jordan, souvent donnés dans la littérature en d'autres unités que celle du Système International. Le champ magnétique H est exprimé en valeur efficace.

En multipliant les deux membres de (3.127) par $2\pi/\mu_0$, on tombe sur le *modèle de Legg* :

$$\frac{R_m}{\mu_0 \mu_{rR} f L} = a \hat{B} + e f + c \quad (3.129)$$

a [$1/\text{Wb} \cdot \text{m}^{-2}$], e [s], c [1] sont les coefficients de Legg.

On exprime encore les pertes magnétiques par le truchement d'une perméabilité relative complexe $\underline{\mu}_r$ définie dans le cas d'un circuit équivalent série par :

$$R_m + j\omega L = j\omega\mu_0 \underline{\mu}_r N^2 \frac{S}{l} \quad (3.130)$$

En décomposant $\underline{\mu}_r$ en ses parties réelles et imaginaires de façon qu'à $R_m > 0$ corresponde $\mu_r'' > 0$:

$$\underline{\mu}_r = \mu_r' - j\mu_r'' \quad (3.131)$$

on a :

$$\mu_r' = \frac{L}{N^2 \mu_0} \frac{S}{l} \quad (3.132)$$

et

$$\mu_r'' = \frac{R_m}{\omega N^2 \mu_0} \frac{S}{l} \quad (3.133)$$

Le fait qu'un relevé des pertes en fonction de \hat{B} et ω ait l'allure de la figure 3.82 démontre la validité du modèle (3.127) pour les calculs de l'ingénieur. Toutefois la division des pertes en trois catégories indépendantes les uns des autres et fonction chacune d'une variable différente est *artificielle*. Cette procédure est en contradiction avec la réalité physique. En effet, le cycle d'hystérésis n'est pas seulement déterminé par \hat{B} . Pour un \hat{B} donné, il s'élargit selon l'axe H quand la fréquence augmente, il varie aussi avec la forme de H , sinusoïdale, carrée, triangulaire, etc. L'observation cinématographique du mouvement des parois de Bloch [42] dans un champ alternatif donne une vision utile de ces phénomènes, dont l'interprétation détaillée demeure complexe. Jouent un rôle important la vitesse de déplacement des parois de Bloch entre deux points d'épinglage successifs, et le fait que la taille moyenne des domaines diminue quand la fréquence augmente. Dans (3.127) l'accroissement de $\tan \delta_H$ avec la fréquence est formellement reporté sur $\tan \delta_F$.

Le calcul de $\tan \delta_F$ par (3.122) n'est pas entièrement correct non plus, même dans le domaine d'application défini ci-dessus pour cette formule. Dans la démonstration de celle-ci, la présence des domaines magnétiques n'est pas prise en considération. L'induction est donc implicitement supposée varier de façon continue. Or B varie localement de façon quasi discontinue, sous l'effet du déplacement saccadé des parois de Bloch. Il est tentant de voir dans ce phénomène l'origine de courants de Foucault plus intenses que prévu. L'écart entre les pertes par courants de Foucault déterminées par (3.122) et celles mesurées sur un diagramme de Jordan porte de nom de pertes par courants de Foucault *anormales*. Ces dernières restent faibles à champ faible, une correction de (3.122) ne s'impose donc que dans les champs moyens à fort, ce qui renforce la crédibilité de l'interprétation qui vient d'être donnée.

En réalité les pertes par trainage, par hystérésis aussi bien que par courants de Foucault dépendent de la dynamique des parois de Bloch. Théoriquement, un modèle adéquat de ces parois devrait permettre de calculer globalement les pertes, mais les modèles en usage en physique sont encore largement insuffisants pour remplacer avec profit l'équation (3.127), du point de vue de l'ingénieur.

3.8.16 Pertes magnétiques à champs moyens et forts

Dans les champs moyens et forts, le cycle d'hystérésis cesse d'être représentable par le modèle de Rayleigh et les pertes par courants de Foucault anormales peuvent atteindre plusieurs fois la valeur théorique donnée par (3.120). Par contre, la contribution des pertes par trainage devient négligeable en valeur relative. Dans ces conditions, on calcule les pertes à partir d'une expression empirique du type :

$$p = \eta B^a f + e B^2 f^2 \quad \text{W/kg} \quad (3.134)$$

Le premier terme représente les pertes par hystérésis évaluées selon la formule de Steinmetz. Dans le cas du fer silicié, $a = 1,6$, η varie approximativement entre $5 \cdot 10^{-4}$ et $4 \cdot 10^{-3}$ selon le pourcentage de Si et le traitement thermique. La formule est applicable pour $0,2 \text{ T} < B < 1,5 \text{ T}$. De nombreuses mesures montrent que son usage peut être étendu à presque tous les matériaux magnétiques, y compris les ferrites, à condition que la fréquence reste faible, par exemple inférieure à 100 Hz. La valeur de a reste toujours voisine de 1,6. La plage de B dans laquelle le modèle est utilisable dépend d'une part de B_{sat} , d'autre part de l'étendue du domaine de Rayleigh, dans lequel les

pertes par hystérésis sont proportionnelles à B^3 et non à $B^{1,6}$ (3.110). La particularité étonnante de la formule de Steinmetz est qu'elle ne contient pas la perméabilité.

Le deuxième terme de (3.134) représente les pertes par courants de Foucault. Le coefficient e ne peut être calculé théoriquement.

Quand le matériau magnétique se présente sous la forme d'une tôle, on détermine le plus souvent e , puis η et a si nécessaire, au moyen de l'appareil d'Epstein (fig. 3.83).

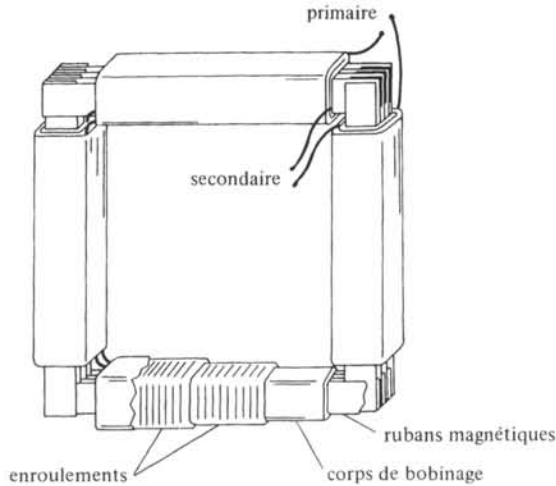


Fig. 3.83 Appareil d'Epstein.

La tôle à étudier est découpée en rubans, empilés pour former quatre prismes. Munis chacun d'un enroulement primaire et d'un enroulement secondaire, ces prismes sont ensuite assemblés pour former un circuit magnétique fermé, de forme carrée. Des précautions doivent être prises pour éviter la formation d'entrefers dans les angles. Les quatre enroulement primaires, respectivement secondaires sont branchés en série et intégrés dans le circuit de mesure de la figure 3.84.

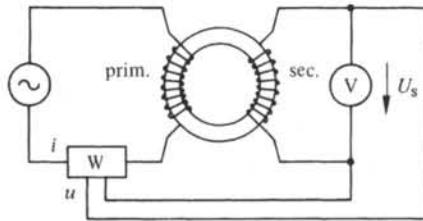


Fig. 3.84

L'appareil d'Epstein fonctionne donc comme un transformateur à vide, à la consommation des instruments près. La tension U_s est une mesure de B , la fréquence et la section magnétique étant connus. Le wattmètre indique directement les pertes magnétiques totales. Les pertes cuivre dans le primaire ne sont pas prises en compte par le wattmètre, puisque son circuit de tension est branché au secondaire.

Le coefficient a étant supposé connu, les pertes par hystérésis et par courants de Foucault sont facilement dissociées les unes des autres. En divisant (3.134) par f il vient :

$$\frac{p}{f} = \eta B^a + e B^2 f \quad (3.135)$$

Selon le modèle, les points expérimentaux de la fonction p/f doivent donc s'aligner sur une droite de pente eB^2 , dont l'intersection avec l'axe vertical détermine η (fig. 3.85).

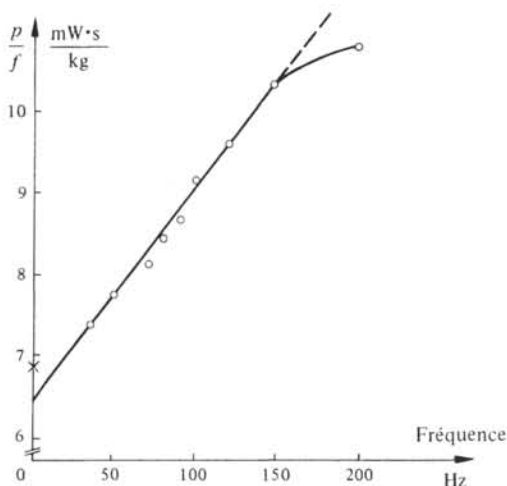


Fig. 3.85 Pertes magnétiques totales par cycle, dans le Permalloy 45; (45 % Ni + 55 % Fe). Epaisseur de la tôle : 0,15 mm, $\mu_r = 20\,000$, $B = 1$ T [29].

La figure 3.85 est une vérification de la validité de (3.134), elle montre cependant que le modèle n'est plus applicable au-delà d'une certaine fréquence. Si a n'est pas connu, il suffit pour le déterminer d'effectuer deux séries de mesures, avec des valeurs de \hat{B} différentes.

Les ferrites ne peuvent évidemment pas être placés dans un appareil d'Epstein, mais le principe de la mesure est conservé pour ces matériaux.

Le calcul des pertes à champs moyens et forts tel qu'il vient d'être présenté peut paraître un peu sommaire. Mais il ne faut pas oublier que les exigences sont ici moins grandes qu'à champ faible. Souvent la fréquence est fixe, de même que l'amplitude de B , et seules les pertes totales ont une importance. D'autre part, la variation possible des paramètres magnétiques et électriques d'un lot de fabrication à l'autre, peuvent rendre aléatoires les résultats de calculs plus raffinés.

Si les pertes doivent néanmoins être calculées avec une plus grande précision (erreur maximum tolérée de l'ordre de quelques pour-cent par exemple) il n'y a pas d'autre méthode que la résolution par voie numérique des équations de Maxwell, rendues non linéaires par la présence de la fonction $B(H)$. Une solution de ce type est présentée dans [43] pour le cas d'une plaque infinie. Le champ H sinusoïdal est imposé selon y (fig. 3.86).

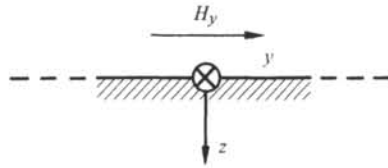


Fig. 3.86

La courbe de première aimantation est décrite par la fonction :

$$B = \frac{H}{a + b|H|} \tag{3.136}$$

où a et b sont des caractéristiques du matériau, déterminées par la mesure. Par exemple, pour un alliage de fer contenant 36 % de Ni et 6 % de Cr, dont la résistivité vaut $2,5 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$, on a les valeurs suivantes : $a = 1,5 \cdot 10^3 \text{ m/H}$ et $b = 0,47 \text{ T}^{-1}$. A l'extérieur du domaine $-H_{\text{sat}} < H < H_{\text{sat}}$, (3.136) est remplacée par :

$$\begin{aligned} B &= \mu_0 H + I_{\text{sat}} && \text{pour } H > H_{\text{sat}} \\ B &= \mu_0 H - I_{\text{sat}} && \text{pour } H < -H_{\text{sat}} \end{aligned} \tag{3.137}$$

Le cycle d'hystérésis est décomposé en segments obtenus chacun par une translation et une déformation particulière de tronçons de la courbe de première aimantation.

Dans [44] seule la description du cycle d'hystérésis est abordée. Ce dernier est représenté par une équation différentielle, établie de façon axiomatique à partir de considérations générales portant sur les symétries du cycle. Le modèle ainsi obtenu est destiné à un usage aussi large que possible. En principe il est capable de représenter tous les matériaux, de la tôle de transformateur au ferrite à cycle rectangulaire utilisé dans les mémoires. Tous les types de modulation, avec et sans polarisation continue peuvent être considérés.

3.8.17 Pertes magnétiques dans les champs tournants

Une approche différente est nécessaire quand, l'amplitude du champ restant constante, c'est son orientation qui varie dans le temps. Ce cas se rencontre par exemple à la jonction des circuits magnétiques des transformateurs triphasés et dans la denture des machines tournantes. On trouvera dans [45] plusieurs références concernant des mesures et des tentatives de modélisation des pertes en champs tournants.

3.8.18 Distorsion de signaux

Les signaux qui parcourent des éléments de circuits utilisant des matériaux magnétiques subissent une distorsion, du fait que $B(H)$ n'est pas une fonction linéaire. Cette question sera abordée par le biais du problème suivant :

Soit un transformateur dont le primaire est alimenté par une source de courant $I = \hat{I} \cos \omega t$. Calculer l'induction magnétique et le taux d'harmonique 3 dans la tension induite apparaissant au secondaire en circuit ouvert, sachant qu'on reste dans le domaine des champs faibles.

La source provoque donc un champ :

$$H = \hat{H} \cos \omega t \tag{3.138}$$

En introduisant cette expression dans le modèle de Rayleigh (3.108) il vient :

$$B = \mu_0 [(\mu_{ri} + \nu \hat{H}) \hat{H} \cos \omega t \pm \frac{\nu}{2} \hat{H}^2 \sin^2 \omega t] \quad (3.139)$$

En remarquant que $B = \hat{B}$ pour $\omega t = 0$ et $B = B_r$ pour $\omega t = \pi/2$, on simplifie l'écriture de (3.139) en posant :

$$B = \hat{B} \cos \omega t \pm B_r \sin^2 \omega t \quad (3.140)$$

où

$$\hat{B} = \mu_0 (\mu_{ri} + \nu \hat{H}) \hat{H} \quad \text{et} \quad B_r = \frac{\mu_0 \nu \hat{H}^2}{2} \quad (3.141)$$

Il reste à développer cette expression, ou plus précisément son terme $\pm B_r \sin^2 \omega t$ en série de Fourier pour connaître le spectre des harmoniques de B . Le choix du signe \pm est lié au sens dans lequel le cycle d'hystérésis est naturellement décrit, conformément à la figure 3.87.

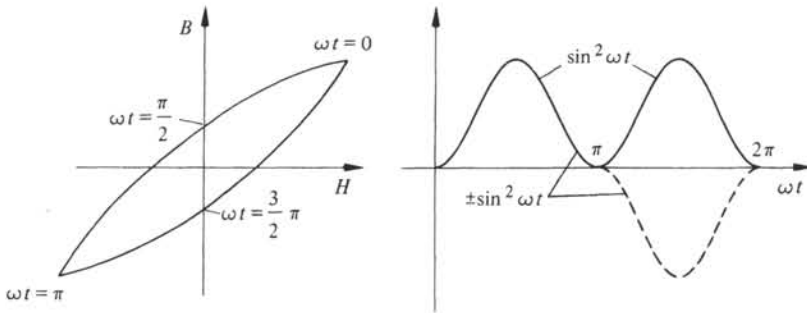


Fig. 3.87

La fonction $\pm \sin^2 \omega t$ est donc impaire, son développement ne contiendra que des termes en sinus.

$$\pm \sin^2 \omega t = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin n \omega t \quad (3.142)$$

où

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \sin n \omega t \omega dt - \frac{1}{\pi} \int_{\pi}^{2\pi} \sin^2 \omega t \sin n \omega t \omega dt \quad (3.143)$$

Ces intégrales s'annulent pour n pair. Pour $n = 1$ et $n = 3$ elles se calculent aisément, les résultats correspondant à des valeurs plus élevées de n s'obtenant par récurrence. On trouve :

$$B = \hat{B} \cos \omega t + \frac{8B_r}{3\pi} \sin \omega t - \frac{8B_r}{\pi} \left(\frac{1}{1 \cdot 3 \cdot 5} \sin 3 \omega t + \frac{1}{3 \cdot 5 \cdot 7} \sin 5 \omega t + \dots \right) \quad (3.144)$$

Le rapport de l'amplitude du 3e harmonique à celle du fondamental s'obtient en regroupant dans (3.144) les termes en sin et cos par les relations

$$A \cos \omega t + B \sin \omega t = C \sin(\omega t - \varphi) \quad (3.145)$$

où

$$C = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (3.146)$$

Il vient :

$$\frac{B_3}{B_1} = \frac{8 B_r / 15 \pi}{\sqrt{\hat{B}^2 + (8/3\pi)^2 B_r^2}} \quad (3.147)$$

Sauf exception, on utilise dans les transformateurs des matériaux magnétiques doux, donc $B_r \ll \hat{B}$. En remplaçant B_r et \hat{B} par leurs valeurs selon (3.141) :

$$\left| \frac{B_3}{B_1} \right| \cong \frac{8 B_r / 15 \pi}{\hat{B}} = \frac{4 \nu \hat{H} / 15 \pi}{\mu_{ri} + \nu \hat{H}} \quad (3.148)$$

Dans le domaine des champs faibles, l'augmentation de la perméabilité due au champ magnétique, mesurée par $\nu \hat{H}$, est toujours petite par rapport à μ_{ri} . Grâce à (3.115), (3.148) se réduit donc à :

$$\left| \frac{B_3}{B_1} \right| \cong \frac{4 \nu \hat{H}}{15 \pi \mu_{ri}} = 0,2 \tan \delta_h \quad (3.149)$$

Finalement, le taux d'harmonique 3 dans la tension induite apparaissant au secondaire vaut :

$$\left| \frac{U_3}{U_1} \right| = \left| \frac{3 B_3}{B_1} \right| \cong \frac{4 \nu \hat{H}}{5 \pi \mu_{ri}} = 0,6 \tan \delta_h \quad (3.150)$$

3.9 MATÉRIAUX MAGNÉTIQUES DOUX

3.9.1 Introduction

Cette section et la suivante sont consacrées aux principales catégories de matériaux magnétiques disponibles sur le marché. On présentera successivement le fer pur, le fer allié au silicium, le fer allié au nickel, les alliages spéciaux, les ferrites et les noyaux comprimés. Quelques brèves indications concernant les applications seront fournies.

Les valeurs numériques ne devront être considérées qu'à titre indicatif. On se rappelle en effet que les propriétés magnétiques résultent d'un grand nombre de facteurs dont la composition chimique, les traitements mécaniques, les traitements thermiques sont les plus importants. C'est pour cette raison que deux matériaux de provenances différentes, mais identiques si l'on s'en réfère aux données des catalogues, peuvent présenter pour certaines caractéristiques des divergences sensibles. Quelques noms commerciaux des matériaux les plus importants seront indiqués entre parenthèses. On trouvera une liste complète de ces noms, avec l'indication des fournisseurs correspondants, dans [45].

3.9.2 Fer

Le fer doux ordinaire contient des impuretés, C, Si, P, S, N, O en particulier. La solubilité de la plupart de ces éléments dans le fer est faible (tab. 3.88).

Tableau 3.88 D'après [29].

Element	Solubilité en %
Carbone	0,007
Oxygène	0,01
Soufre	0,02
Azote	0,001
Phosphore	1,0

Sauf affinage spécial, leur concentration est assez largement supérieure aux valeurs indiquées ci-dessus, ce qui provoque l'apparition d'inclusions diverses sous forme de carbures, de nitrures, d'oxydes de fer, etc. (Fe_3C , Fe_4N , FeO). Ces inclusions freinent le mouvement des parois de Bloch, la perméabilité reste par conséquent modeste : $\mu_{ri} = 200$; $\mu_{r \max} = 5\,000$, et les pertes élevées : $10\text{-}12\text{ W/kg}$ à $\hat{B} = 1,5\text{ T}$ et $f = 50\text{ Hz}$.

Avec le temps certaines impuretés restées en solution solide (C et N en particulier) peuvent diffuser en direction des inclusions auxquelles elles se fixeront. La diffusion du carbone provoque une lente diminution de la perméabilité, appelée : *désaccommodation*. Ce processus est réversible, c'est-à-dire qu'un traitement thermique peut faire remonter la concentration de carbone en solution solide à sa valeur initiale. La précipitation des nitrures provoque également une baisse lente de la perméabilité appelée : *vieillesse magnétique*. Ici le processus est irréversible.

La purification du fer en améliore les qualités magnétiques de manière spectaculaire dès que la concentration des impuretés devient suffisamment basse pour qu'elles restent partout en solution solide. Sous cette forme, les impuretés ne peuvent plus gêner le déplacement des parois de Bloch, dont l'épaisseur est de l'ordre de 150 distances interatomiques (§ 3.7.9). L'élimination du carbone, de l'azote et de l'oxygène s'obtient par un recuit de plusieurs heures sous atmosphère d'hydrogène. Des perméabilités relatives maxima de $0,3 \cdot 10^6$ pour un polycristal et de $1,5 \cdot 10^6$ pour un monocristal de fer ont ainsi été obtenues en laboratoire. L'utilité pratique de ces hautes perméabilités est cependant réduite, en raison du coût élevé des techniques à mettre en oeuvre pour les obtenir.

Souvent trop cher ou de qualité trop modeste, le fer non allié possède néanmoins ses domaines d'utilisation privilégiés. On peut citer, par exemple, la fabrication de pôles d'aimants dont les plus gros spécimens pèsent plusieurs milliers de tonnes. Le fer doux ordinaire s'impose ici par son rapport perméabilité/coût particulièrement favorable, et du fait que les pertes magnétiques n'entrent pas en considération ($B = \text{constante}$). Les mêmes raisons motivent, à une autre échelle, l'utilisation du fer doux dans l'industrie des relais électromécaniques. Enfin, le marché important des appareils directement destinés aux consommateurs fait un large usage du fer doux dans tous les moteurs, car ici un bas prix est jugé plus important qu'un bon rendement énergétique.

3.9.3 Fer silicié

L'adjonction de quelques pour-cents de silicium dans un fer doux améliore plusieurs de ses qualités :

- la perméabilité relative augmente,

- le champ coercitif H_c diminue considérablement, ce qui entraîne une réduction des pertes par hystérésis,
- la résistivité électrique augmente, et par conséquent les pertes par courants de Foucault diminuent,
- la stabilité des caractéristiques magnétiques dans le temps s'améliore nettement.

Le seul paramètre magnétique influencé défavorablement par la présence du silicium est l'induction à saturation, qui diminue légèrement (fig. 3.89).

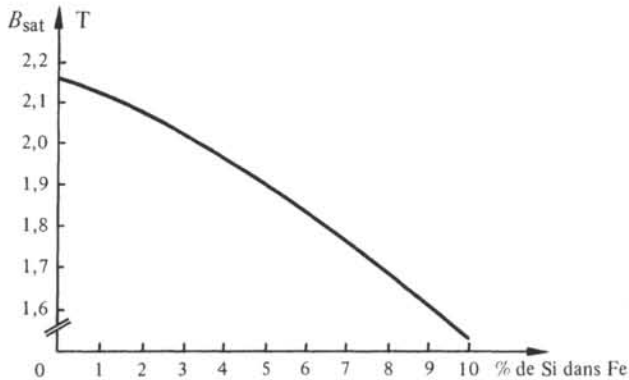


Fig. 3.89

Cet inconvénient est largement compensé par les avantages énumérés. Un autre effet du silicium est de rendre le fer cassant. Au delà de 5% de silicium, il devient si fragile qu'il est impossible de le travailler comme en témoigne la diminution de l'allongement avant rupture (fig. 3.90).

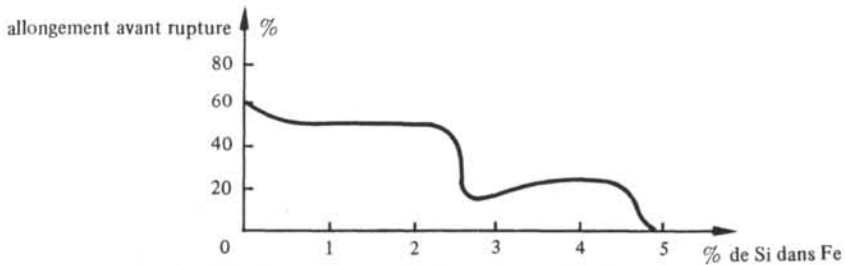


Fig. 3.90 D'après [29].

Le plus souvent, les alliages contenant 1 à 2,5 % de silicium sont utilisés dans les moteurs, générateurs et autres machines tournantes alors que les alliages à 3-4,5 % de silicium sont réservés aux transformateurs.

L'augmentation de la perméabilité et la diminution corrélative des pertes par hystérésis sont attribués au fait qu'en présence de silicium, le carbone ne précipite pas sous forme de carbure de fer, mais sous forme de graphite. La diminution de l'anisotropie magnétocristalline et de la magnétostriction contribue également à l'accroissement de μ_r . L'amélioration de la stabilité dans le temps est due à la fixation de l'azote sous forme de nitrures Si_3N_4 et à la précipitation de graphite.

On peut augmenter la perméabilité du fer silicié par un procédé permettant d'aligner les axes cristallins de tous les grains (fig. 3.91).

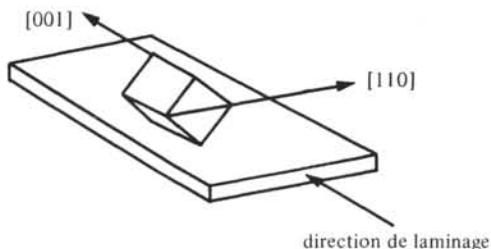


Fig. 3.91 Texture de Goss.

Ce procédé, découvert par Goss, consiste en une succession de laminages à froid et de traitements thermiques appropriés. Les directions d'aimantation facile du fer étant de la forme $\langle 100 \rangle$, l'une d'entre elles est parallèle à la direction de laminage. La variation des propriétés magnétiques en fonction de l'angle de H avec la direction de laminage est illustrée à la figure 3.92.

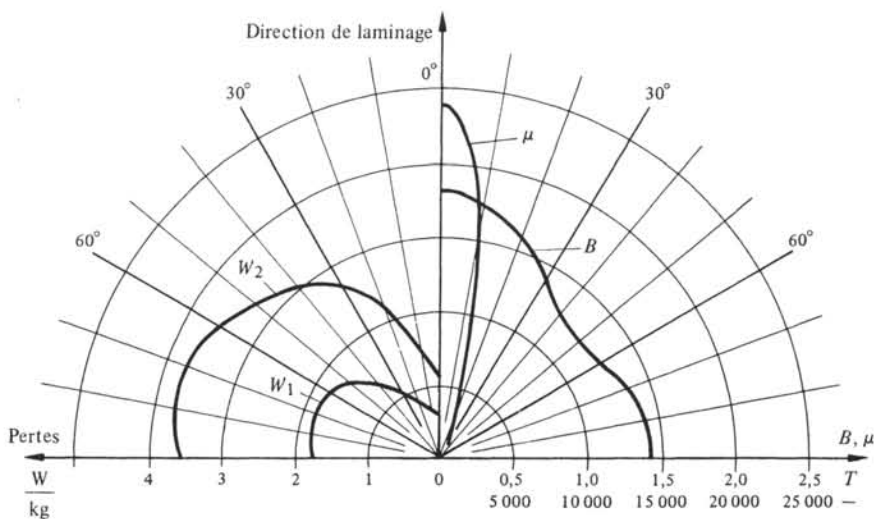


Fig. 3.92 Caractéristiques typiques du Fe-Si orienté (3,5 % Si) d'après [46]. Bande d'épaisseur 0,35 mm ; μ = perméabilité pour $B = 1,5$ T (continu) ; B = induction pour $H = 800$ A/m ; W_1 = pertes totale à 50 Hz et $\hat{B} = 1$ T ; W_2 = pertes totale à 50 Hz et $\hat{B} = 1,5$ T.

Les tôles en fer silicié orienté ne sont donc utilisées au maximum de leurs possibilités que lorsque B est partout parallèle à la direction de laminage. Cette condition est parfaitement remplie dans les noyaux en ruban enroulés (fig. 3.78 (b)). Dans les noyaux en EI, on se contente généralement de la solution de la figure 3.93, pour les transformateurs de faible puissance. Les noyaux de même forme destinés aux transformateurs de forte puissance sont plus finement divisés, afin de limiter les volumes où B s'écarte de la direction de laminage.

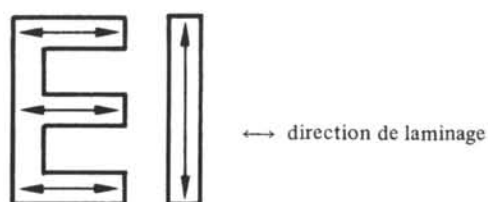


Fig. 3.93

3.9.4 Alliages fer-nickel

On obtient des alliages aux propriétés magnétiques intéressantes avec des pourcentages de nickel dans le fer compris entre 28% et 78%. Par l'adjonction d'une faible quantité d'autres métaux tels que le cuivre, le chrome ou le molybdène, une amélioration significative des caractéristiques est souvent acquise. Les traitements thermiques sous champ magnétique ont également un effet bénéfique. De tous les matériaux disponibles sur une base industrielle, ces alliages possèdent les plus hautes perméabilités et les plus bas champs coercitifs. Leur induction à saturation par contre est peu élevée; dans certains cas, elle ne représente que le tiers de celle d'un fer silicié. Ils possèdent une résistance mécanique qui permet de les travailler facilement. Ils sont relativement onéreux, voire très onéreux selon les nuances, en raison du coût élevé du nickel et de la complexité de certains traitements thermiques.

Les alliages fer-nickel sont des solutions solides. En dessous de 25% de nickel, ils ont la structure du fer (cubique centrée); en dessus, celle du nickel (cubique face centrée). Ils sont disponibles sur le marché à quatre concentrations de nickel différentes.

Les alliages à 30% Ni environ (Thermoflux, R 2799) ont une température de Curie voisine de la température ambiante, et ajustable lors de l'élaboration de l'alliage. Dans une plage de température atteignant 70 °C et même davantage, la perméabilité décroît quasi linéairement quand la température augmente, à condition que le champ appliqué H soit suffisamment élevé, par exemple 10^4 A/m (fig. 3.94).

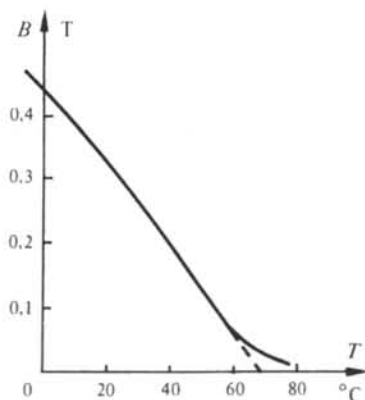


Fig. 3.94

Ces alliages sont utiles, par exemple, pour compenser la dérive thermique dans les électroaimants des appareils de mesure, des compteurs d'électricité, etc.

Les *alliages à 36% Ni environ* (Anhyster B, Permenorm 3601, Radiometal 36) sont intéressants par leur résistivité électrique élevée. Leur perméabilité est relativement basse, mais pour certaines nuances, elle a la propriété de rester très constante en fonction du champ, dans le domaine de Rayleigh. Leur induction à saturation est assez élevée, pour un alliage fer-nickel. Ils sont utilisés dans la fabrication d'inductances et de translateurs téléphoniques.

Les *alliages à 50% Ni environ* permettent d'obtenir, par laminage et traitements thermiques appropriés, des matériaux aux qualités magnétiques fort différentes.

Par un recuit prolongé à 1000°C, sous hydrogène, on atteint une perméabilité proche de celle des alliages à 75-80% de nickel. Par rapport à ceux-ci, ils possèdent alors l'avantage d'une induction à saturation plus élevée (Anhyster D, Permax M, Permenorm 5000 H₂, Radiométal 50).

Par recristallisation après un fort laminage à froid, on peut obtenir une texture du type représenté à la figure 3.95. Le matériau présente alors un cycle d'hystérésis rectangulaire, et son domaine d'application comprend les amplificateurs magnétiques, les mémoires, etc. (Permenorm 5000 Z, HCR).

En laminant à froid un ruban présentant cette texture, on peut obtenir un matériau dont la direction d'aimantation facile est perpendiculaire à la direction de laminage. La perméabilité selon la direction de laminage est alors faible, mais très constante en fonction du champ, par exemple : $\mu_{\parallel} = 90$, $\mu_{\max} = 100$ (Isoperm).

Les *alliages à 75-80% Ni* (Mumetal, Permalloy, Permimphy, Ultraperm 10) présentent les perméabilités initiales et maximales les plus élevées et les champs coercitifs les plus faibles. Leur induction à saturation est la plus basse de la série. A ces compositions, l'anisotropie magnétocristalline est quasi nulle. Il s'ensuit une diminution de l'énergie des parois de Bloch, réduisant les forces d'épinglage exercées par les inclusions. La magnétostriction étant aussi très faible, le déplacement des parois n'est pas gêné non plus par l'apparition de contraintes au niveau des domaines, comme discuté au paragraphe 3.7.7. Ces deux particularités sont à l'origine des hautes perméabilités observées qui trouvent une application dans les domaines suivants : transformateurs de mesure, têtes d'enregistrement, transformateurs haute fréquence, transformateurs d'impulsions, filtres, blindages magnétiques, amplificateurs magnétiques, etc.

3.9.5 Alliages spéciaux

Les *alliages au cobalt* présentent les plus fortes inductions à saturation et les températures de Curie les plus élevées. Le cobalt est soluble dans le fer jusqu'à une concentration de 75%, la structure est cubique centrée.

Au voisinage de 30% de cobalt, l'alliage peut être moulé, procédé de mise en forme particulièrement adapté à la fabrication de pôles d'aimants.

A 50% de cobalt environ (Permendur), la perméabilité est plus élevée, l'induction à saturation restant proche du maximum (2,43 T). Des propriétés mécaniques satisfaisantes ne sont obtenues que par l'adjonction de 1,5% à 2% de vanadium. Le laminage à chaud et à froid devient ainsi possible. Ce genre d'alliages est utilisé dans les générateurs embarqués à bord des avions où leur valeur de B_{sat} permet d'économiser poids et espace. Ils sont également précieux pour la fabrication des membranes d'écouteurs

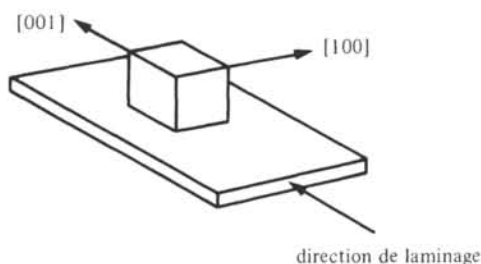


Fig. 3.95

téléphoniques, car ils conservent une perméabilité relative différentielle élevée en présence de champs continus importants.

L'alliage à 7% Co, 70% Ni, 23% Fe (Perminvar) présente une perméabilité très constante en fonction du champ magnétique. De l'ordre de 850, elle ne varie pas de plus d'un pour-cent entre 0 et 0,06 T.

Une concentration d'aluminium dans le fer comprise entre 0 et 16% donne des alliages dont les propriétés magnétiques sont comparables à celles du fer silicié. Par rapport à ce dernier, ils présentent l'avantage d'une meilleure ductilité. La résistivité croît assez linéairement avec la concentration d'aluminium, et vaut environ 2 fois celle du fer silicié, à 16% d'aluminium. La perméabilité initiale est en générale plus élevée dans les alliages d'aluminium, tandis que la perméabilité maximum est supérieure dans le fer silicié. L'alliage à 13% d'aluminium (Alfer) possède une forte magnétostriction. A 16% d'aluminium (Alperm, Vacodur), la plus haute perméabilité est atteinte. L'usage de ces alliages est limité en raison des dommages coûteux que l'oxyde d'aluminium, formé en surface, inflige aux laminaires.

Le nickel avec 0,3% environ de manganèse présente une forte magnétostriction et une résistance élevée à la corrosion. On l'utilise, par exemple, comme transducteur pour l'émission d'ultrasons.

Tout traitement mécanique (déformation), ou thermique (chauffage exagéré) non prévu dans le processus normal d'élaboration, ou dans les conditions d'utilisation peut avoir sur un matériau magnétique des conséquences dramatiques. Les alliages

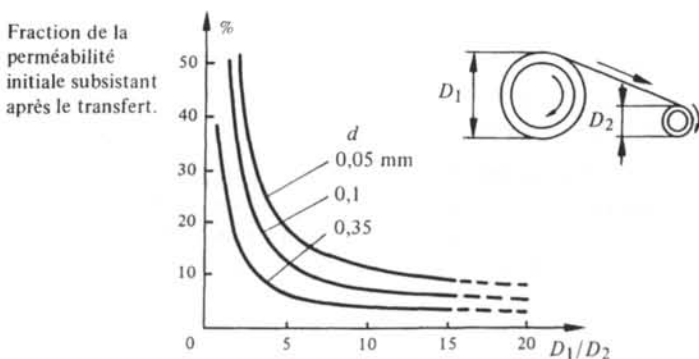


Fig. 3.96 Cas d'un ruban de Permalloy (78% Ni, 4% Mo, 5% Cu, 13% Fe) d'épaisseur d . D'après [45].

présentant la plus haute perméabilité sont les plus sensibles. A titre d'illustration, la figure 3.96 représente la diminution de perméabilité d'un ruban de Permalloy, provoquée par le simple transfert de ce ruban, d'un tambour de diamètre D_1 sur un tambour de diamètre D_2 .

3.9.6 Ferrites

Les ferrites sont environ deux fois plus légers que le fer. Ils contiennent 4 ions non magnétiques (oxygène) pour 3 ions magnétiques, dans la structure spinelle. Ces caractéristiques, ainsi que le mécanisme d'alignement des moments magnétiques particulier aux ferrites (§ 3.6.3) limitent de manière absolue l'induction à saturation de ces matériaux. Elle est approximativement 5 fois plus faible dans les ferrites que dans les alliages magnétiques.

Par comparaison avec les métaux toujours, la perméabilité initiale et la perméabilité maximum en basse fréquence, sont également plus faibles, parfois de plusieurs ordres de grandeur; Le champ coercitif est plus élevé. Dans un domaine de fréquences qui peut être assez étendu, les pertes magnétiques des moins bons ferrites peuvent être supérieures à celles des rubans magnétiques les plus minces, et surtout à celles des noyaux comprimés. Par contre, la perméabilité des ferrites dépasse le plus souvent très largement celle des noyaux comprimés.

Une résistivité électrique supérieure à celle des alliages magnétiques, dans un rapport pouvant atteindre 14 ordres de grandeur et même davantage est la qualité maîtresse des ferrites, compensant les inconvénients qui viennent d'être énoncés.

Les ferrites et les alliages sont assez dissemblables pour posséder chacun des champs d'application spécifiques. Très schématiquement, le domaine des gros circuits est réservé aux alliages, alors que celui des très hautes fréquences l'est aux ferrites. Il n'y a guère concurrence que pour les composants en électromécanique et en électronique quand les fréquences ne sont pas trop élevées.

Les performances modestes des ferrites en basse fréquence, en termes de μ_r et H_c ne sont pas imputables à des limitations fondamentales comme dans le cas de B_{sat} . Elles reflètent les difficultés à obtenir, lors du processus de fabrication, une maîtrise des taux d'impuretés et des structures aussi complète que dans le cas des métaux.

Répertoriés par leurs propriétés les plus caractéristiques, les ferrites se divisent en trois classes :

- les ferrites à haute perméabilité;
- les ferrites à faibles pertes en haute fréquence;
- les ferrites à pertes par résonance (§ 3.9.7).

La famille des *ferrites au manganèse* $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ est la plus représentative des ferrites à haute perméabilité. La perméabilité initiale est de l'ordre de 500 à 10 000, selon les nuances. La résistivité est relativement basse en raison de la présence d'ions ferreux dans les sites B. Ces ions libèrent des électrons selon la réaction.



caractérisée par une faible énergie d'activation. Une certaine concentration d'ions Fe^{2+} est par ailleurs nécessaire pour diminuer l'anisotropie magnétocristalline. Il n'est donc pas possible d'obtenir *simultanément* une haute perméabilité et de faibles pertes par

courants de Foucault. En admettant que la fréquence utile maximum est celle où la perméabilité est réduite, par les courants de Foucault, à la moitié de sa valeur en courant continu, les ferrites au manganèse peuvent être employés jusqu'à quelques centaines de kHz.

La famille des *ferrites au nickel* $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ est la plus représentative des ferrites à faibles pertes en haute fréquence. La présence d'ions ferreux peut être évitée ici, en provoquant un léger déficit en fer par rapport à la valeur théorique de 2 ions par molécule. Il en résulte une résistivité supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des ferrites au manganèse, rendant dans la plupart des cas les pertes par courants de Foucault totalement négligeables. Les pertes liées à la présence de défauts à l'intérieur des grains sont également faibles, par le fait que les grains sont suffisamment petits pour ne constituer souvent qu'un seul domaine magnétique. La polarisation ne s'établit donc que par rotation et tout mécanisme dissipateur lié au mouvement des parois de Bloch est évité. La perméabilité initiale s'en trouve malheureusement diminuée.

Le procédé de fabrication des ferrites est semblable à celui des céramiques (§ 4.10.2) Les figures 3.97 et 3.98 montrent un échantillonnage de noyaux en ferrite.

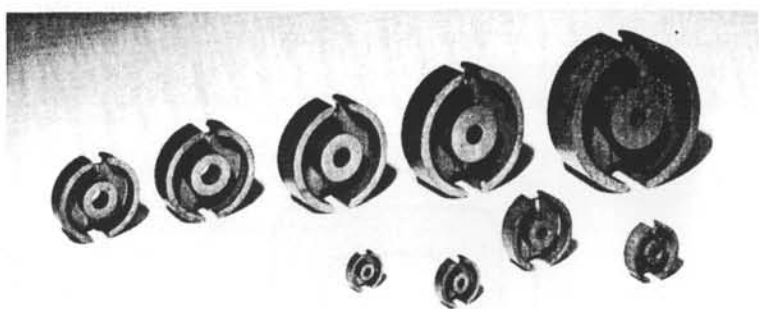


Fig. 3.97 Série de noyaux pour la confection d'inductances en pots, d'après [47].

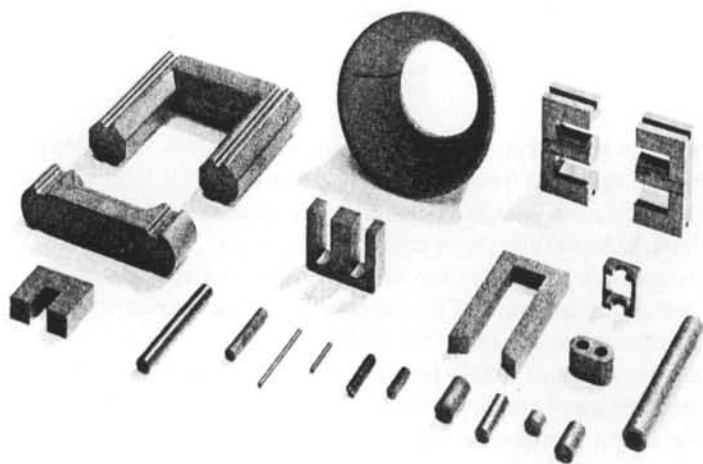


Fig. 3.98 Types de noyaux utilisés dans les téléviseurs, d'après [47].

3.9.7 Ferrites à pertes par résonance

En plus des pertes étudiées jusqu'ici, qui varient régulièrement avec la fréquence, les matériaux magnétiques présentent des pertes par résonance provoquées principalement par une résonance des spins eux-mêmes.

Un moment magnétique m , libre, placé dans un champ continu H , s'anime d'un mouvement de précession. Pour le spin d'un électron libre, la fréquence f_p de précession se déduit de l'équation suivante ([39] chap. 3)

$$f_p = \frac{1}{2\pi} \mu_0 \frac{e}{m_n} H = \nu H \quad (3.152)$$

$$\nu = 35 \text{ kHz/Am}^{-1} \quad (3.153)$$

Dans un ferrite où, par exemple, $B = 0,5 \text{ T}$, on aurait $H = 1/\mu_0 0,5 \text{ T} \cong 4 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$, d'où $f_p = 14 \text{ GHz}$. Ce calcul simple suffit à montrer que la résonance des spins se produit dans le domaine des hyperfréquences.

Le mouvement de précession d'un spin isolé pourrait durer indéfiniment. Il n'en est pas de même si ce spin est celui d'un électron appartenant à un atome faisant partie d'un cristal, car l'interaction spin-réseau cristallin exerce un effet d'amortissement sur le mouvement de précession. Ce mouvement cesse donc après un nombre plus ou moins grand de révolutions, mais de toute façon après un temps très court. Le transfert d'énergie du spin au réseau accompagnant ce processus est à l'origine des pertes par résonance.

Le schéma d'un dispositif exploitant ces pertes est donné à la figure 3.99.

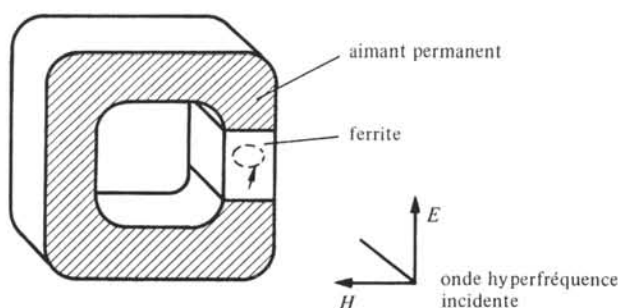


Fig. 3.99

L'aimant permanent aligne dans le ferrite les axes de précession. Quand la fréquence de l'onde incidente est égale à la fréquence de précession des spins, l'onde transfère la plus grande part possible de son énergie à l'ensemble des spins, qui la cèdent à leur tour au réseau cristallin dans lequel elle prend la forme calorifique.

Le mouvement de précession forcée des spins peut être uniforme, mais il peut exister aussi des ondes de spin. Ces dernières sont formées par une variation spatiale progressive de l'orientation des spins (fig. 3.100).

Ces ondes se propagent dans le ferrite, ou forment au contraire un système d'ondes stationnaires. Un grand nombre de composants utilisés en hyperfréquence, dans des circuits à faible ou forte puissance, utilisent plus ou moins le principe présenté à la figure 3.99. On peut citer par exemple les circulateurs, les isolateurs, les déphaseurs, etc.



Fig. 3.100 Représentation schématique d'une onde de spin. H est dirigé selon z . m_s = moment magnétique dû au spin.

Dans les alliages et les ferrites à relativement basse résistivité, la pénétration d'une onde hyperfréquence est extrêmement limitée, et la résonance des spins n'est pas une propriété exploitable.

Les ferrites à haute résistivité les plus intéressants en hyperfréquence possèdent la structure du grenat, ou la structure spinelle.

Les *ferrites au nickel* sont indiqués où une polarisation magnétique importante est nécessaire, leur résonance est large. Ils ont l'inconvénient de présenter des pertes magnétiques et diélectriques relativement élevées, et d'être sensibles aux contraintes mécaniques.

Les *ferrites au lithium* sont plus stables en présence de sollicitations mécaniques et thermiques, car leur température de Curie est plus élevée. Dans un grand nombre de situations, ils représentent le meilleur choix possible, exception faite des cas où l'influence des pertes diélectriques est déterminante.

Sur ce point les *ferrites à structure de grenat* sont nettement supérieures, car ils ne renferment pas d'ions ferreux si le dosage est correct. Leur résonance est étroite. Le matériau le plus courant est le grenat d'yttrium et fer (YIG).

La largeur du domaine de la résonance ne dépend pas seulement de la composition, mais encore d'autres facteurs tels que la forme de l'échantillon, son état de surface, le champ appliqué, la microstructure (dimension et orientation des grains), les traitements thermiques, etc... L'effet du champ appliqué est illustré à la figure 3.101, pour le cas d'un ferrite $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$. Les pertes sont exprimées par la composante imaginaire de la perméabilité μ''_r (3.133).

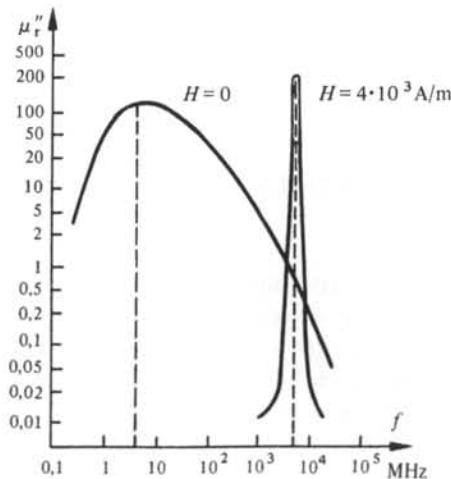


Fig. 3.101 D'après [45].

La variation de la fréquence de résonance en fonction de H est linéaire, comme en témoigne la figure 3.102. Le même comportement était prévu pour des spins libres, par l'équation (3.152). De plus, la pente de la droite est très voisine de la valeur de ν . Une bibliographie importante sur les propriétés et les applications des ferrites en hyperfréquences est reportée à la fin de [37] qui constitue une synthèse sur le sujet.

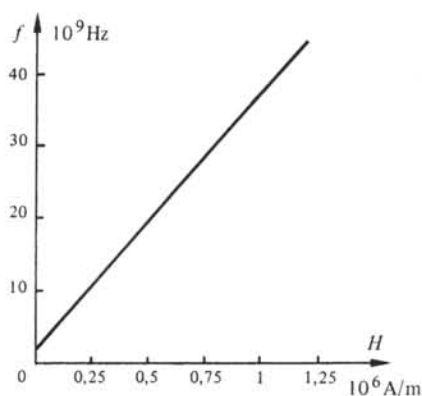


Fig. 3.102 $f_p(H)$ dans un échantillon polycristallin sphérique de ferrite $NiFe_2O_4$, d'après [34].

3.9.8 Noyaux comprimés

Les noyaux comprimés sont constitués d'une poudre de fer, ou d'alliage fer-nickel, dont le diamètre des grains est de l'ordre de $50 \mu\text{m}$ à $100 \mu\text{m}$. Ces grains, enrobés d'un isolant, sont comprimés en présence d'un liant adéquat pour obtenir le noyau, généralement de forme toroïdale. La fine division du matériau magnétique réduit fortement les pertes par courants de Foucault, ce qui rend les noyaux comprimés utilisables jusqu'à quelques centaines de kHz. Il faut toutefois remarquer que ce résultat n'est obtenu qu'au prix d'un sacrifice important touchant la perméabilité, dont la valeur est généralement comprise entre 10 et 100. L'isolation de chaque grain constitue un entrefer. L'effet cumulé de ces entrefers explique que la perméabilité du noyau soit de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle des grains eux-mêmes. L'usage des noyaux comprimés est en voie de disparition, ils sont remplacés par les ferrites.

3.10 MATÉRIAUX MAGNÉTIQUES DURS

3.10.1 Introduction

La seule application des matériaux magnétiques durs réside dans la fabrication des aimants permanents. L'usage de ces aimants est très répandu et touche par exemple les domaines suivants : moteurs, générateurs et autres machines tournantes, écouteurs téléphoniques et haut-parleurs, instruments de mesure, composants hyperfréquence, supports d'enregistrement : bandes et disques magnétiques. L'industrie des biens de consommation en absorbe également une quantité importante. Dans son ensemble, le marché des matériaux magnétiques durs égale ou même surpasse légèrement, financièrement parlant, le marché des matériaux magnétiques doux.

L'unique fonction d'un aimant permanent est de créer un champ magnétique extérieur. Cela implique que l'aimant possède des pôles, qui sont les régions dans lesquelles sa polarisation I présente une composante normale à la surface. L'intensité des pôles se mesure par la densité superficielle des masses magnétiques σ_m (3.85) qui y sont accumulées. Ces masses provoquent un champ démagnétisant H_d (sect. 3.7.5).

Un échantillon de matériau magnétique dur ne devient un aimant permanent, qu'après avoir subi l'action d'un champ magnétique H_{mag} destiné à provoquer, au niveau des domaines, les modifications irréversibles de la polarisation amenant l'apparition des pôles. Dans le diagramme $B-H$ (fig. 3.103) cette opération correspond au trajet O.S.P.

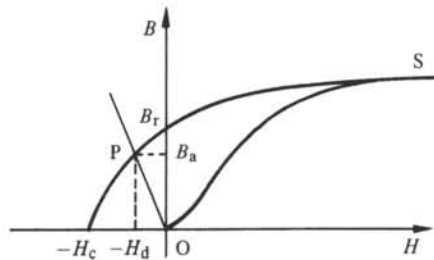


Fig. 3.103

Le champ démagnétisant, inexistant au départ, se crée progressivement et se stabilise à la valeur H_d lorsque H_{mag} revient à zéro. La présence des pôles réduit donc, par H_d , l'induction dans l'aimant à une valeur B_a , inférieure à B_r . Rappelons que B_r , valeur spécifique du matériau, est déterminée sur un échantillon ne présentant pas de pôles (forme torique).

La droite OP est appelée droite de charge (§ IX.3.2.5), et la portion du cycle principal pour laquelle $B > 0$ et $H < 0$, caractéristique de désaimantation. La pente de la droite de charge variant en fonction de la forme de l'aimant et de l'occupation de son entrefer, la connaissance complète de la caractéristique de désaimantation est nécessaire pour le calcul des aimants (chap. IX.3).

Le maximum du produit BH sur la caractéristique de désaimantation est une donnée importante. En effet, le meilleur usage du matériau magnétique est obtenu en régime statique quand l'aimant travaille à BH maximum.

3.10.2 Alnico, Ticonal

Les alliages les plus largement utilisés comme matériaux magnétiques durs comportent en plus du fer, du cobalt et du nickel, puis, dans des proportions plus restreintes, de l'aluminium et du cuivre, parfois d'autres éléments encore. Connus sous les appellations générales Alnico ou Ticonal, ces matériaux portent encore un grand nombre de marques de fabrique différentes. Dans la suite, on les désignera simplement par Alnico.

Les Alnicos sont très durs et cassants, de sorte que la mise en forme se fait à la fabrication même de l'alliage par coulée ou frittage. Le premier procédé donne des grains très gros, de l'ordre de \dots mm de diamètre, le second des grains beaucoup plus petits.

La dureté magnétique des Alnicos est obtenue par un traitement thermique qui

leur confère une structure particulière. L'alliage est tout d'abord chauffé à $1\,250^{\circ}\text{C}$ jusqu'à l'obtention d'une solution solide homogène, appelée phase α . Au cours d'un refroidissement, effectué à la vitesse de 1°C par seconde environ jusqu'à une température inférieure à 500°C , apparaît une seconde phase α' , enrichie en fer et cobalt, et très magnétique. Pendant un recuit à 600°C , α' s'enrichit encore en fer et cobalt au détriment de α , à tel point que α pourra même devenir paramagnétique. Finalement, α' se présente sous la forme de petits cylindres allongés d'un diamètre de 30 nm et d'une hauteur de 120 nm environ alignés sur la direction $\langle 100 \rangle$ de α . La dimension réduite de ces cylindres fait qu'ils ne peuvent contenir qu'un seul domaine magnétique. Leur forme allongée leur confère une très haute énergie magnétostatique (§ 3.7.5), qui lie fortement la direction de polarisation à l'axe des cylindres. La dureté des Alnicos tire donc son origine de la forme des particules mono-domaine qui les constituent.

Un échantillon polycristallin ayant subi le traitement qui vient d'être décrit sera, à l'échelle macroscopique, magnétiquement isotrope. Cela présente rarement un avantage. Par contre, en produisant une anisotropie il serait possible d'augmenter B_r et H_c . Dans ce but, on peut appliquer un champ magnétique pendant la formation du précipité. Le développement des cylindres dont l'axe coïncide avec la direction $\langle 100 \rangle$ la plus proche du champ est alors favorisé, car cette disposition minimise l'énergie magnétostatique (en présence du champ). L'anisotropie magnétique est encore accentuée si l'on a provoqué, en contrôlant la solidification de l'alliage, une structure dans laquelle les axes des grains sont orientés préférentiellement dans la direction de polarisation. Les améliorations obtenues apparaissent dans la figure 3.104.

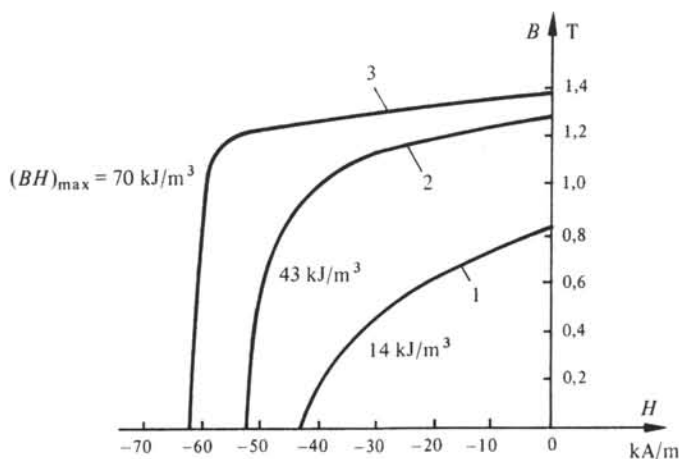


Fig. 3.104 D'après [48] : 1, Alnico à structure granulaire isotrope, recuit sans champ magnétique; 2, Alnico à structure granulaire isotrope, recuit sous champ magnétique; 3, Alnico à structure granulaire orientée, recuit sous champ magnétique.

3.10.3 Ferrites

Par leur structure hexagonale, les *ferrites au baryum et au strontium* (§ 3.6.7) présentent une forte anisotropie magnétocristalline, qui en fait des matériaux magnétiques durs aux propriétés intéressantes. Leur caractéristique de désaimantation se dif-

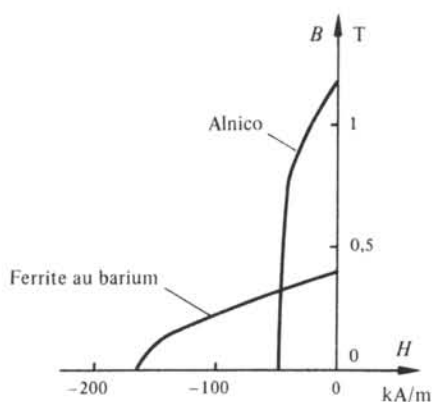


Fig. 3.105

férencie nettement de celle des Alnicos, par un champ coercitif plus élevé et une induction rémanente plus basse (fig. 3.105).

La meilleure utilisation des ferrites est donc obtenue dans les aimants de forme aplatie, polarisés dans le sens de l'épaisseur. Les ferrites supportent bien le grand facteur démagnétisant de cette géométrie, qui présente par ailleurs l'avantage de compenser leur relativement faible rémanence en offrant une importante section au passage de B . Par comparaison, les aimants en Alnicos doivent avoir une forme allongée.

Les ferrites sont plus légers et passablement moins chers que les Alnicos, ils permettent la fabrication d'aimants souples par la dispersion de poudre de ferrite dans des substances telles que les thermoplastiques ou les élastomères.

3.10.4 Autres matériaux

Par les quantités utilisées, les Alnicos et les ferrites viennent nettement en tête. Il existe néanmoins, un grand nombre d'autres matériaux magnétiques durs, dont l'importance est parfois décisive pour certaines applications.

Les *composés de terres rares*, répondant à l'une des formules générales RM , RM_2 , RM_5 et R_2M_{17} font l'objet de recherches intenses en raison de leurs anisotropies magnétocristallines extraordinaires élevées, de l'ordre de 20 fois supérieures à celle du ferrite au baryum par exemple. R désigne une terre rare, ou l'yttrium, et M un métal de transition. Le composé le plus intéressant sur le plan pratique est actuellement le $SmCo_5$ (tab. 3.109). Sa structure est hexagonale comme celle de tous les composés RM_5 . Son prix demeure relativement élevé en raison du coût de raffinage du samarium. (La grande similitude chimique des terres rares rend difficile leur séparation). Avec la formule R_2M_{17} il est possible d'utiliser pour R_2 un mélange naturel de terres rares, à prédominance de cérium, ce qui pourrait faire baisser le coût des aimants aux terres rares.

La technique des *poudres comprimées* est également utilisée pour fabriquer des aimants selon le processus suivant. Des particules allongées de Fe-Co sont déposées par voie électrolytique sur un bain de mercure. Leurs dimensions sont telles qu'elles ne contiennent qu'un seul domaine magnétique. Du plomb est ajouté, qui forme amalgame. Le mercure est ensuite évaporé. La fine couche de plomb restant sur les particules sert

de liant lors de la mise en forme de la poudre par pressage. (Il n'est pas nécessaire ici que les grains soient isolés électriquement les uns des autres). Selon qu'on désire un matériau anisotrope ou isotrope, la mise en forme se fera sous champ magnétique ou non. La structure obtenue, formée de grains magnétiques allongés, disposés dans une matrice non magnétique est semblable à celle des Alnicos, avec cet avantage que les dimensions et proportions des grains peuvent être variés beaucoup plus facilement, pour obtenir des caractéristiques particulières. La technique des poudres est très adaptée à la fabrication d'aimants aux formes compliquées et requérant une grande précision mécanique, car la mise en forme de la poudre est l'opération finale, il n'y a pas de recuit ni surtout de frittage entraînant des retraits plus ou moins bien contrôlés. Ces aimants équipent par exemple les micromoteurs, les instruments de mesure, etc.

Les aciers trempés à haute teneur en carbone dont on a fait toutes les aiguilles de boussoles pendant des siècles ne sont plus guère utilisés. Leur prix serait bas mais leurs performances sont aujourd'hui jugées insuffisantes, sauf dans le cas de l'acier contenant 3,5 % de chrome. La dureté magnétique de ces matériaux est due à la présence d'inclusions et de microcontraintes freinant le déplacement des parois de Bloch.

Signalons pour terminer qu'il existe des alliages faisant exception à la règle selon laquelle les matériaux durs magnétiquement, le sont aussi mécaniquement. Le plus célèbre d'entre eux est certainement l'alliage CoPt, le matériau magnétique le plus cher jamais produit à l'échelle industrielle, pour son H_c élevé, et remplacé aujourd'hui par les composés de terres rares.

3.10.5 Matériaux pour l'enregistrement magnétique

Le support des enregistrements magnétiques est constitué d'une fine couche d'oxyde magnétique disposé dans un liant plastique adéquat, et déposé sur une bande ou un disque.

Un oxyde de fer, la *maghémite*, est utilisé très couramment. Son champ coercitif est bien adapté aux exigences de l'enregistrement, c'est à dire relativement bas (~ 20 - 25 kA/m). Sa stabilité chimique est excellente et son coût faible. Il ne comporte que des ions trivalents et possède la structure spinelle de Fe_3O_4 , dans laquelle un sixième des sites B reste vacant. Il se présente sous la forme de particules allongées de 0,1 microns de diamètre et 0,6 microns de longueur environ, ne contenant qu'un seul domaine magnétique. La dureté magnétique provient donc de l'énergie magnétostatique développée par la forme des domaines. Lors de la fabrication d'une bande magnétique, on aligne au moyen d'un champ les particules de façon à ce que leur grand axe soit parallèle au sens de défilement de la bande. C'est ainsi que l'induction rémanente maximum est atteinte, car la tête d'enregistrement polarise la bande dans son sens de défilement.

Le dioxyde de chrome CrO_2 cristallise dans la structure du rutil (TiO_2) et se présente également sous forme de grains allongés. C'est un concurrent de la maghémite, avec un champ coercitif légèrement plus élevé.

3.11 TABLEAUX DE PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

Les propriétés les plus importantes des matériaux magnétiques usuels sont indiqués aux tableaux 3.106 à 3.109.

Tableau 3.106 Alliages magnétiques doux, d'après [49].

Composition approximative % pondéral			Epaisseur (1) mm	Perméabilité		Champ coercitif A/m	Induction à saturation (3) T	Pertes mag. totales à 50 Hz W/kg (4)	Temp. de Curie °C	Résistivité $10^{-6} \Omega \cdot m$
Fe	Ni	Autres éléments		Initiale (2)	Maximum					
100			massif	1 500	30 000	12	2,15		770	0,1
97		3 Si (5)	0,3	2 000	35 000	10	2,03	1,0 (1,5)	750	0,4
64	36		0,3	4 000	20 000	16	1,30	0,55 (1,0)	250	0,75
55-50	45-50		0,2	12 000	80 000	4	1,55	0,25 (1,0)	440	0,45
46-32	54-68		0,1	60 000	125 000	1,2	1,50	0,1 (1,0)	540	0,45
28-17	72-83	(6)	0,2	50 000	120 000	1,2	0,80	0,025 (0,5)	400	0,55
28-17	72-83	(6)	0,1	150 000	300 000	0,4	0,78	0,01 (0,5)	400	0,6
50		50 Co	0,3	1 000	12 000	110	2,35	5,5 (2,0)	950	0,35
84		16 Al	0,2	8 000	40 000	4	0,9	0,05 (0,5)	350	1,45

(1) Epaisseur de l'échantillon sur lequel les caractéristiques de ce tableau ont été déterminées.

(2) Mesurée avec $\dot{H} = 0,4 \text{ A/m}$.

(3) Valeur théorique, correspondant à la polarisation à saturation (3.100).

(4) Les valeurs entre parenthèses désignent les valeurs de crête de l'induction correspondante en Tesla.

(5) Fe-Si orienté : texture de Goss (fig. 3.91); induction dans le sens du laminage.

(6) Les concentrations d'éléments d'addition tels que Cu, Cr, Mo et les traitements thermiques distinguent ces deux alliages.

Tableau 3.107 Ferrites doux au manganèse-zinc, d'après [50].

Nuance	Perméabilité initiale (1)	Champ coercitif A/m	Induction rémanente T	Induction à saturation (2) T	Facteur de pertes résiduelles $\text{tg } \delta_r / \mu_r$ (3) 10^{-6}	Coefficient (4) d'hystérésis de Legg 10^9 T^{-1}	Pertes (5) magnétiques totales W/dm^3	Résistivité $\Omega \cdot \text{m}$
I	800- 2 500	10-30	0,08-0,14	0,35-0,5	2-10	0,3-1,3	45-130	0,5-7
II	500- 1 000	40-100	0,15-0,20	0,4	5-15	0,48-1,9	250	1-20
III	1 500-10 000	2,8-24	0,07-0,14	0,3-0,5	4-60	0,1-1,3	50-150	0,02-0,5
IV	1 000- 3 000	10-30	0,1-0,25	0,35-0,52			50-120	0,2-1,0

- (1) Mesurée à $f < 10 \text{ kHz}$ et $\hat{B} < 0,1 \text{ mT}$.
 (2) Valeur pratique à $H = 1 \text{ kA/m}$.
 (3) Mesuré à $\hat{B} < 0,1 \text{ mT}$, $f = 100 \text{ kHz}$.
 (4) Mesuré à $\hat{B} = 1 \text{ mT}$, $f = 10 \text{ kHz}$.
 (5) Mesurées à $\hat{B} = 200 \text{ mT}$, $f = 10 \text{ kHz}$.

Exemples d'application :

- Nuance I Inductances en basse fréquence ($< 200 \text{ kHz}$).
 Nuance II Inductances en moyenne fréquence, antennes (100 kHz - 2 MHz).
 Nuance III Transformateurs à large bande, transformateurs d'impulsions.
 Nuance IV Transformateurs de puissance, applications nécessitant B_{sat} élevé ($< 100 \text{ kHz}$).

Remarque : la majorité des fabricants de ferrites fournissent des matériaux correspondant à chacune de ces nuances.

Tableau 3.108 Ferrites doux au nickel-zinc, d'après [50].

Nuance	Perméabilité initiale (1)	Champ coercitif A/m	Induction rémanente T	Induction à saturation et champ correspondant		F. de pertes résiduelles $\text{tg} \delta_T / \mu_r$ 10^{-6}	Fréquence correspond. MHz	Coefficient (2) d'hystérésis de Legg 10^9 T^{-1}	Résistivité $\Omega \cdot \text{m}$
				T	kA/m				
I	2 000	20	0,85	0,26	1	20	0,1	6,4	10
II	500-1 000	16-50	0,15-0,19	0,28-0,34	1	150-300	1	4,8-14	$10-10^7$
III	160-490	80-160	0,12-0,16	0,3-0,36	2	50-200	3	11-16	$> 10^3$
IV	70-500	160-500	0,24-0,34	0,25-0,42	4	60-120	10	1,6-48	$> 10^3$
V	35-65	300-500	0,15-0,20	0,24-0,28	4	200-1 000	30	64-95	$> 10^3$
VI	12-30	500-1 600	0,08-0,15	0,15-0,26	8	200-500			
VII	10	800-1 600	0,05-0,1	0,1-0,2	8				

(1) Mesurée à $f < 10 \text{ kHz}$, $\hat{B} < 0,1 \text{ m T}$.

(2) Mesuré à 10 kHz et $\hat{B} < 0,1 \text{ m T}$.

(3) Mesuré à $\hat{B} < 0,1 \text{ m T}$.

Exemples d'application :

Nuance I Transformateurs à large bande (1-300 MHz) et d'impulsion ($< 0,1 \mu\text{s}$).

Nuance II Transformateurs à large bande (5-300 MHz) et de puissance (0,1-1 MHz).

Nuance III Antennes pour ondes longues et moyennes, transformateurs de puissance, de 0,5-5 MHz.

Nuance IV Antennes pour ondes courtes, transformateurs de puissance et inductances, de 2-30 MHz.

Nuance V Inductances pour $f = 10-40 \text{ MHz}$.

Nuance VI Inductances pour $f = 20-60 \text{ MHz}$.

Nuance VII Inductances pour $f > 30 \text{ MHz}$.

Tableau 3.109 Matériaux magnétiques durs, d'après [45, 51].

Matériau	Composition % pondéral	Induction rémanente T	Champ coercitif kA/m	BH max J/dm ³
Acier au chrome	96,5 Fe 3,5 Cr	0,95	5,3	2,3
Alnicos coulés	Al Ni Cu Co Fe			
Alnico (1)	10 18 13 6 63	0,7	52	13,5
Alnico (2)	8 15 24 3 50	1,2	57	40
Alnico (3)	8 15 24 3 50	1,3	56	52
Ferrites orientés	Ba O·6 Fe ₂ O ₃	0,39	190	28
	Sr O·6 F ₂ O ₃	0,34	260	23
Composé de terre rare	SmCo ₅	0,9	720	160
Poudre comprimée anisotrope	72 Pb 10 Co 18 Fe	0,68	76	24

- (1) Structure granulaire isotrope recuit sans champ magnétique.
 (2) Structure granulaire isotrope recuit sous champ magnétique.
 (3) Structure granulaire anisotrope recuit sous champ magnétique.

3.12 EXERCICES

3.12.1 On a mesuré la susceptibilité relative du nickel en fonction de la température (tab. 3.110).

Tableau 3.110

T° C	500	600	700	800	900
χ_r	$4,35 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$

Montrer que ces résultats sont conformes à la loi de Curie-Weiss.

Déterminer la température de Curie. Calculer le nombre moyen de magnétons de Bohr par atome.

3.12.2 Comment varierait le moment magnétique moléculaire d'un ferrite à structure spinelle, répondant à la formule MFe_2O_4 , en fonction des quantités relatives de matière présentes en structure normale et en structure inversée. Considérer les cas où M représente le manganèse, puis le nickel.

3.12.3 Calculer la largeur l des domaines à l'équilibre, dans l'échantillon de la figure 3.56. Comparer l'énergie magnétostatique de cette structure avec celle d'un parallélépipède de même dimension ne possédant qu'un seul domaine. Considérer le cas du fer. Dans ce métal $W_{SB} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$, $I_s = 2,15 \text{ Wb/m}^2$. Application numérique pour $a = 1 \text{ cm}$.

3.12.4 Le tore de la figure 3.111 est constitué d'un matériau magnétique caractérisé par les paramètres μ_{ri} et ν du modèle de Rayleigh. Calculer les valeurs moyennes de ces paramètres applicables au tore, en tenant compte de la variation du champ magnétique en fonction du rayon. Exprimer ces paramètres en fonction du rapport $X = r_e/r_i$.

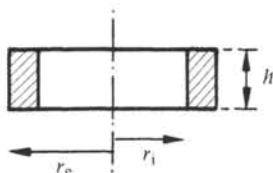


Fig. 3.111

3.12.5 Démontrer la relation (3.117) en se référant à la figure 3.79, sur laquelle on fera tendre a vers l'infini.

3.12.6 Calculer le nombre de spires et la résistance en fonction de la fréquence, à 800, 1 600, 2 400, 3 200 Hz, d'une bobine de 160 mH traversée par un courant de 1 mA. Le matériau magnétique possède les coefficients de Jordan suivants : $t = 2,5 \cdot 10^{-3} \Omega/\text{H} \cdot \text{Hz}$, $F = 4 \cdot 10^{-6} \Omega/\text{H} \cdot \text{Hz}^2$, $h = 4 \cdot 10^{-2} \Omega/\text{H} \cdot \text{Am}^{-1} \cdot \text{Hz}$, sa perméabilité relative est de 80. La longueur moyenne d'une ligne d'induction vaut 12,6 cm, la section magnétique vaut 2 cm^2 . La résistance de l'enroulement est de 5Ω .

PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES

4.1 INTRODUCTION, GÉNÉRALITÉS

Selon le modèle des bandes d'énergie (sect. 2.6) la matière devient diélectrique, c'est à dire mauvaise conductrice de l'électricité, quand les bandes de conduction et de valence sont séparées par une énergie supérieure à 5 eV. Alors, un très petit nombre seulement d'électrons reçoivent, à température ordinaire, l'énergie thermique nécessaire pour effectuer une transition dans la bande de conduction. Quand la température s'élève la probabilité de transition augmente, et l'on observe pour la conductivité σ une dépendance du type :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

W est interprété comme une énergie d'activation du processus de conduction. La relation (4.1) est valable dans les diélectriques cristallins et amorphes, ainsi que les diélectriques partiellement cristallins tels que les polymères.

Schématiquement, on peut considérer les diélectriques comme des substances dans lesquelles tous les électrons sont si fortement liés à leur(s) atome(s) qu'ils ne peuvent être responsables d'un courant électrique. Dans ces conditions, un courant d'origine ionique est également exclu.

Le fait que les charges présentes dans un diélectrique ne soient pas libres ne signifie nullement qu'elles sont liées de façon absolument rigide les unes aux autres. En particulier, un champ électrique appliqué E déplace légèrement les charges positives et négatives les unes par rapport aux autres, provoquant l'apparition de dipôles électriques. Plusieurs mécanismes différents concourent à l'apparition de ces dipôles (§ 4.3.3). Si E varie au cours du temps, sinusoïdalement par exemple, on observe à partir de certaines fréquences, un déphasage entre ce champ et l'établissement des dipôles (sect. 4.5). Ce déphasage provoque la dissipation d'énergie responsable des pertes diélectriques. Enfin, si le champ électrique ou la température dépassent certaines valeurs, une conduction électrique peut se développer de façon brutale, détruisant le diélectrique localement ou dans sa totalité (sect. 4.7).

La conductivité σ , la permittivité ϵ , les pertes en régime variable $\tan \delta$, le champ électrique maximum admissible E_c sont les quatre grandeurs au moyen desquelles l'ingénieur électricien caractérise le plus souvent un diélectrique. La permittivité et une partie des pertes diélectriques sont liées directement au processus de polarisation (apparition des dipôles). La conductivité et le champ maximum admissible dépendent fortement de la pureté et de la structure des matériaux. L'étude de ces deux grandeurs est essentiellement expérimentale (sect. 4.7). Quelques propriétés spéciales comme la piézoélectricité et la ferroélectricité sont abordées à la section 4.9.

Diélectrique et isolant sont en principe synonymes, bien qu'on parle plus volontiers d'isolant quand les valeurs de σ et E_c sont les plus importantes, et de diélectrique quand ce sont celles de ϵ et $\tan \delta$. Par exemple on dit l'isolant d'un câble et le diélectrique d'un condensateur.

Certains isolants développés et utilisés dès le siècle dernier ont des propriétés remarquables et sont encore employés actuellement comme le papier, l'huile minérale, le verre, etc. L'industrie des polymères et de récents développements dans le domaine des céramiques marquent aujourd'hui très fortement le marché des isolants. Les matériaux industriels les plus importants sont décrits aux sections 4.10 à 4.14.

4.2 LOIS MACROSCOPIQUES, DÉFINITIONS

4.2.1 Electrostatique dans le vide. Rappel

Deux charges électriques ponctuelles q_1 et q_2 séparées par une distance r_{12} (fig. 4.1) exercent l'une sur l'autre des forces F_1 et F_2 données par la loi de Coulomb :

$$F_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{12}^2} \frac{r_{12}}{r_{12}} = -F_1 \quad (4.2)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et vaut $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

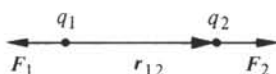


Fig. 4.1 Cas où q_1 et q_2 sont de même signe.

Un ensemble de charges q_i crée dans l'espace un champ de déplacement D défini par :

$$\int_A D \, dA = \sum q_i \quad (4.3)$$

Dans cette expression $dA = n \, dA$, dA étant un élément de la surface fermée A contenant les charges q_i (fig. 4.2); n est un vecteur unité perpendiculaire à A et dirigé vers l'extérieur. L'intégrale porte sur toute la surface. On reconnaît en (4.3) l'expression du théorème de Gauss.

Si A est une sphère de rayon r , et si le système de charges se réduit à une charge

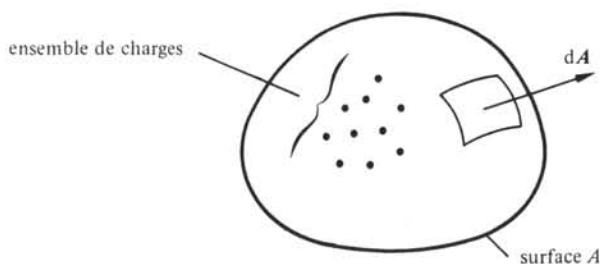


Fig. 4.2

ponctuelle unique q placée au centre de A , (4.3) donne pour valeur de D sur la sphère :

$$D = \frac{q}{4\pi r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (4.4)$$

Dans le cas où A contient une densité volumique de charges ρ l'équation (4.3) s'écrit :

$$\int_A \mathbf{D} \, dA = \int_V \rho \, dV \quad (4.5)$$

où V est le volume délimité par A . Le théorème de la divergence permet d'exprimer (4.5) sous la forme :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (4.6)$$

L'effet d'un ensemble de charges peut non seulement être mesuré par D , mais encore par le champ électrique E . Il existe en un point P de l'espace un champ E lorsqu'une charge q placée en P y subit une force F donnée par :

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} \quad (4.7)$$

Les champs E et D sont *deux mesures différentes d'une même propriété de l'espace* créée par la présence de charges électriques. Il doit donc exister une équation liant ces deux grandeurs. On l'établit facilement en étudiant le système de la figure 4.3.

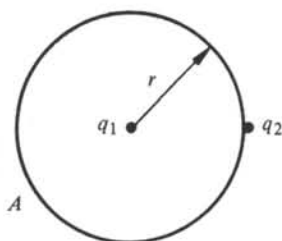


Fig. 4.3

La charge q_2 est infiniment proche de la sphère, mais à l'extérieur de celle-ci, q_1 est au centre. Les équations (4.2), (4.4) et (4.7) permettent d'écrire :

$$\mathbf{F}_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} = \frac{1}{\epsilon_0} D q_2 = q_2 \mathbf{E} \quad (4.8)$$

Dans le vide le champ de déplacement et le champ électrique sont donc liés par la relation :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (4.9)$$

Ces deux grandeurs jouent des rôles totalement comparables, une seule d'entre elles serait suffisante pour décrire les phénomènes. Il n'en sera plus ainsi à l'intérieur de la matière (§ 4.2.6).

4.2.2 Moment dipolaire

Un *dipôle électrique* (§ III 3.3.3) est un système formé de deux charges ponctuelles de même valeur mais de signes opposés, séparées par une distance d (fig. 4.4).

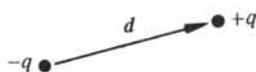


Fig. 4.4 Dipôle électrique (modèle).

L'importance de ce dipôle est mesurée par son *moment dipolaire* p défini par :

$$p = qd \quad (4.10)$$

Si $d \rightarrow 0$ alors que p reste constant on obtient, à la limite, un *dipôle ponctuel*.

Les diélectriques recèlent divers types de dipôles décrits au paragraphe 4.3.3. Aucun d'entre eux ne se présente exactement comme celui de la figure 4.4, mais ce dernier peut servir de modèle pour chacun des types rencontrés.

4.2.3 Vecteur polarisation P

Soit un volume V , limité par la surface fermée A , et contenant N dipôles. La charge globale de V est nulle. Si l'orientation des dipôles est parfaitement aléatoire, V ne présente pas, à l'échelle macroscopique, de propriété particulière. Si par contre l'orientation des dipôles n'est pas aléatoire, V présentera un moment dipolaire macroscopique P_V .

$$P_V = \sum_{i=1}^N p_i \quad (4.11)$$

Dans un volume dV , en principe infinitésimal mais supposé tout de même assez grand pour contenir un nombre élevé de dipôles, on peut définir une *densité de moment dipolaire* P , faisant ainsi le *passage d'un ensemble de dipôles discrets à une distribution continue de moment dipolaire*. Si dp est la somme vectorielle des moments dipolaires contenus dans dV ,

$$P = \frac{dp}{dV} \quad (4.12)$$

On appelle aussi P , *vecteur polarisation* ou simplement *polarisation*. A l'échelle du volume V , dans le modèle continu, l'équation (4.11) s'écrit :

$$P_V = \int_V P \, dV \quad (4.13)$$

4.2.4 Représentation d'un état de polarisation

On peut montrer [52] que le potentiel créé par les moments dipolaires contenus dans V est identique à celui créé par une densité volumique ρ' de charges réparties dans V , complétée par une densité superficielle σ' de charges réparties sur A , et telles que :

$$\sigma' = P \cdot n \quad (4.14)$$

$$\rho' = -\nabla \cdot P \quad (4.15)$$

où n est encore le vecteur unité normal à A et dirigé vers l'extérieur. Les primes sont là

pour indiquer que ces distributions de charges sont fictives. Seuls les dipôles contenus dans V ont une réalité physique. L'intérêt de (4.14) et (4.15) réside en ceci qu'il est toujours possible de **remplacer** dans l'étude d'un système comprenant un milieu polarisé électriquement, l'effet des moments dipolaires par celui de σ' et ρ' . Il en résulte une simplification des calculs et une meilleure compréhension des phénomènes.

La charge globale de V étant nulle,

$$\int_A \sigma' dA + \int_V \rho' dV = 0 \quad (4.16)$$

Dans le cas le plus fréquent où $\nabla \cdot \mathbf{P} = 0$, seule la charge superficielle subsiste (fig.4.5).

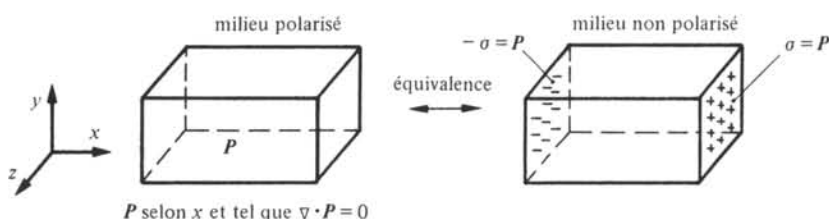


Fig. 4.5

4.2.5 Charges réalisées. Définition

Dans le cas général, un diélectrique peut contenir, en plus des dipôles dont l'effet peut être décrit par σ' et ρ' , des densités de charges superficielles et en volume, σ et ρ , correspondant à la présence de charges réelles.

On appelle ces dernières *charges réalisées* [53] pour les distinguer des charges virtuelles correspondant à σ' et ρ' .

4.2.6 Champ électrique et champ de déplacement à l'intérieur d'un diélectrique

On pourrait définir \mathbf{D} et \mathbf{E} à l'intérieur d'un diélectrique de la même manière que dans le vide, car un diélectrique peut être considéré comme un assemblage de dipôles et charges ponctuelles placés dans le vide. Soient \mathbf{D}_m et \mathbf{E}_m le déplacement et le champ qui résulteraient de cette procédure. L'équation (4.6) prendrait la forme :

$$\nabla \cdot \mathbf{D}_m = \rho + \rho' \quad (4.17)$$

L'équation liant \mathbf{E}_m à \mathbf{D}_m aurait la même forme que (4.9) :

$$\mathbf{D}_m = \epsilon_0 \mathbf{E}_m \quad (4.18)$$

A l'intérieur de la matière, comme dans le vide, les rôles du champ de déplacement et du champ électrique seraient totalement comparables. Une seule de ces grandeurs serait donc suffisante.

Mais, **par convention**, le champ de déplacement dans un diélectrique n'est dû qu'aux charges réalisées. Le champ \mathbf{D}_m tel qu'il est défini par (4.17) n'est pas utilisé en électricité. L'équation (4.9) ne prend donc **pas**, dans la matière, la forme de (4.18). On a :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho = \nabla \cdot \mathbf{D}_m - \rho' \quad (4.19)$$

Par (4.15), à une constante additive près, choisie égale à zéro, il vient :

$$D = D_m + P \quad (4.20)$$

Par convention toujours, le champ électrique à l'intérieur d'un diélectrique résulte de la présence de la polarisation *et* de celle des charges réalisées. Par conséquent,

$$E = E_m \quad (4.21)$$

d'où par (4.18) et (4.20),

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (4.22)$$

4.2.7 Susceptibilité diélectrique. Définition

Dans les diélectriques (ferroélectriques exceptés), la polarisation est provoquée par le champ électrique et disparaît avec lui. Il est donc naturel de poser :

$$P = \chi_r \epsilon_0 E \quad (4.23)$$

On appelle χ_r la *susceptibilité diélectrique relative*. C'est une grandeur sans dimensions. Lorsque χ_r est indépendant de E , on a à faire à un diélectrique linéaire.

4.2.8 Permittivité. Définitions

La forme de (4.23) suggère de contracter les deux termes du second membre de (4.22). On écrit :

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad (4.24)$$

On appelle ϵ_r la *permittivité relative* du diélectrique. Le produit $\epsilon_0 \epsilon_r$, noté souvent simplement ϵ , est appelé *permittivité absolue* du diélectrique.

En éliminant D de (4.22) et (4.24) il vient :

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E \quad (4.25)$$

donc

$$\chi_r = \epsilon_r - 1 \quad (4.26)$$

4.3 POLARISATION À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE

4.3.1 Champ local E_L

Dans un milieu polarisé, le champ électrique varie sur la distance séparant un dipôle de son voisin. Cette variation à l'*échelle microscopique* n'est pas décrite par les équations de Maxwell, qui ne relient entre elles que des grandeurs représentatives à l'*échelle macroscopique*. Ces grandeurs sont des mesures *moyennes* des phénomènes se déroulant à l'échelle des atomes.

Pour calculer la contribution d'un dipôle à la polarisation P en fonction de données microscopiques, il est indispensable de connaître le champ électrique local E_L agissant directement sur ce dipôle. Ce champ peut être calculé en fonction de E et P .

Sans restreindre la généralité du résultat, on établira l'expression de E_L dans le cas d'un champ électrique homogène tel qu'il existe dans un condensateur plan (fig. 4.6 (a)).

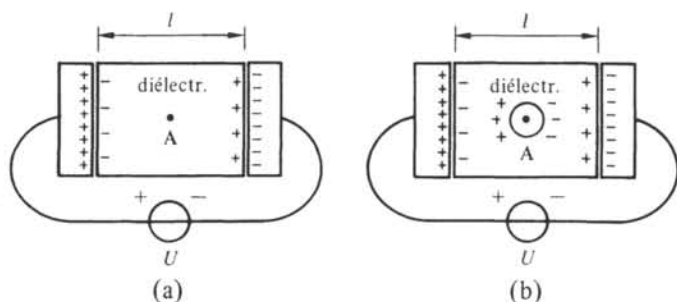


Fig. 4.6 L'effet de P est remplacé par les charges représentées schématiquement dans le diélectrique.

Le champ local au point A comprend deux composantes :

$$E_L = E + E_{\text{dip}} \quad (4.27)$$

où E est le champ imposé par la source de tension U . Ce champ ne dépend pas de la présence du diélectrique entre les armatures du condensateur, il est égal à U/l ; E_{dip} est le champ résultant de la présence de dipôles dans tout le volume du diélectrique.

On calcule facilement E_{dip} par la procédure suivante, due à Lorentz. Le diélectrique est formellement divisé en deux régions par une sphère S centrée en A (fig. 6 (b)). A l'intérieur de S , l'effet de chaque dipôle est pris en compte individuellement, en considérant tout d'abord les plus proches voisins de A, puis les deuxièmes plus proches voisins, et ainsi de suite jusqu'aux voisins situés sur S . Le rayon de la sphère est suffisant pour qu'à l'extérieur de S , la distance des dipôles au point A soit très grande par rapport à la distance séparant deux dipôles voisins. L'effet en A des dipôles extérieurs à S peut donc être remplacé par celui d'une distribution continue de moment dipolaire. On pose par conséquent :

$$E_{\text{dip}} = E_i + E_e \quad (4.28)$$

où E_i et E_e sont les champs créés par les dipôles situés respectivement à l'intérieur et à l'extérieur de S . Le champ E (fig. 4.7) produit par un dipôle ponctuel p s'exprime en coordonnées polaires (§ 4.16.1) par :

$$E_r = \frac{2p}{4\pi\epsilon_0} \frac{\cos\theta}{r^3} \quad (4.29)$$

et

$$E_\theta = \frac{p}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sin\theta}{r^3} \quad (4.30)$$

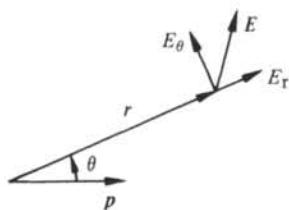


Fig. 4.7

Dans un cristal où les voisins de A sont disposés selon la figure 4.8 (réseau cubique), on déduit des équations (4.29) et (4.30) que $E_i = 0$.

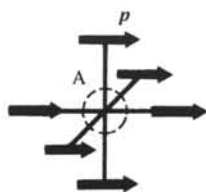
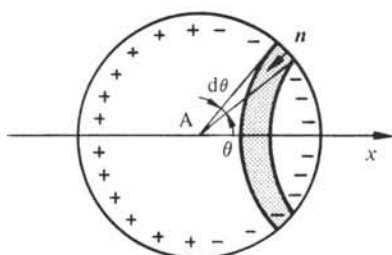


Fig. 4.8

L'effet des dipôles extérieurs à S peut être remplacé par une distribution superficielle de charges $\sigma'(\theta)$ située sur S (fig. 4.9).

Fig. 4.9 E et P sont portés par x .

Selon (4.14) la charge dq' portée par le segment élémentaire de la figure 4.9 vaut :

$$dq' = -P \cos \theta \, 2\pi r^2 \sin \theta \, d\theta \quad (4.31)$$

La force élémentaire dF due à dq' agissant sur une charge positive q placée en A est, par raison de symétrie, portée par x . En comptant dF positivement dans le sens de x on a, par la loi de Coulomb,

$$dF = \frac{q \, dq'}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos \theta \quad (4.32)$$

d'où la force totale, sur q :

$$F = \frac{Pq}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta \, d\theta = -\frac{Pq}{2\epsilon_0} \left. \frac{\cos^3 \theta}{3} \right|_0^\pi \quad (4.33)$$

Le champ créé en A par les dipôles extérieurs à S vaut donc

$$E_e = \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (4.34)$$

Finalement, le champ local agissant sur un dipôle est donné par l'expression

$$E_L = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (4.35)$$

D'autres approximations du champ local (§ 4.16.2) ne font pas appel à l'hypothèse d'un réseau cubique.

4.3.2 Facteur de polarisation α . Définition

Soit p le moment dipolaire d'un atome ou d'une molécule, projeté sur le champ local E_L auquel cet atome ou cette molécule est soumis. On appelle facteur de polarisation α le rapport

$$\alpha = \frac{p}{E_L} \quad F \cdot m^2 \quad (4.36)$$



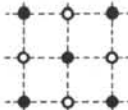
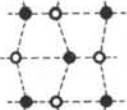
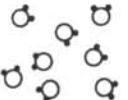



Si N est le nombre volumique des porteurs de p , la polarisation due à ces derniers vaut


$$P = N \alpha E_L \quad (4.37)$$


4.3.3 Mécanismes de polarisation


Les plus importants mécanismes concourant à l'apparition de p sont représentés schématiquement dans le tableau 4.10 :


Tableau 4.10


Type de polarisation	$E = 0$	\xrightarrow{E}
Electronique		
Ionique		
par orientation		
Interfaciale		

 atome
noyau

 anion

 cation

 molécule
polaire

 grain

Les déplacements des charges sont très fortement exagérés.

- *La polarisation électronique* est due à un déplacement relatif du noyau de l'atome par rapport à l'ensemble des électrons qui l'entourent. Tous les atomes présentent, à des degrés divers, ce type de polarisation qui s'établit en un temps très court, et reste sensible jusqu'à des fréquences dépassant celles de la lumière visible (10^{15} Hz). C'est pourquoi la polarisation électronique est appelée souvent polarisation optique.

- *La polarisation ionique* ne se rencontre que dans les cristaux ioniques. Elle résulte du déplacement en sens contraires des ions de signes opposés. Cette polarisation s'établit plus lentement que la précédente, elle se manifeste jusqu'à des fréquences comprises entre les hyperfréquences et l'infrarouge.
- Le plus souvent, une molécule formée d'atomes différents possède un moment dipolaire *spontané*, c'est-à-dire indépendant de l'existence d'un champ extérieur. En l'absence d'un tel champ, ces moments sont orientés de façon aléatoire, de sorte qu'il n'y a pas de polarisation macroscopique observable. Sous l'effet d'un champ, par contre, les moments ont tendance à s'aligner. Il en résulte une polarisation appelée *polarisation par orientation*, se manifestant jusqu'à des fréquences comprises entre 1 kHz et 1 MHz. En plus de ce phénomène d'orientation, le champ peut faire varier le moment de la molécule, par déformation de cette dernière et de ses orbitales.
- Les porteurs de charges, jamais totalement absents dans un diélectrique, migrent sous l'effet du champ et ont tendance à se concentrer autour de défauts tels que les impuretés, les lacunes, les joints de grains, etc. On regroupe sous le nom de *polarisation interfaciale*, la polarisation résultant des accumulations locales de charges dues à l'ensemble des phénomènes de migration. Cette polarisation est caractérisée par le temps d'établissement le plus long de tous : il peut atteindre plusieurs minutes et même davantage.

Les polarisations électronique, ionique et par orientation font l'objet de modèles d'une portée générale, dont les plus simples sont étudiés dans les paragraphes suivants. La diversité des mécanismes à l'origine de la polarisation interfaciale ne permet pas d'en obtenir un modèle général. On ne cherchera donc pas à expliciter le facteur de polarisation interfaciale α_{if} .

Le sujet de la polarisation électrique est traité de manière fondamentale dans [54].

La fin de cette section est consacrée à la polarisation sous champ électrique constant. La section suivante aborde la polarisation sous champ sinusoïdal.

4.3.4 Polarisation électronique

La polarisation électronique peut être décrite par le modèle classique suivant. L'atome est considéré comme formé d'un noyau ponctuel, portant une charge Ze . Ce noyau est entouré d'électrons confinés dans une sphère de rayon R , à l'intérieur de laquelle ils produisent une densité de charges ρ uniforme. En l'absence de champ, le noyau se trouve au centre O de la sphère (fig. 4.11).

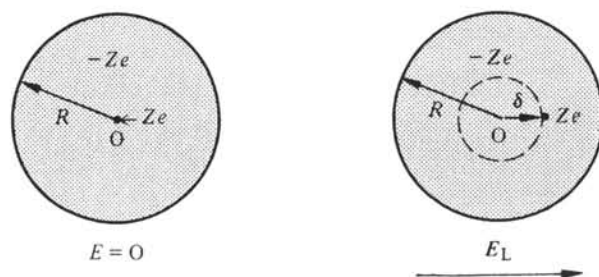


Fig. 4.11

Un champ local E_L crée des forces F_r tendant à extraire le noyau de la sphère chargée. Mais un déplacement δ du noyau par rapport à O crée à son tour des forces d'attraction coulombienne F_a tendant à ramener le noyau en O. Le déplacement du noyau est donc déterminé par la condition d'équilibre $F_a = F_r$. On a

$$F_r = ZeE_L \quad (4.38)$$

Supposons que la sphère contenant les électrons ne se déforme pas sous l'action de E_L . Selon le théorème de Gauss, seule la charge électronique contenue dans la sphère de rayon δ produit une force attractive sur le noyau. Par (4.5) le champ de déplacement dû à cette charge, à la surface de la sphère, vaut :

$$D(\delta) = \frac{-Ze\delta}{4\pi R^3} \quad (4.39)$$

d'où

$$F_a = -\frac{(Ze)^2\delta}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad (4.40)$$

La condition d'équilibre devient

$$Ze\delta = 4\pi\epsilon_0 R^3 E_L = p \quad (4.41)$$

où p représente le moment dipolaire de l'atome. On déduit immédiatement de (4.41) le facteur de polarisation électronique α_{e1} :

$$\alpha_{e1} = 4\pi\epsilon_0 R^3 \quad (4.42)$$

Il est intéressant de constater que α_{e1} ne dépend pas du nombre atomique, mais seulement de R , qui représente en fait le rayon de l'atome. Malgré l'extrême simplicité du modèle, (4.42) donne pour α_{e1} des ordres de grandeur corrects, en particulier dans le cas des gaz rares dont la structure électronique est la plus proche des hypothèses de départ.

La structure électronique des atomes variant peu avec la température, on doit s'attendre qu'il en soit de même pour la polarisation électronique. Ce fait est confirmé par l'expérience.

4.3.5 Polarisation ionique

Considérons le cas d'un monocristal ionique de structure cubique simple, dont la direction $\langle 100 \rangle$ est parallèle au champ appliqué, et au champ local qui en résulte.

Sous l'action de E_L les ions se déplacent (fig. 4.12) d'une quantité Δx par rapport à leurs positions de repos.

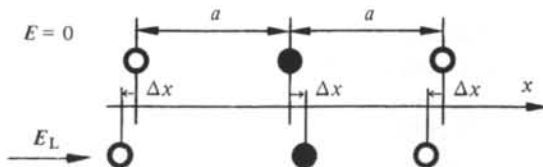


Fig. 4.12 ●, cation (ion de référence); ○, anion; a, distance des ions en position de repos ($E = 0$).

Δx correspond à l'équilibre entre les forces de rappel (valence) et la force due au champ local. Pour les petits déplacements dont il est question ici, les forces de rappel peuvent être supposées proportionnelles à Δx . En ne considérant que l'un des deux voisins de l'ion de référence, la force de rappel vaut :

$$F_r = 2 \gamma \Delta x \quad (4.43)$$

La constante de rappel γ se déduit de l'énergie de liaison $W(x)$ de ces deux ions. Par (1.36)

$$\gamma \cong \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \Big|_{x=a} \quad (4.44)$$

En tenant compte des deux voisins de l'ion de référence, l'équilibre des forces s'écrit :

$$4 \gamma \Delta x = ne E_L \quad (4.45)$$

où n est le nombre de charges électroniques porté par les ions.

Le moment dipolaire résultant des déplacements Δx des ions de la figure 4.12 vaut :

$$p = ne(a + 2 \Delta x) - ne(a - 2 \Delta x) = 4 ne \Delta x \quad (4.46)$$

d'où

$$p = \frac{(ne)^2 E_L}{\gamma} \quad (4.47)$$

Le facteur de polarisation ionique α_{io} est donc égal à

$$\alpha_{io} = \frac{(ne)^2}{\gamma} \quad (4.48)$$

L'énergie $W(x)$ étant pratiquement indépendante de la température (changements de phases réservés), il en est de même du facteur de polarisation ionique.

4.3.6 Polarisation par orientation

Pour que deux atomes différents A et B forment une molécule, il est nécessaire que l'un d'entre eux ait une tendance plus marquée à partager un ou plusieurs de ses électrons avec l'autre. Supposons que c'est A qui présente cette tendance. On dit que A est électropositif et B électronégatif. Le transfert de charges de A vers B ne porte pas nécessairement sur un nombre entier de charges électroniques. Il se peut que l'électron fourni par A ne passe qu'une partie de son temps au voisinage de B et qu'il reste, le complément du temps, au voisinage de A (covalence). Dans tous les cas, puisqu'il n'y a pas de transfert de charges au niveau des noyaux, la molécule présente un moment dipolaire spontané p_m .

Dans une molécule comprenant plus de deux atomes, plusieurs liens peuvent présenter un moment dipolaire spontané. Le moment dipolaire de la molécule est alors égal à la somme vectorielle de ceux-ci. La figure 4.13 représente deux configurations possibles d'une molécule hypothétique A_2B . La figure 4.13 (a) correspond à la molécule CO_2 qui, parfaitement symétrique, ne présente pas de moment dipolaire spontané. La figure 4.13 (b) à celui de H_2O qui, avec un angle A-B-A de 104° présente un moment dipolaire $p_m = 6,1 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

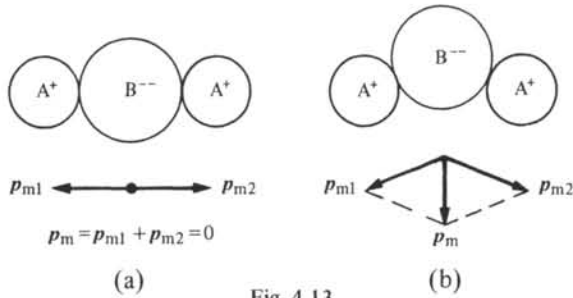


Fig. 4.13

Une molécule dont la formule chimique est symétrique *peut ne pas être polaire*. C'est le seul renseignement de nature électrique fourni par la formule elle-même (fig. 4.14).

Méthane	Chlorure de méthyle	Chlorure de méthylène	Chloroforme	Tétrachlorure de carbone
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
$p_m = 0$	$p_m = 6,2 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$	$p_m = 5,2 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$	$p_m = 3,8 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$	$p_m = 0$

Fig. 4.14

Il est évident que seuls le méthane et le tétrachlorure de carbone peuvent n'être pas polaires, et en réalité ils ne le sont pas. L'atome de chlore étant plus gros que celui d'hydrogène, on doit s'attendre à ce que le moment dipolaire spontané des autres molécules soit le plus élevé pour CH_3Cl et le plus faible pour CHCl_3 , ce fait est confirmé par l'expérience.

Les deux polymères dont les molécules linéaires sont représentées à la figure 4.15 sont des diélectriques très utilisés. La forme de la molécule de polyéthylène n'est pas aussi simple que le laisserait supposer sa formule chimique. Toutefois, la symétrie est parfaite et le polyéthylène non polaire.

La formule du polychlorure de vinyle (PVC) ressemble à celle du polyéthylène,

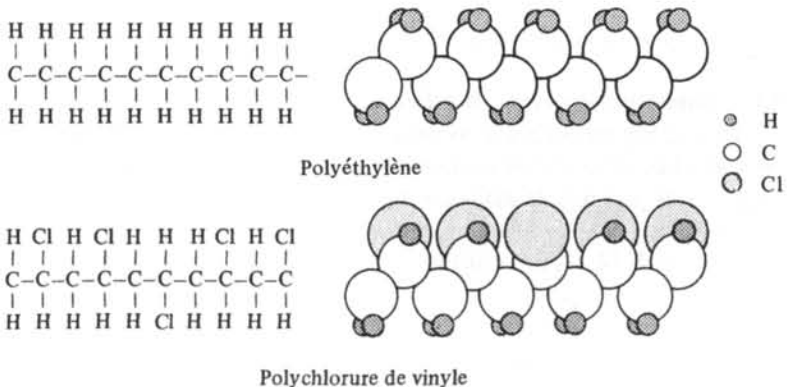


Fig. 4.15

à ceci près qu'un atome de carbone sur deux voit l'un de ses atomes H remplacé par un atome Cl. La substitution porte sur l'un ou l'autre des liens de valence concernés, ce qui donne un certain caractère aléatoire à la molécule de PVC. Ceci ne l'empêche pas de rester franchement asymétrique, et de présenter par conséquent un moment dipolaire assez important.

Soumis à un champ local E_L avec lequel il fait un angle γ , un moment dipolaire p_m subit un couple C :

$$C = p_m \times E_L \quad (4.49)$$

tendant à aligner ce dipôle sur E_L . L'agitation thermique tend au contraire à redistribuer aléatoirement l'orientation de p_m . Formellement, cette situation est comparable à celle rencontrée dans l'étude du paramagnétisme. En transposant les résultats de la théorie de Langevin (§ 3.4.2) on obtient :

$$P = N_{or} p_m L \left(\frac{p_m E_L}{k_B T} \right) \quad (4.50)$$

où N_{or} est le nombre de molécules portant p_m , par unité de volume. L'argument de la fonction de Langevin reste en pratique toujours petit devant l'unité. En effet, pour un champ $E_L = 10^8$ V/m, ce qui est une valeur très élevée, à 20°C et pour un moment dipolaire typique de $5 \cdot 10^{-30}$ C·m, le rapport $p_m E_L / k_B T$ vaut seulement 0,12. On peut donc représenter la fonction de Langevin par son développement (3.30) limité au premier terme. Il vient :

$$P = N_{or} \frac{p_m^2 E_L}{3 k_B T} \quad (4.51)$$

Le facteur de polarisation par orientation α_{or} vaut par conséquent :

$$\alpha_{or} = \frac{p_m^2}{3 k_B T} \quad (4.52)$$

On appelle substances *polaires* celles qui contiennent des molécules possédant un moment dipolaire permanent.

4.4 PERMITTIVITÉ RELATIVE. RÉGIME PERMANENT

4.4.1 Composition des types de polarisation

Dans la mesure où plusieurs mécanismes de polarisation différents existent simultanément, leurs effets s'additionnent. En caractérisant par un indice i les nombres volumiques de porteurs de moments dipolaires, les facteurs de polarisation et les champs locaux propres à chacun de ces mécanismes, la polarisation globale s'obtient par une généralisation de (4.37) de la forme :

$$P = \sum N_i \alpha_i E_{Li} \quad (4.53)$$

Si le diélectrique peut être considéré comme isotrope, ou s'il présente une symétrie cubique comme celle qui découle de la figure 4.8, le calcul du champ local développé au paragraphe 4.3.1 s'applique. Il en découle que E_L a la même valeur pour tous les

types de dipôles, donc

$$P = \sum N_i \alpha_i E_L \quad (4.54)$$

Il est maintenant possible d'exprimer la permittivité relative en fonction des facteurs de polarisation. En portant (4.35) dans (4.54) il vient :

$$P = \left(E + \frac{1}{3\epsilon_0} P \right) \sum N_i \alpha_i \quad (4.55)$$

En identifiant cette expression de la polarisation à celle donnée par (4.25), on tire pour ϵ_r l'expression :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum N_i \alpha_i \quad (4.56)$$

connue sous le nom d'équation de Clausius-Mosotti. Cette équation relie les propriétés microscopiques α_i à la grandeur macroscopique qu'est la permittivité.

4.4.2 Remarque

On pourrait s'attendre à ce que plusieurs mécanismes de polarisation interagissent entre eux. Dans la grande majorité des diélectriques ce n'est pas le cas, une variation linéaire de la polarisation en fonction du champ appliqué en fournit la preuve. Une telle interaction existe par contre dans les matériaux ferroélectriques.

4.4.3 Permittivité d'un mélange homogène

Les diélectriques utilisés en pratique se présentent souvent sous la forme de mélanges. On peut ainsi varier certains paramètres et obtenir une combinaison optimum de propriétés correspondant à une application donnée.

Par exemple, dans les liquides, on modifie de cette façon la viscosité, le point de solidification, la permittivité etc... Dans les thermoplastiques, l'adjonction de diverses substances permet d'améliorer la stabilité chimique, d'abaisser le prix volumique, d'augmenter la résistance mécanique, etc...

L'utilité d'une formule donnant la permittivité d'un mélange est donc évidente. Si le mélange est parfaitement homogène, la relation (4.56) est utilisable sous la forme :

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = \sum_{i=1}^n Y_i \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \quad (4.57)$$

où ϵ_m est la permittivité relative du mélange, ϵ_i celle du constituant No i . Il y a n constituant occupant chacun une fraction Y_i du volume total.

Dans de nombreux cas, le mélange ne peut *pas* être considéré comme homogène à l'échelle microscopique. Alors, il n'existe pas de théorie absolument rigoureuse permettant d'obtenir une formule valable d'une façon générale. Plusieurs formules approchées ont été établies sur des bases théoriques, empiriques ou les deux à la fois.

4.4.4 Permittivité d'un mélange sous forme de dispersion

Une formule approchée peut être obtenue théoriquement, dans ce cas. Pour l'établir, on part d'un premier diélectrique (indice 1), appelé diélectrique hôte, initiale-

ment pur et possédant une permittivité relative ϵ_1 . L'effet dans ce diélectrique d'une inclusion sphérique du diélectrique additionnel (indice 2), de permittivité relative ϵ_2 est tout d'abord évalué, en termes de perturbation du potentiel (fig. 4.16). Le mélange des diélectriques étant considéré par la suite comme une dispersion de petites sphères du diélectrique additionnel dans le diélectrique hôte, on obtient la permittivité du mélange en sommant l'effet de toutes ces sphères.

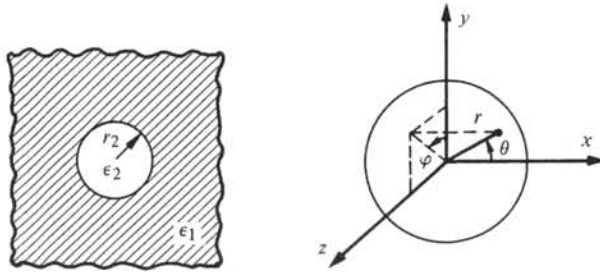


Fig. 4.16 Inclusion dans le diélectrique hôte et référentiel utilisé pour calculer le potentiel.

Le potentiel V dans les milieux 1 et 2 est régi par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V + \frac{\rho_q}{\epsilon} = 0 \quad (4.58)$$

On peut admettre sans autres que la densité de charges libres ρ_q dans le diélectrique est assez faible pour être négligée. Soit E_0 le champ électrique homogène, orienté selon x , régnant dans le diélectrique hôte pur. Après l'introduction de la sphère, le potentiel présente une symétrie de révolution autour de l'axe x . L'équation (4.58) prend donc la forme :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) = 0 \quad (4.59)$$

valable dans les deux milieux. La solution générale de (4.59) s'écrit :

$$V = \sum_{n=0}^{\infty} \left(A_n r^n + \frac{B_n}{r^{n+1}} \right) P_n(\cos \theta) \quad (4.60)$$

où les A_n et B_n sont des ensembles de constantes déterminées par les conditions de continuité imposées à l'interface des milieux 1 et 2, P_n désignant le polynôme de Legendre d'ordre n . L'équation (4.60) est valable pour une inclusion de forme quelconque, mais admettant une symétrie de révolution autour de x . Dans le cas d'une inclusion sphérique, seuls les termes correspondant à $n=0$ et $n=1$ subsistent. On peut donc écrire (4.60), à une constante additive près sans importance puisqu'il s'agit d'un potentiel, sous la forme :

$$V_i = \left(A_i r + \frac{B_i}{r^2} \right) \cos \theta \quad (4.61)$$

l'indice i valant maintenant 1 ou 2 selon le milieu considéré. Les quatre constantes d'intégration sont déterminées par les conditions suivantes :

- V_2 est fini en $r=0$, ce qui entraîne

$$B_2 = 0 \quad (4.62)$$

- la composante tangentielle de E est continue à la surface de la sphère :

$$\left. \frac{\partial V_1}{\partial \theta} \right|_{r=r_2} = \left. \frac{\partial V_2}{\partial \theta} \right|_{r=r_2} \quad (4.63)$$

- la composante normale de D est continue à la surface de la sphère :

$$\epsilon_1 \left. \frac{\partial V_1}{\partial r} \right|_{r=r_2} = \epsilon_2 \left. \frac{\partial V_2}{\partial r} \right|_{r=r_2} \quad (4.64)$$

- à l'infini, E n'est plus perturbé par la présence de l'inclusion et vaut E_0 ,

$$E_1(r) = - \frac{\partial V_1}{\partial r} = - \left(A_1 - \frac{2B_1}{r^3} \right) \cos \theta \quad (4.65)$$

En posant $r = \infty$ et $\theta = 0$ il vient :

$$A_1 = -E_0 \quad (4.66)$$

En exprimant (4.63) et (4.64) un moyen de (4.61), on obtient finalement :

$$V_1 = -E_0 \left(r + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{r_2^3}{r^2} \right) \cos \theta \quad (4.67)$$

et

$$V_2 = -E_0 \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} r \cos \theta \quad (4.68)$$

On remarque que V_2 ne dépend que de $r \cos \theta$, c'est-à-dire de x . Dans les inclusions, les équipotentielles sont donc les plans perpendiculaires à x . Il s'ensuit que E_2 a la même valeur en tout point de l'inclusion (fig. 4.17).

$$E_2 = - \frac{\partial V_2}{\partial x} = E_0 \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \quad (4.69)$$

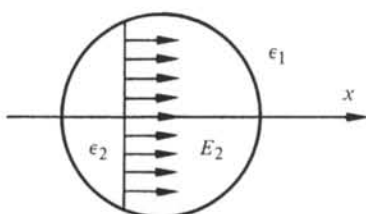


Fig. 4.17 Champ électrique dans l'inclusion.

Lorsque $\epsilon_1 > \epsilon_2$, le champ dans l'inclusion est plus élevé que dans le diélectrique hôte. Ce résultat a son importance dans le cas de diélectriques présentant des inhomogénéités telles que des bulles.

Soient maintenant N inclusions réparties uniformément à l'intérieur d'une sphère S de rayon $R \gg r_2$, toujours située dans le diélectrique hôte (fig. 4.18).

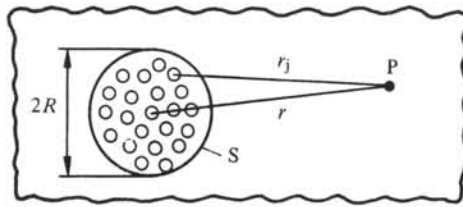


Fig. 4.18

Si la densité des inclusions dans S n'est pas trop grande, on peut exprimer leur contribution au potentiel en P, V_{NP} , par la somme des contributions de chaque inclusion prise séparément. La contribution d'une inclusion est donnée par le deuxième terme de (4.67), on a donc :

$$V_{NP} = \sum_{j=1}^N E_0 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \frac{r_2^3}{r_j^2} \cos \theta \quad (4.70)$$

expression que l'on peut simplifier à condition de placer P suffisamment loin de S pour que R soit petit vis-à-vis de r . Alors

$$V_{NP} = NE_0 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \frac{r_2^3}{r^2} \cos \theta \quad (4.71)$$

En considérant S comme faite d'un diélectrique homogène de permittivité relative inconnue ϵ_m , la contribution de cette sphère au potentiel en P s'écrit :

$$V_{NP} = E_0 \frac{\epsilon_m - \epsilon_1}{\epsilon_m + 2\epsilon_1} \frac{R^3}{r^2} \cos \theta \quad (4.72)$$

d'où ϵ_m , par identification de (4.71) et (4.72)

$$Nr_2^3 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} = R^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_1}{\epsilon_m + 2\epsilon_1} \quad (4.73)$$

En appelant $Y = Nr_2^3/R^3$ la fraction en volume du diélectrique additionnel, il vient :

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_1} = \frac{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} + 2 + 2Y \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - 1 \right)}{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} + 2 - Y \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - 1 \right)} \quad (4.74)$$

C'est la formule recherchée. Les résultats qu'elle fournit sont d'autant meilleurs que la dispersion est moins dense ou que les permittivités des milieux 1 et 2 sont voisines, car c'est dans ces conditions que la superposition des effets (4.70) est la mieux vérifiée.

4.4.5 Permittivité d'un polymère expansé

Dans les polymères expansés l'expérience montre qu'une relation logarithmique du type

$$\ln \epsilon_m = \sum_{i=1}^n Y_i \ln \epsilon_i \quad (4.75)$$

donne des résultats satisfaisants. Si ϵ_r est la permittivité du diélectrique homogène et d sa densité, alors que d' est la densité du matériau expansé, (4.75) s'écrit simplement :

$$\ln \epsilon_m = \frac{d'}{d} \ln \epsilon_r \quad (4.76)$$

La figure 4.19 montre la variation de permittivité du polystyrène expansé.

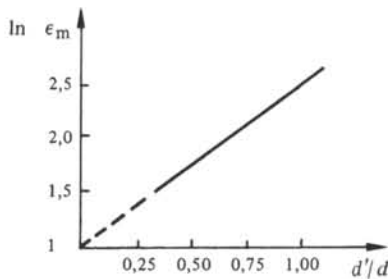


Fig. 4.19

4.5 POLARISATION EN RÉGIME SINUSOÏDAL

4.5.1 Introduction

Le plus souvent, les diélectriques sont soumis à des champs variables, en particulier sinusoïdaux. Le but de cette section est de reprendre les modèles de polarisation présentés à la section 4.3, afin d'en développer l'aspect dynamique pour établir les expressions des facteurs de polarisation en régime sinusoïdal.

4.5.2 Polarisation électronique en champ sinusoïdal

L'atome constitue, selon le modèle développé au paragraphe 4.3.4, un oscillateur mécanique dont l'une des masses est le noyau et l'autre l'ensemble des électrons. Le noyau, au moins 1 800 fois plus lourd que les électrons, peut être considéré comme immobile. En supposant toujours que le champ local déplace, sans les déformer, les orbitales par rapport au noyau, l'équation dynamique de l'oscillateur s'écrit, d'après (4.40) :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} x = -kx \quad (4.77)$$

où m est la masse totale des Z électrons entourant le noyau, k la constante de la force de rappel. On reconnaît en (4.77) l'équation d'un oscillateur harmonique, dont la pulsation propre vaut :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (4.78)$$

L'ordre de grandeur de ω_0 correspond à des fréquences situées dans le spectre visible ou l'ultraviolet.

L'équation (4.77) donne le mouvement d'un oscillateur idéal. Elle doit être complétée, pour décrire le mouvement d'un oscillateur réel, par un terme d'amortissement. Dans le cas d'un oscillateur classique, ce terme est proportionnel à la vitesse et traduit un effet de viscosité. Quand l'oscillateur est un atome, la notion de viscosité perd son sens, mais l'effet d'amortissement est toujours présent. Il peut avoir plusieurs origines et son interprétation détaillée est très complexe. Qu'il nous suffise d'admettre ici le mécanisme très schématique suivant. Lors de l'application d'un champ extérieur, le champ local correspondant transmet aux électrons l'énergie nécessaire pour effectuer les transitions aboutissant aux changements d'orbitales créant le moment dipolaire de l'atome. Ce transfert d'énergie a lieu de façon discontinue puisque les niveaux d'énergie sont quantifiés. De plus, il peut s'écouler un certain temps entre le moment où l'énergie nécessaire à une transition est disponible et l'instant où cette transition se produit réellement. Ce sont là deux raisons pour lesquelles il y a retard de l'effet par rapport à la cause, donc hystérésis et dissipation d'énergie sous forme thermique. La description phénoménologique de ce processus par un terme proportionnel à dx/dt est une approximation acceptable.

L'atome étant supposé soumis à un champ local sinusoïdal agissant selon x , $E_L(t) = \text{Re} \{ \underline{E}_{L0} \exp(j\omega t) \}$, l'équation dynamique de l'oscillateur devient, en notation complexe :

$$-\omega^2 m \underline{X}_0 + j\omega d \underline{X}_0 + k \underline{X}_0 = Ze \underline{E}_{L0} \quad (4.79)$$

avec

$$X = \text{Re} \{ \underline{X}_0 \exp(j\omega t) \} \quad (4.80)$$

d est le facteur d'amortissement. De (4.79) on tire :

$$\underline{X}_0 = - \frac{Z \frac{e}{m} \underline{E}_{L0}}{\omega^2 - \omega_0^2 - j \frac{d}{m} \omega} \quad (4.81)$$

Cette expression permet de calculer le moment dipolaire :

$$p(t) = \text{Re} \{ Ze \underline{X}_0 \exp(j\omega t) \} = \text{Re} \{ \underline{p} \exp(j\omega t) \} \quad (4.82)$$

par définition du vecteur-phaseur \underline{p} .

Le facteur de polarisation électronique est maintenant une grandeur complexe :

$$\alpha_{e1} = \frac{\underline{p}}{\underline{E}_{L0}} = - \frac{Z^2 e^2}{m (\omega^2 - \omega_0^2 - j \frac{d}{m} \omega)} \quad (4.83)$$

En séparant les parties réelle et imaginaire, il vient :

$$\alpha_{e1} = \frac{Z^2 \frac{e^2}{m}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{d^2}{m^2} \omega^2} \left((\omega_0^2 - \omega^2) - j \frac{d}{m} \omega \right) \quad (4.84)$$

soit encore, par définition de α'_{e1} et α''_{e1}

$$\underline{\alpha}_{e1} = \alpha'_{e1} - j \alpha''_{e1} \quad (4.85)$$

La discussion de (4.83) en fonction de la fréquence est simplifiée car :

$$\frac{d}{m} \ll \omega_0 \quad (4.86)$$

Jusqu'aux pulsations voisines de ω_0 , α'_{e1} reste donc constant et conserve la valeur donnée par (4.42) pour le régime stationnaire, α''_{e1} est négligeable. Près de ω_0 , α'_{e1} varie rapidement et devient négatif pour $\omega > \omega_0$. α''_{e1} présente un maximum pour $\omega = \omega_0$ et tend à nouveau vers zéro pour $\omega \rightarrow \infty$. (Fig. 4.20). En posant :

$$\Delta\omega = \omega_0 - \omega \quad (4.87)$$

et à condition que

$$\Delta\omega \ll \omega_0 \quad (4.88)$$

on peut écrire :

$$\alpha'_{e1} \cong \frac{Z^2 e^2}{m} \frac{\Delta\omega / 2\omega_0}{\Delta\omega^2 + \frac{d^2}{4m^2}} \quad (4.89)$$

et

$$\alpha''_{e1} \cong \frac{Z^2 e^2}{m} \frac{d / 4m\omega_0}{\Delta\omega^2 + \frac{d^2}{4m^2}} \quad (4.90)$$

Les extremas de α'_{e1} se situent à $\omega = \omega_0 \pm d/2m$. La largeur du pic de α''_{e1} , mesurée à mi-hauteur, vaut d/m .

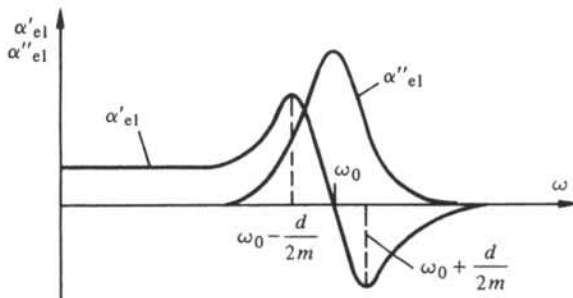


Fig. 4.20

On remarque encore que α''_{e1} est non nul seulement là où α'_{e1} varie, et que vice-versa, il n'y a pas de variation de α'_{e1} si α''_{e1} est nul.

4.5.3 Polarisation ionique en champ sinusoïdal

Les moments dipolaires correspondant à la polarisation ionique constituent eux aussi des oscillateurs mécaniques (fig. 4.12). Les masses en présence étant plus impor-

tantes, les fréquences sont plus basses que dans le cas de la polarisation électronique. Elle sont situées dans l'infrarouge. Par analogie avec (4.85), on pose :

$$\underline{\alpha}_{i_0} = \alpha'_{i_0} - j \alpha''_{i_0} \quad (4.91)$$

Le comportement en fréquence de α'_{i_0} et α''_{i_0} est en tous points semblable à celui décrit à la figure 4.20.

4.5.4 Polarisation par orientation en champ sinusoïdal

Deux facteurs agissent sur l'orientation des dipôles permanents :

- le champ local E_L ,
- l'agitation thermique, dont l'effet peut être assimilé à l'action de chocs infligés aux dipôles.

Ces chocs tendent à produire une orientation aléatoire des dipôles. Leur effet est nettement prépondérant, sauf dans les matériaux ferroélectriques, par rapport à celui du champ local (§ 4.3.6) qui tend à aligner les dipôles parallèlement les uns aux autres. On peut donc admettre, en première approximation, que l'orientation d'un dipôle ne varie pas entre deux chocs successifs.

D'autre part, les dipôles n'étant pas couplés les uns aux autres, il est raisonnable d'admettre que, immédiatement après un choc, l'énergie d'un dipôle est répartie selon la distribution de Boltzmann (sect. 7.3) correspondante à la valeur du champ local au moment du choc.

La polarisation dP résultant des dn dipôles ayant subi leur dernier choc entre t_0 et $t_0 + dt$ se calcule, dans ces conditions, par la théorie de Langevin (§ 3.4.2). Le champ local étant de la forme

$$E_L = \text{Re} \{ \underline{E}_{L0} \exp(j\omega t) \} \quad (4.92)$$

la transposition de (3.28) donne, compte tenu de (3.30),

$$dP = \text{Re} \left(\frac{p_m^2}{3 k_B T} \frac{dn}{dn} \underline{E}_{L0} \exp(j\omega t_0) \right) \quad (4.93)$$

La polarisation à l'instant t , résultant de *tous* les dipôles, s'obtient en intégrant (4.93) en fonction de t_0 , sur l'intervalle $-\infty$ à t . On pose pour cela (fig. 4.21)

$$t_0 = t - \theta \quad (4.94)$$

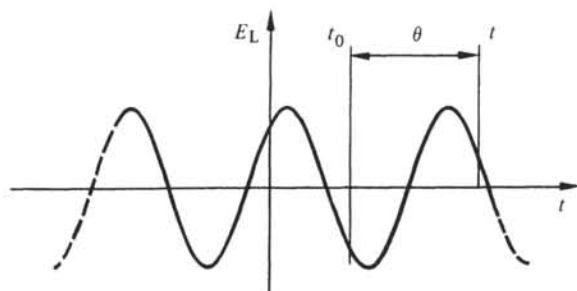


Fig. 4.21

Il vient :

$$P = \operatorname{Re} \left(\int_0^{\infty} \frac{p_m^2}{3 k_B T} dn \underline{E}_{L0} \exp j\omega(t - \theta) \right) \quad (4.95)$$

La fréquence moyenne des chocs ne dépend pas de E_L , ni par conséquent du temps. Dans (4.95), dn ne dépend donc pas de t , mais seulement de l'intervalle de temps θ .

Le nombre de dipôles subissant leur premier choc entre t et $t + dt$ (début de l'observation en $t = 0$) est égal au nombre de dipôles qui, ayant subi leur dernier choc entre $-t$ et $-(t + dt)$, n'ont plus subi de choc jusqu'en $t = 0$. Les développements du paragraphe 2.2.4 s'appliquent donc au calcul de dn . On tire de (2.5) et (2.6),

$$dn = N_{or} \frac{1}{\tau} \exp(-\theta/\tau) d\theta \quad (4.96)$$

N_{or} représente le nombre volumique des dipôles et τ le temps moyen séparant deux chocs consécutifs subis par un dipôle. On appelle τ le *temps de relaxation*. En portant (4.96) dans (4.95) et en effectuant l'intégration, on trouve

$$P = \operatorname{Re} \left(\frac{N_{or} p_m^2}{3 k_B T} \frac{1}{1 + j\omega\tau} \underline{E}_{L0} \exp(j\omega t) \right) \quad (4.97)$$

Cette expression est connue sous le nom de formule de Debye. On en déduit le facteur de polarisation par orientation,

$$\alpha_{or} = \frac{p_m^2}{3 k_B T} \frac{1}{1 + j\omega\tau} = \alpha'_{or} - j\alpha''_{or} \quad (4.98)$$

L'équation (4.98) définit la décomposition de α_{or} en parties réelle et imaginaire. Il vient,

$$\alpha'_{or} = \frac{p_m^2}{3 k_B T} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.99)$$

$$\alpha''_{or} = \frac{p_m^2}{3 k_B T} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.100)$$

La variation de ces grandeurs est représentée à la figure 4.22, à comparer avec la figure 4.20.

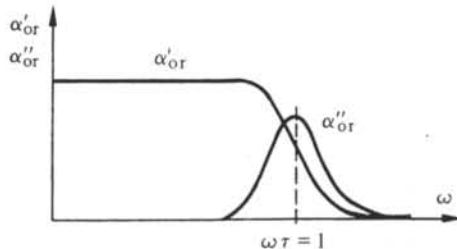


Fig. 4.22

Tant que $\omega \ll 1/\tau$, α''_{or} est négligeable. Il n'y a pas de pertes diélectriques, la polarisation est en phase avec le champ électrique. Pour $\omega \gg 1/\tau$ les dipôles ne peuvent plus suivre les variations du champ, par conséquent la polarisation par orientation s'annule.

Dans la région où $\omega \cong 1/\tau$ le déphasage entre la polarisation et le champ est maximum, ainsi que les pertes diélectriques.

Debye avait posé

$$\tau = \eta(T)/k_B T \quad (4.101)$$

$\eta(T)$, fonction décroissante de la température, représentant la viscosité freinant le dipôle dans son mouvement pour s'aligner sur le champ électrique. On admet aujourd'hui que τ est de la forme (4.102) où W_a est une énergie d'activation caractéristique du processus d'orientation des dipôles.

$$\tau \sim \exp(-W_a/k_B T) \quad (4.102)$$

4.6 PERMITTIVITÉ RELATIVE. RÉGIME SINUSOÏDAL

4.6.1 Permittivité complexe et pertes diélectriques, définitions

Un diélectrique soumis à un champ sinusoïdal doit être caractérisé par des facteurs de polarisation complexes, fonctions de la pulsation. L'équation de Clausius Mosotti (4.56) montre que la permittivité relative est alors, elle aussi, une grandeur complexe fonction de la pulsation. Par analogie avec la perméabilité (3.131) on pose :

$$\underline{\epsilon}_r(\omega) = \epsilon'_r - j \epsilon''_r \quad (4.103)$$

Pour interpréter ϵ'_r et ϵ''_r considérons le cas d'un condensateur plan de surface S , dont les armatures sont distantes de d . Son admittance $Y(\omega)$ vaut :

$$Y(\omega) = j \omega \epsilon_0 \underline{\epsilon}_r(\omega) \frac{S}{d} \quad (4.104)$$

Le courant I circulant dans ce condensateur soumis à une tension sinusoïdale \underline{U} de pulsation ω est égal à :

$$\underline{I} = \underline{Y}(\omega) \underline{U} = \epsilon_0 \frac{S}{d} \omega (\epsilon''_r + j \epsilon'_r) \underline{U} \quad (4.105)$$

Il présente donc une composante en phase avec \underline{U} , traduisant la dissipation d'une puissance dans le diélectrique. Cette puissance, en général non récupérable, constitue ce qu'on appelle les *pertes diélectriques*. Ces pertes peuvent avoir deux origines :

- le travail irréversible nécessaire à l'établissement de la polarisation (les facteurs de polarisation sont complexes),
- la conduction ohmique résiduelle du diélectrique.

Dans le premier cas on parle plus particulièrement de *pertes diélectriques de polarisation*, dans le second, de *pertes diélectriques de conduction*.

Au lieu de décrire un diélectrique par une permittivité complexe, on peut utiliser la composante réelle de la permittivité, complétée par un angle de pertes.

Par définition, on appelle *angle de pertes* δ d'un diélectrique, l'angle de phase défini par le courant total et le courant en quadrature avec la tension. Par (4.105), on a :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} \quad (4.106)$$

Les pertes diélectriques de polarisation peuvent également être traduites en terme de conductivité équivalente σ_p . Soit ϵ''_{rp} la partie imaginaire de ϵ_r représentant ces pertes. On obtient par (4.105)

$$\sigma_p = \omega \epsilon_0 \epsilon''_{rp} \quad (4.107)$$

4.6.2 Permittivité et pertes en fonction de la fréquence

La polarisation interfaciale, se manifestant principalement dans les champs continus et quasi continus, est négligée dans ce paragraphe.

Chaque facteur de polarisation varie fortement dans un domaine de fréquences qui lui est propre, alors qu'il peut être considéré comme constant hors de ce domaine. Il ressort de ce qui précède (sect. 4.5), que les domaines de variation de $\alpha_{or}(\omega)$, $\alpha_{io}(\omega)$ et $\alpha_{e1}(\omega)$ sont nettement distincts les uns des autres. D'un point de vue pratique, $\alpha_{or}(\omega)$ revêt une importance particulière, car son domaine de variation peut être situé, selon les matériaux, entre zéro et plusieurs milliers de mégahertz. Les variations de $\epsilon_r(\omega)$ ainsi que les pertes diélectriques rencontrées dans la majorité des applications proviennent donc directement de la polarisation par orientation. Dans certains cas, la variation de $\alpha_{io}(\omega)$ peut toucher le domaine des hyperfréquences, alors que celle de $\alpha_{e1}(\omega)$ est toujours au-delà des fréquences utilisées en électricité.

Afin de distinguer le rôle de $\alpha_{or}(\omega)$, il est utile d'écrire l'équation de Clausius-Mosotti sous la forme :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \left(\sum_i N_i \alpha_i + \frac{N_{or}}{1 + j\omega\tau} \frac{p_m^2}{3k_B T} \right) \quad (4.108)$$

La somme sur i rassemble tous les mécanismes de polarisation autres que l'orientation, les α_i sont considérés comme constants et réels.

Posons, afin de discuter la fonction ϵ_r donnée par (4.108),

$$\epsilon_{r0} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon_r \quad (4.109)$$

et

$$\epsilon_{r\infty} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon_r \quad (4.110)$$

Ces deux grandeurs satisfont aux équations :

$$\frac{\epsilon_{r0} - 1}{\epsilon_{r0} + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \left(\sum_i N_i \alpha_i + N_{or} \frac{p_m^2}{3k_B T} \right) \quad (4.111)$$

et

$$\frac{\epsilon_{r\infty} - 1}{\epsilon_{r\infty} + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i \quad (4.112)$$

En introduisant ces deux expressions dans (4.108) il vient :

$$\epsilon_r = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + j\beta} \quad (4.113)$$

où

$$\beta = \frac{\epsilon_{r0} + 2}{\epsilon_{r\infty} + 2} \omega\tau \quad (4.114)$$

En séparant les parties réelles et imaginaires de (4.113) on obtient :

$$\epsilon_r' = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + \beta^2} \quad (4.115)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + \beta^2} \beta \quad (4.116)$$

et

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{\epsilon_{r0} + \epsilon_{r\infty} \beta^2} \beta \quad (4.117)$$

On vérifie dans les expressions ci-dessus que, pour $\omega = 0$, $\epsilon_r' = \epsilon_{r0}$ et $\tan \delta = 0$. Pour $\omega \rightarrow \infty$, $\epsilon_r' = \epsilon_{r\infty}$ et de même $\tan \delta = 0$. Les pertes diélectriques de polarisation s'annulent donc dans deux situations :

- aux fréquences suffisamment basses pour qu'il n'y ait pas de déphasage entre P et E ,
- aux fréquences suffisamment hautes pour que, la période de E devenant petite en regard du temps de relaxation des dipôles permanents, l'orientation de ces derniers ne soit plus influencée par E et demeure aléatoire.

Entre ces deux extrêmes, la variation de ϵ_r' et $\tan \delta$ en fonction de ω prend l'allure représentée à la figure 4.23.

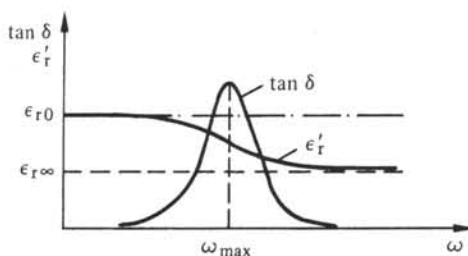


Fig. 4.23

Le maximum de $\tan \delta$ s'obtient par la condition :

$$\frac{d}{d\beta} (\tan \delta) = 0 \quad (4.118)$$

conduisant à :

$$\beta_{\max} = \sqrt{\frac{\epsilon_{r0}}{\epsilon_{r\infty}}} \quad (4.119)$$

d'où par (4.114)

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_{r0}}{\epsilon_{r\infty}}} \frac{\epsilon_{r\infty} + 2}{\epsilon_{r0} + 2} \quad (4.120)$$

Finalement, par (4.117),

$$\tan \delta_{\max} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{\sqrt{\epsilon_{r0} \epsilon_{r\infty}}} \quad (4.121)$$

Tant que la variation de $\underline{\alpha}_{or}(\omega)$ est seule en cause on remarque, sur la figure 4.23 en particulier, les faits suivants :

- lorsque la fréquence augmente, la permittivité ne peut que diminuer,
- lorsque la fréquence augmente, l'angle de pertes peut augmenter, ou au contraire diminuer, selon que l'on est en dessous ou en dessus de ω_{\max} .

4.6.3 Diagramme de Cole-Cole

Les équations qui précèdent conduisent à une représentation intéressante de la fonction $\epsilon_r''(\epsilon_r')$. En portant (4.103) dans (4.113) on obtient :

$$\epsilon_r' - \epsilon_{r\infty} - j\epsilon_r'' = \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + j\beta} \quad (4.122)$$

L'égalité des modules des deux membres de cette équation conduit à :

$$(\epsilon_r' - \epsilon_{r\infty})^2 + \epsilon_r''^2 = \frac{(\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty})^2}{1 + \beta^2} \quad (4.123)$$

Après élimination de β^2 par la relation (4.115) il vient :

$$(\epsilon_r' - \epsilon_{r\infty})^2 + \epsilon_r''^2 = (\epsilon_r' - \epsilon_{r\infty})(\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}) \quad (4.124)$$

soit encore

$$\epsilon_r''^2 + \epsilon_r''^2 - \epsilon_r'(\epsilon_{r\infty} + \epsilon_{r0}) + \epsilon_{r0}\epsilon_{r\infty} = 0 \quad (4.125)$$

On reconnaît l'équation d'un cercle centré sur l'axe des ϵ_r' . On appelle diagramme de Cole-Cole la moitié supérieure de ce cercle (fig. 4.24), qui seule possède ici un sens physique. La moitié inférieure correspond à un matériau actif.

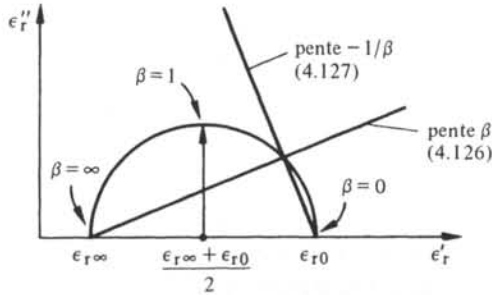


Fig. 4.24 Diagramme de Cole-Cole pour un temps de relaxation unique.

Le diagramme de Cole-Cole donne une valeur plus précise de $\epsilon_{r\infty}$ que la figure 4.23, car le point correspondant n'est pas rejeté à l'infini. Il permet aussi de déterminer le temps de relaxation τ . En écrivant respectivement (4.115) et (4.116) sous la forme :

$$\epsilon_r'' = \beta(\epsilon_r' - \epsilon_{r\infty}) \quad (4.126)$$

$$\epsilon_r'' = -1/\beta(\epsilon_r' - \epsilon_{r0}) \quad (4.127)$$

on constate que β , et donc τ , peuvent être déduits de la pente de l'une des droites (4.126) ou (4.127) passant par un point du demi-cercle pour lequel ω est connu (fig. 4.24).

Dans le cas où le diélectrique ne présente pas un temps de relaxation unique, mais un spectre de temps de relaxation, Cole et Cole [55] proposent une généralisation de (4.113) sous la forme :

$$\epsilon_r' - j\epsilon_r'' = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + (j\beta_a)^{1-a}} \quad 0 \leq a < 1 \quad (4.128)$$

où a est une constante caractérisant la distribution des valeurs de β (reliées aux temps de relaxation par (4.114)), autour de la valeur la plus probable de β notée β_a . Pour $a = 0$, (4.128) se confond avec (4.113), il n'y a qu'un seul temps de relaxation; plus a croît, plus la distribution des temps de relaxation est étalée.

L'expression (4.128) conduit également à une représentation de ϵ_r'' (ϵ_r') sous la forme d'un cercle (fig. 4.25). En séparant les parties réelle et imaginaire de (4.128), puis en éliminant β_a des expressions obtenues, on montre que ce cercle passe toujours par les points ϵ_{r0} et $\epsilon_{r\infty}$ et que son centre se trouve à une distance Δ au-dessous de l'axe ϵ_r' .

$$\Delta = \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{2} \tan\left(a \frac{\pi}{2}\right) \quad (4.129)$$

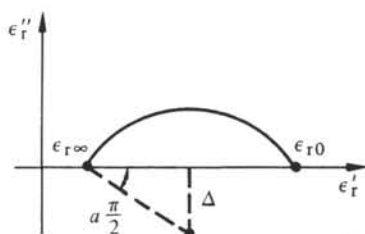


Fig. 4.25 Diagramme de Cole-Cole pour un spectre de temps de relaxation.

4.6.4 Permittivité et pertes en fonction de la température

Selon les modèles étudiés plus haut, on doit s'attendre à ce que seules les variations en fonction de la température concernant α_{or} et la densité, aient une incidence sur ϵ_r et $\tan \delta$. L'expérience confirme cette prévision. On constate dans la plupart des diélectriques que, après correction de densité, $\epsilon_{r\infty}$ ne varie pas plus que de quelque $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, alors que ϵ_{r0} décroît légèrement quand la température augmente, ce qui est en accord avec la théorie de Langevin (§ 3.4.2). En général, les variations de ϵ_{r0} et $\epsilon_{r\infty}$ peuvent donc être négligées.

Dans les substances *polaires*, les variations de ϵ_r et $\tan \delta$ aux fréquences voisines de $1/\tau$ sont par contre susceptibles de devenir très importantes. Pour les analyser il suffit de remarquer que ω et τ apparaissent toujours sous la forme du produit $\omega\tau$. On sait que τ décroît en fonction de la température (4.102). La variation de ϵ_r' et $\tan \delta$ en fonction de ω (§ 4.6.2) est donc immédiatement transposable en fonction de la température (fig. 4.26).

Si l'élévation de température est telle que la conduction dans le diélectrique cesse d'être un phénomène négligeable, il faut en tenir compte dans l'évaluation de pertes (fig. 4.27), ce qui modifie l'allure de $\tan \delta(T)$.

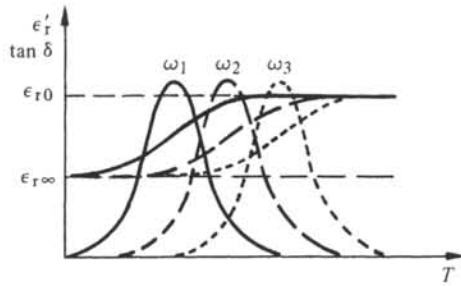


Fig. 4.26 Représentation schématique de $\epsilon_r'(T)$ et $\tan \delta(T)$ pour 3 pulsations $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$. Effet de densité négligé.

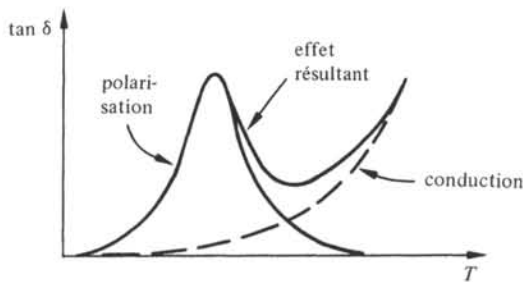


Fig. 4.27

Sur un diagramme de Cole-Cole, une élévation de température provoque un déplacement des fréquences dans le sens du point ϵ_{r0} vers le point $\epsilon_{r\infty}$ (fig. 4.28).

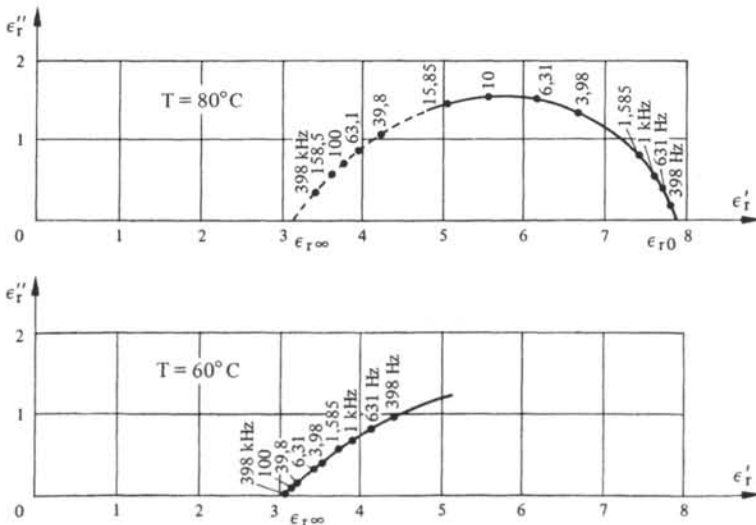


Fig. 4.28 Mesures de la permittivité complexe de l'acétate de polyvinyle en fonction de la température, d'après [56].

4.6.5 Pertes dans les diélectriques non polaires

En dessous des fréquences où commencent à se manifester les pertes dues à la polarisation ionique, les seules pertes des diélectriques non polaires proviennent de la conduction résiduelle. Si le milieu diélectrique est homogène, ces pertes ne dépendent pas de la fréquence, et se calculent simplement à partir de la résistivité. La tangente de l'angle de pertes est inversement proportionnelle à la fréquence.

Si le diélectrique est hétérogène, c'est à dire formé de plusieurs matériaux non polaires, son comportement est plus complexe. A titre d'illustration, on étudie le cas simple d'un assemblage de deux diélectriques, d'épaisseur identique, placés dans un condensateur plan (fig. 4.29).

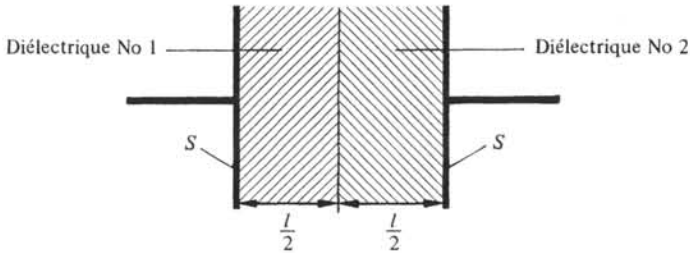


Fig. 4.29

Soit ϵ_k la partie réelle de la permittivité relative du diélectrique No k et ρ_k sa résistivité. Le problème est de trouver les propriétés ϵ_r et $\tan \delta$ d'un diélectrique homogène fictif, équivalent aux diélectriques 1 et 2 juxtaposés. Cette équivalence se traduit en termes d'admittance Y par la relation

$$\frac{1}{\underline{Y}} = \frac{1}{\underline{Y}_1} + \frac{1}{\underline{Y}_2} \quad (4.130)$$

où

$$\underline{Y}_k = j\omega\epsilon_0 \left(\epsilon_k - \frac{j}{\omega\epsilon_0\rho_k} \right) \frac{S}{l/2} \quad (4.131)$$

et

$$\underline{Y} = j\omega\epsilon_0 \bar{\epsilon}_r \frac{S}{l} \quad (4.132)$$

la permittivité du diélectrique équivalent étant décomposée et liée à sa résistivité selon les équations :

$$\bar{\epsilon}_r = \bar{\epsilon}_r' - j\bar{\epsilon}_r'' = \bar{\epsilon}_r' - j \frac{1}{\omega\epsilon_0\rho} \quad (4.133)$$

En introduisant (4.131) et (4.132) dans (4.130), on obtient, compte tenu de (4.133) :

$$\bar{\epsilon}_r' = \epsilon_{r\infty} \left(1 + \frac{K}{1 + \omega^2\tau^2} \right) \quad (4.134)$$

où

$$\epsilon_{r\infty} = \frac{2\epsilon_1\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \quad (4.135)$$

$$K = \frac{(\epsilon_1 \rho_1 - \epsilon_2 \rho_2)^2}{\epsilon_1 \epsilon_2 (\rho_1 + \rho_2)^2} \quad (4.136)$$

$$\tau = \epsilon_0 \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} (\epsilon_1 + \epsilon_2) \quad (4.137)$$

et

$$\bar{\epsilon}_r'' = \frac{1}{\omega \epsilon_0 \rho_0} + \frac{\omega \tau K \epsilon_r \infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.138)$$

où

$$\rho_0 = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \quad (4.139)$$

Dans (4.138), le premier terme donne une composante de $\bar{\epsilon}_r''$ décroissant de façon monotone avec ω (hyperbole). Le deuxième terme présente un maximum pour $\omega = 1/\tau$.

Les résistivités des deux diélectriques peuvent fort bien différer l'une de l'autre de plusieurs ordres de grandeur (tab. 4.75 et 4.76). Dans ce cas, et si les permittivités restent relativement voisines, on constate en développant les deux termes de (4.138), que le premier est petit vis-à-vis du second, au voisinage de $\omega = 1/\tau$. En négligeant ce premier terme, on obtient une expression simplifiée de $\tan \delta$:

$$\overline{\tan \delta} = \frac{\bar{\epsilon}_r''}{\bar{\epsilon}_r'} \cong \frac{\omega \tau K}{1 + K + \omega^2 \tau^2} \quad (4.140)$$

valable tant que l'on ne s'écarte pas trop de $\omega = 1/\tau$ en direction des pulsations inférieures. Il est intéressant de constater que (4.134) et (4.140) présentent la même dépendance en ω que (4.115) et (4.117), et que l'on retrouve, ici comme dans le cas d'une substance polaire, que $\tan \delta$ présente un pic. Ce résultat est, à première vue, surprenant puisque les angles de pertes des diélectriques Nos 1 et 2 décroissent régulièrement quand ω augmente (fig. 4.30)

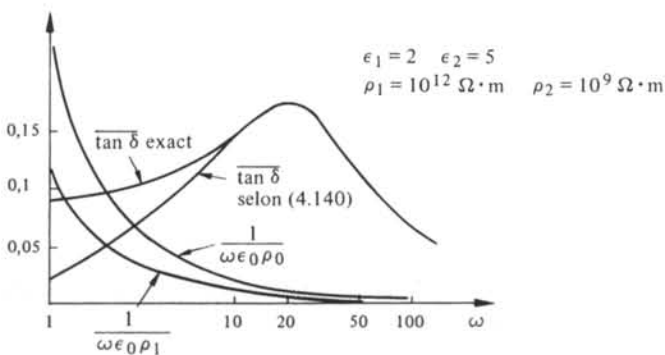


Fig. 4.30

La pulsation ω_{\max} correspondant au pic, déterminée en annulant la dérivée de (4.140) par rapport à ω , vaut :

$$\omega_{\max} = \frac{\sqrt{1+K}}{\tau} \quad (4.141)$$

d'où

$$\overline{\tan \delta}_{\max} = \frac{1}{2} \frac{K}{\sqrt{1+K}} \quad (4.142)$$

En comparant, à la pulsation ω_{\max} , les angles de pertes $\tan \delta_k$ de chacun des diélectriques, valant d'après (4.131)

$$\tan \delta_k (\omega_{\max}) = \frac{1}{\omega_{\max} \epsilon_0 \epsilon_k \rho_k} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_k \rho_k} \frac{\tau}{\sqrt{1+K}} \quad (4.143)$$

on constate que

$$\overline{\tan \delta}_{\max} \leq \frac{1}{2} \tan \delta_k (\omega_{\max}) \quad (4.144)$$

où $\tan \delta_k (\omega_{\max})$ se rapporte au diélectrique présentant l'angle de pertes le plus élevé des deux.

La fonction $\overline{\tan \delta} (\omega)$ reste toujours comprise entre les hyperboles $\tan \delta_k (\omega)$ caractérisant les deux diélectriques.

4.6.6 Viscosité diélectrique

Après qu'un diélectrique hétérogène ait été soumis à un échelon de tension, le champ électrique dans ses diverses zones peut encore varier pendant un certain temps, atteignant parfois plusieurs minutes et même davantage. Ce phénomène est couramment appelé viscosité diélectrique. Il nécessite des précautions spéciales (objet de normes) lors des tests de rigidité diélectrique et de résistance d'isolement.

Pour mettre en évidence la viscosité diélectrique, on considère à nouveau l'agencement de deux diélectriques dans un condensateur plan, représenté à la figure 4.29. Soit U la tension appliquée à ce condensateur. La somme de courants de polarisation et de conduction est la même dans chaque diélectrique :

$$G_1 U_1 + C_1 \frac{dU_1}{dt} = G_2 U_2 + C_2 \frac{dU_2}{dt} \quad (4.145)$$

où

$$C_i = \epsilon_0 \epsilon_i \frac{2S}{l} \quad i = 1, 2 \quad (4.146)$$

et

$$G_i = \frac{1}{\rho_i} \frac{2S}{l} \quad i = 1, 2 \quad (4.147)$$

En portant (4.146) et (4.147) dans (4.145) et en remplaçant les tensions U_i par les circulations des champs correspondants il vient :

$$\frac{1}{\rho_1} E_1 + \epsilon_0 \epsilon_1 \frac{dE_1}{dt} = \frac{1}{\rho_2} E_2 + \epsilon_0 \epsilon_2 \frac{dE_2}{dt} \quad (4.148)$$

d'où, en éliminant l'inconnue E_2 au moyen de l'équation

$$U = E_1 \frac{l}{2} + E_2 \frac{l}{2} \quad (4.149)$$

on obtient

$$\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) E_1 + \epsilon_0(\epsilon_1 + \epsilon_2) \frac{dE_1}{dt} = \frac{2}{\rho_2 l} U \quad (4.150)$$

La solution générale de cette équation différentielle du premier ordre, à coefficients constants est :

$$E_1 = A \exp\left(-\frac{t}{\alpha}\right) + \frac{2}{\rho_2 l} U \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (4.151)$$

où le premier terme représente la solution générale de (4.150) sans second membre et le second terme une solution particulière de (4.150) avec second membre. D'autre part,

$$\alpha = \epsilon_0 \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{(1/\rho_1) + (1/\rho_2)} \quad (4.152)$$

où A est une constante d'intégration, à déterminer par le fait qu'au temps $t = 0 + dt$ le courant de conduction est négligeable devant le courant de polarisation, théoriquement infini. La répartition des tensions dans les diélectriques No 1 et No 2 se fait donc dans le rapport

$$\frac{U_1}{U_1 + U_2} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \quad (4.153)$$

de sorte que

$$E_1(t = 0) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{2U}{l} \quad (4.154)$$

A est calculé en imposant cette condition initiale à (4.151) qui prend finalement la forme :

$$E_1(t) = E_{1\infty} \left[1 + K_1 \exp\left(-\frac{t}{\alpha}\right) \right] \quad (4.155)$$

avec

$$E_{1\infty} = \frac{2U}{l} \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} \quad (4.156)$$

et

$$K_1 = \frac{\rho_2 \epsilon_2 - \rho_1 \epsilon_1}{\rho_1 (\epsilon_1 + \epsilon_2)} \quad (4.157)$$

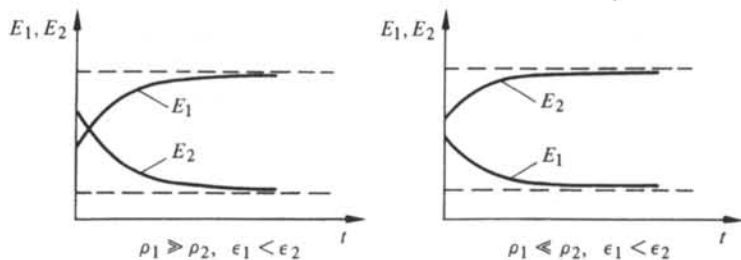


Fig. 4.31

$E_2(t)$ s'obtient par permutation des indices 1 et 2 dans les trois expressions ci-dessus. La figure 4.31 montre la variation de E_1 et E_2 dans deux cas correspondants à des combinaisons différentes de permittivités et de résistivités.

4.7 RIGIDITÉ DIÉLECTRIQUE ET MÉCANISMES DE CLAQUAGE

4.7.1 Introduction, définitions

Un diélectrique cesse de présenter un comportement linéaire quand le champ appliqué dépasse une certaine valeur. La conductivité n'est plus donnée par (4.1), elle devient fortement dépendante du champ. Si ce dernier est suffisamment élevé, une conductivité très importante peut se manifester subitement, entraînant une modification souvent irréversible du diélectrique, quand ce n'est pas sa destruction complète par effet Joule.

On appelle *claquage* la perte subite de la propriété isolante d'un diélectrique soumis à un champ.

La *rigidité diélectrique* E_c est la valeur maximum du champ auquel peut être soumis un diélectrique, sans apparition d'un claquage.

On désigne par l'expression *décharge électrique*, ou simplement *décharge*, le passage du courant dans un diélectrique, lors d'un claquage. Dans une décharge, il existe au moins un chemin à haute conductivité reliant les électrodes.

Moins spectaculaires (mais non moins importantes pour certains matériaux) sont les *décharges partielles*. On appelle ainsi les décharges ne reliant pas directement les électrodes. Elles se produisent de façon localisée au sein même du diélectrique, au voisinage des électrodes et au voisinage de discontinuités où le champ est très inhomogène (fig. 4.32).

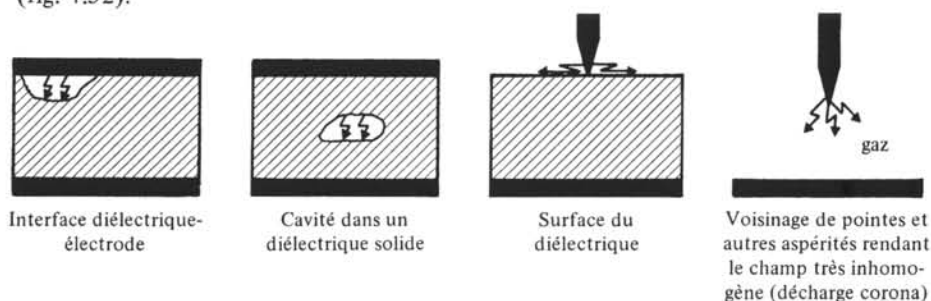


Fig. 4.32 Quelques exemples de lieux où peuvent se produire des décharges partielles.

Le courant véhiculé par les décharges partielles ne représente généralement qu'une petite fraction du courant de déplacement. Sa détection est parfois problématique, elle nécessite des circuits spéciaux dans le cas d'isolants solides et liquides soumis à un champ alternatif [57].

La rigidité diélectrique d'un matériau peut varier de plusieurs ordres de grandeur selon l'utilisation qui en est faite. Dans des conditions de travail identiques, il n'est pas rare de voir E_c varier du simple au double. La pureté, le mode de mise en œuvre, la forme du diélectrique et le milieu environnant ne sont que quelques exemples de causes pouvant influencer fortement E_c . Cela explique qu'une détermination purement théo-

rique de E_c ne soit en général pas possible. Elle est remplacée par des *essais pratiques* se déroulant selon des procédures très précisément définies de façon à garantir une certaine représentativité aux résultats obtenus. On peut diviser ces essais en deux classes.

- Les *essais sur échantillon* dans lesquels on teste l'isolant pour lui-même. La forme de l'échantillon et des électrodes sont spécifiées, ainsi que l'environnement et la fonction du temps selon laquelle le champ est appliqué : champ continu varié par escaliers, champ sinusoïdal augmenté continuellement, impulsions de même polarité ou de polarités alternées etc... Ces essais ont lieu en laboratoire, ils servent au contrôle des matières premières et à leur développement technologique.
- Les *essais sur installation terminée*. Il s'agit ici simplement de démontrer qu'en aucun point de l'installation, le diélectrique ne présente de défaut ou n'est sollicité de manière telle qu'un claquage puisse se produire en fonctionnement normal. Ces essais se résument à soumettre l'installation, pendant un temps déterminé, à une tension égale à la tension nominale U_0 multipliée par un facteur supérieur à 1. Les facteurs 1,25 ou 2,5 sont utilisés couramment. Si l'isolant est sensible aux décharges partielles, l'absence de telles décharges sera contrôlée, par exemple à $1,25 U_0$.

Les mécanismes responsables des claquages permettent de classer ces derniers en deux catégories : les claquages thermiques et les claquages intrinsèques.

4.7.2 Claquage thermique

Les pertes diélectriques de polarisation et de conduction provoquent un dégagement de chaleur dans les isolants. Tant que la quantité de chaleur ainsi produite est supérieure à celle que peut évacuer l'isolant, la température augmente. Avec elle, la conductivité augmente entraînant un accroissement de la chaleur produite par effet Joule. La chaleur dégagée par les pertes diélectriques de polarisation augmente également, ou au contraire diminue selon que l'on se trouve à gauche ou à droite du pic de $\tan \delta (T)$ (fig. 4.27).

Si l'amélioration des conditions de refroidissement, résultant de l'élévation de température de l'isolant par rapport au milieu ambiant, ne vient pas arrêter l'augmentation de la température, ou si la température à laquelle se produirait cet arrêt est trop élevée, un claquage se produit que l'on appelle *claquage thermique*.

Le fait que la rigidité diélectrique décroisse quand la température augmente favorise l'apparition du claquage thermique. Parfois, celui-ci est précédé de la décomposition chimique ou de la fusion de l'isolant.

A titre d'illustration on calculera la rigidité diélectrique relative au claquage thermique d'un échantillon cylindrique (fig. 4.33).

Les hypothèses simplificatrices suivantes sont admises :

- il n'y a pas d'échange thermique par les bases du cylindre,
- la température est uniforme dans le cylindre,
- le coefficient de transmission de chaleur λ ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$) à la surface du cylindre est indépendant de la température,
- les pertes diélectriques de polarisation sont négligeables devant les pertes diélectriques de conduction.

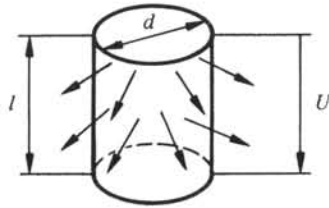


Fig. 4.33 Le champ est appliqué parallèlement à l'axe. Il produit une différence de potentiel U entre les bases du cylindre.

La puissance P_J dissipée dans le cylindre vaut :

$$P_J = U^2/R \quad (4.158)$$

où

$$1/R = \sigma \frac{\pi d^2}{4l} \quad (4.159)$$

Soit T_0 la température du milieu ambiant, supposée constante, et T la température du cylindre. Posons

$$\Delta T = T - T_0 \quad (4.160)$$

Par (4.1), il vient :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W_a}{k_B(T_0 + \Delta T)}\right)$$

soit encore

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W_a T_0}{k_B(T_0^2 - \Delta T^2)}\right) \exp\left(\frac{W_a \Delta T}{k_B(T_0^2 - \Delta T^2)}\right) \quad (4.161)$$

En négligeant dans cette expression la variation relative de $(T_0^2 - \Delta T^2)$ devant celle de ΔT , (4.161) s'écrit, avec une notation évidente :

$$\sigma = \sigma_0' \exp(\gamma \Delta T) \quad (4.162)$$

d'où

$$P_J = \frac{U^2 \sigma_0' \pi d^2}{4l} \exp(\gamma \Delta T) \quad (4.163)$$

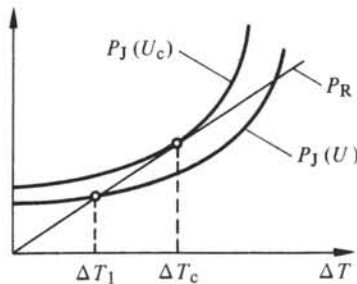


Fig. 4.34

La puissance thermique P_R transmise par l'isolant au milieu ambiant vaut :

$$P_R = \lambda \pi d l \Delta T \quad (4.164)$$

A l'équilibre

$$P_J = P_R \quad (4.165)$$

d'où

$$\Delta T = \frac{U^2 \sigma'_0 d}{4 \lambda l^2} \exp(\gamma \Delta T) \quad (4.166)$$

Supposons que la résolution de cette équation donne par exemple $\Delta T = \Delta T_1$ (fig. 4.34). Les conditions de refroidissement de l'échantillon permettent alors l'application d'une tension plus élevée et donc un ΔT plus grand. Soit ΔT_c , correspondant à une tension U_c , la valeur maximum de ΔT au-delà de laquelle la température de l'échantillon va croître, en théorie, indéfiniment. Pour $\Delta T = \Delta T_c$, on a (fig. 4.34) en plus de (4.165) la relation :

$$\frac{\partial P_J}{\partial \Delta T} = \frac{\partial P_R}{\partial \Delta T} \quad (4.167)$$

On tire de (4.165) et (4.167) :

$$\Delta T_c = \frac{1}{\gamma} \quad (4.168)$$

d'où par (4.166) la rigidité diélectrique cherchée :

$$E_c = \sqrt{\frac{4 \lambda}{\gamma \sigma'_0 d e}} = 1,21 \sqrt{\frac{\lambda}{\gamma \sigma'_0 d}} \quad (4.169)$$

4.7.3 Claquage intrinsèque

Le *claquage intrinsèque* est défini comme un claquage dans le déclenchement duquel l'effet Joule, lié à un courant précédant la décharge proprement dite, ne joue aucun rôle.

En termes très généraux, on peut dire qu'un mécanisme d'avalanche est à l'origine de ce claquage. Les électrons de conduction et les électrons provenant de niveaux isolés proches de la bande de conduction participent au processus. Les niveaux isolés proviennent d'imperfections telles que les défauts ponctuels, les dislocations et les joints de grains dans le cas de diélectriques cristallins. L'analyse de la situation dans des substances partiellement cristallines et partiellement amorphes comme les polymères est plus délicate.

Plusieurs modèles [58] ont été établis pour rendre compte du claquage intrinsèque. Leur intérêt pour l'ingénieur électricien demeure malheureusement très limité. Les processus eux-mêmes provoquant ce claquage restent d'ailleurs fort mal connus aujourd'hui.

Selon O'Dwyer [58], le déclenchement d'un claquage intrinsèque dans un diélectrique soumis à un champ E initialement uniforme passe par les étapes suivantes :

- pour $E > E_c$ un taux significatif de collisions ionisantes apparaît dans le diélectrique;

- ces collisions produisent des électrons relativement mobiles, et des trous de moindre mobilité. Dans leur déplacement vers la cathode, les trous créent une charge d'espace qui déforme le champ, le renforçant au voisinage de la cathode et le diminuant près de l'anode;
- le taux de collisions ionisantes s'accroît donc près de la cathode, dont le courant d'émission électronique est, d'autre part, augmenté par le renforcement local du champ;
- les conditions pour une évolution divergente du processus étant ainsi réunies, le diélectrique est rapidement détruit par une émission massive d'électrons, provenant de la cathode elle-même (émission de champ) et du diélectrique qui l'entoure immédiatement.

Cette explication est en accord avec les caractéristiques suivantes du claquage intrinsèque, observées expérimentalement. Le déclenchement de la décharge se produit en un temps très court, de l'ordre de la microseconde et même moins, après que le champ ait dépassé E_c . A valeur de crête donnée, la fréquence et la forme de la tension appliquée jouent donc un faible rôle sur l'apparition du claquage. L'importance des dimensions du diélectrique et des électrodes est nettement plus faible que dans le cas du claquage thermique, ce qui justifie d'ailleurs l'épithète intrinsèque.

4.7.4 Dégradation progressive de la rigidité diélectrique

De nombreux phénomènes sont susceptibles d'altérer un diélectrique au cours du temps (vieillessement), provoquant en particulier une diminution de la rigidité diélectrique. Ils sont responsables de la majorité des claquages intervenant des mois, voire des années après la mise sous tension.

De telles réductions de E_c se manifestent par exemple quand l'isolant présente des défauts d'homogénéité, cavités, inclusions de particules étrangères etc... Les décharges partielles prenant naissance au voisinage de ces défauts dès que le champ est suffisant peuvent, par érosion, fusion localisée, transformations chimiques induites ou autres processus, créer dans l'isolant des réseaux de canaux plus ou moins conducteurs, appelés arborescences (fig. 4.35) en raison de leur ressemblance avec les branches d'un arbre. Les arborescences croissent au cours du temps provoquant un claquage dès que leur taille est suffisante.

La présence d'humidité dans certains polymères semble favoriser l'apparition et la croissance des arborescences.

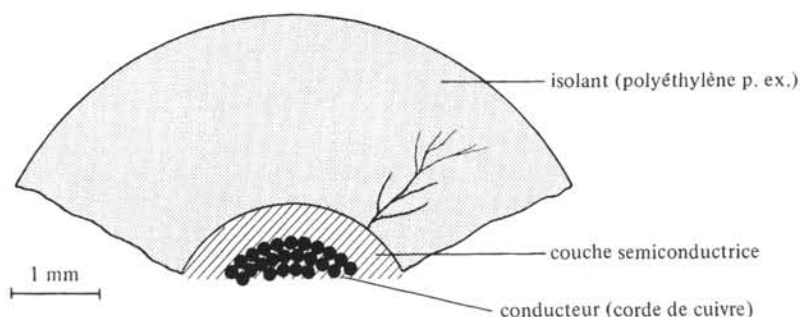


Fig. 4.35 Arborescence dans l'isolant d'un câble.

Les contraintes mécaniques, faisant apparaître des fissures de dimensions microscopiques dans certains isolants, abaissent également leur rigidité. L'effet des rayonnements ionisants est toujours néfaste, encore que certains diélectriques soient aptes à en supporter sans dommages des doses importantes.

La forme des électrodes joue également un rôle essentiel, ainsi que leur état de surface. De petites irrégularités peuvent suffire à engendrer des décharges partielles aux effets catastrophiques. C'est pourquoi la corde de cuivre constituant le conducteur des câbles à haute tension à isolation extrudée est séparée du diélectrique par une couche de polymère semiconducteur, également extrudée. Cette dernière offre au diélectrique une surface plus lisse que la corde (fig. 4.35).

Bien que le claquage intrinsèque ne dépende théoriquement que de la valeur de crête du champ appliqué, on constate en pratique que E_c est plus bas pour une sollicitation alternative ou par impulsions, que pour une sollicitation par un champ continu. Il faut en rechercher l'explication dans une moindre efficacité des mécanismes de dégradation de E_c sous champ continu.

Ces quelques considérations doivent suffire à montrer l'extraordinaire complexité de problèmes liés à la rigidité diélectrique et l'impossibilité quasi totale de recourir à des modèles basés sur des théories fondamentales. Cela explique l'importance en ce domaine de méthodes de travail telles que l'analyse statistique pour l'étude des distributions de tension de claquage, le vieillissement accéléré pour l'approche des mécanismes de dégradation, le recours à des essais normalisés pour les comparaisons de diélectriques. Le périodique [59] apporte une information précieuse dans ce domaine.

4.8 COMPORTEMENT DIÉLECTRIQUE DES GAZ

4.8.1 Introduction

On emploie fréquemment un gaz comme diélectrique, dans le domaine de la haute tension en particulier. Les lignes aériennes et les disjoncteurs en sont les exemples les plus représentatifs. La technique de l'isolation gazeuse fait l'objet de développements importants, liés à l'élévation des tensions et courants utilisés dans les grands réseaux de distribution. Pour ce type d'application, l'isolant gazeux présente deux avantages principaux.

- C'est un milieu homogène, enrobant parfaitement les conducteurs, quelle que soit la complexité de leurs formes, qu'ils soient statiques ou mobiles comme dans le cas des disjoncteurs. Des diélectriques solides, dans de telles circonstances, laissent toujours apparaître des interstices qui peuvent être à l'origine de décharges destructrices.
- Après passage puis rupture d'un arc, le gaz est le diélectrique qui recouvre le plus rapidement ses propriétés isolantes. La plupart des diélectriques solides sont dégradés définitivement par carbonisation après le passage d'un arc.

Si la conduction dans le gaz n'est généralement pas souhaitée en haute tension, elle est par contre exploitée dans d'autres secteurs, tels que l'éclairage par tubes fluorescents, la détection d'incendies ou de particules radioactives par sondes à ionisation, certains lasers, divers composants électroniques etc...

4.8.2 Propriétés électriques des gaz, généralités

La faible densité des gaz explique leurs propriétés électriques particulières, énumérées ci-dessous.

- Permittivité relative très voisine de l'unité.
- Pertes diélectriques de polarisation négligeables.
- Caractéristique courant-tension extrêmement non linéaire.
- Rigidité diélectrique et résistivité variables avec la pression.

Un gaz parfait soumis à un champ faible serait aussi un isolant parfait. Mais le rayonnement cosmique et la radioactivité naturelle provoquent un certain taux d'ionisation. Tout gaz présente donc une certaine conductivité qui se modifie au cours de plusieurs stades d'évolution lorsque le champ électrique augmente. Considérons le cas de l'hélium, représentatif de la plupart des gaz (fig. 4.36).

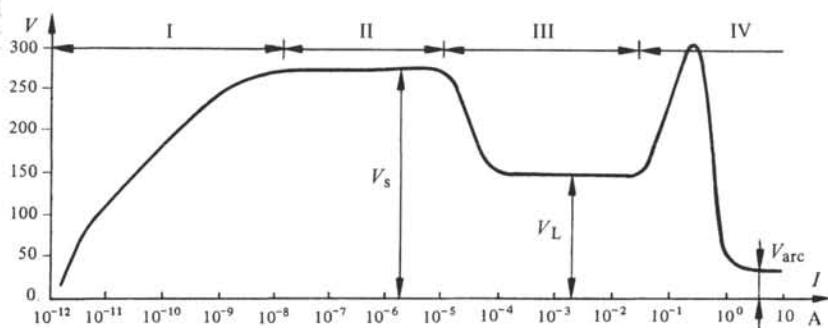


Fig. 4.36 Caractéristique courant-tension de l'hélium. Electrodes planes, en argent, distantes de 0,8 cm. Pression du gaz : $5,2 \cdot 10^3$ Pa, d'après [60].

Tant que la tension appliquée reste inférieure à V_s (stade I), c'est un courant variant de façon aléatoire qui s'établit entre les électrodes. Il dépend directement des événements ionisants à cause externe se produisant dans le gaz. Que ces événements cessent, le courant disparaît.

Au stade II, le courant se maintient par l'ionisation qu'il crée lui-même. C'est le premier type de décharge autonome, appelée *décharge sombre* car elle ne s'accompagne pratiquement pas d'émission de lumière. La tension V_s reste constante sur plusieurs décades de courant, elle porte le nom de *potentiel d'ionisation statique*.

Au delà d'un certain courant la décharge sombre se transforme en *décharge lumineuse*, également autonome. Le passage d'un type de décharge à l'autre s'accompagne d'une variation importante du courant et de la tension, après quoi la décharge lumineuse se caractérise à nouveau par une tension constante V_L sur un certain intervalle de courant (stade III).

Que le courant augmente encore, et l'on assiste à un accroissement rapide de la tension, immédiatement suivi d'un effondrement de cette dernière jusqu'à quelques dizaines de volts. Ce phénomène correspond à l'établissement d'un *arc très lumineux*, dans lequel le gaz ionisé atteint des températures de 10^3 à 10^5 K. C'est le troisième type de décharge autonome.

Une caractéristique telle que celle de la figure 4.36 ne peut être relevée que grâce à un circuit adéquat, pourvu notamment d'un limiteur de courant ajustable. C'est une

mesure de laboratoire. En pratique, un tel limiteur n'est pas toujours présent dans le circuit. Dans un réseau à haute tension en particulier, on ne cherche à limiter que les courants de court-circuit! Si donc, dans un élément d'un tel réseau, le potentiel d'ionisation statique est atteint, on franchit quasi instantanément les stades II et III pour aboutir à l'arc, qui a de fortes chances de détruire l'élément concerné, sauf s'il s'agit d'un éclateur bien entendu.

Ceci démontre l'importance pratique du potentiel d'ionisation statique V_s et du stade I. Pour une configuration d'électrodes et un gaz donnés, la loi empirique de Paschen selon laquelle V_s est une fonction ne dépendant que du produit de la pression p par la distance d séparant les électrodes reflète assez bien la réalité (fig. 4.37). Des écarts à cette loi se manifestent surtout pour les valeurs extrêmes du produit pd et lorsque le gaz n'est pas pur.

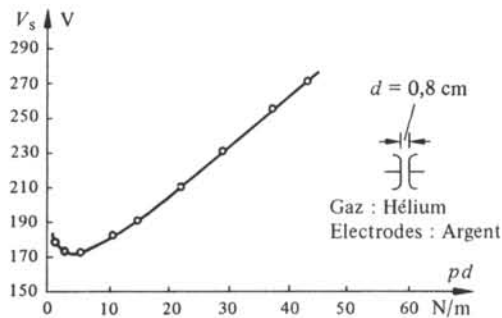


Fig. 4.37 Loi de Paschen pour l'hélium, d'après [60].

Les courants observés dans les quatre stades proviennent de mécanismes d'avalanche provoqués par les électrons accélérés dans le champ. La libre parcours moyen des électrons est assez grand dans les gaz pour qu'ils acquièrent entre deux chocs une énergie suffisante pour provoquer une ionisation.

4.8.3 Mécanisme d'avalanche

Les électrons libres, accélérés dans un gaz par un champ électrique, sont susceptibles de produire trois types de réactions par leur impact sur les molécules de ce gaz. En désignant l'électron par e^- , la molécule du gaz par Z , l'astérisque indiquant un état excité (instable), ces réactions s'écrivent :



La première réaction est la capture de l'électron, avec la formation d'un ion négatif. Elle est typique des gaz composés d'halogènes, tel que l'hexafluorure de soufre SF_6 (§ 4.10.4). La seconde est une ionisation avec production d'un électron secondaire. La troisième est une dissociation de la molécule du gaz en deux molécules ionisées Z_1^+ et Z_2^- , sans production d'électron secondaire.

Les ions n'acquièrent pas, du fait de leur masse, une vitesse suffisante pour provoquer eux-mêmes des ionisations par choc.

La probabilité d'apparition de chacune de ces trois réactions est caractérisée par un paramètre appelé section efficace, dont l'unité est le m^{-1} . La section efficace est égale au nombre moyen de fois qu'un électron produirait la réaction par unité de chemin parcouru dans la direction du champ électrique.

A titre d'illustration, on étudiera le développement d'une avalanche au stade I (fig. 4.36), dans un condensateur plan (fig. 4.38).

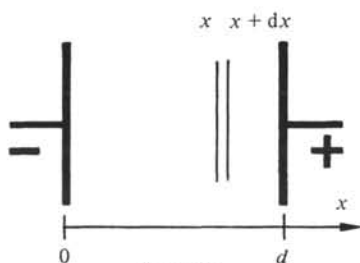


Fig. 4.38

Au stade I, la densité des charges est suffisamment faible pour ne pas perturber localement le champ électrique appliqué. Le modèle Boules de billard (sect. 2.2) est donc applicable. Soient η , α et ξ les sections efficaces des réactions (4.170), (4.171) et (4.172) respectivement. On suppose qu'un ion positif arrivant sur la cathode en détache γ électrons secondaires, qui seront à leur tour accélérés par le champ électrique, etc.

On se propose de calculer

- le coefficient d'amplification k du gaz, défini comme le nombre de charges négatives atteignant l'anode, pour un électron initial émis par cathode;
- la condition sous laquelle se produit une décharge autonome.

Le nombre d'électrons créés dans la tranche dx vaut :

$$dn_e = n_e (\alpha - \eta) dx \quad (4.173)$$

où n_e est le nombre d'électrons arrivant en x . Pour 1 électron quittant initialement la cathode, on a

$$n_e(x) = \exp[(\alpha - \eta)x] \quad (4.174)$$

Le nombre d'ions négatifs créés dans dx vaut :

$$dn_- = n_e (\eta + \xi) dx \quad (4.175)$$

Le nombre total d'ions négatifs créés entre 0 et x est donné par :

$$n_-(x) = \int_0^x dn_- = \frac{(\eta + \xi)}{(\alpha - \eta)} \left(\exp[(\alpha - \eta)x] - 1 \right) \quad (4.176)$$

Le nombre d'ions positifs créés dans dx vaut

$$dp = n_e (\alpha + \xi) dx \quad (4.177)$$

et le nombre total d'ions positifs créés entre 0 et x vaut :

$$p(x) = \int_0^x dp = \frac{\alpha + \xi}{\alpha - \eta} \left(\exp [(\alpha - \eta)x] - 1 \right) \quad (4.178)$$

Le nombre total de charges négatives aboutissant sur l'anode, au terme de la première génération est égal à

$$n_1 = n_e(d) + n_-(d) \quad (4.179)$$

De même, le nombre total d'ions positifs atteignant la cathode vaut :

$$p_1 = p(d) \quad (4.180)$$

Ce sont donc γp_1 nouveaux électrons qui vont créer une deuxième génération, et ainsi de suite. Après un nombre infini de générations, le nombre total de charges négatives ayant atteint l'anode se monte à

$$N_- = n_1 \sum_{i=0}^{\infty} (\gamma p_1)^i = \frac{n_1}{1 - \gamma p_1} \quad (4.181)$$

Comme on a supposé qu'un seul électron quittait initialement la cathode, N_- représente également le coefficient d'amplification k du gaz. En développant (4.181), on obtient :

$$N_- = \frac{\frac{\alpha + \xi}{\alpha - \eta} \exp [(\alpha - \eta)d] - \frac{\eta + \xi}{\alpha - \eta}}{1 - \gamma \frac{\alpha + \xi}{\alpha - \eta} \left(\exp [(d - \eta)d] - 1 \right)} = k \quad (4.182)$$

La condition pour une décharge autonome est $\gamma p_1 \geq 1$, soit

$$\gamma \frac{\alpha + \xi}{\alpha - \eta} \left(\exp [(\alpha - \eta)d] - 1 \right) \geq 1 \quad (4.183)$$

4.9 FERROÉLECTRICITÉ, PIÉZOÉLECTRICITÉ ET AUTRES PROPRIÉTÉS

4.9.1 Ferroélectricité, introduction et définitions

On appelle *matériau ferroélectrique*, un matériau diélectrique dans lequel les moments dipolaires sont couplés.

Ce phénomène de couplage constitue la *ferroélectricité*.

Le préfixe ferro a été choisi en raison des très nombreuses analogies entre ces matériaux et les matériaux ferromagnétiques.

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par une permittivité relative extrêmement élevée, de l'ordre de 10^3 et même 10^4 . Toutes leurs propriétés électriques sont très sensibles à la température. La ferroélectricité disparaît au-delà d'une température appelée *température de Curie ferroélectrique*.

4.9.2 Domaines ferroélectriques et cycle d'hystérésis

Le couplage ferroélectrique provoque, localement, un alignement des moments dipolaires les uns par rapport aux autres.

On appelle *domaine ferroélectrique*, chaque région d'un seul tenant dans laquelle tous les moments dipolaires sont alignés parallèlement les uns aux autres.

Dans un échantillon homogène, à température uniforme, chaque domaine présente une polarisation spontanée P_s ($C \cdot m^{-2}$) de même valeur absolue. L'orientation de P_s par contre varie d'un domaine à l'autre, de sorte que le moment dipolaire total de l'échantillon peut être nul.

Bien que les mécanismes en jeu soient de nature différente, on peut formellement comparer l'établissement des structures de domaines ferroélectriques et de domaines ferromagnétiques (sect. 3.7). Aux énergies magnétostatiques et magnétostrictives correspondent les énergies électrostatiques et électrostrictives (§ 4.9.6). Les moments dipolaires présentent également des énergies d'échange et d'anisotropie.

L'application d'un champ électrique augmente l'énergie des domaines, d'autant plus que la direction de leur polarisation spontanée s'écarte davantage de celle de ce champ. Au fur et à mesure que le champ croît, la fraction en volume des domaines alignés parallèlement à E augmente donc, jusqu'à ce que l'échantillon complet ne devienne lui-même qu'un seul domaine, pour $|E| \geq E_s$ (fig. 4.39).

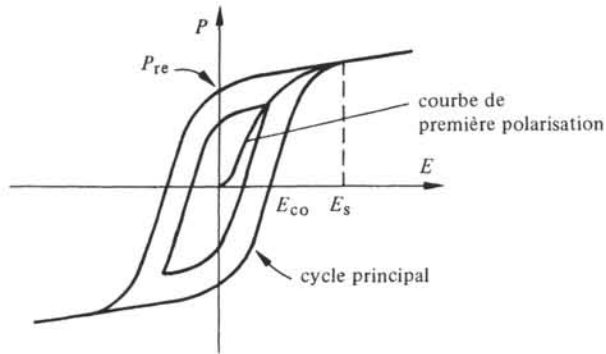


Fig. 4.39 Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

La variation de la structure des domaines étant un phénomène irréversible, la fonction $P(E)$ est fortement non linéaire dans la région $0 \leq |E| \leq E_s$. Dans le cas d'un champ alternatif, $P(E)$ prend dans cette région la forme d'un *cycle d'hystérésis ferroélectrique*.

Différentes grandeurs caractéristiques sont définies sur ce cycle, comme sur le diagramme $B-H$ des matériaux ferromagnétiques. Ce sont en particulier :

- la *permittivité initiale*, définie sur la *courbe de première polarisation*, par la relation :

$$\epsilon_{ri} = \frac{1}{\epsilon_0} \lim_{E \rightarrow 0} \frac{P}{E} \quad (4.184)$$

- le *cycle d'hystérésis principal*, qui est le cycle obtenu dans un champ alternatif d'une amplitude au moins égale à E_s ;
- la *polarisation rémanente* P_{re} et le *champ coercitif* E_{co} définis par les intersections du cycle principal avec les axes.

4.9.3 Polarisation spontanée en fonction de la température

L'existence potentielle de la ferroélectricité est contenue dans les expressions menant à l'équation de Clausius-Mosotti (4.56). En tirant P de (4.55), il vient :

$$P = \frac{\sum_i N_i \alpha_i}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i} E \quad (4.185)$$

Dans un diélectrique ordinaire (isotrope) P et E sont parallèles, le dénominateur de (4.185) est donc positif. Si ce dénominateur décroît jusqu'à s'annuler,

$$\frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i = 1 \quad (4.186)$$

une polarisation spontanée devient possible. Mais si $P \neq 0$ alors que $E = 0$, l'expression du champ local (4.35) se réduit à :

$$E_L = \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (4.187)$$

et (4.185) cesse d'être valable, (4.55) se réduisant précisément à (4.186), qui ne contient pas P . La condition d'existence d'une polarisation spontanée doit donc être écrite :

$$\frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i \geq 1 \quad (4.188)$$

Dans un diélectrique donné, les α_i sont pratiquement des constantes, sauf le facteur de polarisation par orientation α_{or} qui varie en fonction de la température. Séparons dans (4.188) ce facteur. Par (4.51), il vient :

$$\frac{1}{3\epsilon_0} \left(N_{or} \frac{p_m^2}{3k_B T} + \sum_i' N_i \alpha_i \right) \geq 1 \quad (4.189)$$

Dans cette expression \sum_i' regroupe tous les processus de polarisation présents, à l'exception de la polarisation par orientation. La température maximum Θ satisfaisant encore (4.189) est la température de Curie ferroélectrique.

$$\Theta = \frac{N_{or} p_m^2}{9\epsilon_0 k_B \left(1 - \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i' N_i \alpha_i \right)} \quad (4.190)$$

L'interprétation de ce résultat est en principe très simple. Le couplage produisant l'alignement des moments dipolaires ne peut se manifester que pour $T < \Theta$. Au delà de Θ , il est complètement masqué par l'agitation thermique. Ici encore, l'analogie avec le ferromagnétisme est remarquable.

Dans le cas où la polarisation par orientation joue un rôle nettement prépondérant, la susceptibilité diélectrique χ_r au-dessus de Θ se calcule facilement. L'équation (4.190) se réduit à

$$\Theta = N_{or} \frac{p_m^2}{9\epsilon_0 k_B} \quad (4.191)$$

En portant cette expression dans (4.185) il vient, compte tenu de (4.23)

$$\chi_r = \frac{1}{\epsilon_o} \frac{N_{or} p_m^2}{3 k_B (T - \Theta)} \quad (4.192)$$

C'est la loi de Curie-Weiss (3.53), déjà rencontrée pour les matériaux ferromagnétiques.

4.9.4 Origine de la ferroélectricité

La ferroélectricité ne se rencontre que dans quelques structures cristallines particulières. D'une structure à l'autre, le mécanisme responsable du phénomène varie. Le cas du titanate de baryum BaTiO_3 sera choisi à titre d'exemple, en raison de l'importance pratique de ce matériau.

Au-dessus de la température de Curie (120°C), BaTiO_3 possède la structure perovskite (fig. 4.40).

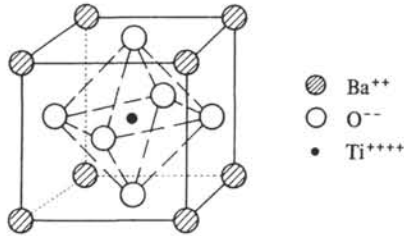


Fig. 4.40 Structure perovskite.

Les huit ions de baryum sont placés aux sommets d'un cube, dont les centres des faces contiennent les ions oxygène. L'ion titane occupant le centre du cube, le moment dipolaire de la structure est égal à zéro.

Au-dessous de la température de Curie, cette structure se déforme légèrement, passant de cubique à tétragonale (fig. 4.41). Les déplacements δ' et δ'' sont de l'ordre de 10^{-11}m , le côté du cube valant environ $4 \cdot 10^{-10}\text{m}$. Ils confèrent à la structure déformée un moment dipolaire qui, par raison de symétrie, peut posséder six orientations différentes. L'interaction entre dipôles voisins provoque l'alignement responsable de l'apparition des domaines ferroélectriques.

Il est équivalent de prétendre que la structure cristalline de BaTiO_3 est simple-

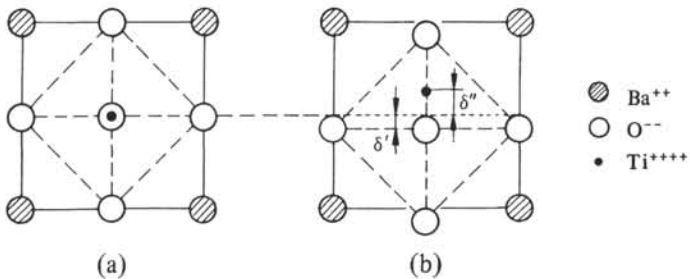


Fig. 4.41 Structure perovskite : (a) originale ($T > \Theta$); (b) déformée ($T < \Theta$). Projection sur un plan $\{1.0.0\}$.

ment plus déformable qu'une autre. Une déformation locale fortuite produisant un moment dipolaire, elle crée aussi un champ local initial provoquant l'apparition d'autres moments dipolaires dans le voisinage. A leur tour, ceux-ci renforcent le champ initial, ce qui tend à augmenter encore les moments dipolaires locaux et à en créer d'autres plus loin. Cette évolution n'est finalement stoppée que par l'accroissement des forces de valence lorsque le déplacement relatif des ions augmente. Dans cette optique, la température de Curie marque l'instant où l'effet du champ local créé par la polarisation cesse d'être masqué par l'agitation thermique.

Deux autres transformations cristallines se produisent encore dans BaTiO_3 . Vers 0°C la structure passe de tétragonale à monoclinique, la polarisation s'orientant selon la diagonale d'une face. Vers -80°C elle devient rhomboédrique et la polarisation s'aligne sur la grande diagonale du rhomboèdre.

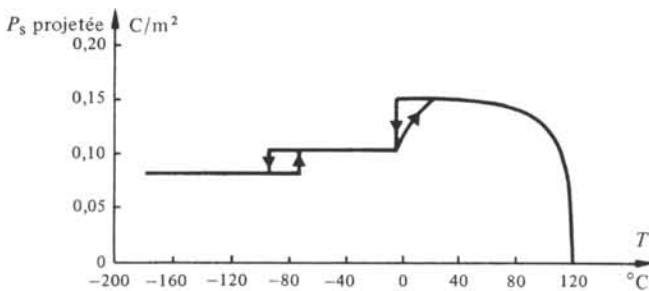


Fig. 4.42 Projection de la polarisation d'un monocristal de BaTiO_3 sur une arête du cube, en fonction de la température, d'après [61].

En tenant compte de l'angle entre l'arête du cube et la polarisation, on constate que le module de la polarisation spontanée est presque le même dans les trois structures (fig. 4.42). L'explication de la ferroélectricité par déplacements d'ions est valable non seulement pour BaTiO_3 mais encore pour d'autres matériaux, de structure perovskite ou d'une structure différente.

Dans les cristaux uniaxes, tels que le sel de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), le sulfate de triglycine (TGS) répondant à la formule $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, les phosphates dihydrogénés, de potassium et d'autres éléments (KDP) (KH_2PO_4), la ferroélectricité est due à une propriété de la liaison hydrogène.

4.9.5 Piézoélectricité

Certains diélectriques cristallins jouissent des propriétés réciproques suivantes :

- ils se polarisent sous l'action d'une contrainte mécanique;
- en l'absence de contrainte mécanique, leurs dimensions se modifient lorsqu'ils sont polarisés par l'action d'un champ électrique extérieur.

Ces propriétés constituent la *piézoélectricité* et les matériaux dans lesquels elles se manifestent sont dits piézoélectriques. Le quartz SiO_2 , le titanate de baryum BaTiO_3 , le phosphate d'aluminium AlPO_4 sont des matériaux piézoélectriques utilisés très couramment.

Dans tout le domaine des contraintes utiles, la piézoélectricité est caractérisée par une relation linéaire entre la cause et l'effet, justifiant l'emploi de la théorie de l'élasticité pour décrire l'aspect mécanique du problème. Comme la ferroélectricité, la piézoélectricité est une propriété étroitement liée à la structure cristalline. L'étude des symétries de celle-ci permet en particulier de trouver les matériaux susceptibles d'être piézoélectriques. Considérons par exemple, les deux structures bidimensionnelles représentées aux figures 4.43 et 4.44.

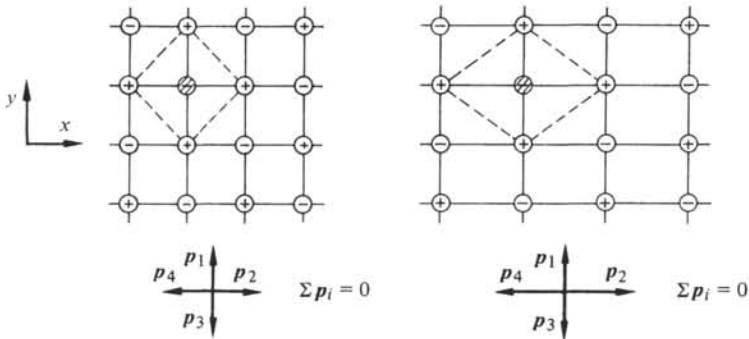


Fig. 4.43 Structure 1 : \ominus , ion de référence.

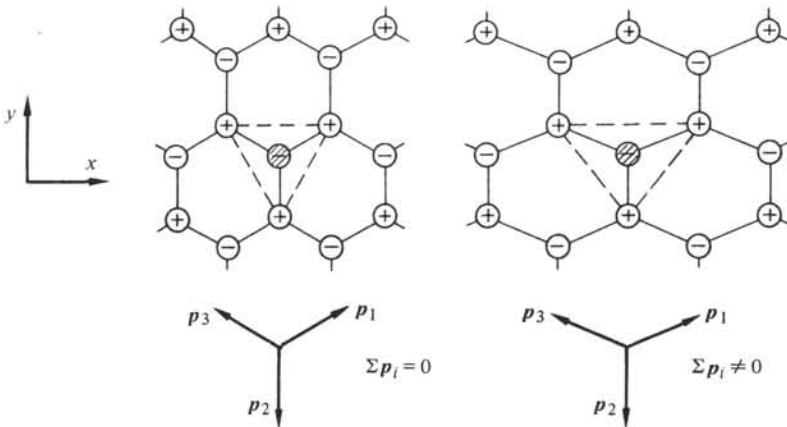


Fig. 4.44 Structure 2 : \ominus , ion de référence.

Il suffit, pour étudier leur polarisation, d'examiner les moments dipolaires associés aux cellules unitaires, tracés en pointillé sur les figures. On remarque que $P = 0$ dans les deux structures non déformées. Il en est de même dans la structure 1, déformée selon une direction quelconque du plan xy . Cela tient à ce que l'ion de référence reste le centre de symétrie de la cellule déformée.

En déformant la structure 2 par contre, l'ion de référence cesse d'être un centre de symétrie et la cellule porte un moment dipolaire résultant, d'où $P \neq 0$. Une traction selon x (cas de la figure) fait apparaître une polarisation dirigée selon $-y$, et, réciproquement une compression selon x , une polarisation selon $+y$.

La théorie de l'élasticité [62] montre que, dans le cas le plus général, l'état de contrainte en un point A d'un solide est déterminé par 6 paramètres indépendants σ_x , σ_y , σ_z , τ_{yz} , τ_{zx} , τ_{xy} , constituant le tenseur des contraintes.

σ_x représente la contrainte normale [N/m^2] sur un plan perpendiculaire à l'axe x , passant par A (fig. 4.45).

τ_{xy} représente la contrainte tangentielle [N/m^2] sur le plan perpendiculaire à x et dirigée selon y . On démontre aisément que cette contrainte est égale à celle qui s'exerce sur un plan perpendiculaire à y , et dirigée selon x , faute de quoi l'élément de volume dV entourant A ne serait pas en équilibre. On a donc $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ et, au total, six contraintes indépendantes seulement au lieu des neuf auxquelles on aurait pu s'attendre. Les autres contraintes ont les significations correspondantes pour les axes y et z .

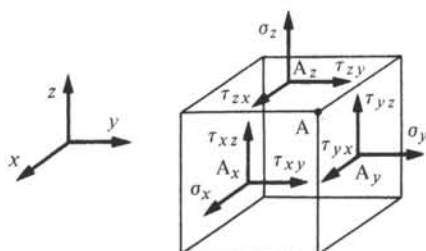


Fig. 4.45 Etat de contrainte général dans un solide. Les points A_x , A_y et A_z sont en fait confondus avec le point A. Ils n'en sont représentés distincts que pour la clarté du dessin. Dans les cristaux, le référentiel xyz est orienté selon les axes cristallins.

Sous forme générale, les composantes P_x , P_y , P_z de la polarisation P s'expriment donc par les relations linéaires suivantes

$$\begin{aligned} P_x &= d_{xx}^x \sigma_x + d_{yy}^x \sigma_y + d_{zz}^x \sigma_z + d_{yz}^x \tau_{yz} + d_{zx}^x \tau_{zx} + d_{xy}^x \tau_{xy} \\ P_y &= d_{xx}^y \sigma_x + d_{yy}^y \sigma_y + d_{zz}^y \sigma_z + d_{yz}^y \tau_{yz} + d_{zx}^y \tau_{zx} + d_{xy}^y \tau_{xy} \\ P_z &= d_{xx}^z \sigma_x + d_{yy}^z \sigma_y + d_{zz}^z \sigma_z + d_{yz}^z \tau_{yz} + d_{zx}^z \tau_{zx} + d_{xy}^z \tau_{xy} \end{aligned} \quad (4.193)$$

On appelle d_{ij}^k les *coefficients piézoélectriques*. Ils s'expriment en coulomb/newton. On les écrit souvent sous la forme d'une matrice à trois lignes et six colonnes, qu'il faut multiplier par le vecteur colonne formé des contraintes σ et τ pour obtenir (4.193). Formellement, 18 coefficients sont donc nécessaires pour définir la piézoélectricité. En réalité, les symétries cristallines abaissent fortement ce nombre. Dans le cas du quartz par exemple, la matrice des d_{ij}^k se réduit à :

$$\begin{pmatrix} d_{xx}^x & d_{yy}^x & 0 & d_{yz}^x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{zx}^y & d_{xy}^y \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.194)$$

où

$$d_{xx}^x = -d_{yy}^x = -\frac{1}{2} d_{xy}^y = -2,3 \cdot 10^{-12} \text{ C/N} \quad (4.195)$$

$$d_{yz}^x = -d_{zx}^y = -0,7 \cdot 10^{-12} \text{ C/N} \quad (4.196)$$

Le titanate de baryum possède trois coefficients d_{ij}^k indépendants, environ 100 fois plus élevés que ceux du quartz.

La piézoélectricité est une propriété exploitée dans de nombreux dispositifs utilisant la conversion d'une énergie électrique en énergie mécanique ou vice-versa. Citons par exemple les jauges de contraintes, certains microphones et cellules de tourne-disque, les émetteurs d'ultrasons, les lignes à retard, les dispositifs à ondes superficielles, etc... Comme tous les corps élastiques, les cristaux piézoélectriques présentent des fréquences de résonance mécanique. En raison de la polarisation qui leur est associée, les vibrations peuvent être captées et entretenues très facilement au moyen d'un circuit amplificateur. Des étalons de fréquence très précis sont ainsi réalisés.

4.9.6 Electrostriction et pyroélectricité

Comme la piézoélectricité, l'*électrostriction* est une variation des dimensions d'un diélectrique sous l'action d'un champ E . Cette variation est encore liée aux déplacements de charges accompagnant la polarisation.

L'électrostriction se distingue de la piézoélectricité en ce que la déformation est proportionnelle non au champ E appliqué, mais au carré de celui-ci. C'est une propriété générale des diélectriques, se rencontrant aussi bien dans les milieux cristallins que dans les milieux amorphes, solides ou liquides. Elle ne possède pas d'effet réciproque, c'est-à-dire qu'une contrainte mécanique ne provoque pas de polarisation par électrostriction inverse. L'électrostriction est un effet pratiquement toujours négligeable.

Signalons pour terminer l'existence de la *pyroélectricité*, propriété de certains cristaux de modifier leur polarisation lors d'un changement de température ΔT . C'est un phénomène linéaire, décrit par des équations du type :

$$\Delta P_i = \pi_i \Delta T \quad i = x, y, z \quad (4.197)$$

où les π_i sont les *coefficients pyroélectriques*. La variation de température étant le plus souvent relativement lente, la polarisation par pyroélectricité est presque toujours masquée par un apport de charges à la surface du cristal, dû à un isolement imparfait.

4.10 ISOLANTS NATURELS ET INORGANIQUES DE SYNTHÈSE

4.10.1 Introduction

Les matériaux diélectriques utilisés aujourd'hui sont extrêmement nombreux et variés. Différents critères peuvent être envisagés pour les classer, tel que leur état : solide, liquide ou gazeux, leur origine : naturelle ou artificielle, etc... Quel que soit le critère retenu, la place très importante des diélectriques organiques de synthèse nécessite de les traiter à part. Ils font l'objet des sections 4.11 à 4.14. La présente section est donc consacrée globalement à tous les autres diélectriques.

Devant l'ampleur de la matière, il ne peut être question ici que de traiter succinctement de quelques diélectriques parmi les plus importants.

4.10.2 Céramiques

Les céramiques sont des substances dures et souvent cassantes, présentant généralement une juxtaposition de phases cristallines et amorphes. Elles sont fabriquées à

partir de silicate d'alumine, de silicate de magnésium, de quartz, d'alumine, de dioxyde de titane, etc... La pièce à exécuter est tout d'abord réalisée par moulage, les matériaux devant la constituer se présentant sous forme de poudre. (Ce moulage est, provisoirement, rendu suffisamment résistant mécaniquement par la présence de liants adéquats). Elle passe ensuite dans un four, pour y subir un traitement thermique appelé *frittage* au cours duquel les liants seront éliminés et les grains agglomérés. Le frittage présente la caractéristique de se dérouler à une température inférieure à la température de fusion des constituants. Au cours de ce traitement, les grains s'annexent mutuellement et progressivement par deux processus de surface, intervenant aux points de contact dès que la température est suffisamment élevée. Premièrement, la diffusion aux points de contact initiaux provoque un réarrangement des atomes aboutissant à la formation de petites aires de contact, de dimensions croissantes. Deuxièmement, la sublimation sur les surfaces voisines des aires de contact fournit des atomes supplémentaires coopérant à l'augmentation de ces dernières. En effet, le courant de particules émises par sublimation est plus élevé sur une surface convexe que sur une surface concave sur laquelle les atomes sont liés davantage (fig. 4.46).



Fig. 4.46 Représentation schématique des étapes successives de la réunion de deux grains par frittage.

Le frittage se produit entre 1 200°C et 1 500°C selon les composants, et s'accompagne d'un retrait de 10 à 20%. Il est donc difficile de respecter des tolérances dimensionnelles serrées. Les seules possibilités d'usinage sont le meulage et le polissage à la poudre de diamant ou de carbure de silicium. Les trous peuvent être forés par ultrasons. Souvent poreuses, les céramiques peuvent être recouvertes d'une couche vitreuse assurant l'étanchéité et la protection contre la pollution. Une couche de métallisation permet la fixation par soudage de pièces métalliques.

Les céramiques résistent aux courants superficiels et aux arcs. Elles conservent leurs bonnes propriétés électriques jusque vers 1 000°C. Elles ne vieillissent pas et sont très résistantes aux agents chimiques, acide phosphorique concentré et acide fluorhydrique exceptés. Elles sont coûteuses.

On classe les céramiques en fonction de leur composition.

Avec 40 à 50% de silicate d'alumine, 30 à 40% de quartz, 20 à 30% de feldspath (silicate double d'aluminium et de potassium, ou d'un autre métal alcalin) on obtient une porcelaine formée de cristaux de quartz et de silicate d'aluminium enrobés dans une masse amorphe. Cette céramique est utilisée pour les isolateurs de grandes dimensions.

Avec 70 à 90% de silicate de magnésium, 5 à 10% de silicate d'alumine, 5 à 10% de feldspath on obtient une céramique formée de silicate de magnésium cristallisé enrobé dans une masse amorphe. Elle est utilisée en haute fréquence et comme support pour les résistances à film ou bobinées.

En adjoignant aux silicates d'alumine et de magnésium, des composés de titane

tels que le dioxyde de titane, le titanate de magnésium ou de baryum, on obtient des céramiques à permittivité très élevée, utilisées pour la fabrication de condensateurs de petites dimensions.

Les céramiques à haute teneur en alumine (50 à 80 %) sont employées comme substrats pour la confection de circuits intégrés hybrides à couches épaisses, car les dépôts métalliques y adhèrent convenablement.

4.10.3 Composés organiques naturels

Par leur nombre, ils forment une catégorie importante, à laquelle appartiennent le papier, les huiles minérales, la paraffine, diverses cires comme l'ozokérite, la colophane, le coton, etc. Tous ces produits ont tendance à être remplacés par des composés organiques de synthèse. L'évolution est plus lente en ce qui concerne le papier, dont la porosité reste une propriété originale intéressante permettant une imprégnation par divers agents, tels que des huiles. Son caractère hygroscopique est par contre un inconvénient.

4.10.4 Gaz électronégatifs

On appelle gaz électronégatifs, ceux dont les molécules contiennent des atomes d'halogènes. La structure électronique particulière des halogènes (§ 1.2.13) confère à ces gaz une certaine affinité pour les électrons, qui inhibe fortement le développement des décharges.

Parmi ces gaz, l'hexafluorure de soufre SF_6 , disponible sur une base industrielle et d'un coût abordable, est le plus largement utilisé. Sa rigidité à 60 Hz, sous la pression atmosphérique, est comparée à celle de l'air sec et d'autres composés fluorés moins courants sur les figures 4.47 et 4.48.

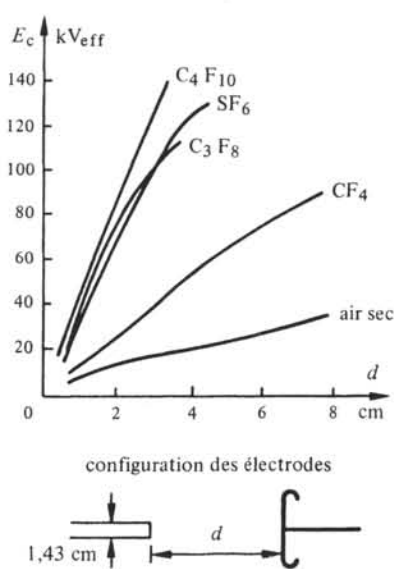
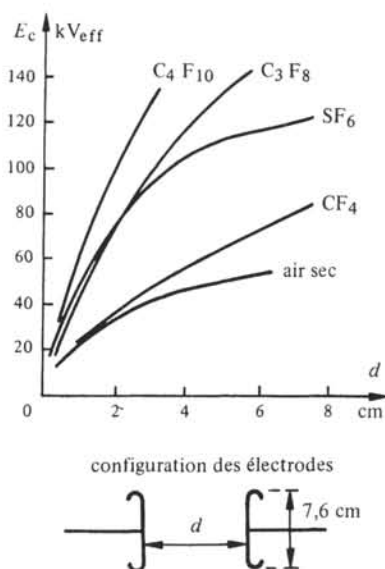


Fig. 4.47 E_c en champ homogène, d'après [63]. Fig. 4.48 E_c en champ inhomogène, d'après [63].

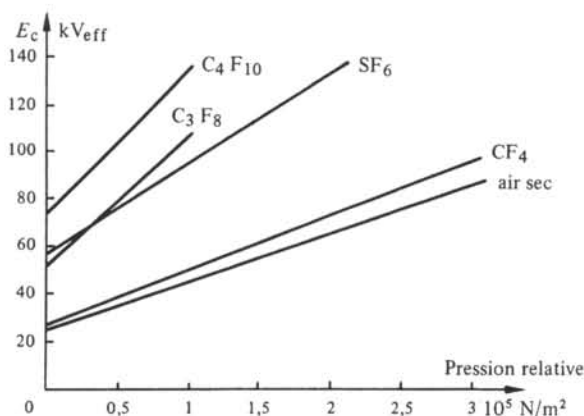


Fig. 4.49 D'après [63].

L'augmentation de E_c en fonction de la pression, à 60 Hz et pour la configuration d'électrodes de la figure 4.47 avec $d = 1,27 \text{ cm}$ est représentée à la figure 4.49. En champ inhomogène, E_c peut diminuer quand la pression augmente, pour certains gaz électronégatifs et dans certaines gammes de pression.

Ces quelques caractéristiques suffisent à démontrer les qualités remarquables du SF_6 . Ce gaz est utilisé, pur ou dilué dans l'azote, dans divers dispositifs à haute tension et en particulier dans les disjoncteurs, dont il permet de diminuer fortement les dimensions.

4.11 ISOLANTS ORGANIQUES DE SYNTHÈSE. INTRODUCTION AUX POLYMÈRES

4.11.1 Chimie organique, rappels et définitions

La chimie organique a pour objet l'étude des composés formés de carbone et d'hydrogène, plus éventuellement d'autres éléments tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore, le soufre, certains métaux et halogènes. Les substances organiques sont extrêmement variées et nombreuses. On en connaît plus d'un million à l'heure actuelle. Leur étude et leur nomenclature sont simplifiées par le fait que l'on peut reconnaître dans les molécules organiques, certains assemblages d'atomes se retrouvant dans un grand nombre de molécules différentes. Ces assemblages, véritables briques de la chimie organique, sont appelés *groupes* ou *groupements*. Le plus simple est le groupe *hydroxyle*, constitué d'un atome hydrogène et d'un atome oxygène et noté $-\text{OH}$ pour indiquer qu'il offre un lien de valence.

4.11.2 Groupements dans les hydrocarbures

Les hydrocarbures sont des composés formés exclusivement de carbone et d'hydrogène. Les groupements qu'on peut déceler dans ces substances sont les *groupements hydrocarbonés*. Leur nom dérive le plus souvent de celui de l'hydrocarbure correspondant (tab. 4.50 et 4.51). Il existe plusieurs classes d'hydrocarbures dont deux seulement sont mentionnés ici, en raison de leurs relations avec les isolants présentés plus

loin. Ce sont :

- les hydrocarbures *aliphatiques*, dont l'ossature est une chaîne ouverte d'atomes de carbone. On appelle *alcanes* les hydrocarbures aliphatiques ne présentant pas de double ou triple liaison entre atomes de carbone.
- les hydrocarbures *aromatiques* caractérisés par le fait qu'ils contiennent au moins un cycle hexagonal à trois doubles liaisons.

Les groupements dérivant d'alcanes constituent la famille des *alkyles*, souvent désignés par le symbole général R.

Tableau 4.50 Les trois alcanes les plus simples et les groupements alkyles correspondants. Deux groupements dérivent du propane. On les distingue par un préfixe.

Alcanes	Groupements alkyles
Méthane $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Méthyle $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$
Ethane $\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \\ \ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \ \\ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	Ethyle $\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \\ \ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}- \\ \ \\ \text{H} \ \text{H} \end{array}$
Propane $\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \\ \ \ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \ \ \\ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \text{n-propyle} \\ \text{Isopropyle} \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \\ \ \ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \ \ \\ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \\ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \\ \ \ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \ \ \\ \text{H} \ \ \ \ \text{H} \end{array}$

Les groupements dérivant d'hydrocarbures aromatiques sont les *aryles*, souvent désignés par le symbole général Ar (tab. 4.51).

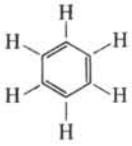
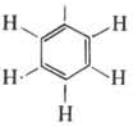
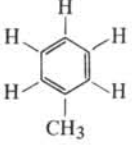
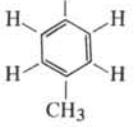
4.11.3 Polymères, définitions

Certaines molécules simples ont la propriété, sous des conditions physio-chimiques appropriées, de s'unir les unes aux autres pour former des molécules plus grandes, constituant une répétition dans l'espace de la molécule initiale. On appelle *polymérisation* ce type de réaction et *polymère* la substance qui en résulte. Par le terme de *monomère*, on désigne la molécule et donc la substance de départ.

Divers procédés de polymérisation sont utilisés.

- Dans la *polymérisation en masse*, on place simplement le monomère dans une enceinte, en ajoutant éventuellement des catalyseurs. Généralement, la réac-

Tableau 4.51 Deux hydrocarbures aromatiques très simples et les groupements aryles correspondants.

Hydrocarbures aromatiques	Groupements aryles
Benzène 	Phényle 
Toluène 	p-Tolylye 

tion ne peut avoir lieu que sous des pressions et températures élevées. L'appareillage utilisé est donc complexe. Le polymère présente une pureté élevée.

- Dans la *polymérisation en solution* le monomère, et les catalyseurs s'il y a lieu, sont dissous dans un solvant. Ce procédé permet d'opérer à des températures plus basses et d'extraire plus efficacement la chaleur de réaction. Comparé à la polymérisation en masse, il nécessite une opération supplémentaire : la séparation du polymère et du solvant. Par ailleurs, les impuretés du solvant sont susceptibles de polluer le polymère.
- La *polymérisation en émulsion* est caractérisée par le fait que les substances en présence pour la réaction forment deux phases non miscibles. Le polymère se forme soit dans l'une des phases, soit à la surface de séparation des phases.

On distingue deux types de réactions de polymérisation.

- On appelle *polymérisation par addition*, (ou *polyaddition*) l'assemblage des monomères sans formation d'un produit de réaction. La formation du polyéthylène (§ 4.12.1) par ouverture de la double liaison C = C dans l'éthylène en est un exemple typique.
- Dans les cas où un produit de réaction est formé, le caoutchouc silicone (§ 4.13.2) en est un exemple, on parle de *polymérisation par condensation*, ou *polycondensation*.

4.11.4 Structure moléculaire des polymères, définitions

Un polymère formé d'un seul type de monomère est appelé *homopolymère*. S'il comprend deux monomères différents ou davantage, c'est un *copolymère*.

Un homopolymère peut présenter trois structures différentes (tab. 4.52).

Les structures d'un copolymère sont plus nombreuses et plus complexes que celles d'un homopolymère, car elles dépendent encore de la disposition régulière ou aléatoire des différents monomères le long des chaînes.

La structure moléculaire des polymères influence de façon décisive leurs propriétés mécaniques.

Tableau 4.52 Représentation schématique des structures d'un homopolymère.

Linéaire	$-M-M-M-M-M-$
Ramifiée	$ \begin{array}{c} M-M-M-M \\ \quad \\ -M-M \quad M-M \\ \quad \\ M-M \quad M-M \\ \\ M-M \end{array} $
Réticulée	$ \begin{array}{c} M-M-M-M-M-M-M \\ \quad \\ M \quad M \\ \quad \\ M-M-M \quad M-M \\ \\ M \end{array} $

M, monomère.

Aux structures linéaires et faiblement ramifiées, correspondent les *thermoplastiques* (sect. 4.12). Comme leur nom l'indique, ces substances se déforment facilement quand la température augmente, ce qui s'explique par les liaisons faibles (type Van der Waals (§ 1.3.16)) reliant les chaînes voisines. On peut agir sur ces liaisons au moyen de *plastifiants* qui sont des substances diminuant encore l'énergie de liaison entre chaînes.

Aux structures faiblement réticulées, c'est à dire formant un réseau à mailles larges, correspondent les *élastomères*, (sect. 4.13), dont le comportement mécanique est comparable à celui du caoutchouc.

Lorsque les mailles du réseau deviennent serrées, l'élasticité disparaît. Le matériau est appelé *thermodurcissable* (sect. 4.14), car la formation du réseau serré est accélérée par une élévation de température.

Localement, les structures linéaires peuvent s'aligner parallèlement les unes aux autres, constituant une zone dans laquelle la disposition des atomes devient régulière,

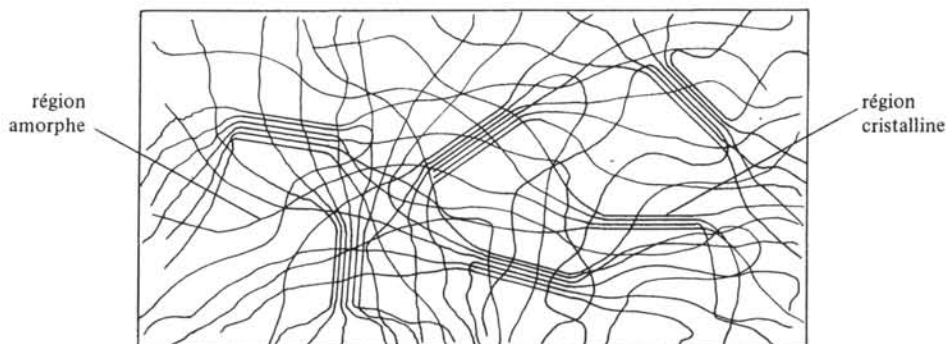


Fig. 4.53

c'est à dire cristalline (fig. 4.53). On appelle *cristallinité d'un polymère*, le rapport du volume de ces zones au volume total de l'échantillon.

La variation du module d'élasticité E_Y d'un thermoplastique en fonction de la température présente quatre stades (ou domaines) (fig. 4.54).

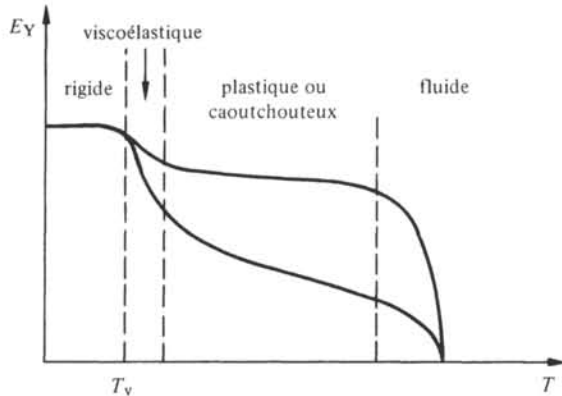


Fig. 4.54

La température en dessous de laquelle le matériau devient cassant s'appelle température de transition vitreuse T_v (§ 6.5.2). L'existence de ces stades s'explique par le relâchement progressif de forces d'interaction entre chaînes.

4.12 THERMOPLASTIQUES

4.12.1 Polyéthylène

Formée par polymérisation de l'éthylène C_2H_4 (fig. 4.55), la molécule de polyéthylène se présente sous la forme d'une chaîne d'atomes de carbone dont les valences libres sont occupées par des atomes hydrogène (fig. 4.15). Cette chaîne contient de 1 000 à 20 000 monomères. Le poids moléculaire de celui-ci étant de 28, celui de la molécule peut s'étendre de 30 000 à 550 000 environ. La molécule de polyéthylène peut présenter des ramifications (fig. 4.56).

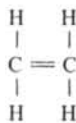


Fig. 4.55 Ethylène.

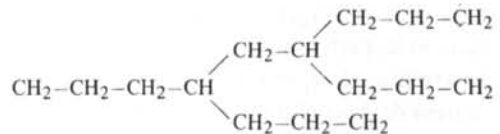


Fig. 4.56 Molécule de polyéthylène ramifiée.

Ces ramifications provoquent une diminution de la densité du matériau et de sa cristallinité. Leur nombre est élevé quand le polyéthylène est obtenu par le procédé haute pression. Il est faible dans le polyéthylène provenant de l'un des procédés basse pression.

Comme matière première, le polyéthylène s'obtient sous forme de granulés ou de poudre. Il est mis en forme par extrusion, injection, soufflage, etc. Il se travaille entre

180° et 250° C, et présente un retrait de 2 à 3% lors du refroidissement à la température ambiante. La poudre de polyéthylène est destinée aux techniques de dépôt par lit fluidisé, pulvérisation électrostatique, etc.

Comme semi-ouvré, le polyéthylène est livrable en tubes et profils divers, feuilles, rubans dont l'épaisseur descend jusqu'à 20 microns. Sous cette dernière forme, il peut remplacer le papier dont le caractère hygroscopique est gênant pour certaines applications.

Le polyéthylène peut être réticulé par un procédé physique ou chimique. Dans les deux cas il s'agit de retirer des atomes hydrogène pour provoquer des liaisons directes entre atomes de carbone appartenant à des chaînes voisines. Le procédé physique utilise l'éjection d'atomes H par irradiation aux électrons ou aux rayons X. Il s'emploie pour de faibles épaisseurs en raison des difficultés à obtenir une réticulation homogène quand les pièces deviennent massives. Le procédé chimique recourt à l'adjonction de peroxydes. Par élévation de la température après mise en forme (par extrusion p. ex.) on provoque la décomposition du peroxyde. Les radicaux libres formés à ce moment opèrent les captures d'hydrogène nécessaires.

Le polyéthylène se prête à la fabrication de tubes thermorétractables. Le processus est le suivant. Un tube est extrudé, puis dilaté par gonflage alors qu'il se trouve dans le domaine caoutchouteux. Dans cet état il est refroidi, ce qui gèle les tensions induites par sollicitation des forces de liaison entre chaînes. Lors d'une nouvelle élévation de température jusque dans le domaine caoutchouteux, ces tensions se manifesteront à nouveau, tendant à faire reprendre au tube ses dimensions primitives. Les tubes thermorétractables s'obtiennent également par irradiation. Celle-ci provoque de nouvelles liaisons entre chaînes créant également des tensions internes se manifestant dès que la température s'élève suffisamment.

Les propriétés du polyéthylène varient en fonction de sa densité, située aux alentours de 0,92 avec une cristallinité de 70% pour la qualité haute pression, et 0,96 avec une cristallinité de 93% pour la qualité basse pression. Le module d'élasticité, la résistance à la traction, à la flexion, la dureté croissent avec la densité. Le polyéthylène basse pression est donc meilleur mécaniquement, mais la qualité haute pression est meilleure électriquement, car une cristallinité élevée est le plus souvent source d'inhomogénéités pouvant conduire à des claquages.

Le polyéthylène possède une haute rigidité diélectrique, et une bonne résistance au cheminement des décharges superficielles. La rigidité diélectrique en champ alternatif peut être augmentée par des additifs aromatiques, qui améliorent également la résistance aux décharges partielles. La permittivité est indépendante de la fréquence jusque dans les hyperfréquences. Il en est de même de $\tan \delta$ car la molécule est non polaire. La variation de ϵ_r et $\tan \delta$ en fonction de la température résulte uniquement du changement de densité. Le polyéthylène est assez inerte chimiquement, mais il brûle.

Le polyéthylène est très utilisé comme isolant, dans les câbles à haute fréquence (coaxiaux), et les câbles à haute tension, jusqu'à 220 kV.

4.12.2 Polychlorure de vinyle (PVC)

La molécule de polychlorure de vinyle (fig. 4.15) est obtenue par polymérisation du monomère chlorure de vinyle (fig. 4.57). La disposition aléatoire des atomes de chlore (molécule atactique), dont le diamètre est plus grand que celui des atomes d'hydrogène empêche la formation de zones cristallines : le PVC est essentiellement amorphe. Le

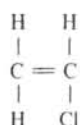


Fig. 4.57 Chlorure de vinyle.

moment dipolaire de la liaison C-CL crée des forces d'interactions dipolaires entre chaînes voisines, responsables de la rigidité mécanique du PVC.

Plusieurs procédés de polymérisation sont utilisables. La polymérisation en masse est la plus récente, elle présente l'avantage que les restes de catalyseurs sont les seules impuretés possibles. La polymérisation en présence d'eau nécessite l'adjonction de substances favorisant la formation de suspensions ou d'émulsions, en plus des catalyseurs.

Le PVC pur est instable à la chaleur et à la lumière. Le stéarate de plomb est un stabilisant fréquemment utilisé pour améliorer sa résistance à ces agents. La température de transition vitreuse T_v du PVC est élevée, elle se situe entre 75 et 80°C, ce qui le rend impropre à de nombreuses applications (câbles p. ex.) sans l'adjonction de plastifiants tels que le dioctylphtalate. Les plastifiants agissent par diminution de l'intensité des liaisons dipolaires entre chaînes voisines, et permettent de ramener T_v entre -10°C et -5°C. Des substances neutres comme la craie et le caolin peuvent être incorporées au PVC sans en altérer les propriétés d'une façon trop importante. On obtient ainsi un PVC chargé, de moindre coût par unité de volume. Dès 150°C, le PVC se décompose en dégageant de l'acide chlorydrique. Placé dans une flamme il brûle, mais ne propage pas lui-même la flamme.

Disponible sous forme de poudre ou de granulés, le PVC se travaille par extrusion, injection ou calandrage, à des températures qui dépendent des additifs et du mode de mise en forme. On l'obtient également sous forme de profilés.

Il est utilisé comme gainage et isolant de câbles d'énergie (jusqu'à 10 kV environ) et de câbles de télécommunications basse fréquence. De nombreuses petites pièces isolantes sont injectées en PVC.

4.12.3 Polystyrène

Le polystyrène est un composé aromatique; sa molécule se présente comme une molécule d'éthylène dans laquelle un atome hydrogène est remplacé par un anneau benzénique (fig. 4.58). La polymérisation en masse du styrène liquide à température ambiante, donne le polystyrène possédant les meilleures propriétés électriques. D'autres procédés de polymérisation sont également utilisables, par émulsion, précipitation, etc.

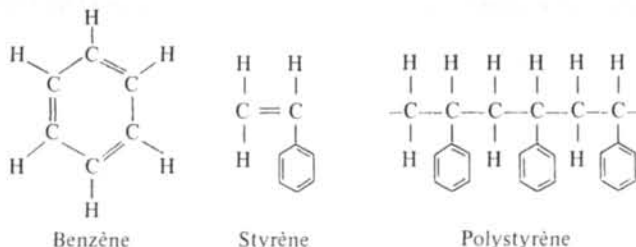


Fig. 4.58

Les anneaux benzéniques se placent sur la chaîne des atomes de carbone de façon totalement désordonnée (molécule atactique) de sorte que le polystyrène n'est pas cristallin. Son poids moléculaire oscille entre 150 000 et 400 000, ce qui représente 1 500 à 4 000 monomères. On devrait s'attendre à ce que le polystyrène soit fortement polaire, en raison de la grande dissymétrie introduite dans la molécule par les anneaux benzéniques. En réalité, ces derniers sont bloqués par leur taille elle-même, ce qui a deux conséquences.

Premièrement, le polystyrène est non polaire car les moments dipolaires permanents, orientés aléatoirement, sont incapables de s'aligner sous l'effet d'un champ extérieur.

Deuxièmement, le polystyrène est assez cassant et sensible aux chocs en raison de l'entrave que constitue les noyaux benzéniques au déplacement relatif de chaînes voisines. Cet inconvénient est sans importance quand le polystyrène est utilisé sous forme de feuilles minces, comme dans les condensateurs, où sa haute résistivité et ses faibles pertes diélectriques sont le mieux exploitées. On peut le rendre moins cassant en le mélangeant à un élastomère à base de butadiène, mais c'est au détriment de ses propriétés électriques.

Le polystyrène présente une résistance aux radiations ionisantes supérieure à celle de la majorité des autres thermoplastiques. Transparent, il se laisse colorer aisément. Il brûle facilement avec une odeur aromatique caractéristique. Le polystyrène est plastique dès 80°C déjà et se travaille à des températures généralement inférieures à celles en usage pour d'autres thermoplastiques.

Dans la fabrication des condensateurs à diélectrique enroulé, on l'utilise sous forme de feuilles étirées à chaud, et donc thermorétractables, ce qui résout de manière élégante le problème du compactage des couches conducteur-isolant. Il est facile d'assembler par soudage des pièces en polystyrène. Cette matière se prête également très bien à l'injection de pièces d'une masse comprise entre 1 g et 10 kg, telles que les corps de bobinage, les boîtiers et supports isolants de toutes sortes. Un inconvénient du polystyrène est son prix relativement élevé.

4.12.4 Polypropylène

La molécule de polypropylène est une molécule d'éthylène dans laquelle on aurait remplacé un atome hydrogène par un groupement méthyle - CH₃ (fig. 4.59). Selon le procédé de polymérisation, on obtient un polypropylène atactique ou isotactique. Seule la molécule isotactique donne un matériau intéressant pour les applications. Sa cristallinité est comprise entre 50% et 75%. Une macromolécule contient entre 6 000 et 18 000 monomères, ce qui correspond à un poids moléculaire moyen de l'ordre de 500 000.

Le polypropylène, comme le polyéthylène, est non polaire et de faible poids

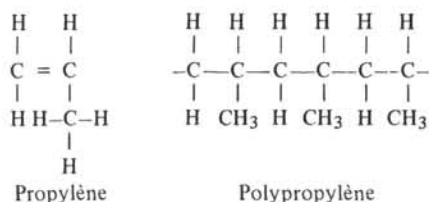


Fig. 4.59

spécifique. Par rapport à ce dernier, il présente l'avantage d'une meilleure résistance à la traction et d'une dureté plus élevée. Malheureusement, sa température de transition virtuelle est relativement haute : -12°C . Le polypropylène sous forme de minces feuilles étirées présente la cristallinité la plus élevée et une résistance à la traction atteignant 120 à 200 N/mm^2 (rupture). Dans le polypropylène massif, les propriétés mécaniques peuvent être améliorées par l'adjonction de fibres de verre ou de fibres d'amiante.

La permittivité du polypropylène est constante en fonction de la fréquence, jusqu'à 10^9 Hz . La seule variation de ϵ_r en fonction de la température est celle que provoque le changement de masse spécifique. La rigidité diélectrique des feuilles minces atteint 300 kV/mm . Le polypropylène brûle.

Il est couramment mis en forme par injection, à une température comprise entre 190°C et 240°C . Il présente un retrait de $1,5\%$. Les feuilles les plus minces de 6 à 12 microns, sont obtenues par étirage de feuilles plus épaisses, à une température proche du point de fin de cristallisation.

En raison du cumul de bonnes propriétés électriques et mécaniques, le polypropylène est largement utilisé en particulier dans les domaines suivants : isolateurs d'antennes, manchons de raccordement pour câbles, boîtiers divers, ailettes de refroidissement dans les moteurs. Le polypropylène est utile en combinaison avec le papier dans les condensateurs de puissance servant à compenser la composante réactive du courant.

4.12.5 Polytetrafluoréthylène (PTFE)

Si l'on remplace les 4 atomes d'hydrogène de la molécule d'éthylène par 4 atomes de fluor, on obtient le tétrafluoréthylène, dont la polymérisation donne le polytétrafluoréthylène (fig. 4.60), largement connu sous le nom de Teflon (nom de marque de Dupont de Nemours). Les procédés de polymérisation en émulsion ou en suspension sont utilisables et livrent le polymère sous forme de poudre très fine. Le poids moléculaire est compris entre $500\,000$ et $5\,000\,000$. La symétrie de la macromolécule fait du polytétrafluoréthylène un matériau non polaire d'une part, à cristallinité élevée d'autre part.

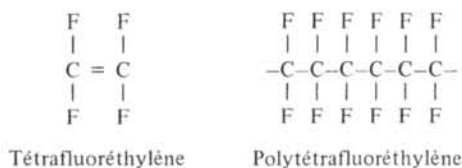


Fig. 4.60

La permittivité ne varie pas jusqu'à 10^{10} Hz , les pertes diélectriques, de l'ordre de 10^{-4} à 10^6 Hz n'atteignent que $5 \cdot 10^{-4}$ à 10^9 Hz , ce qui est particulièrement faible. La résistivité est élevée et peu affectée par la présence d'humidité. Par contre, la dégradation sous l'effet de décharges (effluves, etc...) limite le champ électrique admissible.

Le domaine des températures d'utilisation en permanence est exceptionnel, puisqu'il s'étend de -200°C à $+200^{\circ}\text{C}$. Aux plus basses températures, la matière reste souple. Les propriétés mécaniques sont très moyennes. Le fluage est assez important. Le coefficient de frottement superficiel est bas.

La mise en forme du polytétrafluoréthylène diffère radicalement de celle des

autres thermoplastiques, en raison d'un point de cristallisation très élevé, 327°C, et de la viscosité considérable de la matière à cette température. Les procédés utilisés s'apparentent à ceux de la métallurgie des poudres. Le polytetrafluoréthylène s'usine facilement par les moyens conventionnels. On peut lui incorporer diverses charges, en particulier le dioxyde de titane TiO_2 , pour en abaisser le prix volumique.

Il est utilisé couramment dans les connecteurs à haute fréquence. Chargé de fibres de verre, on peut en faire des isolateurs de suspension sur lesquels la neige ne s'accumule pas. Il sert également à la confection d'espaceurs dans les câbles cryogéniques. D'une façon générale, son usage est indiqué dans les conditions thermiques extrêmes.

4.12.6 Autres thermoplastiques

Le *polycarbonate* (fig. 4.61) possède un poids moléculaire de 150 000 environ, il est peu cristallin.

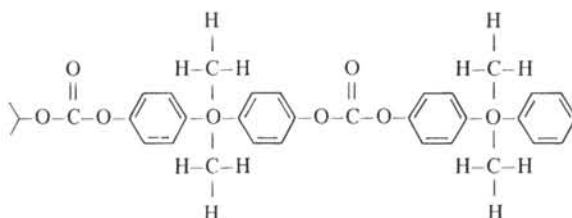


Fig. 4.61 Polycarbonate.

Son importance en électrotechnique est croissante. Il résiste extrêmement bien au choc et supporte les températures relativement élevées : 120°C en continu. Ses propriétés électriques sont moyennes. Les rubans de polycarbonate thermorétractable sont fréquemment utilisés pour isoler les bobinages. Des feuilles très minces, jusqu'à 2 microns, d'épaisseur constante et se prêtant bien à la métallisation par l'aluminium peuvent être obtenues, d'où l'intérêt du polycarbonate pour les condensateurs de dimensions réduites.

Les *polyamides* constituent un groupe important de thermoplastiques dont certains représentants comme les *nylons* trouvent des applications en électrotechnique, notamment quand les qualités mécaniques (dureté, résistance à l'abrasion) sont plus importantes que les qualités électriques. Ces dernières sont en particulier limitées par le caractère hygroscopique de ces matières.

Les thermoplastiques mentionnés ci-dessus sont à considérer comme des exemples parmi les matériaux les plus couramment utilisés. D'autres thermoplastiques sont décrits par exemple dans [64].

4.13 ELASTOMÈRES

4.13.1 Polyisoprène

Le polyisoprène (fig. 4.62) est le caoutchouc naturel. Ce polymère s'obtient également par voie de synthèse. La vulcanisation est produite par le soufre qui établit des liaisons entre chaînes voisines en faisant éclater les doubles liaisons.

La résistivité électrique du polyisoprène est élevée, mais il résiste mal aux courants superficiels. La présence du soufre le rend légèrement polaire. La température maximum admissible en permanence n'est que de 60°C. Il vieillit relativement mal, et ne résiste

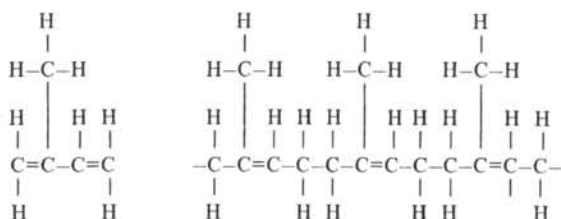


Fig. 4.62

pas à l'ozone ni à certaines huiles minérales. Les sels, les bases, l'acide sulfurique concentré et les acides organiques, à l'exception de l'acide nitrique ne l'attaquent pas.

Coûteux pour ses performances, le polyisoprène est progressivement remplacé par d'autres caoutchoucs synthétiques tels que les EPR ou les EPDM (§ 4.13.4).

4.13.2 Caoutchoucs silicones

Les caoutchoucs silicones sont des polymères de poids moléculaire élevé, compris entre 10 000 et 700 000. Ils se distinguent par la présence de silicium dans la chaîne principale de la molécule. Le degré de réticulation peut être facilement dosé, de sorte que ces matériaux sont susceptibles de se présenter aussi bien comme des élastomères que comme des thermodurcissables.

Les caoutchoucs silicones sont essentiellement mis en œuvre par extrusion, injection et calandrage, la vulcanisation pouvant être provoquée (par élévation de température) dans la machine de mise en forme elle-même, ou dans une enceinte séparée.

Leur caractéristique spécifique est une excellente tenue en température, provenant de la stabilité de la liaison Si-O constituant la chaîne principale. Ils supportent en continu des températures comprises entre -50°C + 180°C . Leurs qualités mécaniques sont inférieures à celles des autres élastomères, elles peuvent être améliorées par adjonction de poudre de quartz ou de dioxyde de titane. Ils sont non polaires. Ils résistent bien aux courants superficiels, leur résistivité varie peu en fonction de la température (2 ordres de grandeur environ jusqu'à 200°C). Ils sont incombustibles et, même décomposés dans la chaleur d'un incendie par exemple, ils peuvent encore assurer une certaine isolation, ce qui est intéressant pour certaines installations de sécurité. La benzine, les hydrocarbures chlorés aliphatiques et les solvants aromatiques les font gonfler et perdre leurs qualités mécaniques. Ils ne supportent pas les acides et les bases concentrées, ni la vapeur d'eau au-dessus de 130°C . Ils sont coûteux.

Les caoutchoucs silicones sont utilisés pour l'isolation de conducteurs et câbles. On en fait des ailettes d'isolateurs à monter sur des éléments de traction en polyépoxydes, car ils conservent de bonnes propriétés isolantes en atmosphère polluée. Ils servent à isoler divers composants haute tension et composants pour l'électronique. Ils présentent l'avantage de ne pas exercer de sollicitation mécanique sur ces composants, lors de variations de température.

4.13.3 Polyuréthanes

Les polyuréthanes possèdent des propriétés électriques très moyennes, insuffisantes en haute tension et haute fréquence. Leurs propriétés mécaniques sont bonnes, en particulier la résistance à l'usure, au vieillissement, aux huiles.

Le niveau de réticulation peut être varié dans de larges proportions, avec les conséquences que cela comporte concernant la dureté du produit. Certains polyuréthanes durs, se décomposant au-dessus de 320°C sont utilisés pour isoler les fils fins (fils émaillés), avec l'avantage qu'ils se dénudent d'eux-mêmes au moment du soudage.

4.13.4 Autres élastomères

Le copolymère obtenu par la réaction de molécules d'éthylène et de propylène en concentrations molaires égales est connu sous le sigle EPR (Ethylene-Propylene-Rubber) (fig. 4.63).

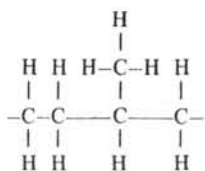


Fig. 4.63 EPR.

La formule ne présente pas de double liaison. Il en résulte une excellente résistance du matériau à l'oxydation, également en présence d'ozone, et le fait qu'il faut recourir à un peroxyde pour provoquer la réticulation. La résistance de l'EPR aux décharges partielles est excellente, ses autres propriétés électriques, satisfaisantes.

En ajoutant à l'EPR, dans une concentration molaire de 2 à 3% un diène (hydrocarbure possédant une double liaison) du type représenté à la figure 4.64, on obtient un EPDM (Ethylène-Propylène Diène Modifié). Ses qualités électriques sont pratiquement identiques à celles de l'EPR lorsqu'il est réticulé au moyen d'un peroxyde. Elles sont inférieures si la réticulation se fait au soufre, procédé rendu possible par la double liaison du diène. L'avantage de l'EPDM sur l'EPR est une réticulation plus rapide et un meilleur état de surface. Ces élastomères sont largement utilisés pour la fabrication d'accessoires injectés, utilisés dans le domaine de la haute tension.

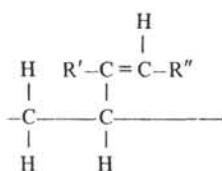


Fig. 4.64

4.14 THERMODURCISSABLES

4.14.1 Polyesters non saturés

Les acides organiques les plus importants sont les acides carboxyliques. Ils sont formés d'un groupement carboxyle (fig. 4.65), lié à un groupement alkyle ou aryle.

Les esters sont des dérivés d'acides carboxyliques dans lesquels l'atome hydrogène est remplacé par un groupement alkyle ou aryle, identique ou différent de celui de

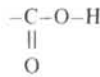


Fig. 4.65

l'acide. On obtient ainsi diverses familles d'esters (fig. 4.66). Ces esters sont dits non saturés car le groupement carboxyle est non saturé.

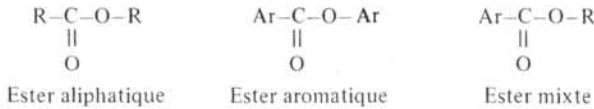


Fig. 4.66

La polymérisation d'esters et la copolymérisation d'esters avec d'autres monomères donne une grande variété de produits désignés par le terme général de polyester. Le polyester au styrène (fig. 4.67) est fréquemment utilisé en électrotechnique. Sa résine est formée d'un polyester non saturé, de haut poids moléculaire, en suspension dans du styrène. Ce dernier étant lui-même non saturé, les liens de valence nécessaires à la réticulation sont fournis par les deux constituants de la résine.

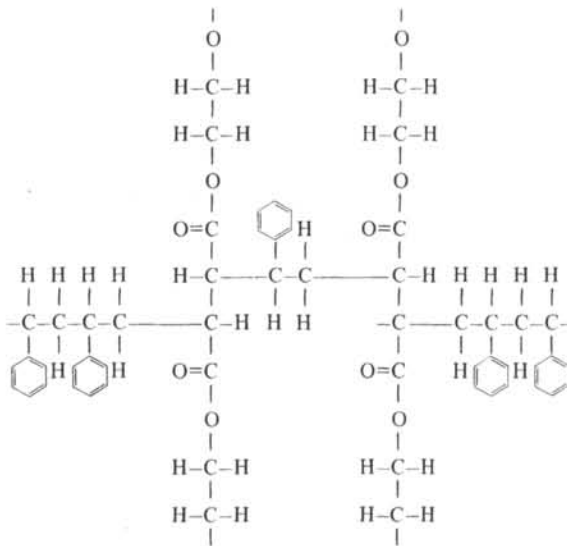


Fig. 4.67 Polyester au styrène. On reconnaît, verticalement deux chaînes de polyester, horizontalement, un groupement styrène et deux amorces de chaînes de polystyrène.

Le durcisseur est un peroxyde organique, par exemple le peroxyde de benzoyle. La réticulation prend normalement plusieurs heures. Ce temps peut être réduit à quelques minutes par l'emploi d'acclérateurs accroissant la rapidité de décomposition du peroxyde, et donc la libération de ses radicaux libres. Une élévation de température a le même effet, mais moins marqué. Les polyesters sont mis en œuvre par moulage, coulage ordinaire, coulage centrifuge pour la fabrication de tubes, trempage, enrobage

Diverses charges peuvent être ajoutées, telles que la craie, le kaolin, la chaux, la poudre de quartz, les fibres de verre, etc.

La permittivité et les pertes diélectriques dépendent fortement de la nature des charges, et des conditions de réticulation. En basse fréquence, les pertes du polyester chargé de fibres de verre sont supérieures à celles du polyester pur, bien que $\tan \delta$ soit : plus faible dans le verre que dans le polyester. Ce fait doit être attribué à la polarisation interfaciale apparaissant aux surfaces de séparation verre-polyester. La résistance aux courants superficiels est bonne.

Hautement réticulé, le polyester est cassant. Des nuances souples peuvent être obtenues en limitant la réticulation (faible quantité de peroxyde) et par l'adjonction de certaines charges. Il brûle en dégageant de la suie et une odeur douçâtre caractéristique du styrène. Il propage la flamme, mais, chargé de paraffine chlorée par exemple, il peut être rendu autoextinguible. Il est faiblement hygroscopique et sa stabilité chimique est bonne.

Le polyester est utilisé dans la fabrication de grosses pièces isolantes : mats d'antennes légères, protection d'antennes, armoires de commutation, de distribution de câbles, boîtiers divers.

4.14.2 Polyphénols

On peut considérer les phénols comme des dérivés de l'eau, dans laquelle l'un des atomes H est remplacé par un groupement aryle (fig. 4.68).



Fig. 4.68 Phénols.

Le plus simple de ces phénols, celui dans lequel Ar est un groupement phényle, porte le nom de phénol. Lorsque Ar est un groupement tolyle, on obtient un crésol. Il y a trois types de crésols (fig. 4.69), correspondant aux trois types de tolyles :

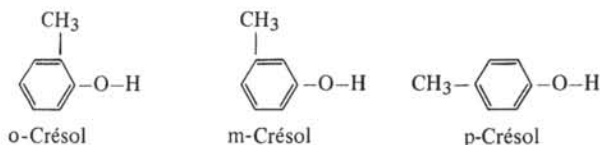


Fig. 4.69

Les polyphénols sont créés par réaction d'un mélange de phénols avec le formaldéhyde. Dans le cas particulier où l'on utilise du phénol pur, on obtient le plus ancien et le plus connu des polyphénols : la bakélite (fig. 4.70).

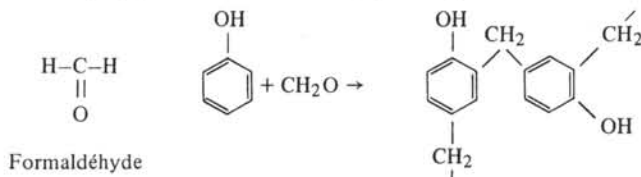


Fig. 4.70 Représentation schématique de la réaction de formation de la bakélite.

Les mélanges de phénols et de crésols sont très largement utilisés, et donnent des macromolécules semblables à celle de la bakélite. Les polyphénols sont utilisés principalement pour l'imprégnation de matières fibreuses : amiante, tissus, papiers, bois.

niques, ils ne produisent la réticulation qu'après un chauffage de la résine à une température comprise entre 140°C et 200°C selon les cas. Les polyépoxydes durcis à chaud présentent les meilleures propriétés électriques et la meilleure résistance à la chaleur. A température ambiante, le stockage des résines ne devrait pas excéder un an, en raison de l'instabilité des groupes époxydes.

A la variété des produits résultant du nombre de composants différents que l'on peut intercaler entre les groupes époxydes s'ajoute celle qui découle de l'emploi de charges. Ces dernières permettent de modifier les propriétés mécaniques, dans le sens d'un durcissement ou au contraire d'un assouplissement de la matière. Les charges minérales (quartz, mica, alumine), utilisées jusqu'à une concentration représentant 2 à 2,5 fois le poids de la résine permettent de diminuer le coefficient de dilatation de la matière durcie de moitié environ. Ainsi réduit, ce coefficient représente encore 2,2 fois celui de l'acier environ, d'où le risque de fissures dans les assemblages métaux-polyépoxydes.

L'adhérence des polyépoxydes sur les métaux, les céramiques, le mica, est excellente. Sauf modification par les charges, la permittivité et les pertes diélectriques sont pratiquement indépendantes de la fréquence. La résistance aux alcools, huiles, à la benzine, aux acides et bases faibles, à l'eau, est assez bonne. Les polyépoxydes ne résistent pas à l'acétone ni aux hydrocarbures chlorés. Certains d'entre eux ne résistent pas aux intempéries ni aux courants superficiels.

Sous forme de matière première, ils sont mis en œuvre par coulage ou trempage. Le retrait durant la réticulation, de 2 à 3%, est faible par rapport à d'autres thermodurcissables (polyester : jusqu'à 10%) et peut être abaissé à moins de 0,1% au moyen de charges et en contrôlant avec précision la température au cours du durcissement. Les polyépoxydes s'obtiennent sous forme de semi-ouvrés, généralement stratifiés : plaques et tubes. Leur domaine d'application englobe les protections d'antennes, y compris les radômes, les éléments de traction des isolateurs en matières plastiques, l'isolation des encoches des grosses machines, certaines pièces de disjoncteurs, les substrats pour circuits imprimés, la protection mécanique de composants électroniques.

4.15 TABLEAUX DE PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES

Les propriétés les plus importantes des polymères usuels sont indiquées aux tableaux 4.75 et 4.76.

Tableau 4.75 D'après [64, 65].

Propriétés moyennes	Unités	Thermoplastiques						
		Polyéthylène basse densité	PVC plastifié	Polystyrène	Polypropylène	Polytetrafluoréthylène	Polycarbonate	Polyamide (3) + fibre de verre
ϵ_r à 60 Hz	—	2,25-2,35	5-9	2,45-2,65	2,2-2,3	2	3,17	4-4,6
1 kHz	—	2,25-2,35	4-8	2,4-2,65	2,2-2,3	2	3,02	3,9-4,4
1 MHz	—	2,25-2,35	3,3-4,5	2,4-2,65	2,2-2,3	2	2,96	3,4-3,9
$\tan \delta$ à 60 Hz	10^{-3}	< 0,5	80-150	0,1-0,3	< 0,5	< 0,3	0,9	18-25
1 kHz	10^{-3}	< 0,5	70-160	0,1-0,3	< 0,5	< 0,3	2,1	20-25
1 MHz	10^{-3}	< 0,5	40-140	0,1-0,4	< 0,5	< 0,3	10	17-22
ρ	$\Omega \cdot m$	$> 10^{14}$	10^9-10^{11}	$> 10^{14}$	$> 10^{14}$	$> 10^{13}$	$2 \cdot 10^{14}$	$1,5-5 \cdot 10^{13}$
E_c	k V/mm	17-28	11-32	16-28	20-26,4	17-24	14-16	16-20
Masse volumique	10^3 Kg/m ³	0,910-0,925	1,16-1,35	1,04-1,06	0,902-0,910	2,1-2,2	1,2	1,3-1,5
σ rupture à la traction	N/mm ²	7-14	10-24	35-63	30-39	11-20	56-67	100-250
$\Delta l/l$ à la rupture par traction	%	200-550	200-450	1-2,5	200-700	100-200	60-100	1,5-6
E_y à la traction	N/mm ²	130-240	— (2)	2 800-3 500	1 100-1 400	400	2 450	600-1 200
Conductivité calorifique	10^2 W/m ² C	1,9	0,7-0,95	0,57-0,79	0,67	1,4	1,1	0,35-0,40
Dilatation thermique linéaire	$10^{-5}/^{\circ}C$	16-18	7-25	6-8	6-8,5	10	6,6	1,2-3,2
T_{max} adm. en permanence (1)	$^{\circ}C$	95	65-80	66-77	121-160	260	120	150-200

(1) Cette valeur ne tient pas compte des déformations mécaniques.

(2) Dépend fortement du plastifiant.

(3) Nylon type 6/6 + 20 % à 40 % de fibres de verre.

Tableau 4.76 D'après [64, 65].

Propriétés moyennes	Unités	Thermodurcissables			Elastomères		
		Polyester (2)	Polyphénol (3)	Polyépoxyde (4)	Polyépoxyde (5)	Caoutchouc silicone (6)	EPDM
ϵ_r à 60 Hz	—	4,1-5,5	5-6,5	3,5-5	3,5-5	3	2,2-3,3
1 kHz	—	4,2-6	4,5-6	3,5-4,5	3,5-5	3	—
1 MHz	—	4-5,5	4,5-5	3,3-4	3,5-5	3	—
$\tan \delta$ à 60 Hz	10^{-3}	10-40	60-100	2-10	10	10	5
1 kHz	10^{-3}	10-60	30-80	2-20	10	10	—
1 MHz	10^{-3}	10-30	15-30	3-50	10	10	—
ρ	$\Omega \cdot m$	10^{12}	10^9-10^{11}	$10^{10}-10^{15}$	$> 10^{12}$	10^{12}	10^{14}
E_c	kV/mm	14-20	10-12	16-20	12-16	20	20
Masse volumique	10^3 kg/m^3	1,5-2,1	1,25-1,30	1,1-1,4	1,6-2	1	1,1-1,2
σ rupture à la traction	N/mm ²	210-350	50-56	30-90	70-210	0,5-3	5-10
$\Delta l/l$ à la rupture par traction	%	0,5-2	1-1,5	3-6	4	50-150	300-500
E_y à la traction	N/mm ²	10 000-30 000	2 800-7 000	2 450	21 300	—	—
Conductivité calorifique	$10^{-2} \text{ W/m}^\circ\text{C}$	—	0,7-1,4	—	0,95-2,4	0,3	35
Dilatation thermique linéaire	$10^{-5} / ^\circ\text{C}$	1,5-3	2,5-6	4,5-6,5	1,1-3,5	36	—
T_{\max} adm. en permanence (1)	$^\circ\text{C}$	150-175	120	120-280	150-260	170	80

- (1) Cette valeur ne tient pas compte des déformations mécaniques.
- (2) Renforcé par un tissu de verre.
- (3) Résine pure.
- (4) Résine pure.
- (5) Renforcé par des fibres de verre.
- (6) Réticulé à froid.

4.16 EXERCICES

4.16.1 Calculer le champ électrique d'un dipôle ponctuel, en coordonnées polaires (fig. 4.77). Déterminer l'équation des lignes de force du champ électrique.

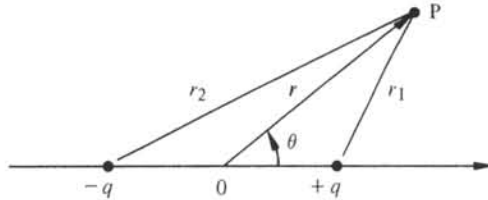


Fig. 4.77

4.16.2 Calculer le champ local par la méthode de Onsager. Celle-ci consiste à entourer le point de référence d'une sphère d'un rayon suffisamment petit pour qu'elle ne contienne qu'un dipôle (fig. 4.78). La permittivité relative de cette sphère est égale à 1.

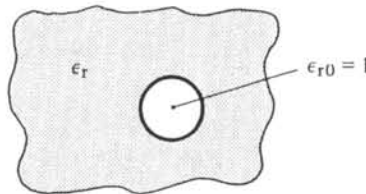


Fig. 4.78

Utiliser le résultat obtenu pour calculer ϵ_r dans un diélectrique où la polarisation par orientation est seule significative. Comparer numériquement les valeurs de ϵ_r selon les théories de Lorentz et de Onsager.

4.16.3 L'argon sous les conditions normales ($1,0 \cdot 10^5$ Pa, 0° C) présente une permittivité relative de 1,00044. Estimer le rayon de l'atome d'argon. De combien se déplace le noyau par rapport à l'ensemble des électrons, sous un champ de 10^4 V/m.

4.16.4 L'oxyde de magnésium MgO à la structure de NaCl avec une maille de 0,42 nm de côté. Il ne possède pas de moment dipolaire permanent, sa permittivité relative vaut 9,6 et sa susceptibilité relative concernant la polarisation électronique est égale à 2. Calculer le déplacement d'un ion Mg^{++} par rapport à un ion O^{--} sous l'action d'un champ de 10^4 V/m.

4.16.5 Soit le câble coaxial représenté à la figure 4.79 soumis à la tension continue U_0 . Déterminer r_i de façon à ce que E soit minimum à la surface du conducteur intérieur, pour une valeur de r_e donnée.

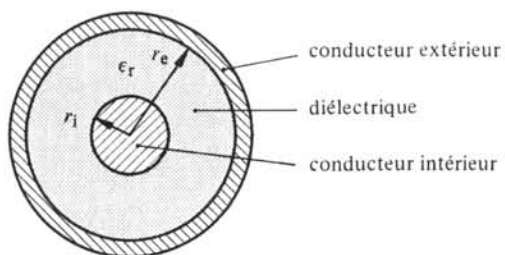


Fig. 4.79

4.16.6 A propos du câble défini au paragraphe 4.16.5, calculer r_i et r_e de façon à ce que le champ électrique reste partout inférieur ou égal à E_{\max} et que la quantité de matière isolante utilisée soit minimum.

TRANSFORMATIONS THERMODYNAMIQUES

5.1 INTRODUCTION

5.1.1 Définition

On appelle *transformations thermodynamiques* les modifications de la matière, de nature physique autant que chimique, réversibles ou irréversibles, produites par un changement de température.

5.1.2 Exemples

Les transformations thermodynamiques jouent un rôle central en science des matériaux.

D'une part, elles figurent dans le processus d'élaboration de presque tous les matériaux; les quelques exemples suivants en donnent un aperçu. Les semiconducteurs sont purifiés par la méthode de la fusion de zone (§ 2.7.14). Dans les supraconducteurs, on peut épingle les fluxoïdes (§ 2.8.20), au moyen de précipités obtenus par traitement thermique. Pour l'essentiel, la fabrication des alliages magnétiques (sect. 3.9 et 3.10) n'est qu'une succession de traitements thermiques alternant souvent avec des traitements mécaniques, etc.

D'autre part, elles peuvent avoir des effets néfastes dont il faut tenir compte. Tel matériau, ayant subi une modification à température élevée, peut se trouver dans un état instable après refroidissement à sa température d'utilisation normale. Ses propriétés évoluent alors plus ou moins lentement dans le temps. La désaccommodation et le vieillissement magnétique du fer (§ 3.9.2) sont des exemples typiques de ce phénomène.

5.1.3 Approche générale

L'étude de chaque transformation thermodynamique est un sujet en soi, abordé par des méthodes d'analyse appropriées. Les résultats de tels travaux sont consignés le plus souvent sous forme de diagrammes thermodynamiques tels que :

- les diagrammes de phases à l'équilibre;
- les diagrammes de transformations de phases.

Le contenu de ce chapitre se limite à une présentation générale de ces diagrammes permettant de les utiliser avec profit, complétée par une section consacrée aux problèmes de diffusion. (Les équations de la diffusion ont été présentées à la section 1.7).

5.2 NOTION DE PHASE

5.2.1 Définitions

Dans le langage de la thermodynamique on appelle *système* l'ensemble de l'échantillon matériel étudié et de l'environnement avec lequel il interagit.

Une *phase* d'un système est une partie de celui-ci, dans laquelle la *composition* (nature et concentration des atomes présents) et la *structure* (arrangement spatial de ces atomes) sont constants, ou varient continuellement. Par changement continu de la structure, on entend par exemple la modification des vecteurs de base d'un cristal sous l'effet de contraintes mécaniques localisées, ou sous l'effet d'un champ de température inhomogène.

Une phase est séparée du reste du système par des surfaces définies, sur lesquelles la composition et/ou la structure varient d'une façon discontinue.

5.2.2 Exemples de phases

Les trois états de la matière, gazeux, liquide et solide constituent, dans le cas de corps purs, les exemples de phases les plus simples. Toutefois, à chaque état ne correspond pas nécessairement une phase et une seule, comme en témoigne le tableau 5.1, illustrant le polymorphisme (§ 1.4.11) du fer.

Tableau 5.1 Phases du fer à l'état solide.

Température °C	Structure cristalline	Dénomination de la phase
-273 à 912	CC	α
912 à 1 394	CFC	γ
1 394 à 1 538*	CC	δ

* température de fusion

La situation est beaucoup plus complexe lorsqu'il s'agit de mélanges de plusieurs constituants. Les systèmes entièrement gazeux présentent encore une seule et unique phase, car tous les gaz sont miscibles en toutes proportions. Il n'est pas de même des systèmes entièrement liquides ou solides. Si l'eau et l'alcool sont miscibles en toutes proportions, comme le cuivre et le nickel (solution solide), un mélange d'eau et d'huile forme une émulsion, c'est-à-dire une fine dispersion de gouttelettes d'huile dans l'eau, correspondant à l'existence dans le même liquide de deux phases. Un phénomène comparable se produit à l'état solide lorsque dans le fer par exemple, on dépasse les concentrations indiquées dans le tableau 3.87. On dit alors qu'une phase *précipite* dans l'autre.

Les polymères armés de fibres de verre, ou additionnés de poudre de silice ou d'autres composants sont aussi un exemple de matériaux à plusieurs phases.

5.3 RÈGLE DES PHASES DE GIBBS

5.3.1 Enoncé et domaine d'application

La règle des phases de Gibbs, démontrable par la thermodynamique [66], lie le nombre de degrés de liberté f ou variance du système (§ 5.3.2), le nombre p de phases

présentes simultanément et le nombre c de composants (§ 5.3.3), par la formule :

$$f = c - p + 2 \quad (5.1)$$

Elle est applicable aux systèmes en équilibre, susceptibles de subir des transformations réversibles sous l'action de trois types de variables seulement qui sont : la pression, la température et la concentration relative moyenne de chaque composant sur le système entier. Si l'une de ces variables est maintenue constante, c'est fréquemment le cas pour la pression, de nombreux systèmes n'étant soumis qu'à la pression atmosphérique dont les variations sont souvent d'un effet négligeable, la règle des phases s'écrit :

$$f = c - p + 1 \quad (5.2)$$

5.3.2 Variance f d'un système, définition

La *variance* f d'un système est le nombre de variables (pression, température, concentrations) pouvant être modifiées indépendamment les unes des autres, dans un certain domaine, sans que le nombre de phases présentes dans le système ne change. On appelle également f le nombre de *degrés de liberté* du système.

5.3.3 Nombre de composants d'un système, définition

Le *nombre de composants d'un système* est le nombre minimum de constituants chimiques distincts dont il faut connaître la concentration pour que la composition de chaque phase soit déterminée.

Le nombre de composants s'obtient pratiquement au moyen de la relation :

$$c = CCI - R \quad (5.3)$$

où CCI représente le nombre de *constituants chimiques indépendants*. Ce nombre-là s'obtient en retranchant au nombre total de constituants chimiques, le nombre de conditions restrictives liant ceux-ci, comme par exemple la condition de neutralité électrique du système quand certains constituants sont ionisés.

R représente le nombre de réactions chimiques *indépendantes*, se produisant effectivement dans le système. Sont qualifiées d'indépendantes, les réactions qui ne peuvent s'exprimer par une suite d'autres réactions déjà inventoriées dans le système.

Soit par exemple un système dans lequel du carbonate de calcium (solide) est en équilibre avec de l'oxyde de calcium (solide) et du gaz carbonique, selon la réaction.



Les constituants chimiques indépendants, au nombre de trois, sont liés par une réaction chimique indépendante (5.4). Ce système a donc deux composants.

Dans chaque système, le nombre de composants est parfaitement déterminé. Par contre, l'identité des composants peut être choisie avec une certaine liberté dès que le nombre de composants est inférieur au nombre total de constituants chimiques.

5.4 DIAGRAMMES DE PHASES À L'ÉQUILIBRE

5.4.1 Généralités

On appelle *diagramme de phases à l'équilibre*, ou plus simplement *diagramme d'équilibre*, un diagramme décrivant l'état vers lequel tend le système, en fonction des valeurs des variables considérées. Cet état final, qui représente l'état d'équilibre du système, peut être atteint très rapidement ou au contraire après un temps infini. Le diagramme d'équilibre ne donne à ce sujet aucun renseignement, c'est la fonction du diagramme de transformation de phases (sect. 5.5).

Quand le système ne possède qu'un composant, les variables sont par exemple la pression et la température, le diagramme d'équilibre est à deux dimensions. Avec deux composants, ce diagramme serait à trois dimensions. Afin de conserver une représentation plane, beaucoup plus pratique, on fait jouer à la pression le rôle d'un paramètre. La température est alors portée en ordonnée, et le rapport des quantités des deux composants en abscisse. Ce diagramme, appelé diagramme binaire (2 composants) revêt une importance particulière. D'une part, les systèmes à deux composants qui représentent un intérêt sont nombreux; d'autre part, on décrit fréquemment les systèmes possédant davantage de composants, par une série de diagrammes binaires sur lesquels les variables non représentées figurent comme paramètres.

Le diagramme binaire fournit les renseignements suivants :

- le nombre de phases présentes;
- la composition de chaque phase;
- la fraction de chaque composant présent dans chaque phase.

Les diagrammes binaires présentés ci-dessous (§ 5.4.3, 5.4.5 et 5.4.7) concernent les constituants chimiques cristallins, en particulier les métaux et les céramiques.

5.4.2 Courbe de refroidissement, définition

On appelle *courbe de refroidissement* d'un système, l'enregistrement de la température de celui-ci en fonction du temps, au cours d'un processus de refroidissement, de l'état liquide à l'état solide par exemple, suffisamment lent pour qu'à chaque instant la température puisse être considérée comme homogène dans tout le système. Ces courbes servent à construire les diagrammes d'équilibre.

5.4.3 Diagramme binaire simple

On appelle *diagramme binaire simple* le diagramme d'équilibre correspondant au cas où les deux composants A et B sont miscibles en toutes proportions, dans l'état solide aussi bien que dans l'état liquide. L'allure de ce diagramme se déduit des courbes de refroidissement de A, de B et des mélanges A + B, représentées à la figure 5.2 où T représente la température et t le temps.

Chacune des figures 5.2 peut être considérée comme une coupe du diagramme à trois dimensions représenté à la figure 5.3.

La règle des phases donne l'interprétation suivante de la figure 5.2.

Dans le cas de la figure 5.2 (a), il n'y a qu'un composant ($c = 1$). Au temps précédant l'instant t'_1 , une seule phase, liquide, est présente ($p = 1$). L'équation (5.2) indique

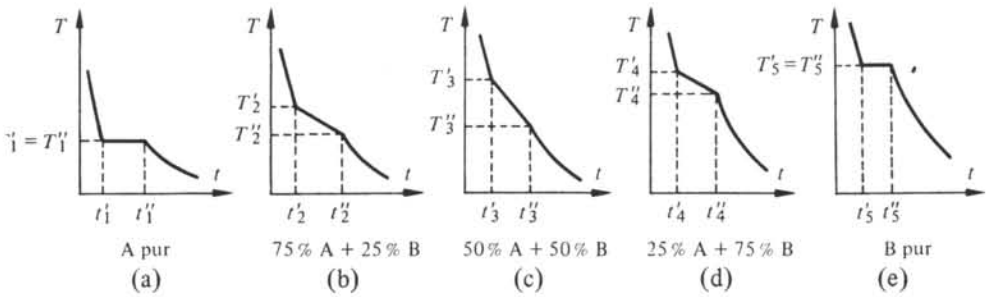


Fig. 5.2 Les instants t'_i correspondent à la première apparition de la phase solide, les instants t''_i à la disparition complète de la phase liquide.

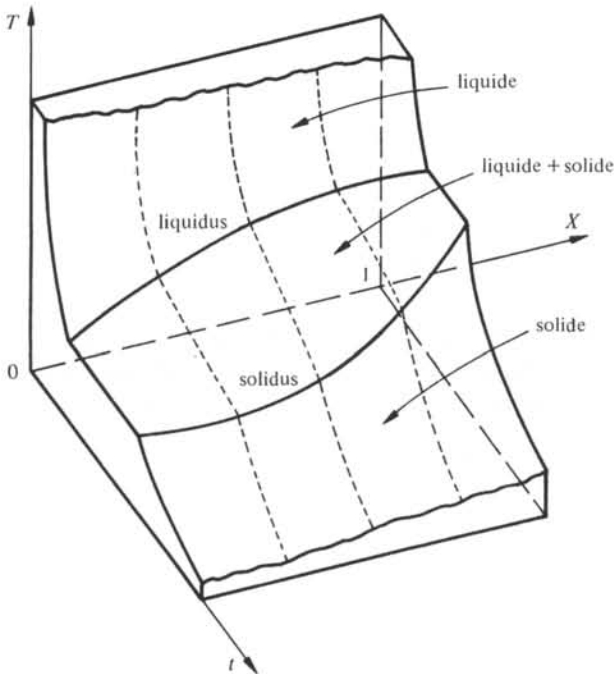


Fig. 5.3 X représente la fraction massique de B dans le système.

donc 1 degré de liberté ($f=1$). Par conséquent la température peut varier dans certaines limites sans modification du nombre de phases présentes. Dans l'intervalle $t'_1 < t < t''_1$, $p=2$ d'où $f=0$; tant que les phases liquide et solide sont présentes simultanément, la température reste constante. Pendant ce temps, la chaleur latente de fusion de A quitte le système. Dès que $t > t''_1$, le système est entièrement solide ($p=1$) et la température continue de descendre. Le cas de la figure 5.2(e) est similaire.

Les cas des figures 2.5(b) à 2.5(d) se distinguent principalement des précédents pour $t'_i < t < t''_i$. Dans ces intervalles, $p=2$, mais comme $c=2$, l'équation (5.2) donne $f=1$. La température du système continue donc à s'abaisser pendant la phase de solidification.

Le diagramme binaire simple s'obtient en reportant les points T'_i et T''_i d'un nombre suffisant de courbes de refroidissement, en fonction de la composition globale du système, exprimée par la fraction massique X de B (fig. 5.4).

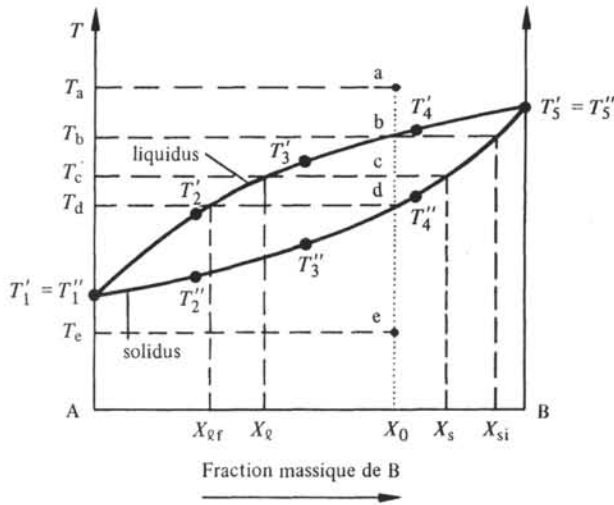


Fig. 5.4 Diagramme binaire simple.

Les lieux géométriques des points T'_i et T''_i s'appellent respectivement la *liquidus* et la *solidus*. La figure 5.4 correspond à la vision qu'on aurait du diagramme à trois dimensions de la figure 5.3, observé d'un point situé à l'infini sur l'axe t .

Pour une substance de composition globale X_0 , le diagramme binaire simple (fig. 5.4) donne les renseignements suivants :

- à la température T_a , la substance est entièrement liquide;
- à T_b apparaît, dans la phase liquide de composition X_0 , une phase solide de composition X_{si} , enrichie en B par rapport à la phase liquide;
- à T_c il y a coexistence d'une phase liquide de composition X_{ϱ} et d'une phase solide de composition X_s ;
- à T_d disparaît la dernière trace de phase liquide de composition $X_{\varrho f}$, dans la phase solide de composition X_0 ;
- à T_e la substance est entièrement solide.

La *liquidus* donne donc la relation composition-température de la phase liquide, quand elle est en équilibre avec la phase solide. De même, le *solidus* donne la relation composition-température de la phase solide, quand elle est en équilibre avec la phase liquide.

5.4.4 Règle des segments inverses

En plus de la composition de chaque phase, le diagramme permet de calculer la quantité de matière présente dans chaque phase, au moyen de la règle des segments inverses, soient :

M = masse totale du système

M_L = masse de la phase liquide

M_s = masse de la phase solide

La masse de B dans le système s'écrit :

$$X_0 M = X_L M_L + X_s M_s \quad (5.5)$$

Or :

$$M = M_L + M_s \quad (5.6)$$

d'où

$$\frac{M_s}{M} = \frac{X_0 - X_L}{X_s - X_L} \quad (5.7)$$

et

$$\frac{M_L}{M} = \frac{X_s - X_0}{X_s - X_L} \quad (5.8)$$

ou encore

$$\frac{M_L}{M_s} = \frac{X_s - X_0}{X_0 - X_L} \quad (5.9)$$

Cette équation exprime la *règle des segments inverses*.

5.4.5 Diagramme binaire eutectique

Il est fréquent que deux composants, entièrement miscibles à l'état liquide, ne présentent l'un dans l'autre qu'une solubilité limitée à l'état solide. Dans ce cas, et s'il n'existe que deux phases solides, le diagramme est soit du type eutectique (fig. 5.5), soit du type péritectique (§ 5.4.7).

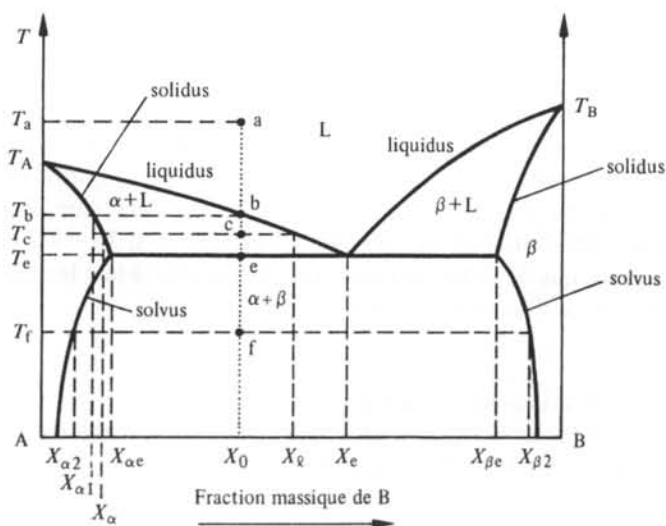


Fig. 5.5 Diagramme binaire eutectique.

Soit α la phase solide de la substance A, pure ou contenant une quantité de la substance B inférieure à la limite de solubilité de B dans A. De même soit β la phase solide de B, pure ou contenant une certaine quantité de A en solution solide. Le diagramme comporte :

- deux arcs de liquidus, se coupant au *point eutectique* définissant la *température eutectique* T_e et la *composition eutectique* X_e ;
- deux arcs de solidus situés entre les températures de fusion de A et B purs d'une part, T_e d'autre part;
- deux arcs de solvus.

On appelle *solvus* la relation composition-température d'une phase solide en contact avec une phase solide différente. Lorsqu'un mélange de composition globale X_0 est refroidi à partir d'une température T_a , les étapes suivantes se succèdent :

- à T_b apparaît la phase α avec la composition $X_{\alpha 1}$;
- à T_c coexiste la phase α de composition X_{α} , avec la phase liquide de composition X_l . Le système garde un degré de liberté, la température;
- à T_e apparaît la phase β . La présence simultanée des trois phases, liquide, α , β , ramène la variance du système à zéro (5.2). La solidification de la phase liquide restante se fait donc à température constante. Au cours de cette transformation, un dépôt simultané de α et β constituant un mélange hétérogène de petites parcelles de chacune des phases se produit. On l'appelle *mélange eutectique*. Les phases α et β ont respectivement les compositions $X_{\alpha e}$ et $X_{\beta e}$;
- à T_f il ne reste que les phases α et β avec les compositions $X_{\alpha 2}$ et $X_{\beta 2}$;
- quand la température baisse encore, X_{α} diminue alors que X_{β} augmente car les solubilités de B dans α et de A dans β diminuent.

On remarque, à droite sur la figure 5.5, le solvus donnant la fraction massique de B dans β en équilibre avec α . Le solvus à gauche sur la figure donne la fraction de B dans α en équilibre avec β .

Les quantités de chaque substance dans chaque phase sont données, dans le diagramme binaire eutectique comme dans le diagramme binaire simple, par la règle des segments inverses (5.7) et (5.8).

La structure de la matière à l'état solide dépend de la composition globale X_0 . Si $X_0 < X_e$, la première phase solide apparaissant au cours du refroidissement est la phase α . Lorsque T_e est atteinte, la croissance des grains de α déjà formés est interrompue et ceux-ci se trouvent, à $T < T_e$, enrobés dans le mélange eutectique. Si $X_0 > X_e$ le même phénomène se produit, mais avec la phase β . Finalement, si $X_0 = X_e$, la phase solide n'est constituée que de mélange eutectique, elle se forme à une température constante, comme dans le cas des corps purs (fig. 5.6).

5.4.6 Transformations eutectiques et eutectoïdes

On appelle *transformation eutectique* une transformation isotherme, au cours de laquelle une phase liquide se transforme simultanément en deux phases solides différentes, finement imbriquées l'une dans l'autre (fig. 5.6(b)).

Par analogie, la transformation isotherme par laquelle une phase solide donne simultanément naissance à deux phases solides différentes de la première, finement

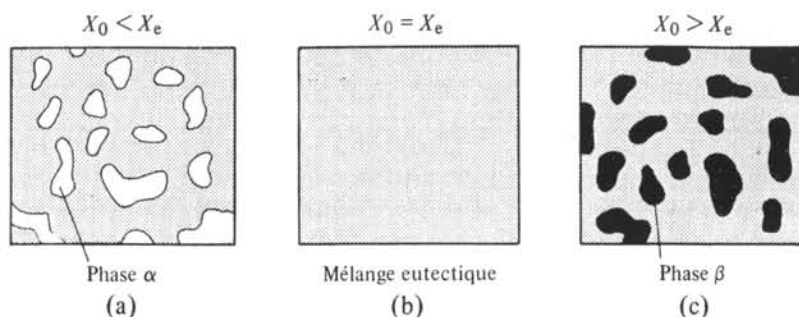


Fig. 5.6 Représentation schématique des phases α et β dans le mélange eutectique.

imbriquées l'une dans l'autre, porte le nom de transformation *eutectoïde*. Le diagramme binaire correspondant à la même allure que le diagramme eutectique, les arcs de liquidus et solidus étant remplacés par des arcs de solvus.

5.4.7 Diagramme binaire péritectique

Le diagramme binaire péritectique correspond à la situation dans laquelle la température de transformation isotherme est comprise entre les températures de fusion des deux constituants. Les deux arcs de liquidus et de solidus sont alors placés de part et d'autre de l'horizontale correspondant à la température de transformation isotherme (fig. 5.7).

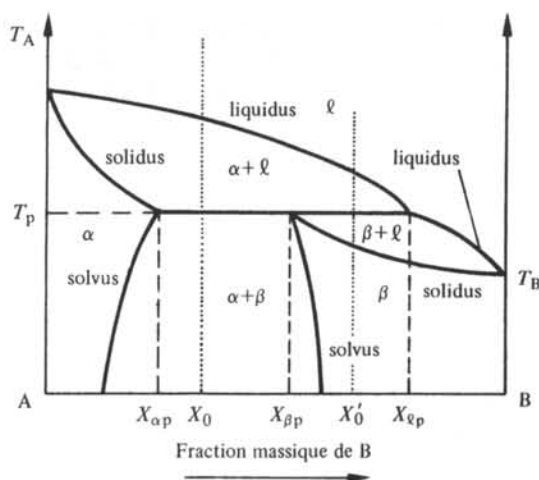


Fig. 5.7 Diagramme binaire péritectique.

La lecture du diagramme péritectique pour $X < X_{\alpha p}$ et $X > X_{\beta p}$ ne fait appel qu'aux notions rencontrées à propos des diagrammes binaires simples et eutectiques. Dans le domaine $X_{\alpha p} < X < X_{\beta p}$ par contre, apparaît une transformation d'un type nouveau, qui sera mise en évidence par l'étude du refroidissement de deux mélanges de composition globale X_0 et X'_0 . Soit M la masse totale du système.

Au moment où le mélange X_0 atteint T_p , trois phases existent simultanément : α de composition $X_{\alpha p}$, β de composition $X_{\beta p}$ et une phase liquide ℓ de composition $X_{\ell p}$. La variance du système est donc réduite à zéro. La phase liquide disparaît alors, au cours d'une transformation isotherme.

Au début de cette transformation, les masses présentes de phase α : $M_{\alpha i}$ et de liquide $M_{\ell i}$, sont données par la règle des segments inverses.

$$M_{\alpha i} = \frac{X_{\ell p} - X_0}{X_{\ell p} - X_{\alpha p}} M \quad (5.10)$$

$$M_{\ell i} = \frac{X_0 - X_{\alpha p}}{X_{\ell p} - X_{\alpha p}} M \quad (5.11)$$

A la fin de cette réaction l'on a :

$$M_{\alpha f} = \frac{X_{\beta p} - X_0}{X_{\beta p} - X_{\alpha p}} M \quad (5.12)$$

$$M_{\beta f} = \frac{X_0 - X_{\alpha p}}{X_{\beta p} - X_{\alpha p}} M \quad (5.13)$$

On constate que $M_{\alpha i}$ est supérieur à $M_{\alpha f}$ (respectivement $\sim 0,85 M$ et $\sim 0,7 M$ sur la figure 5.7), ce qui montre que la nouvelle phase solide β est formée au dépend de ℓ et de α . Il ne peut en être autrement : puisque ℓ est plus riche en B que β , il faut combler au cours de la solidification un déficit en A, ce qui ne peut s'opérer que par réduction de la quantité de phase α .

Une telle transformation au cours de laquelle une phase solide est formée à partir d'une autre phase solide et d'une phase liquide est appelée *transformation péritectique*.

Le refroidissement d'un mélange de composition $X_{\beta p} < X'_0 < X_{\ell p}$ se présente un peu différemment. Quand la température T_p est atteinte, la variance du système s'annule encore, mais c'est la phase α qui disparaît, au profit de la phase β naissante et de la phase liquide déjà présente. C'est aussi une transformation péritectique. Le bilan des masses présentes dans chaque phase, au début et à la fin de la transformation s'écrit encore :

$$M_{\alpha i} = \frac{X_{\ell p} - X'_0}{X_{\ell p} - X_{\alpha p}} M \quad (5.14)$$

$$M_{\ell i} = \frac{X'_0 - X_{\alpha p}}{X_{\ell p} - X_{\alpha p}} M \quad (5.15)$$

$$M_{\alpha f} = 0 \quad (5.16)$$

$$M_{\beta f} = \frac{X_{\ell p} - X'_0}{X_{\ell p} - X_{\beta p}} M \quad (5.17)$$

$$M_{\ell f} = \frac{X'_0 - X_{\beta p}}{X_{\ell p} - X_{\beta p}} M \quad (5.18)$$

La masse en phase liquide a diminué au cours de la transformation (de $0,88 M$ à $0,75 M$

environ, sur la figure 5.7). On peut remarquer pour terminer, que si X'_0 n'est que très légèrement supérieur à $X_{\beta P}$, il peut y avoir réapparition de α dans β , après disparition de la phase liquide.

5.4.8 Transformations péritectiques et péritectoïdes

Au cours de la transformation péritectique, deux phases initiales dont l'une est solide et l'autre liquide, donnent naissance à une nouvelle phase solide. A la fin de la transformation, l'une ou l'autre des phases initiales a disparue.

Quand les deux phases initiales sont solides, la transformation est dite, par analogie, *transformation péritectoïde*.

5.4.9 Diagrammes binaires en général

Dans la réalité, les systèmes binaires se caractérisent souvent par plusieurs transformations isothermes. Un diagramme binaire se présente donc fréquemment comme un assemblage de diagrammes appartenant aux catégories décrites ci-dessus (§ 5.4.3, 5.4.5 à 5.4.7).

5.4.10 Exemple du système fer-carbone

Dans le système Fe-C, le carbone se présente, à l'équilibre, sous forme de graphite. Pourtant, dans des conditions normales de refroidissement (refroidissement naturel à l'air libre p. ex.), on assiste à la formation non pas de graphite mais de carbure de fer Fe_3C . Ce composé, métastable, mettant plusieurs millions d'années pour se transformer à son tour en fer et graphite, il est rationnel de parler du diagramme d'équilibre Fe- Fe_3C (fig. 5.8). Une précipitation immédiate de graphite, utile dans certains cas, peut être obtenue au moyen de catalyseurs, tels que le silicium (§ 3.9.3).

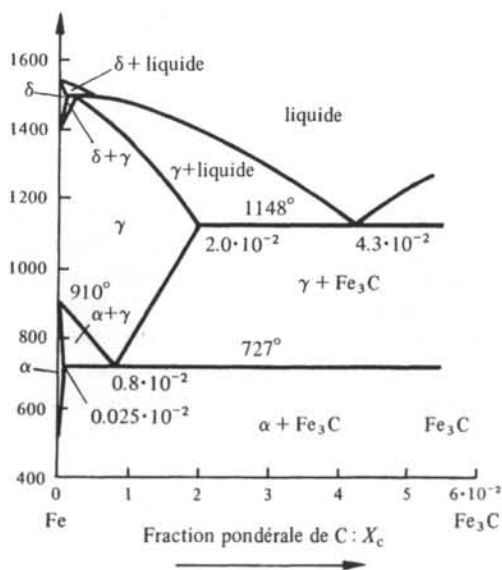
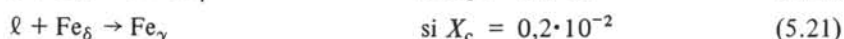
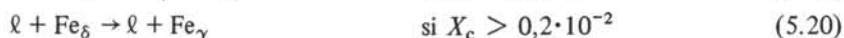
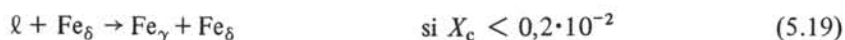
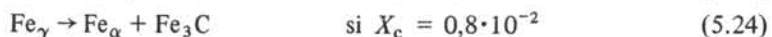
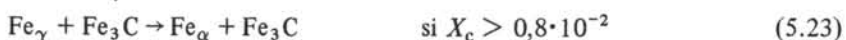
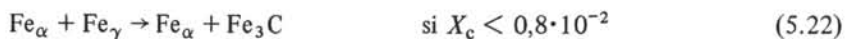


Fig. 5.8 Diagramme d'équilibre Fe- Fe_3C .

Le diagramme Fe-Fe₃C met en jeu, en plus de la phase liquide ℓ , les trois phases du fer : α , γ et δ (tab. 5.1) et le carbure de fer. A 1495°C, et dans un petit intervalle de concentrations X_c , se produit une transformation péritectique correspondant à l'une des réactions suivantes :



A 1148°C et pour $X_c > 2 \cdot 10^{-2}$ une transformation eutectique a lieu, la composition du mélange eutectique correspondant à $X_c = 4,3 \cdot 10^{-2}$. A 727°C, une transformation eutectoïde se produit, entraînant l'une des 3 réactions :



Ces dernières transformations jouent un rôle de première importance dans le traitement thermique des aciers. La composition $X_c = 0,8 \cdot 10^{-2}$ correspond au mélange eutectoïde.

5.5 TRANSFORMATIONS HORS ÉQUILIBRE

5.5.1 Ségrégation mineure

Les conditions dans lesquelles les matériaux sont élaborés et utilisés s'écartent toujours, plus ou moins, de la succession d'états d'équilibres infiniment voisins constituant le domaine de validité stricte des diagrammes d'équilibre. Il importe dès lors de savoir dans quelle mesure ces diagrammes sont encore utilisables, lors d'un refroidissement rapide par exemple.

Il n'est malheureusement pas possible d'apporter une réponse de portée générale à cette question. Tantôt l'on assiste à une simple déformation du diagramme d'équilibre, tantôt des phases et même des composés nouveaux font leur apparition, tel le carbure de fer dans le système Fe-C.

Lors d'un refroidissement rapide, l'on observe souvent la formation d'un gradient de concentration à l'intérieur même d'une phase. Ce phénomène, appelé *ségrégation mineure*, peut être représenté sur un diagramme d'équilibre. Les cas des diagrammes binaire simple et binaire péritectique sont présentés ci-dessous.

Lorsqu'un système binaire simple (fig. 5.9) de composition globale X_0 est refroidi à partir de l'état liquide, les grains de α , au moment de leur apparition à la température T_1 , ont une composition $X_{\alpha 1}$. A T_2 la dimension de ces grains a augmenté, la couche extérieure qui se dépose à cette température a la composition $X_{\alpha 2}$. La croissance des grains étant trop rapide pour que la concentration au centre puisse, par diffusion, prendre la valeur d'équilibre $X_{\alpha 2}$, un gradient de concentration s'établit. La concentration moyenne en B, à l'intérieur du grain, reste donc inférieure à la concentration d'équilibre correspondant au solidus. Elle est donnée par l'arc $y' - z'$. Le système passe complètement à l'état solide, lorsque cet arc coupe la verticale passant par X_0 . Le dernier

volume liquide appelé à disparaître est donc plus enrichi en B lors d'un refroidissement rapide ($X_{\ell 4} < X_{\ell 3}$), d'autre part la plage de température sur laquelle se produit la solidification est plus étendue ($T_3 < T_4$).

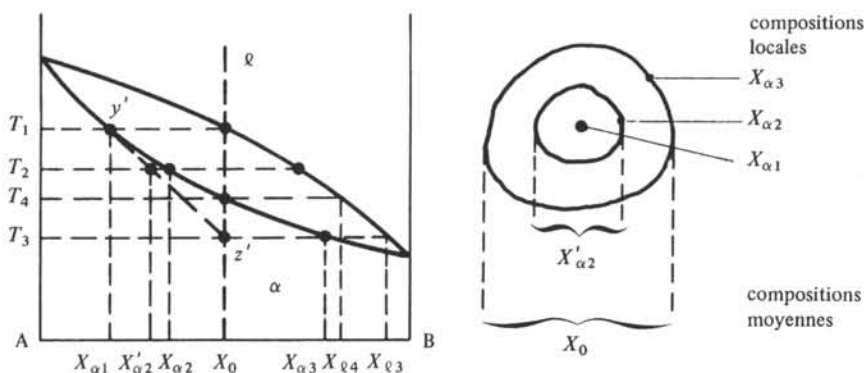


Fig. 5.9 Ségrégation mineure dans un système binaire simple. Diagramme d'équilibre et structure d'un grain.

Le comportement d'un système binaire péritectique est un peu différent (fig. 5.10).

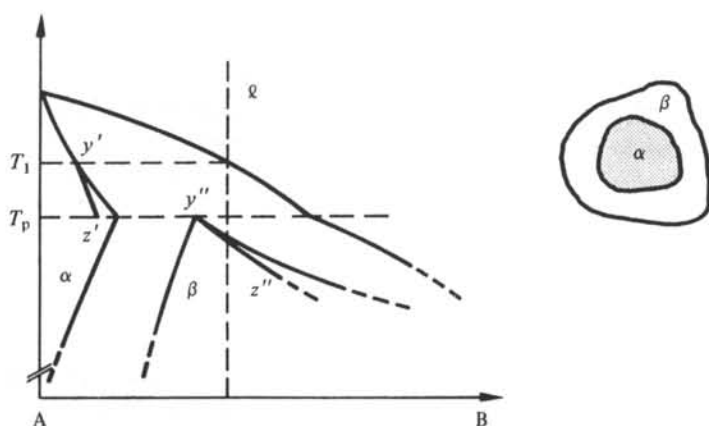


Fig. 5.10 Ségrégation mineure dans un système binaire péritectique. Diagramme d'équilibre et structure d'un grain.

En dessous de T_1 se forment des grains de α présentant une ségrégation mineure et dont la concentration moyenne en B est donnée par l'arc $y' - z'$. Lorsque la température atteint T_p , la transformation péritectique débute. La nouvelle phase β se formant à partir de α et ℓ apparaît à la surface des grains de α . Cette couche superficielle de β freine par la suite l'échange entre α et ℓ nécessaire pour achever la transformation péritectique, qui demeure de ce fait presque toujours incomplète. La concentration de B dans β est donnée par l'arc $y'' - z''$.

5.5.2 Diagrammes de transformation isotherme

La position des arcs $y' - z'$ de la figure 5.9, respectivement $y' - z'$ et $y'' - z''$ de la figure 5.10, dépend évidemment de la rapidité avec laquelle le refroidissement s'effectue.

En d'autres termes, la variable temps figure nécessairement dans la description quantifiée d'une transformation de phase hors équilibre. Il existe plusieurs façons de l'introduire, la plus simple correspondant au diagramme de transformation isotherme. Celui-ci s'obtient, pour une transformation donnée et à une température fixée, en reportant en fonction du temps la fraction de la nouvelle phase formée (fig. 5.11).

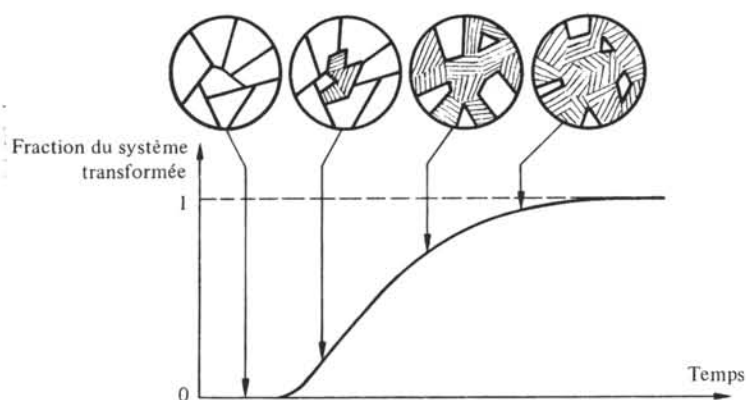


Fig. 5.11 Diagramme de transformation isotherme et représentation schématique de la structure correspondante de la matière.

Pratiquement, ce diagramme est établi en prenant un nombre suffisant d'échantillons que l'on amène simultanément à la température choisie. Au cours de la transformation, on retire successivement, à des intervalles de temps déterminés, des échantillons dans lesquels on bloque la transformation, le plus souvent par un refroidissement brusque. Il ne reste qu'à observer les taux de transformation obtenus.

5.5.3 Diagramme TTT

Le diagramme TTT (Temps, Température, Transformation) regroupe les informations d'une famille de diagrammes de transformation isotherme, pris à des températures différentes, le taux de transformation figurant en paramètre (fig. 5.12).

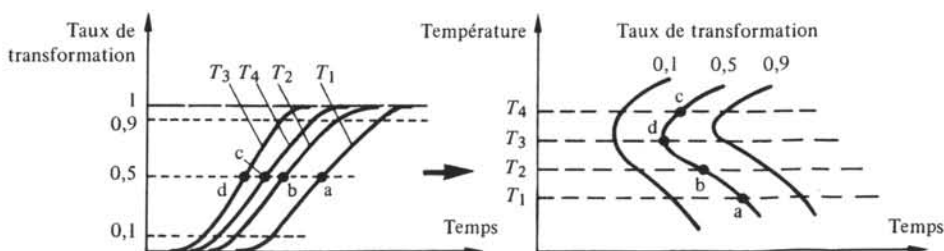


Fig. 5.12 Construction du diagramme TTT.

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

6.1 GÉNÉRALITÉS

6.1.1 Définition

On appelle *propriétés mécaniques*, les propriétés d'un matériau dont dépend sa déformation lorsqu'il est soumis à l'action de forces.

6.1.2 Comportements mécaniques extrêmes

Les propriétés mécaniques dépendent d'un grand nombre de caractéristiques telles que :

- la nature des liens de valence (sect. 1.3);
- l'énergie de cohésion (§ 1.3.3);
- l'état : cristallin ou amorphe;
- la présence de défauts dans la structure cristalline (sect. 1.5);
- la présence simultanée de plusieurs phases (chap. 5);
- la nature chimique, etc.

Il faut ajouter à cette liste le mode d'application même des forces. Les mécanismes de rupture (sect. 6.4) par exemple peuvent différer totalement selon qu'une pièce est soumise à une force constante, ou variable au cours du temps (vibrations).

La description du comportement mécanique général des matériaux est simplifiée par le fait qu'on utilise comme références les trois extrêmes que sont les comportements élastique (sect. 6.2), plastique (sect. 6.3) et visqueux (sect. 6.5).

6.2 COMPORTEMENT ÉLASTIQUE

6.2.1 Définitions

Un matériau possède un *comportement élastique* s'il reprend ses dimensions initiales dès que l'action des forces appliquées cesse. En d'autres termes, la déformation élastique est, par définition, *réversible*.

Quatre paramètres sont utilisés pour décrire le comportement élastique, ce sont : le module d'élasticité (ou module d'Young) E_Y , le module de glissement G , le module de compressibilité κ et le coefficient de Poisson ν .

6.2.2 Module d'élasticité E_Y

Il est défini par la loi de Hooke (6.1) liant σ , la contrainte axiale (c'est-à-dire agissant selon une direction seulement) à ϵ , l'allongement relatif qui en résulte (fig. 6.1).

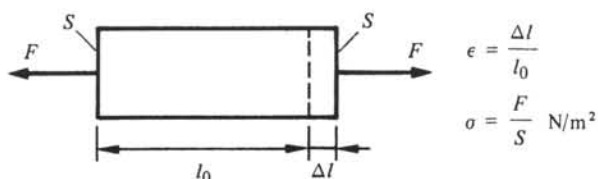


Fig. 6.1

$$E_Y = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (6.1)$$

Le module d'élasticité est une mesure de la raideur d'un matériau. Il est lié directement aux forces de valence et augmente avec l'intensité de celles-ci. Pour de petites déformations ($\epsilon = 1$ à 2%) E_Y est une constante. Il ne dépend même pas du fait que σ agisse en compression ou en traction car l'énergie de cohésion passe par un minimum pour une déformation nulle (fig. 1.14).

6.2.3 Module de glissement G

Il est défini comme le rapport de la contrainte de glissement τ à l'angle de glissement γ qui en résulte (fig. 6.2).

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (6.2)$$

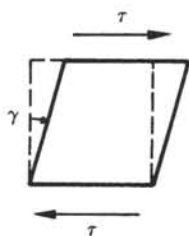


Fig. 6.2

De même que E_Y , le module de glissement est une constante pour de petites déformations.

6.2.4 Module de compressibilité κ

Il est défini par la relation

$$\kappa = -\frac{1}{\Omega} \frac{\Delta \Omega}{\Delta P} \quad \text{N/m}^2 \quad (6.3)$$

où $\Delta \Omega = \Omega - \Omega_0$, Ω_0 étant le volume initial, et Ω le volume après l'application d'une pression hydrostatique ΔP . Le module de compressibilité est lié directement à l'énergie de cohésion (1.41).

6.2.5 Coefficient de Poisson ν

Ce coefficient est défini comme le rapport de la déformation latérale à la déformation longitudinale provoquée par une force agissant dans le sens longitudinal (fig. 6.3).

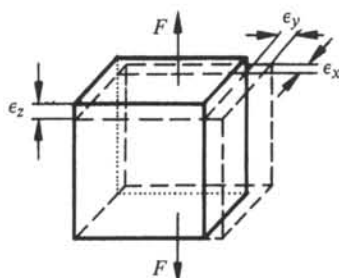


Fig. 6.3

Dans un corps isotrope $\epsilon_x = \epsilon_y$. En attribuant à ϵ un signe + pour un allongement et un signe - pour un raccourcissement, on a :

$$\nu = \frac{-\epsilon_x}{\epsilon_z} \quad (6.4)$$

On montre aisément que $\nu = 0,5$ dans le cas théorique d'un matériau incompressible.

6.2.6 Remarque

Deux paramètres seulement, parmi les quatre qui viennent d'être définis, doivent être considérés comme fondamentaux, les deux autres se déduisant des premiers par des relations qui s'expriment simplement dans le cas des matériaux isotropes.

6.2.7 Valeurs numériques de E_Y , G et ν

Tableau 6.4

Matière	E_Y 10^9 N/m^2	G 10^9 N/m^2	ν
Aluminium	70	25	0,33
Cuivre	120	45	0,36
Fer	150	53	0,28
Acier doux	205	82	0,26
Plomb	16	6	0,40
Nickel	205	74	0,30
Tungstène	355	148	—
Carbure de Si	344	—	—
Alumine frittée	320	—	—
Verre	69	22	0,23
Diamant	1 000	—	—

Le module d'élasticité des polymères figure aux tableaux 4.75 et 4.76.

6.3 COMPORTEMENT PLASTIQUE

6.3.1 Définition

Un matériau cristallin possède un *comportement plastique* lorsque, sollicité par une contrainte dépassant un certain seuil minimum, il présente une déformation résiduelle permanente appelée *déformation plastique*, après disparition de la contrainte.

Vu de l'extérieur, un comportement semblable peut être observé sur des matériaux amorphes. Relevant de mécanismes différents, il porte un nom différent (comportement visqueux, sect. 6.5).

6.3.2 Mécanisme de la déformation plastique

La déformation plastique correspond à un déplacement d'atomes. Celui-ci résulte principalement des glissements de plans réticulaires provoqués par le mouvement des dislocations (tab. 1.33). Conformément aux résultats obtenus au paragraphe 1.5.7, ces glissements se produisent dans les directions selon lesquelles les atomes se trouvent à distance minimum les uns des autres (vecteur de Burgers minimum).

6.3.3 Essai de traction

L'essai de traction est la méthode expérimentale la plus simple pour étudier le comportement plastique. Il est réalisé au moyen d'une machine de traction (fig. 6.5). Un échantillon (éprouvette) du matériau à étudier est assujéti dans deux mordaches. Un mécanisme permet d'éloigner celles-ci pendant qu'on enregistre l'allongement de l'éprouvette et la force à laquelle elle est soumise. Cet enregistrement, appelé *diagramme de traction*, est représenté schématiquement à la figure 6.6.

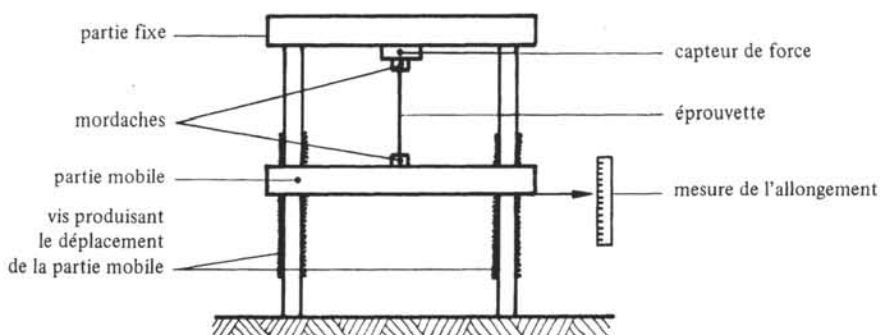


Fig. 6.5 Représentation schématique d'une machine de traction.

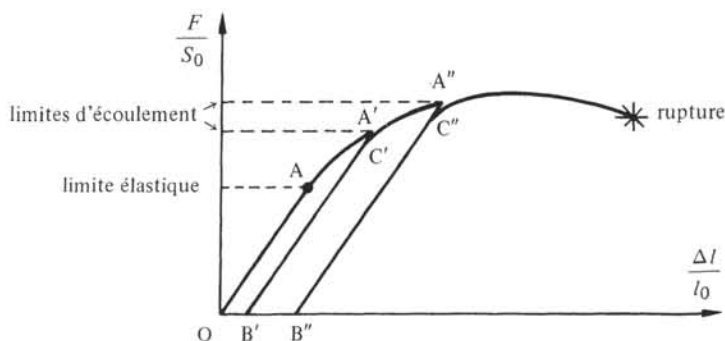


Fig. 6.6 Diagramme de traction typique : F , force appliquée; S_0 , section initiale de l'éprouvette; l_0 , longueur initiale de l'éprouvette; Δl , allongement absolu.

Ce diagramme s'interprète de la manière suivante :

- jusqu'au point A, l'éprouvette se comporte de manière élastique, la loi de Hooke (6.1) s'applique; on appelle *limite élastique* σ_{e1} la contrainte correspondant au point A;
- au delà de A, la force n'est plus une fonction linéaire de l'allongement et si, arrivé au point A' on relâche la force, l'éprouvette présente un allongement permanent $\Delta l/l_0 = O B'$;
- en sollicitant encore l'éprouvette (allongée), celle-ci se comporte à nouveau de manière élastique, jusqu'à un point C' voisin de A', c'est-à-dire sur un domaine plus étendu que lors de la première traction. La contrainte correspondant à C' s'appelle *limite d'écoulement* σ_{ec} . Celle-ci dépend de l'allongement;
- à une déformation plus importante, l'éprouvette présente encore un comportement similaire (A'', B'', C'');
- finalement, la rupture se produit. La décroissance de F/S_0 avant la rupture s'explique par une diminution de la section de l'éprouvette. En réalité, la contrainte dans la zone la plus faible de l'éprouvette ne cesse de croître jusqu'à la rupture.

Le parallélisme des tronçons OA, B'C', B''C'' montre que le module d'élasticité n'est pas affecté par la présence de dislocations.

L'augmentation de σ_{ec} avec la déformation plastique traduit le durcissement par écrouissage (§ 6.3.6).

Le diagramme de traction est très sensible à la pureté des matériaux et à la dimension des grains. C'est un outil de contrôle très largement utilisé.

6.3.4 Limites conventionnelles d'élasticité et d'écoulement

Il est difficile de déterminer σ_{e1} et σ_{ec} sur le diagramme de traction, car l'endroit où la fonction de la figure 6.6 s'écarte d'une droite est mal défini. C'est pourquoi, on utilise en pratique des valeurs de σ_{e1} et σ_{ec} dites *conventionnelles*. Elles correspondent par définition à un $\Delta l/l_0$ convenu, par exemple 0,2% ou 0,5%.

6.3.5 Diagramme rationnel de traction

On appelle *diagramme rationnel de traction*, la représentation de la contrainte σ en fonction de l'allongement relatif ϵ .

Ce diagramme traduit mieux la réalité que le diagramme de traction ordinaire (fig. 6.6), mais on ne peut pas l'obtenir directement des machines de traction courantes, ce qui limite son usage en pratique.

Soient l et S la longueur et la section (variables) de l'éprouvette au cours de l'essai. Si l'éprouvette se déforme régulièrement et que sa masse volumique ne varie pas, on a

$$S_0 l_0 = S l \quad (6.5)$$

En posant

$$e = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (6.6)$$

on exprime la contrainte σ par la relation

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{Fl}{S_0 l_0} = \frac{F}{S_0} (1 + e) \quad (6.7)$$

D'autre part

$$\epsilon = \int_{l_0}^{l_0 + \Delta l} \frac{dl}{l} = \log \frac{l_0 + \Delta l}{l_0} = \log (1 + e) \quad (6.8)$$

Les relations (6.7) et (6.8) permettent de tracer le diagramme rationnel de traction (fig. 6.7) à partir du diagramme de traction ordinaire dans le cas où les hypothèses conduisant à (6.6) sont vérifiées.

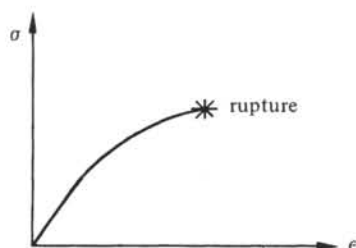


Fig. 6.7 Diagramme rationnel de traction typique.

La pente $d\sigma/d\epsilon$ porte le nom de *taux de consolidation*. C'est une mesure de l'aptitude au durcissement par écrouissage (§ 6.3.6).

6.3.6 Augmentation de la limite élastique

Dans bien des applications, l'apparition d'une déformation plastique ne peut être tolérée, ce qui explique l'intérêt des procédés susceptibles d'augmenter la limite élastique des matériaux. Pour atteindre ce but, il faut entraver autant que possible le déplacement des dislocations (§ 1.5.4 et suivants). On y parvient de plusieurs manières :

- par *écrouissage*, c'est-à-dire par déformation plastique préalable. Au cours de celle-ci, le nombre de dislocations augmente fortement; elles finissent par constituer une sorte d'écheveau au sein duquel elles se bloquent mutuellement, par l'interaction de leurs zones de compression et de dépression. La figure 6.8 montre ces zones dans le cas d'une dislocation coin, et la représentation schématique de cette dislocation par un T. La barre verticale du T correspond au plan réticulaire supplémentaire et donc à la zone de compression. La figure 6.9 montre l'interaction de deux dislocations coin parallèles;
- par mise en *solution solide* d'un élément étranger. Que celui-ci se place en position interstitielle ou de substitution, il provoque une déformation locale du réseau cristallin, et donc un champ local de contrainte agissant sur les dislocations. Si la température est assez élevée, les atomes étrangers peuvent diffuser et se concentrer au voisinage des dislocations, créant ce que l'on appelle le nuage de Cottrell;

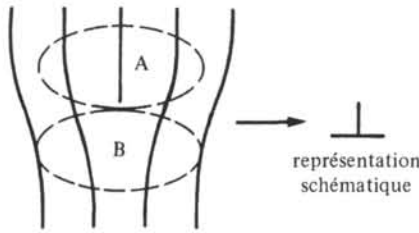


Fig. 6.8 A, zone de compression; B, zone de dépression.

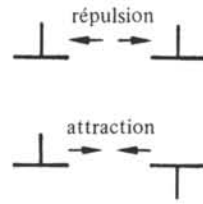


Fig. 6.9

- par *précipitation d'une nouvelle phase*. Les précipités sont, soit cohérents, c'est-à-dire que leurs axes cristallins sont parallèles aux axes de la phase dans laquelle ils se forment (fig. 6.10), soit incohérents (fig. 6.11).

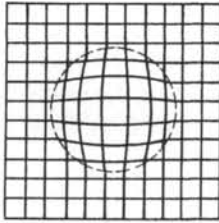


Fig. 6.10 Précipité cohérent.

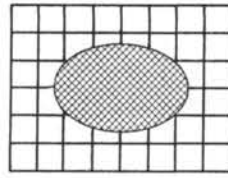


Fig. 6.11 Précipité incohérent.

Les mécanismes de blocage des dislocations sont différents dans les deux cas.

Le précipité cohérent exerce un premier freinage par les contraintes mécaniques résultant des différences de sa maille propre avec celle de la phase où il s'est formé. Un second vient renforcer celui-ci : sous une contrainte suffisante, les dislocations peuvent traverser le précipité en raison de la continuité des réseaux cristallins. Il en résulte un cisaillement du précipité accroissant les contraintes mécaniques autour de celui-ci (fig. 6.12).

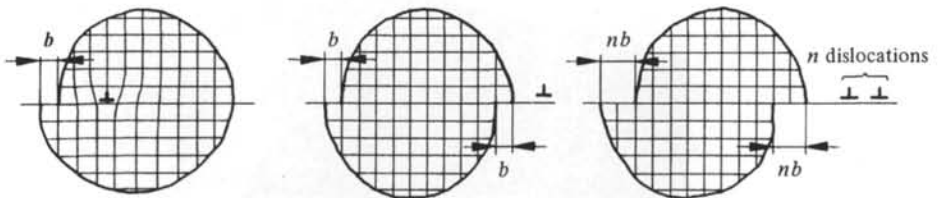


Fig. 6.12 Cisaillement d'un précipité cohérent.

Un précipité incohérent par contre ne peut être traversé par une dislocation puisqu'il n'y a pas continuité du plan de glissement. La dislocation contourne alors le précipité, formant de nouvelles dislocations autour de celui-ci. Ce comportement des dislocations porte le nom de *mécanisme d'Orowan* (fig. 6.13).

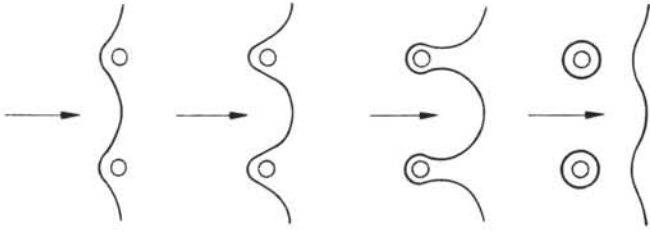


Fig. 6.13 Mécanisme d'Orowan.

Pratiquement, l'augmentation maximum de la limite élastique d'obtient avec des précipités très fins, c'est-à-dire d'un diamètre inférieur à 10 nm.

6.4 RUPTURE

6.4.1 Introduction

Seule la rupture des métaux est envisagée ici, elle peut servir de référence, dans une certaine mesure, à l'étude de la rupture dans d'autres matériaux. On distingue la rupture fragile, la rupture ductile et la rupture par fatigue. Le type de rupture observé dépend non seulement du métal considéré et de la forme de la pièce, mais encore du mode d'application des forces.

6.4.2 Rupture fragile

Les particularités de la rupture fragile sont les suivantes :

- elle résulte de la propagation extrêmement rapide d'une fissure;
- elle se produit au maximum de la force appliquée;
- la pièce sollicitée ne présente pas (ou très peu) de déformation plastique juste avant la rupture;
- la zone de rupture possède un aspect granulaire, souvent brillant.

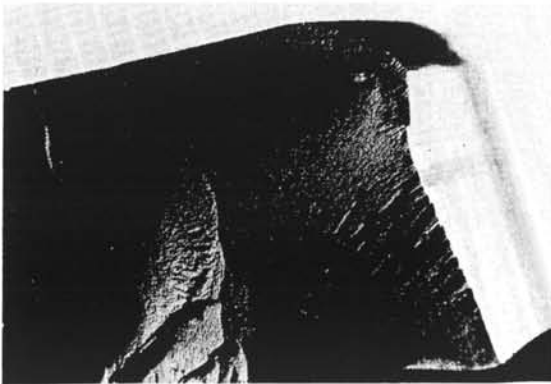


Fig. 6.14 Aspect d'une rupture fragile (acier).

Deux mécanismes interviennent dans la rupture fragile : le glissement de plans cristallins entiers (plans de clivage), et le glissement selon des joints de grains dont la résistance a été amoindrie par l'accumulation d'impuretés.

6.4.3 Modèle de Griffith

Ce modèle simple de la rupture fragile utilise l'hypothèse d'un matériau isotrope.

Dans un matériau fragile, de petites fissures existent en permanence; elles se déforment sous l'action d'une force pour prendre une allure elliptique (fig. 6.15).

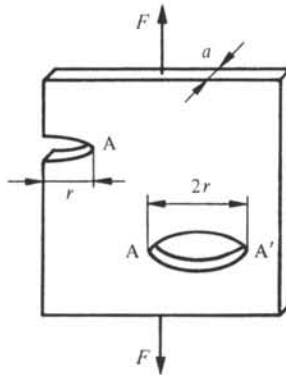


Fig. 6.15

La présence d'une fissure a deux effets.

Premièrement, elle diminue l'énergie élastique stockée au voisinage de la fissure. En admettant que cette énergie s'annule dans un cercle de rayon r centré sur la fissure, alors qu'elle n'est pas modifiée à l'extérieur de ce cercle, la variation d'énergie élastique dans la plaque de la figure 6.15 vaut :

$$\Delta W_{el} = -\pi r^2 a \frac{\sigma^2}{E_Y} \quad (6.9)$$

Deuxièmement, elle augmente l'énergie superficielle de la plaque, par accroissement de sa surface totale d'une valeur ΔW_s donnée par

$$\Delta W_s = 4 a r \gamma \quad (6.10)$$

où γ (N/m) est la constante de tension superficielle du matériau.

L'évolution de la fissure dépend de la variation de la somme

$$\Delta W = \Delta W_{el} + \Delta W_s \quad (6.11)$$

en fonction de r (fig. 6.16).

Tant qu'une augmentation de r provoque une augmentation de ΔW , la fissure n'a pas tendance à s'élargir. Par contre, dès qu'un accroissement de r diminue l'énergie de la plaque la fissure s'agrandit conduisant en un temps très court à la rupture. Cela se produit pour une contrainte σ_r donnée par :

$$\frac{\partial \Delta W}{\partial r} = 0 = 2\pi r a \frac{\sigma^2}{E_Y} + 4 a \gamma \quad (6.12)$$

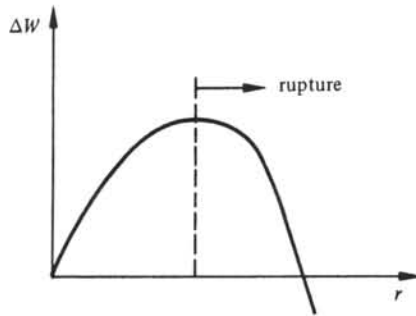


Fig. 6.16 Représentation graphique de (6.11).

d'où

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{2 \gamma E_Y}{\pi r}} \quad (6.13)$$

Au long de ce calcul, il a été admis implicitement qu'aucune déformation plastique ne précédait la rupture. Dans les milieux cristallins, une telle déformation se produit toujours, au voisinage des points A et A'. A contrainte donnée, il en résulte une augmentation de la largeur maximum de fissure n'entraînant pas de rupture.

6.4.4 Rupture ductile

La rupture ductile se caractérise par une déformation plastique importante de l'éprouvette, localisée principalement dans une zone de striction. Le mécanisme menant à la rupture est représenté schématiquement à la figure 6.17.

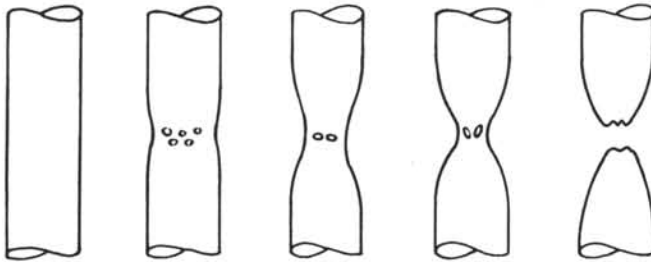


Fig. 6.17

De petits vides se forment dans la zone de striction dès que celle-ci apparaît. Avec la déformation, la contrainte axiale du début se transforme progressivement en un état de contrainte tridimensionnel. Les vides initiaux se déforment et fusionnent, créant des cavités de plus grandes dimensions. Ces cavités diminuent la section de métal jusqu'à ce que la rupture se produise.

Dans les monocristaux de haute pureté, la rupture n'intervient que lorsque la zone de striction est devenue complètement filiforme. Dans les échantillons polycristallins ordinaires, la rupture se produit plus tôt.

La cassure présente une forme conique, sa surface est terne et fibreuse (fig. 6.18).

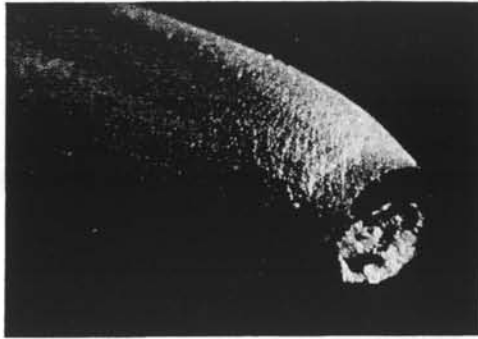


Fig. 6.18 Aspect d'une rupture ductile (cuivre mou).

6.4.5 Rupture à la fatigue

La rupture à la fatigue est une rupture se produisant à la suite de l'application d'un certain nombre de contraintes alternées. Elle intervient à une valeur de contrainte inférieure à celle qui entraîne la rupture sous charge statique. On appelle *limite d'endurance* σ_f la contrainte maximum ne provoquant pas de rupture quel que soit le nombre de contraintes alternées (fig. 6.19).

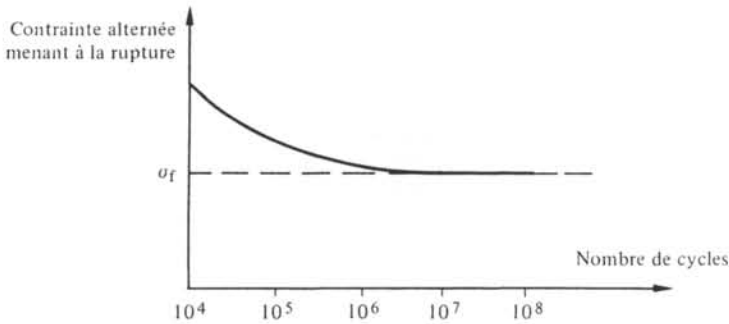


Fig. 6.19

Dans les alliages de fer, on a approximativement

$$\sigma_f \sim \frac{\sigma_{el}}{2} \quad (6.14)$$

La rupture à la fatigue se produit en deux étapes. Dans la première, la fissure initiale s'agrandit lentement, au cours de périodes successives séparées par des temps d'arrêt. Cette étape correspond à la zone a de la cassure (fig. 6.20), qui présente l'allure d'un coquillage brillant. Les nervures de ce coquillage témoignent de l'arrêt momentané de l'évolution de la fissure.

Lorsque la section intacte de la pièce devient trop faible pour supporter à elle seule les forces appliquées, la fissure évolue soudain très rapidement : la dernière section intacte subit en fait une rupture fragile. Cette deuxième étape correspond à la zone b de la cassure sur laquelle on reconnaît l'apparence granulaire caractéristique de la rupture fragile.

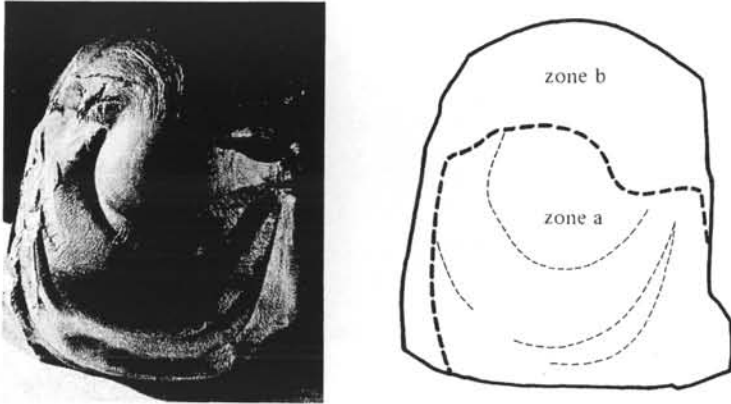


Fig. 6.20

6.5 COMPORTEMENT VISQUEUX

6.5.1 Introduction, définitions

La déformation des fluides (liquides et gaz) et des solides amorphes implique la notion d'écoulement. La résistance à l'écoulement d'un matériau est mesurée par son coefficient de viscosité η .

Soient deux plans horizontaux parallèles, π_1 et π_2 délimitant un volume rempli d'un fluide (fig. 6.21).

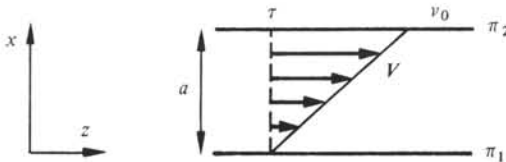


Fig. 6.21

Le plan π_1 est immobile alors que π_2 se déplace à une vitesse ν_0 sous l'action d'une contrainte tangentielle τ . L'écoulement est supposé laminaire.

On appelle coefficient de viscosité η , le rapport de la contrainte provoquant l'écoulement au gradient de vitesse apparaissant dans le fluide :

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dx} \quad (6.15)$$

Un fluide dans lequel η est indépendant de τ et du temps est qualifié de *newtonien*.

6.5.2 Température de transition vitreuse

On observe que la viscosité croît quand la température s'abaisse selon une expression du type

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right) \quad (6.16)$$

où η_0 et W sont deux constantes spécifiques du matériau considéré. La similitude entre (6.16) et (1.79) n'est pas fortuite. Il existe une analogie évidente entre les mouvements atomiques (ou moléculaires) correspondant à la diffusion et ceux qui résultent d'une contrainte mécanique.

Au-dessous d'une certaine température T_v , les atomes perdent leur faculté de se déplacer car l'énergie d'agitation thermique n'est plus suffisante pour affaiblir les liens de valence au point de permettre ces mouvements. Les propriétés élastiques de ces liens réapparaissent donc au niveau macroscopique : les matériaux recouvrent un comportement élastique, et redeviennent cassants.

On appelle T_v , la *température de transition vitreuse*.

6.5.3 Matériaux non newtoniens

De nombreux matériaux, dont les polymères, ne sont pas newtoniens. Leur comportement mécanique peut être décrit par des modèles phénoménologiques dans lesquels on superpose les comportements visqueux et élastiques (viscoélasticité). L'on trouve dans [67] une présentation de tels modèles, ainsi qu'une étude des caractéristiques mécaniques des polymères amorphes à partir des propriétés des chaînes macromoléculaires elles-mêmes. La figure 6.22 est un exemple du comportement mécanique d'un matériau viscoélastique.

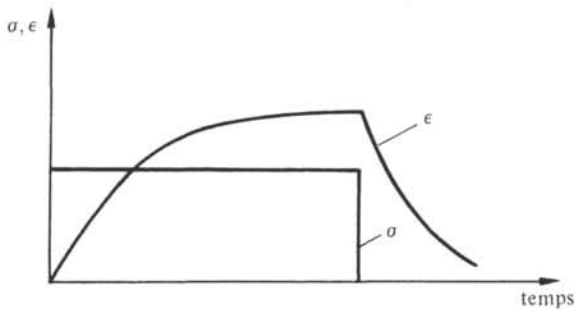


Fig. 6.22

ANNEXES

7.1 POLYNÔMES DE LAGUERRE

Les polynômes de Laguerre $L_n(X)$ de degré n sont donnés par l'expression

$$L_n(x) = \exp(x) \frac{d^n [x^n \exp(-x)]}{dx^n} \quad (7.1)$$

Les polynômes associés de Laguerre $L_n^s(X)$, d'ordre s et de degré $n - s$, se déduisent des polynômes de Laguerre par la relation

$$L_n^s(x) = \frac{d^s L_n(x)}{dx^s} \quad (7.2)$$

7.2 DISTRIBUTION DE MAXWELL

7.2.1 Champ d'application

La distribution de Maxwell régit le comportement d'un ensemble de particules ponctuelles de nature classique,

- en équilibre thermodynamique,
- n'interagissant pas entre elles sauf à l'occasion de collisions qui sont des chocs élastiques,
- non soumises à l'action d'un potentiel extérieur.

Un tel ensemble de particules est appelé gaz parfait. Les atomes d'un gaz parfait sont souvent considérés comme des particules *sans interactions mutuelles*. Il faut entendre par là qu'elles ne créent aucun potentiel, origine de forces d'interaction d'une certaine portée, comme les forces de valence par exemple. Mais ces particules ont bien une certaine forme d'interaction lors des chocs ! L'établissement d'un équilibre thermodynamique serait impossible autrement.

7.2.2 Démonstration

De façon précise, la distribution de Maxwell répond à la question suivante. Quel est le nombre dN de particules possédant, à un instant donné, une vitesse dont les composantes sont comprises entre $v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z$. La réponse est de la forme :

$$dN = N f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (7.3)$$

où N est le nombre total de particules et f la distribution cherchée.

La probabilité qu'une particule ait une certaine composante de vitesse selon un axe est totalement indépendante des composantes qu'elle possède selon les deux autres axes. La validité de ce postulat de Maxwell peut être vérifiée par la distribution de Boltzmann (sect. 7.3), établie par d'autres voies, et dont la distribution de Maxwell est un cas particulier.

On posera donc :

$$f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x) g(v_y) g(v_z) \quad (7.4)$$

Les fonctions g représentent les distributions des vitesses selon chaque axe. Soit

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad (7.5)$$

la vitesse scalaire d'une particule. La probabilité pour une particule que cette vitesse soit comprise dans un intervalle $v, v + dv$ quelconque doit être indépendante de la direction, faute de quoi l'on aurait à faire à un gaz s'écoulant spontanément dans certaines directions, ce qui est contraire à la condition d'équilibre posée. Par conséquent,

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v) = g(v_x) g(v_y) g(v_z) \quad (7.6)$$

Cette équation, apparemment très générale, suffit pour établir la distribution de Maxwell, le recours à des arguments supplémentaires n'étant nécessaire que pour déterminer la valeur de deux paramètres.

Les fonctions f et g satisfaisant (7.6) sont obtenues par la procédure suivante : on prend le logarithme naturel des deux membres de (7.6),

$$\ln f(v_x, v_y, v_z) = \ln f(v) = \ln g(v_x) + \ln g(v_y) + \ln g(v_z) \quad (7.7)$$

puis la dérivée partielle par rapport à v_x de (7.7),

$$\left. \frac{\partial \ln f(v)}{\partial v_x} \right|_{v_y, v_z} = \frac{d \ln f(v)}{d v} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v} \frac{d \ln f(v)}{d v} = \frac{d \ln g(v_x)}{d v_x} \quad (7.8)$$

Cette équation est à variables séparées. On peut l'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{v} \frac{d \ln f(v)}{d v} = \frac{1}{v_x} \frac{d \ln g(v_x)}{d v_x} \quad (7.9)$$

En dérivant successivement les membres de (7.7) par rapport à v_y et v_z , on obtient de même :

$$\frac{1}{v} \frac{d \ln f(v)}{d v} = \frac{1}{v_x} \frac{d \ln g(v_x)}{d v_x} = \frac{1}{v_y} \frac{d \ln g(v_y)}{d v_y} = \frac{1}{v_z} \frac{d \ln g(v_z)}{d v_z} \quad (7.10)$$

Chaque terme de (7.10) dépend d'une variable différente, tous ces termes sont donc égaux à une seule et même constante que l'on appellera $-\beta$. En intégrant (7.9) on obtient ainsi :

$$g(v_x) = C \exp(-\beta v_x^2) \quad (7.11)$$

La constante d'intégration C est déterminée par la condition de normalisation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) d v_x = 1 \quad (7.12)$$

Cette intégrale se calcule par (7.8.1). Il vient :

$$C = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \quad (7.13)$$

Il reste à déterminer la constante β . La théorie des gaz parfaits montre que l'énergie des particules, qui est réduite à leur énergie cinétique de translation, est proportionnelle à la température absolue et vaut $\frac{1}{2} k_B T$, par degré de liberté. Par conséquent,

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} k_B T = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m v_x^2 g(v_x) dv_x \quad (7.14)$$

En portant (7.11) et (7.13) dans (7.14), et en effectuant l'intégration on obtient :

$$\beta = \frac{m}{2 k_B T} \quad (7.15)$$

d'où

$$g(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}\right) \quad (7.16)$$

Les expressions de $g(v_y)$ et $g(v_z)$ sont semblables à (7.16). La distribution $f(v_x, v_y, v_z)$ est donc connue par (7.6) :

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2 k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) \quad (7.17)$$

Dans l'espace des vitesses, tous les points représentatifs des particules ayant une même vitesse scalaire v sont situés sur une sphère de rayon v . Le nombre de particules possédant des vitesses scalaires comprises entre v et $v + dv$ est proportionnel au volume $4\pi v^2 dv$ situé entre les sphères de rayon v et $v + dv$. Cette propriété de l'espace des vitesses permet d'explicitier (7.3) en termes de v uniquement. Il vient :

$$dN = N 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right) dv \quad (7.18)$$

C'est la distribution de Maxwell.

La signification de dN diffère légèrement dans (7.3) et dans (7.18) où dN représente le nombre de particules dont la vitesse scalaire est comprise entre v et $v + dv$. On vérifie aisément que (7.18) satisfait la relation de normalisation

$$\frac{1}{N} \int_0^{\infty} dN = 1 \quad (7.19)$$

7.2.3 Représentation graphique

La figure 7.1 représente la distribution de Maxwell pour l'azote, à différentes températures.

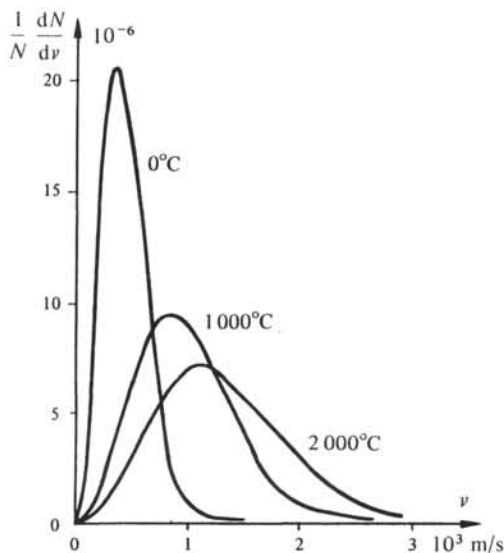


Fig. 7.1

7.3 DISTRIBUTION DE BOLTZMANN

7.3.1 Champ d'application

La distribution de Boltzmann régit le comportement d'un ensemble de particules ponctuelles de nature classique,

- en équilibre thermodynamique,
- sans interactions mutuelles au sens du paragraphe 7.2.1,
- susceptibles d'être soumises à l'action d'un potentiel extérieur.

Ce dernier point donne une plus grande généralité à la distribution de Boltzmann, par rapport à la distribution de Maxwell.

7.3.2 Démonstration

Soient N le nombre total de particules et W_s la somme des énergies totales de ces particules. Les grandeurs N et W_s sont des constantes, le système étant fermé et isolé.

Soit W_j , avec $j = 1, 2, \dots, m$, m pouvant tendre vers l'infini, l'ensemble des énergies possibles pour les particules. Ces énergies sont soit des valeurs discrètes, soit des intervalles W , $W + dW$ dans le cas d'une distribution continue.

Soit N_j le nombre de particules possédant simultanément l'énergie W_j . Le nombre N_j n'est limité que par le nombre total de particules présentes dans le système.

On appellera *configuration* un ensemble complet de valeurs de N_j . Sauf exceptions, une configuration peut être réalisée de plusieurs façons possibles. Le tableau 7.2 montre comment quatre particules, a, b, c, d, possédant trois énergies possibles, peuvent être combinées pour réaliser deux configurations données. On utilisera l'indice i pour les configurations et l'indice j pour les énergies.

Tableau 7.2

$N_1 = 3$	$N_2 = 1$	$N_3 = 0$	$N_1 = 2$	$N_2 = 0$	$N_3 = 2$
abc	d	—	ab	—	cd
abd	c	—	ac	—	bd
acd	b	—	ad	—	bc
bcd	a	—	bc	—	ad
			bd	—	ac
			cd	—	ab

La thermodynamique statistique montre que pour N assez grand, l'occupation moyenne d'un niveau d'énergie W_j est égale à l'occupation la plus probable de ce niveau. Déterminer l'ensemble des N_j moyens revient donc à rechercher la configuration pouvant être réalisée du plus grand nombre de façons possibles.

La seule caractéristique permettant de distinguer les particules les unes des autres est leur énergie. Une configuration i peut donc être réalisée de ν_i façons différentes où

$$\nu_i = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!} \quad (7.20)$$

Le problème revient par conséquent à trouver l'ensemble des N_j rendant (7.20) maximum, sous les conditions :

$$N = \sum_j N_j \quad (7.21)$$

et

$$W = \sum_j W_j N_j \quad (7.22)$$

C'est un problème d'extremas liés, qui se résout par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Pour des raisons pratiques on cherchera non pas le maximum de ν_i , mais celui de $\ln \nu_i$, ce qui revient au même. Soit Φ la fonction de Lagrange. Par définition,

$$\Phi = \ln \nu_i + \lambda_1 \left(N - \sum_j N_j \right) + \lambda_2 \left(W - \sum_j N_j W_j \right) \quad (7.23)$$

où λ_1 et λ_2 sont les multiplicateurs de Lagrange. Par (7.20) il vient :

$$\Phi = \ln N! - \sum_j \ln N_j! + \lambda_1 \left(N - \sum_j N_j \right) + \lambda_2 \left(W - \sum_j N_j W_j \right) \quad (7.24)$$

L'ensemble des N_j recherchés s'obtient en résolvant le système des équations (7.21), (7.22) et (7.25).

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_j} = 0 = - \frac{\partial}{\partial N_j} \ln N_j! - \lambda_1 - \lambda_2 W_j \quad (7.25)$$

Pour N_j assez grand on peut utiliser la formule de Stirling sous la forme :

$$\ln N! \cong N \ln N - N \quad (7.26)$$

qui, introduite dans (7.25), donne :

$$N_j = \exp [- (\lambda_1 + \lambda_2 W_j)] \quad (7.27)$$

λ_1 est facilement éliminé grâce à la condition (7.21). On obtient :

$$\frac{N_j}{N} = \frac{\exp(-\lambda_2 W_j)}{\sum_j \exp(-\lambda_2 W_j)} \quad (7.28)$$

Il reste à trouver la valeur de λ_2 . Pour cela, le recours à des arguments physiques est nécessaire. D'après la section 7.2, l'équation (7.28) est valable dans le cas d'un gaz parfait. Dans un espace unidimensionnel, l'énergie moyenne \bar{W} des particules d'un tel gaz vaut $\frac{1}{2} k_B T$, par conséquent,

$$\bar{W} = \frac{1}{2} k_B T = \frac{\sum_j N_j W_j}{N} \quad (7.29)$$

En prenant pour variable la quantité de mouvement p_j des particules au lieu de leur énergie W_j d'une part, en remplaçant dans (7.29) la somme par une intégrale, la distribution des vitesses des atomes d'un gaz parfait étant continue, on obtient :

$$\frac{1}{2} k_B T = \frac{\frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} p^2 \exp\left(-\lambda_2 \frac{1}{2m} p^2\right) dp}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\lambda_2 \frac{1}{2m} p^2\right) dp} \quad (7.30)$$

En faisant usage de (7.8.1) et (7.8.2) il vient :

$$\lambda_2 = \frac{1}{k_B T} \quad (7.31)$$

On peut maintenant expliciter totalement (7.28) :

$$\frac{N_j}{N} = \frac{\exp(-W_j/k_B T)}{\sum \exp(-W_j/k_B T)} \quad (7.32)$$

et obtenir la distribution de Boltzmann (7.32), représentée à la figure 7.3.

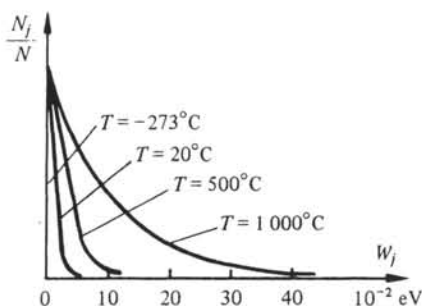


Fig. 7.3

7.4 DISTRIBUTION DE FERMI-DIRAC

7.4.1 Champ d'application

La distribution de Fermi-Dirac régit le comportement d'un ensemble de particules ponctuelles de nature quantique,

- en équilibre thermodynamique,
- sans interactions mutuelles, au sens du paragraphe 7.2.1,
- susceptibles d'être soumises à un potentiel extérieur.

Etant de nature quantique, les particules sont soumises au principe d'exclusion de Pauli. La distribution de Fermi-Dirac apparaît donc comme une distribution de Boltzmann, modifiée par la condition supplémentaire de respect du principe de Pauli. Mais l'incidence de cette condition est considérable et les deux distributions ne conservent de ressemblance que dans le domaine des énergies élevées.

7.4.2 Démonstration

Soit un système dans lequel chaque niveau d'énergie permis peut être soit inoccupé, soit occupé par une seule particule (ensemble non dégénéré).

Considérons deux particules de cet ensemble, possédant des énergies initiales W_1 et W_2 , respectivement W_3 et W_4 après avoir subi un choc l'une contre l'autre.

Le théorème de la conservation de l'énergie impose que

$$W_1 + W_2 = W_3 + W_4 = W_1 - \delta W + W_2 + \delta W \quad (7.33)$$

puisque les chocs sont supposés élastiques. Le terme δW représente le transfert d'énergie d'une particule à l'autre.

Les chances d'observer le choc décrit par (7.33) dépendent :

- des probabilités que deux particules aient les énergies W_1 et W_2 respectivement,
- des probabilités que les deux états W_3 et W_4 ne soient pas occupés. Dans le cas contraire, le principe de Pauli interdirait le choc.

Soit $f(W)$ la probabilité qu'une particule de l'ensemble possède l'énergie W . Le terme $1 - f(W)$ représente la probabilité que le niveau d'énergie W soit inoccupé. Toutes les probabilités concernées étant indépendantes les unes des autres, la fréquence ν de collisions du type (7.33) vaut :

$$\nu = \alpha f(W_1) f(W_2) [1 - f(W_3)] [1 - f(W_4)] \quad (7.34)$$

où α est un coefficient de proportionnalité dépendant du nombre total de particules et de leur nombre volumique.

Le système étant en équilibre, le principe du bilan détaillé [68] impose que la fréquence des chocs du type (7.33) soit égale à la fréquence des chocs inverses donnée par

$$\nu = \alpha f(W_3) f(W_4) [1 - f(W_1)] [1 - f(W_2)] \quad (7.35)$$

En comparant (7.34) et (7.35) on peut écrire,

$$\frac{1 - f(W_1)}{f(W_1)} \frac{1 - f(W_2)}{f(W_2)} = \frac{1 - f(W_3)}{f(W_3)} \frac{1 - f(W_4)}{f(W_4)} \quad (7.36)$$

soit encore, en introduisant la quantité d'énergie transférée au cours du choc δW ,

$$\frac{1 - f(W_1)}{f(W_1)} \frac{1 - f(W_2)}{f(W_2)} = \frac{1 - f(W_1 - \delta W)}{f(W_1 - \delta W)} \frac{1 - f(W_2 + \delta W)}{f(W_2 + \delta W)} \quad (7.37)$$

Cette équation ne peut être satisfaite que si

$$\frac{1 - f(W_i)}{f(W_i)} = C \exp(\beta W_i) \quad (7.38)$$

où $i = 1, 2, 3$ ou 4 ; C et β sont des constantes. Dans le cas général, i désigne n'importe quel niveau d'énergie permis. De (7.38) on tire,

$$f(W_i) = (C \exp(\beta W_i) + 1)^{-1} \quad (7.39)$$

Mathématiquement, C et β peuvent avoir des valeurs quelconques, pour autant que $f(W_i) \leq 1$ conformément à la définition d'une probabilité. Ces deux constantes doivent être déterminées sur la base d'arguments physiques.

Considérons une plage d'énergies suffisamment élevées pour que la probabilité d'occupation d'un niveau y soit très faible. En supposant que le principe de Pauli n'existe pas, la probabilité d'occupation d'un niveau par *deux* particules ou davantage y serait infinitésimale. Par conséquent la distribution n'est pas affectée, dans cette plage, par le fait que les particules sont soumises ou non au principe de Pauli. En d'autres termes, la distribution de Fermi-Dirac tend, dans cette plage, vers la distribution de Boltzmann. Aux énergies élevées, (7.39) se réduit à

$$f(W_i) = C^{-1} \exp(-\beta W_i) \quad (7.40)$$

En comparant cette expression avec la distribution de Boltzmann (7.32), on constate que

$$\beta = 1/k_B T \quad (7.41)$$

La constante C dépend de l'ensemble de particules étudié et de leur environnement (système). On pose, par définition de W_F ,

$$C = \exp(-W_F/k_B T) \quad (7.42)$$

La constante W_F porte le nom d'énergie de Fermi. En portant (7.41) et (7.42) dans (7.39) on obtient la distribution de Fermi-Dirac $F(W_i)$, représentée à la figure 7.4 :

$$F(W_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{W_i - W_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (7.43)$$

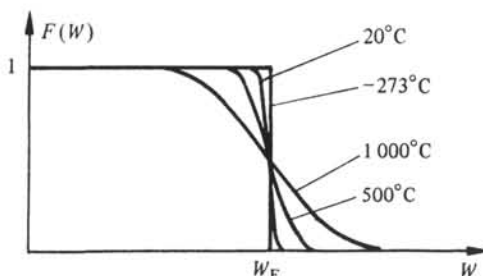


Fig. 7.4

7.4.3 Propriétés de la distribution de Fermi-Dirac

La distribution de Fermi-Dirac dépend d'une variable indépendante, l'énergie W_i , et de deux paramètres, l'énergie de Fermi W_F et la température absolue T .

L'examen de l'équation (7.43) permet de déduire les propriétés suivantes de la distribution :

- quelle que soit la température, la probabilité d'occupation des états à $W = W_F$ vaut $\frac{1}{2}$;
- à la température de 0 K,

$$F(W) = 1 \text{ pour } W < W_F \quad (7.44)$$

$$F(W) = 0 \text{ pour } W > W_F \quad (7.45)$$

Au zéro absolu, tous les niveaux correspondants à des énergies inférieures à l'énergie de Fermi sont occupés, alors que tous les niveaux correspondants à des énergies supérieures sont vides. A une température quelconque différente de 0 K on peut distinguer trois régions :

- la région des basses énergies, où $W \ll W_F$. Alors, par développement limité de (7.43), on trouve

$$F(W_i) \cong 1 - \exp\left(-\frac{W_i - W_F}{k_B T}\right) \quad (7.46)$$

La probabilité de non occupation d'un état vaut $\exp[(W_i - W_F)/k_B T]$;

- la région des hautes énergies, où $W \gg W_F$. Dans (7.43), 1 devient négligeable devant l'exponentielle, au dénominateur, par conséquent,

$$F(W_i) \cong \exp\left(-\frac{W_i - W_F}{k_B T}\right) \quad (7.47)$$

on retrouve la distribution de Boltzmann;

- la région où $W \cong W_F$, dans laquelle se situe la transition entre les niveaux fortement occupés et les niveaux faiblement occupés. La rapidité de cette transition dépend de la température, (tab. 7.5).

Tableau 7.5

Taux d'occupation	Energie correspondante	
	unités de $k_B T$	eV, à 20°C
95 %	$W_F - 2,95$	$W_F - 0,075$
90 %	$W_F - 2,20$	$W_F - 0,056$
10 %	$W_F + 2,20$	$W_F + 0,056$
5 %	$W_F + 2,95$	$W_F + 0,075$

7.5 RÉSEAU RÉCIPROQUE ET ZONES DE BRILLOUIN

7.5.1 Introduction

Les cristaux sont représentés au moyen des concepts de mailles, nœuds, motifs et vecteurs fondamentaux (sect. 1.4), relatifs à l'espace ordinaire.

Certaines propriétés des milieux cristallins (§ 2.6.16, et 7.5.5) sont décrites avec profit non dans l'espace ordinaire mais dans l'espace des nombres d'onde k_x, k_y, k_z , appelé également espace k . Le repère utilisé dans cet espace est formé des trois vecteurs fondamentaux du réseau réciproque.

7.5.2 Définition des vecteurs fondamentaux du réseau réciproque

Soient a_1, a_2, a_3 les vecteurs fondamentaux d'un réseau cristallin. Les *vecteurs fondamentaux* b_1, b_2, b_3 du réseau réciproque (de ce réseau cristallin) sont définis par les relations :

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (7.48)$$

Les vecteurs a_i ayant la dimension d'une longueur, les équations ci-dessus montrent que les vecteurs b_i ont bien, comme le nombre d'onde, l'inverse d'une longueur pour dimension.

7.5.3 Définition du réseau réciproque

Le *réseau réciproque* est le réseau formé de points situés à l'extrémité de vecteurs R tels que

$$R = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 \quad (7.49)$$

où n_1, n_2 et n_3 sont des entiers.

7.5.4 Exemples de réseaux réciproques

Pour construire le réseau réciproque d'un réseau donné, il est utile d'observer que les équations (7.48) correspondent aux conditions suivantes, dans lesquelles δ_{ij} est le symbole de Kronecker,

$$a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (7.50)$$



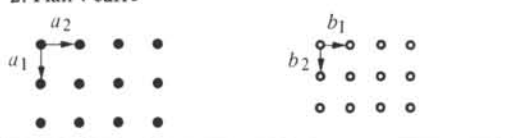
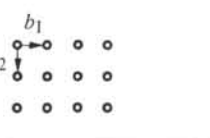
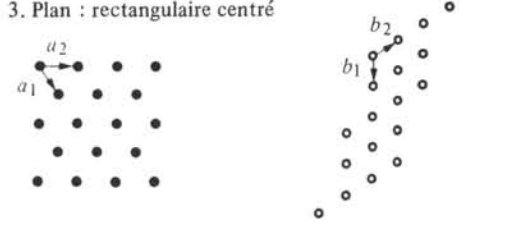
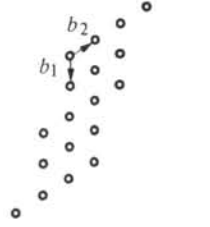
Tout vecteur fondamental du réseau réciproque est donc orthogonal aux vecteurs fondamentaux du réseau cristallin d'indices différents (tab. 7.6). Le support de ces vecteurs étant connu, leur direction et leur module sont déterminés par (7.50).

7.5.5 Réseau réciproque et diffraction

Le réseau réciproque tient un rôle de premier plan dans l'étude des structures cristallines au moyen des rayons X (sect. 1.6). En effet, la figure de diffraction d'un cristal est une image de son réseau réciproque, de sorte qu'un problème majeur des méthodes de diffraction est la reconstitution du réseau cristallin à partir d'images de son réseau réciproque [69, 70]. On se bornera à montrer ici comment l'équation de Laue, qui est une généralisation pour l'espace à trois dimensions de la condition de Bragg (1.76), lie le réseau cristallin au réseau réciproque. Soit :

$$C = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3 \quad (7.51)$$

Tableau 7.6

Réseau cristallin	Réseau réciproque
1. Linéaire 	
2. Plan : carré 	
3. Plan : rectangulaire centré 	

●, nœuds du réseau cristallin
 ○, nœuds du réseau réciproque

avec l_1, l_2, l_3 entiers, un vecteur du réseau cristallin dont l'extrémité coïncide avec un nœud.

On fait le produit scalaire de ce vecteur avec un vecteur du réseau réciproque R tel que (7.49). En tenant compte de (7.50) il vient,

$$R \cdot C = 2\pi(n_1 l_1 + n_2 l_2 + n_3 l_3) \quad (7.52)$$

La parenthèse est encore un nombre entier, ce qui permet d'écrire (7.52) sous la forme :

$$\exp(j R \cdot C) = 1 \quad (7.53)$$

qui est celle de l'équation de Laue [5] :

$$\exp(j \Delta k \cdot C) = 1 \quad (7.54)$$

où

$$\Delta k = k' - k \quad (7.55)$$

k et k' sont respectivement les vecteurs d'onde de l'onde incidente et de l'onde diffractée.

On retrouve facilement l'équation de Bragg (1.76) à partir de l'équation de Laue (7.54). Pour cela, on admet que le cristal a une réponse linéaire. La fréquence de l'onde émergente est alors égale à la fréquence de l'onde incidente. Il s'ensuit que

$$k = k' \quad (7.56)$$

car les deux ondes se propagent dans le vide entourant l'échantillon.

Une configuration possible des vecteurs d'onde, à la condition de réflexion de Bragg est représentée à la figure 7.7.

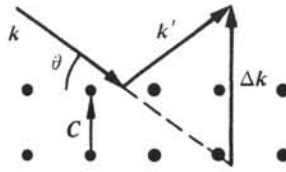


Fig. 7.7

On en déduit immédiatement :

$$\Delta k = 2 k \sin \theta \quad (7.57)$$

et

$$\Delta k \cdot C = 2 k C \sin \theta \quad (7.58)$$

Par (7.54)

$$\Delta k \cdot C = 2 n \pi \quad n \text{ entier} \quad (7.59)$$

d'où

$$2 C \sin \theta = n \frac{2 \pi}{k} = n \lambda \quad (7.60)$$

C'est la relation de Bragg.

7.5.6 Définition de la première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est un volume dans l'espace k déterminé par la procédure suivante :

- on choisit un nœud du réseau réciproque comme origine O ,
- on joint O à chacun des n_1 nœuds les plus proches de O , par un vecteur R_i , i variant de 1 à n_1 ,
- on construit les plans π_i ($i = 1$ à n_1) perpendiculaire à ces vecteurs passant à mi-distance entre O et les nœuds concernés.

On appelle *première zone de Brillouin*, le plus petit volume fermé délimité par les plans π_i .

7.5.7 Zones de Brillouin d'ordre supérieur

Dans l'ordre des distances à O croissantes apparaissent, au delà des nœuds considérés pour la première zone de Brillouin, une succession de familles de nœuds équidistants de l'origine.

Une zone de Brillouin peut être définie pour chacune de ces familles, par une procédure analogue à celle utilisée pour la première zone. Il faut de plus tenir compte du fait que les zones de Brillouin ne s'interpénètrent jamais et qu'elles possèdent toutes le même volume. A titre d'exemple, les trois premières zones de quelques réseaux réciproques simples sont représentés à la figure 7.8.

7.5.8 Zones de Brillouin et diffraction

L'examen des équations (7.53) et (7.54) montre que la condition de diffraction de Laue est satisfaite si Δk est un vecteur R reliant deux nœuds du réseau réciproque :

$$\Delta k = R \quad (7.61)$$

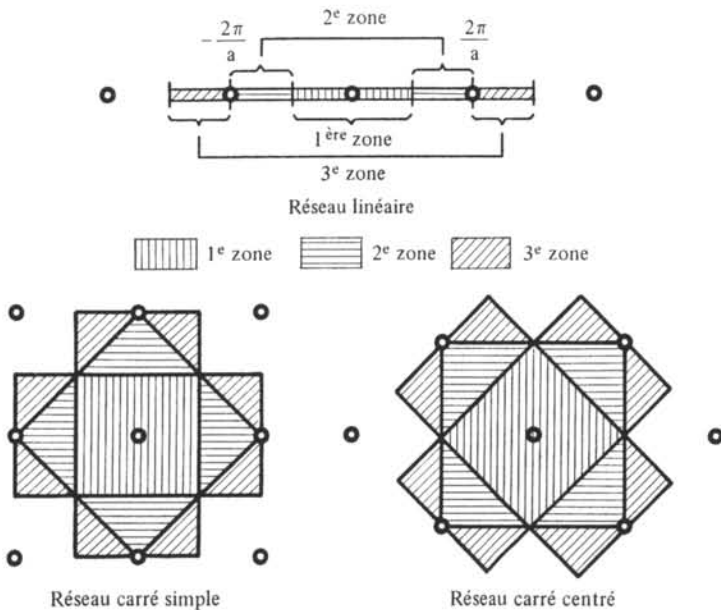


Fig. 7.8

soit encore, par (7.55),

$$k' = k + R \quad (7.62)$$

En élevant les deux membres de (7.62) au carré, il vient,

$$k'^2 = k^2 + R^2 + 2k \cdot R \quad (7.63)$$

En tenant compte de (7.56), on obtient,

$$2k \cdot R + R^2 = 0 \quad (7.64)$$

La condition de diffraction (7.64) reçoit une interprétation très simple dans l'espace réciproque. Pour la mettre en évidence, remplaçons R par $-R$, ce qui est parfaitement licite, la seule condition imposée à R étant de joindre deux nœuds du réseau réciproque. L'équation (7.64) devient,

$$2k \cdot R = R^2 \quad (7.65)$$

ou encore,

$$2k \cdot \left(\frac{R}{2}\right) = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (7.66)$$

d'où

$$k \cdot R = \frac{R^2}{2} \quad (7.67)$$

Dans la figure 7.9 on a représenté deux exemples de vecteur R , notés R_1 et R_2 , et tracé les plans π perpendiculaires à ces vecteurs passant par leur point milieu. Ces plans π délimitent des zones de Brillouin. Tout vecteur k d'origine O dont l'extrémité est dans un plan π satisfait (7.67). La condition de diffraction prend donc la forme suivante :

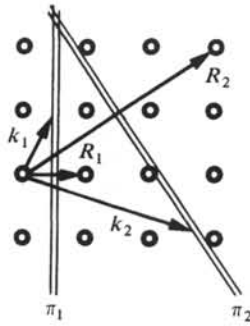


Fig. 7.9

Pour qu'une onde soit diffractée par un réseau cristallin, il faut que son vecteur d'onde, reporté à partir de l'origine dans le réseau réciproque, ait son extrémité dans un plan délimitant une zone de Brillouin.

7.6 MOMENTS MAGNÉTIQUES DES ÉLECTRONS ET DES ATOMES

7.6.1 Système à un électron

Les moments magnétiques intervenant dans les divers types de magnétisme décrits à la section 3.3 sont produits par les électrons. Ainsi qu'on l'a mentionné au paragraphe 3.2.2, il existe deux formes élémentaires de moment magnétique :

- le moment magnétique orbital m_L ,
- le moment magnétique de spin m_S

L'origine de ces moments est décrite brièvement ci-dessous dans le cadre du modèle du courant ampérien (§ 3.2.3). Selon le modèle de Bohr, l'électron tourne à une vitesse angulaire ω_L à la distance r du noyau. Ce mouvement correspond à un courant élémentaire i ,

$$i = -e \frac{\omega_L}{2\pi} \quad (7.68)$$

créant un moment magnétique orbital m_L ,

$$m_L = -e \frac{\omega_L}{2} r^2 \quad (7.69)$$

Dans ce mouvement, le moment cinétique de l'électron, appelé moment cinétique orbital L vaut,

$$L = r \times m_n (\omega_L \times r) = m_n \omega_L r^2 \quad (7.70)$$

On déduit de (7.69) et (7.70) que le moment magnétique orbital est lié au moment cinétique orbital par la relation

$$m_L = -\frac{e\hbar}{2m_n} L \quad (7.71)$$

Le moment cinétique étant toujours, selon la mécanique quantique, un multiple de \hbar , il résulte de (7.71) que le moment magnétique orbital est un multiple du magnéton de

Bohr m_B défini par :

$$m_B = \frac{e\hbar}{2m_n} = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \quad (7.72)$$

En plus de L , l'électron possède un moment cinétique intrinsèque S (§ 1.2.2), produisant lui aussi un moment magnétique, m_S , appelé moment magnétique de spin. Les grandeurs S et m_S ne sont pas liés de la même façon que L et m_L comme on pourrait s'y attendre, mais par l'expression

$$m_S = -\frac{e\hbar}{m_n} S \quad (7.73)$$

traduisant ce qu'il est convenu d'appeler l'anomalie magnétomécanique de l'électron. L'équation (7.73) est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie (effet Zeemann) d'une part, avec la théorie quantique relativiste d'autre part.

Selon cette théorie, le module du moment cinétique X (orbital ou de spin) est relié au nombre quantique X qui lui est associé par l'équation

$$|X| = \hbar \sqrt{X(X+1)} \quad (7.74)$$

d'où, par (7.71) et (7.73),

$$|m_L| = \frac{e\hbar}{2m_n} \sqrt{l(l+1)} = m_B \sqrt{l(l+1)} \quad (7.75)$$

$$|m_S| = \frac{e\hbar}{m_n} \sqrt{s(s+1)} = 2 m_B \sqrt{s(s+1)} \quad (7.76)$$

Dans ces expressions, l est le nombre quantique azimutal et s le nombre quantique de spin (§ 1.1.5 et 1.2.2).

En plus de la quantification des *modules* des moments cinétiques et des moments magnétiques, il existe une quantification de la *projection* de ces grandeurs sur la direction d'un champ appliqué H . Pour les moments cinétiques on a :

$$L_H = l_p \hbar \quad (7.77)$$

$$S_H = s_p \hbar \quad (7.78)$$

où L_H et S_H sont les projections de L et S sur H . La grandeur l_p est un nombre quantique pouvant prendre toutes les valeurs entières de $-l$ à $+l$; alors que $s_p = \pm 1/2$. Les moments magnétiques projetés m_{LH} et m_{SH} valent donc par (7.71) et (7.73),

$$m_{LH} = l_p m_B \quad (7.79)$$

$$m_{SH} = 2 s_p m_B \quad (7.80)$$

Avec les réserves d'usage, on peut donner de ces résultats la représentation schématique suivante. (On considère le cas du moment orbital, l'image étant transposable immédiatement pour le spin). Le mouvement orbital de l'électron est assimilable à la rotation d'une toupie possédant le même moment cinétique. Soit γ l'angle formé par H et l'axe de rotation de la toupie. Le moment magnétique m porté par l'axe de la toupie subit dans H un couple $C = \mu_0 m_L \times H$ (fig. 7.10).

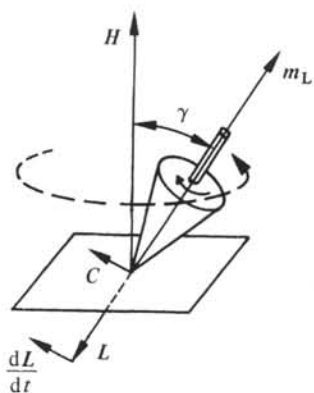


Fig. 7.10

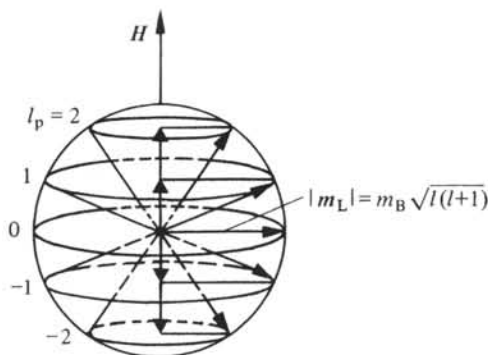


Fig. 7.11

Ce couple, agissant sur la toupie, lui imprime un mouvement de précession autour de H car, selon le théorème du moment cinétique,

$$\frac{dL}{dt} = C \quad (7.81)$$

On déduit de cette expression la vitesse angulaire de précession ω_{pr} :

$$\omega_{pr} = \frac{C}{\sin \gamma} \quad (7.82)$$

La figure 7.11 illustre la signification des équations (7.77) et (7.79), à savoir que seuls certains angles de précession γ sont permis. Pour $l = 2$ il y en a cinq.

7.6.2 Système à plusieurs électrons

Quand l'atome considéré ne contient pas un seul électron mais plusieurs, la situation devient très complexe. Les résultats d'expériences en spectrographie montrent que les moments cinétiques (orbitaux et de spin) des électrons appartenant à un même atome s'additionnent vectoriellement. Leur résultante est quantifiée. Quand tous les états énergétiques correspondant à une couche électronique sont occupés, toutes les orientations possibles pour les moments cinétiques des électrons de cette couche le sont aussi, et le moment cinétique résultant est toujours nul. Dans l'étude du moment magnétique d'un atome, il suffit donc de prendre en considération les couches électroniques incomplètement remplies. Finalement, le module du moment magnétique atomique total, $|m_A|$ résultant de la combinaison des moments orbitaux *et* de spin de tous les électrons, peut s'exprimer par une relation de la même forme que celle obtenue pour un seul électron,

$$|m_A| = g m_B \sqrt{J(J+1)} \quad (7.83)$$

dans laquelle J est un nombre quantique, entier ou demi entier et g le facteur de Landé. Ce dernier traduit l'importance relative des moments orbitaux et de spin, il est toujours compris entre 1 et 2. Si m_A résulte des spins uniquement, $g = 2$, si au contraire m_A ne résulte que des moments orbitaux, $g = 1$.

Sous l'effet d'un champ H appliqué, m_A décrit un mouvement de précession, comparable à celui que l'on vient d'étudier dans le cas d'un seul électron. En définitive,

la composante de m_A parallèle à H , m_{AH} s'exprime sous la forme :

$$m_{AH} = M g m_B \quad (7.84)$$

M est un nombre quantique prenant soit des valeurs entières :

$$M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J \quad (7.85)$$

soit des valeurs demi-entières :

$$M = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \dots, \pm J, \quad (7.86)$$

selon que J est entier ou demi-entier.

7.7 CONSTANTES PHYSIQUES FONDAMENTALES

Tableau 7.12

Charge de l'électron	$-e$	$-1,60219 \cdot 10^{-19}$	C
Masse de l'électron	m_n	$9,10956 \cdot 10^{-31}$	Kg
Magnéton de Bohr	m_B	$\left\{ \begin{array}{l} 1,16542 \cdot 10^{-29} \\ 9,27410 \cdot 10^{-24} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Wb} \cdot \text{m} \\ \text{A} \cdot \text{m}^2 \end{array} \right.$
Constante de Boltzmann	k_B	$\left\{ \begin{array}{l} 1,38062 \cdot 10^{-23} \\ 8,61708 \cdot 10^{-5} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{J/K} \\ \text{eV/K} \end{array} \right.$
	$k_B T$ à 20°C	$2,526 \cdot 10^{-2}$	eV
Constante de Planck	h	$6,62620 \cdot 10^{-34}$	J·s
		$4,13571 \cdot 10^{-15}$	eV·s
Nombre d'Avogadro	N_a	$6,02217 \cdot 10^{26}$	kmole ⁻¹
Perméabilité magnétique du vide	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}$	H/m
Permittivité du vide	ϵ_0	$8,85419 \cdot 10^{-12}$	F/m

7.8 RELATIONS MATHÉMATIQUES

7.8.1

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

7.8.2

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

7.8.3

$$\int_0^{\infty} \sqrt{x} \exp(-x) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

7.9 DIMENSIONS ET UNITÉS

Le tableau 7.13 donne les dimensions, les unités et les symboles usuels d'un ensemble de grandeurs importantes. Les dimensions sont indiquées par les puissances des unités de base suivantes (tab. I.1.1), la masse m , la longueur l , le temps t , le courant i , la température T .

Tableau 7.13

Grandeur	Dimension					Unité	Symbole usuel
	m	l	t	i	T		
Accélération	0	1	-2	0	0	mètre/seconde ²	a
Admittance	-1	-2	3	2	0	siemens	Y
Aimantation	0	-1	0	1	0	ampère/mètre	M
Capacité	-1	-2	4	2	0	farad	C
Champ électrique	1	1	-3	-1	0	volt/mètre	E
Champ magnétique	0	-1	0	1	0	ampère/mètre	H
Charge	0	0	1	1	0	coulomb	q
Conductivité	-1	-3	3	2	0	siemens/mètre	σ
Contrainte (mécanique)	1	-1	-2	0	0	newton/mètre ²	σ
Courant	0	0	0	1	0	ampère	i, I
Densité de courant	0	-2	0	1	0	ampère/mètre ²	J
Déplacement électrique	0	-2	1	1	0	coulomb/mètre ²	D
Energie	1	2	-2	0	0	joule	W
Entropie	1	2	-2	0	-1	joule/degré	S
Flux magnétique	1	2	-2	-1	0	weber	ϕ
Force	1	1	-2	0	0	newton	F, f
Fréquence	0	0	-1	0	0	hertz	f
Impédance	1	2	-3	-2	0	ohm	Z
Inductance	1	2	-2	-2	0	henry	L
Induction magnétique	1	0	-2	-1	0	tesla	B
Masse volumique	1	-3	0	0	0	kilogramme/mètre ³	ρ
Module d'élasticité	1	-1	-2	0	0	newton/mètre ²	E_Y
Module de glissement	1	-1	-2	0	0	newton/mètre ² -radian	G
Moment cinétique	1	2	-1	0	0	newton-mètre-seconde	
Moment dipolaire électrique	0	1	1	1	0	coulomb-mètre	p
Moment magnétique ampér.	0	2	0	1	0	ampère-mètre ²	m_A
Moment magnétique dipol.	1	3	-2	-1	0	weber-mètre	m_d
Nombre volumique	0	-3	0	0	0	mètre ⁻³	N
Perméabilité magn. abs.	1	1	-2	-2	0	henry/mètre	μ
Permittivité	-1	-3	4	2	0	farad/mètre	ϵ
Polarisation électrique	0	-2	1	1	0	coulomb/mètre ²	P
Polarisation magnétique	1	0	-2	-1	0	tesla	I
Puissance	1	2	-3	0	0	watt	P
Résistance	1	2	-3	-2	0	ohm	R
Résistivité	1	3	-3	-2	0	ohm-mètre	ρ
Tension	1	2	-3	-1	0	volt	U
Travail	1	2	-2	0	0	joule	W

SOLUTIONS DES EXERCICES

CHAPITRE 1

1.8.1

$$\Psi_{200} = \frac{1}{8} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{r_0}\right)^{3/2} \left(-\frac{2r}{r_0} + 4\right) \exp(-r/2r_0)$$

$$r_1 = (3 - \sqrt{5})r_0; \quad r_2 = (3 + \sqrt{5})r_0$$

1.8.2 $r = 3,72 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

1.8.3 $\pi/6; \pi\sqrt{3}/8; \pi\sqrt{2}/6; \pi\sqrt{2}/6.$

1.8.4 $1,53 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}; 1,76 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$

1.8.5 $2,33 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$

1.8.6 A 500°C : $1,04 \cdot 10^5 \text{ m}^{-2}; 4,02 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$. A 1000°C : $1,73 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}; 6,67 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-2}$

1.8.7 Par (1.85) on obtient :

$$N(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D}} t^{1/2} \int_0^\infty f(x') \left[\exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) - \exp\left(-\frac{(x+x')^2}{4Dt}\right) \right] dx'$$

et

$$N(x, t) = \frac{2N_0}{\sqrt{\pi}} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

CHAPITRE 2

2.9.1

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_n}}$$

2.9.2

$$R = \frac{-N_n \mu_n^2 + N_p \mu_p^2}{e(N_n \mu_n + N_p \mu_p)^2}$$

R négatif n'implique pas forcément que les porteurs de charges négatives sont les plus nombreux, car ce sont les produits $N\mu^2$ qui figurent dans la formule.

2.9.3 Soit $\rho(x) = \alpha x$ la charge volumique. On trouve :

$$E(x) = \frac{\alpha}{2\epsilon} (x^2 - a^2)$$

On en déduit que, d'une face à l'autre d'une plaque de 2 m d'épaisseur par exemple, un champ de 1 V/m, ce qui est une valeur considérable (§ 2.3.2), ne produit qu'une variation de N_n égale à $0,22 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3}$. Cette variation est négligeable en valeur relative (§ 2.3.2).

2.9.4 $N_n = 1,45 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$; $\mu_n = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; 2,41 électrons.

2.9.5 $\mu_n = 1,23 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $\mu_p = 4,11 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

2.9.6 $n = 4,99 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$; $p = 6,07 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-3}$.

CHAPITRE 3

3.12.1 353°C ; $0,494 m_B$.

3.12.2 On a choisi de mesurer les quantités relatives de matière présentes en structure normale et en structure inversée au moyen de la proportion λ de Fe^{+++} dans les sites A. Soient m_1 et m_2 les moments magnétiques de Fe^{+++} et M^{++} respectivement. Le moment magnétique moléculaire m vaut :

$$m = (-1 + 4\lambda) m_1 + (2 - 4\lambda) m_2$$

$m_1 = 5 m_B$; $m_2 = 5 m_B$ pour Mn^{++} ; $m_2 = 2 m_B$ pour Ni^{++} ; d'où la figure 3.110.

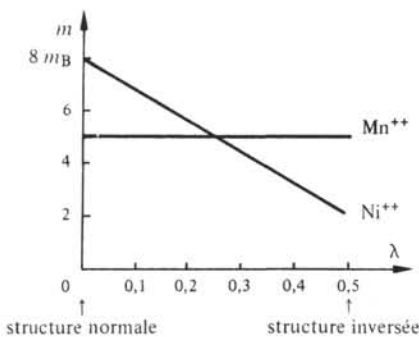


Fig. 3.110

3.12.3

$$l = \sqrt{\frac{W_{sB} \cdot a}{1,1 \cdot 10^5 J_s^2}} = 8,3 \mu\text{m}. \quad \text{Rapport des énergies magnétostatiques : 2 180.}$$

3.12.4

$$\bar{\mu}_{ri} = \mu_{ri} \left(\frac{1}{2} \frac{x+1}{x-1} \ln x \right) \quad \bar{\nu} = \nu \frac{(x+1)^2}{4x}$$

3.12.5 Equation (3.117).

3.12.6

f Hz	800	1 600	2 400	3 200
R Ω	6,13	8,09	10,87	14,46

CHAPITRE 4

4.16.1 Equations (4.29) et (4.30). Equation des lignes de force de E : $\sin^2 \theta / r = \text{constante}$.

4.16.2

$$E_L = E \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \quad \epsilon_r = \frac{1 + 3x + 3 \sqrt{x^2 + \frac{2}{3}x + 1}}{4} \quad (\text{Onsager})$$

où

$$x = \frac{N_{or} p_m^2}{3 k_B T \epsilon_0} \quad \epsilon_r = \frac{2x + 3}{3 - x} \quad (\text{Lorentz, par (4.56)})$$

x	0	1/3	2/3	1	1,5	2
ϵ_r Lorentz	1	1,37	1,85	2,49	4	7
ϵ_r Onsager	1	1,36	1,78	2,22	2,92	3,64

4.16.3 Diamètre : $1,09 \cdot 10^{-10}$ m. Déplacement : $0,5 \cdot 10^{-18}$ m4.16.4 Déplacement : $3,38 \cdot 10^{-17}$ m.4.16.5 $r_i = r_e / e$ $e = \text{constante eulérienne}$

4.16.6 Le rapport $x = r_e / r_i$ est solution de l'équation : $\ln x = 1 - 1/x^2$. On trouve $x = 2,22$ d'où $r_i = U_0 / (E_{\max} \ln 2,22) = 1,26 U_0 / E_{\max}$ et $r_e = 2,78 U_0 / E_{\max}$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. MESSIAH, *Mécanique quantique*, tome 1, Dunod, Paris, 1959.
- [2] E. MERZBACHER, *Quantum Mechanics*, J. Wiley, New York, 1970.
- [3] D. HARTREE, *The Calculation of Atomic Structures*, J. Wiley, New York, 1957.
- [4] W. MOORE, *Physical Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1972.
- [5] C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, J. Wiley, New York, 1971.
- [6] H.S. CARSLAW, J.C. JEAGER, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford University Press, London, 1971.
- [7] G.T. MEADEN, *Electrical Resistance of Metals*, Heywood Books, London, 1965.
- [8] M. ROSE, L. SHEPARD, J. WULFF, *The Structure and Properties of Materials*, vol. 4, J. Wiley, New York, 1966.
- [9] L. AZAROFF, J. BROPHY, *Electronic Processes in Materials*, McGraw-Hill, New York, 1963.
- [10] R.C. WEAST, *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publ., Cleveland Ohio, 1977.
- [11] A.S. GROVE, *Physics and Technology of Semiconductor Devices*, John Wiley, New York, 1967.
- [12] K.B. WOLFSTIRN, Holes and Electrons Mobilities in Doped Silicon from Radiochemical and Conductivity Measurements, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 16, 1960, p. 279.
- [13] S.M. SZE, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 1969.
- [14] M. HADLOW, Superconductivity and its Applications to Power Engineering, *Proc. IEE*, vol. 119, No 8, August 1972.
- [15] W.H. KEESOM, J.A. KOL, On the Change of the Specific Heat of Tin when becoming Supraconductive, *Commun. Phy. Lab. Univ. Leiden*, No 221e, 1932.
- [16] C.J. GORTER, H.B.G. CASIMIR, On Supraconductivity, *Physica*, vol. 1, 1934, p. 306.
- [17] J. BARDEEN, L.N. COOPER, J.R. SCHRIEFFER, Microscopic Theory of Superconductivity, *Phys. Rev.*, vol. 106, 1957, p. 162 et Theory of Superconductivity, *Phys. Rev.*, vol. 108, 1957, p. 1175.
- [18] M. TINKHAM, *Superconductivity in Documents on Modern Physics*, Gordon and Breach, New-York, 1965.
- [19] I. GIAVER, K. MEGERLE, Study of Superconductors by Electron Tunneling, *Phys. Rev.*, vol. 122, No 4, 1961, p. 1101.
- [20] V.L. GINSBURG, L.D. LANDAU, The Theory of Superconductivity, *Eksp. + Theor. Fiz.*, vol. 20, 1950.

- [21] A.A. ABRIKOSOV, The Magnetic Properties of Superconducting Alloys, *J. Phys. Chem. of Solids*, vol. 2, 1957.
- [22] Document de l'Institut de physique expérimentale, Université de Lausanne, 1978.
- [23] *Rev. Brown Boveri*, No 2.77, Baden, 1977.
- [24] J.K. HOFFER et al., Stabilizing Superconductors for Power Engineering Applications, *IEEE Trans. P.A.S.*, vol. 94, No 6, nov.-déc. 1975.
- [25] B.T. MATTHIAS, *The Empirical Approach to Superconductivity*, Advances in Cryoengineering, No 13, Plenum Press, 1969.
- [26] B.D. JOSEPHSON, Possible New Effects in Superconductive Tunneling, *Phys. Lett.*, No 1, 1962, p. 251.
- [27] W.E. HENRY, Spin Paramagnetism in Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ and Gd⁺⁺⁺ at Liquid Helium Temperatures and Strong Magnetic Fields, *Phys. Rev.*, No 88, 1952, p. 559.
- [28] R. BECKER, W. DÖRING, *Ferromagnetismus*, Springer, Berlin, 1939.
- [29] R.M. BOZORTH, *Ferromagnetismus*, Van Nostrand, New-York, 1951.
- [30] C.G. SHULL et al., Neutron Diffraction Studies and Antiferromagnetism in Manganous and Nickelous Oxydes, *Phys. Rev.*, No 83, 1951.
- [31] L. NEEL, Preuves expérimentales du ferrimagnétisme et de l'antiferromagnétisme, *Ann. Inst. Fourier*, No 1, 1949, p. 163.
- [32] E.W. GORTER, Saturation Magnetisation and Crystal Chemistry of Ferrimagnetic Oxydes, *Philips Res. Report*, No 9, 1954.
- [33] L. NEEL, Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, *Ann. de Phys.*, 12ème série t, mars-avril 1948, pp. 137-198.
- [34] J. SMIT, P.J. WIJN, *Les ferrites*, Bibliothèque technique Philips, Eindhoven, 1962.
- [35] A. DESCHAMPS, Les ferrites en hyperfréquence, *Câbles et Transmission*, No 4, oct. 1970.
- [36] A. DESCHAMPS, Ferrites grenats pour dispositifs microélectroniques de puissance en hyperfréquences, *Câbles et Transmissions*, No 2, avril 1976.
- [37] G.F. DIONNE, A Review of Ferrites for Microwave Applications, *Proc. of IEEE*, vol. 63, No 5, May 1975.
- [38] R.S. TEBBLE, D.J. CRAIK, *Magnetic Materials*, Wiley-Interscience, London, 1969.
- [39] S. CHIKAZUMI, *Physics of Magnetism*, J. Wiley, New-York, 1964.
- [40] R. WHITE, *Quantum Theory of Magnetism*, McGraw-Hill, New-York, 1970.
- [41] R. GOLDSCHMIDT, *Courants faibles 2*, Cours photocopié de l'EPFL, Lausanne, 1971.
- [42] G.L. HOUSE Jr., Domain Wall Motion in Grain Oriented Silicon Steel in Cyclic Magnetic Fields, *J. App. Phys.*, No 38, 1967, pp. 1089-1096.
- [43] M. JUFER, A. APOSTOLIDES, An Analysis of Eddy Currents and Hysteresis Losses in Solid Iron Based upon Simulation of Saturation and Hysteresis Characteristics, *IEEE Trans. P.A.S.*, vol. 95, No 6, nov.-déc. 1976.
- [44] H. EDELMANN, Model for Calculating Magnetic Hysteresis Loops, *Siemens Forsch. u. Entwickl. Ber.*, Bd 5, Springer Verlag, 1976.
- [45] C. HECK, *Magnetic Materials and their Applications*, Butterworth, London, 1974.
- [46] *Documentation Imphysil*, Métalimphy, Paris.
- [47] *Documentation Philips*, Zürich.
- [48] J.E. GOULD, Progress in Permanent Magnet Materials, *Proc. IEE*, No 166A, 1959.
- [49] R. BOLL, *Weichmagnetische Werkstoffe*, Siemens A.G., Berlin, 1977.
- [50] E.C. SNELLING, *Soft ferrites*, Iliffe Books, London, 1969.

- [51] B.D. CULLITY, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Philippines, 1972.
- [52] E. DURAND, *Electrostatique I. Les distributions*, Masson, Paris, 1964.
- [53] P. BAUDOUX, *Précis d'électricité fondamentale*, Presses universitaires de Bruxelles-Eyrolles, Paris, 1970.
- [54] C.J.F. BÖTTCHER, *Theory of Electric Polarisation*, 2nd ed, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [55] K.S. COLE, R.H. COLE, Dispersion and absorption in Dielectrics, *J. Chem. Phys.* No 9, 1941, pp. 341-351.
- [56] O. ZINKE, *Widerstände, Kondensatoren, Spulen und ihre Werkstoffe*, Springer Verlag, Berlin, 1965.
- [57] F.H. KREUGER, *Discharge Detection in High Voltage Equipment*, Temple Press Book, London, 1964.
- [58] J.J. O'DWYER, *The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, Clarendon Press, Oxford, 1973.
- [59] *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, published bimonthly by IEEE New York.
- [60] A.H. BECK, *Handbook of Vacuum Physics*, The Macmillan Company, Pergamon Press, New York, 1965.
- [61] W.J. MERZ, The Electric and Optical Behaviour of BaTiO₃ Single Domain Crystals, *Phys. Rev.*, No 76, 1949, p. 1221.
- [62] J.F. NYE, *Propriétés physiques des cristaux*, Dunod, Paris, 1961.
- [63] G. CAMILLI et al., Dielectric Behavior of some Fluorogases and their Mixtures with Nitrogen, *Electrical Engineering*, July, 1955.
- [64] *Plastiques modernes et élastomères*, juillet-août, CFE, Paris, 1972.
- [65] C. BRINKMANN, *Die Isolierstoffe der Elektrotechnik*, Springer Verlag, Berlin, 1975.
- [66] J.S. HSICH, *Principles of Thermodynamics*, Scripta Book Company, Washington D.C., 1975.
- [67] J. SCHULTZ, *Polymer Materials Science*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1974.
- [68] C. KITTEL, *Eléments de physique statistique*, Dunod, Paris, 1961.
- [69] C.S. BARRETT, T.B. MUSSALSKI, *Structure of Metals : Cristallographic Methods, Principles, Data*, McGraw-Hill, New York, 1966.
- [70] A.H. COMPTON, S.K. ALLISON, *X-rays in Theory and Experiment*, Van Nostrand, London, 1967.

INDEX ANALYTIQUE

Les références sont celles des pages

- Actinides, 19
- Accepteurs, 95
- Aimantation, 139
 - (courbe d'...), 184
 - (direction d'... facile), 176
 - (vecteur...), 141
- Alcanes, 278
- Aliphatiques (hydrocarbures ...), 278
- Alkyles (groupes ...), 278
- Alliages ferromagnétiques
 - (propriétés des ...), 158, 219, 222
- Allotropiques (variétés ...), 36
- Alnico, 215
- Aluminium (alliages d'...), 208
- Angle de pertes
 - diélectriques, 248
 - magnétiques par courants de Foucault, 195
 - magnétiques par hystérésis, 193
- Anisotropie (énergie d'...), 175
- Antiferromagnétisme, 143, 158
- Appareil d'Epstein, 199
- Arc lumineux dans les gaz, 264
- Aromatiques (hydrocarbures...), 278
- Aryles (groupes ...), 278
- Atomes
 - étrangers, 39
 - (moment magnétique des ...), 338
 - auto-intersticiels, 38
- Avalanche dans les gaz, 265

- Bande
 - de conduction, 89
 - de valence, 89
- Bandes d'énergies
 - interdites, 81
 - (modèle des ...), 79
 - permises, 81
- Bandes 3d et 4s, 155

- Barkhausen, (expérience de ...), 182
- BCS (théorie ...), 50, 109, 121
- B-H* (diagramme ...), 184, 191
- Binaire
 - (diagramme ...), 300
 - (diagramme ... eutectique), 303
 - (diagramme ... péritectique), 305
 - (diagramme ... simple), 300
- Bitter (méthode de ...), 183
- Bloch (paroi de ...), 173, 178, 180
- Bohr (magnéton de ...), 142, 339
- Boltzmann (distribution de ...), 328
- Born (conditions cycliques de ...), 84
- Boules de billard (modèle des ...), 50
- Bravais (réseaux de ...), 33
- Brillouin
 - (fonction de ...), 150
 - (zones de ...), 92, 333, 336
- Burgers (vecteurs de ...), 41

- Caoutchouc silicone, 287
- Caoutchouteux (domaine ...), 281
- Cellule élémentaire d'un réseau, 31
- Céramiques, 274
- Champ(s)
 - coercitif, 187, 268
 - critique inférieur, 111
 - critique supérieur, 111
 - de déplacement, 226, 229
 - démagnétisant, 176, 215
 - électrique, 227, 229
 - (émission de ...), 76
 - faible (pertes magnétiques à ...), 197
 - faibles (zone des ...), 186
 - forts (zone des ...), 187
 - local, 230, 295
 - magnétique, 138, 140
 - magnétique critique, 108
 - moléculaire, 151

- moyens et forts (pertes magnétiques à ...), 198
- moyens (zone des ...), 186
- tournants (pertes magnétiques dans les ...), 201
- Charge
 - électrique, 226
 - réalisée, 229
- Chevauchement de bandes, 92
- Chocs électroniques, 51
- Claquage, 258
 - thermique, 259
 - intrinsèque, 259
- Clausius-Mosotti (équation de ...), 239, 269
- Cobalt (alliages de ...), 208
- Coefficient(s)
 - de compressibilité, 22
 - de Poisson, 312
 - piézoélectriques, 273
 - de Rayleigh, 191
 - de viscosité, 322
- Cole-Cole (diagramme de ...), 251
- Compensation (point de ...), 172
- Comportement
 - élastique, 311
 - plastique, 313
 - viscoélastique, 323
 - visqueux, 322
- Composants (nombre de ... d'un système), 299
- Composés ferrimagnétiques, 172, 220 à 222
- Composition eutectique, 304
- Compressibilité (module de ...), 22, 312
- Conditions cycliques de Born, 84
- Conduction (électrons de ...), 49
- Conductivité
 - (coefficient de température de la ...), 57
 - d'un semiconducteur, 102
- Configuration, 328
- Consolidation (taux de ...), 316
- Constante(s)
 - de Curie, 162
 - physiques fondamentales, 341
- Constituants chimiques indépendants, 299
- Coordinance, 35
- Copolymère, 279
- Correction de la perméabilité, 195
- Couche électronique, 12
- Couches minces (conductivité dans les ...), 57
- Coulomb (loi de ...), 226
- Couplage
 - antiferromagnétique, 143
 - ferromagnétique, 155
- Courant ampérien, 139
- Courbe
 - d'aimantation, 184
 - de première aimantation, 186, 191
 - de première polarisation, 268
 - de refroidissement, 300
- Cristal
 - de référence
 - tournant (méthode du ...), 44
- Cristallinité d'un polymère, 281
- Cristallins (systèmes ...), 32
- Cristallographie, 31
- Cristaux
 - covalents, 28
 - ioniques, 23
 - métalliques, 29
- Curie
 - (constante de ...), 162
 - (loi de ...), 142, 148, 151
 - (température de ...), 144, 145, 171
 - Weiss (loi de ...), 154, 171, 270
- Cycle
 - de Rayleigh, 191
 - d'hystérésis ferroélectrique, 267
 - d'hystérésis ferromagnétique, 184, 186
 - principal, 186, 187, 268
- Debye (formule de ...), 247
- Décharge(s), 258
 - lumineuse, 264
 - partielles, 258
 - sombre, 264
- Défauts
 - cristallins, 37
 - ponctuels, 38
- Degrés de liberté d'un système, 299
- Démagnétisant
 - (champ ...), 176, 215
 - (facteur ...), 176
- Densité
 - de courant critique, 123

- des états (fonction ...), 63
- de moment dipolaire, 228
- Déplacement (champ de ...), 226
- Désaccommodation, 204
- Desaimantation (caractéristique de ...), 215
- Diagramme
 - *B-H*, 184, 192
 - binaire, 300
 - binaire eutectique, 303
 - binaire péritectique, 305
 - binaire simple, 300
 - de Cole-Cole, 251
 - de Jordan, 196
 - de traction, 314
 - de transformations de phases, 297
 - de transformations isothermes, 310
 - rationnel de traction, 315
 - TTT, 310
- Diamagnétisme, 142
- Diélectriques
 - hétérogènes (pertes dans les ...), 254
 - (viscosité ...), 256
- Diffraction
 - de neutrons, 159
 - de rayons X, 44, 334
 - et réseau réciproque, 334
- Diffusion, 43, 46
- Dimensions des grandeurs physiques importantes, 342
- Dipôle
 - électrique, 227
 - magnétique, 139
 - ponctuel, 228
- Directions
 - d'aimantation facile, 176
 - dans un cristal (repérage des ...), 34
- Discrimination des types de pertes magnétiques, 196
- Dislocations, 39
- Distorsion des signaux, 201
- Distribution
 - de Boltzmann, 328
 - de Fermi-Dirac, 331
 - de Maxwell, 325
- Domaines(s)
 - de Weiss, 173
 - en lame de couteau, 180
 - ferroélectriques, 267
 - magnétiques, 173
 - magnétiques dans un monocristal, 174
 - magnétiques dans un polycristal, 179
 - magnétiques (méthodes d'observation des ...), 182
- Donneurs, 94
- Doux (matériaux magnétiques ...), 189, 203
- Droite de charge, 215
- Drude (modèle de ...), 49
- Ductile (rupture ...), 320
- Durs (matériaux magnétiques ...), 189, 214
- Dushman (équation de ...), 71
- Echange
 - (énergie d'...), 177
 - indirecte (liaison d'...), 160
 - intégrale d'...), 178
- Ecoulement
 - (limite d'...), 315
- Ecrouissage, 315, 316
- Einstein (équation de...), 77
- Elasticité, 311
 - (limite d'...), 315
 - (limite conventionnelle d'...), 315
 - (module d'...), 311, 313
- Elastomère, 280, 286, 294
- Electron(s)
 - libre dans un puits de potentiel (modèle de l'...), 62
 - (moment magnétique des ...), 338
 - (propriétés de l'...), 2
- Electronégatifs (gaz ...), 265, 276
- Electrostatique dans le vide, 226
- Electrostriction, 274
- Elémentaires (particules ...), 2
- Emission
 - électronique, 70
 - thermoélectronique, 71
 - thermoélectronique (coefficient d'...), 73
- Emulsion, 298
- Endurance (limite d'...), 321
- Energie
 - d'anisotropie, 175
 - d'échange, 177
 - de cohésion, 20
 - des électrons (distribution en ...), 66
 - de Fermi, 332
 - de Fermi (variation de l'... avec la température), 67

- libre de Gibbs, 112
- magnétostatique, 176
- magnétostrictive, 178
- moyenne des électrons, 69
- Enregistrement magnétique, 218
- Enthalpie libre, 112
- Épaisseur d'une paroi de Bloch, 180
- EPDM (élastomère ...), 288
- Épinglage
 - des parois de Bloch, 179, 183
 - (forces d'...), 128
- EPR (élastomère ...), 288
- Epstein (appareil d'...), 199
- Equation
 - de Clausius-Mosotti, 239, 269
 - de Schrödinger, 3
- Essais
 - diélectriques, 259
 - de traction, 314
- Etat
 - cristallin, 31
 - de polarisation (représentation d'un ...), 228
 - fondamental, 5
 - intermédiaire, 111, 127
 - (nombre d'... dans une bande), 83
- Eutectique (diagramme binaire ...), 303
- Eutectoïde (transformation ...), 305
- Facteur
 - de Landé, 340
 - démagnétisant, 176
 - de pertes magnétiques, 197
 - de polarisation, 233, 235, 236, 238, 245 à 247
 - de remplissage atomique, 35
- Fatigue (rupture à la ...), 321
- Fer, 203
 - -cobalt (alliages ...), 208, 219, 222
 - -carbone (système ...), 307
 - doux, 203, 219
 - -nickel (alliages ...), 207, 219
 - (phases du ...), 298
 - -silicium (alliages ...), 204, 219
- Fermi-Dirac (distribution de ...), 331
- Fermi (énergie de ...), 77
- Ferrimagnétisme, 144, 164
 - (théorie du ...), 169
- Ferrites, 144, 164, 210, 220 à 222
 - à pertes par résonance, 212
 - à structure de grenat, 213
 - au baryum, 216
 - au lithium, 213
 - au manganèse, 210, 220
 - au nickel, 211, 213, 221
 - au strontium, 216
 - (polarisation à saturation des ...), 167
- Ferroélectricité, 267
- Ferroélectriques (domaines ...), 267
- Ferromagnétisme, 145
- Fick (loi de ...), 46
- Fluide newtonien, 322
- Fluxoïdes, 127
- Fonction d'onde, 3
- Forces d'épinglage, 128
- Formule
 - de Debye, 247
 - de Steinmetz, 198
- Fracture, 320
- Frittage, 275
- Gauss (théorème de ...), 226
- Gaz
 - électronégatifs, 265, 276
 - (propriétés électriques des ...), 263, 276
 - rares, 17
- Gibbs (règle des phases de ...), 298
- Glissement (module de ...), 312
- Grain, 32
- Griffith (modèle de ...), 319
- Groupes chimiques, 277
- Groupements chimiques, 277
- Hall
 - (effet ...), 60
 - (constante de ...), 62
- Halogènes, 19
- Hamiltonien (opérateur ...), 3
- Hartree (modèle de ...), 12
- Hund (règle de ...), 157
- Hexagonal(e)
 - compacte (structure ...), 35
 - système cristallin, 33
- Homopolymère, 279
- Hooke (loi de ...), 311
- Hors équilibre (transformation ...), 308
- Hybridation
 - des orbitales, 26
 - du carbone, 27
- Hydrocarbures, 277

- Hydrocarbonés (groupes ...), 277
 Hydroxyle, 277
 Hystérésis
 – (cycle d'... ferroélectrique), 268
 – (cycle d'... ferromagnétique), 186
 – (modèle du cycle d'... à champ magnétique faible), 191
 – (modèle du cycle d'... à champ champ magnétique fort), 200
- Impédance de surface d'un supraconducteur, 119
 Indépendantes (réactions chimiques ...), 299
 Indices de Miller, 34
 Induction
 – magnétique, 138, 140
 – rémanente, 187
 – à saturation, 187
 Interaction(s)
 – électron-matière, 51
 – mutuelles (particules sans ...), 325
 Intégrale d'échange, 178
 Ionisation des gaz, 264
 Isolants, 90, 293, 294
 – gazeux, 276
 – inorganiques de synthèse, 274
 – naturels, 274
 – organiques de synthèse, 277
 Isothermes (diagramme de transformations ...), 310
- Joint de grain, 43
 Jordan
 – (diagramme de ...), 196
 – (modèle de ...), 197
 Josephson (effet ...), 131
 Joule (loi de ...), 58
- Kronig et Penney (modèle de ...), 80
- Lacune, 38
 Laguerre (polynômes de ...), 325
 Lame de couteau (domaine magnétique en ...), 180
 Landé (facteur de ...), 340
 Langevin
 – (fonction de ...), 148
 – (théorie de ...), 146
 Laue
 – (équation de ...), 335
 – (méthode de ...), 44
 Legg (modèle de ...), 197
 Liaison(s)
 – d'échange indirecte, 160
 – de superéchange, 160
 – de Van der Waals, 29
 – dipolaire, 30
 – hydrogène, 31
 – ionique, 22
 – métallique, 28
 – (propriétés des ...), 21
 Limite
 – d'écoulement, 315
 – d'endurance, 321
 – élastique, 315
 – (augmentation de la ... élastique), 316
 Liquidus, 302
 Loi
 – de Coulomb, 226
 – de Curie-Weiss, 154, 171, 270
 – de Fick, 46
 – de Hooke, 311
 – d'Ohm, 55
 – d'Ohm (linéarité de la ...), 56
 – de Paschen, 265
 London (équation de ...), 115
 Longueur de cohérence, 122
 Lorentz (champ local de ...), 230
- Madelung (constante de ...), 25
 Magnéton de Bohr, 142, 341
 Magnétostatique (énergie ...), 176
 Magnétostriction, 178
 Magnétostrictive (énergie ...), 178
 Maille, 31
 Masse
 – effective de l'électron, 85
 – magnétique, 138, 176
 Matériaux
 – magnétiques, 139, 146, 203, 214, 219 à 222
 – magnétiques doux, 189, 203
 – magnétiques durs, 189, 214
 – newtoniens, 322
 – non newtoniens, 323
 – semi-conducteurs, 103
 – supraconducteurs, 110
 Mathématiques, relations, 341
 Mathiessen (règle de ...), 57
 Maxwell (distribution de ...), 325

- Mécaniques (propriétés ...), 311
 Mécanismes de polarisation, 233
 Meissner (effet ...), 110
 Métaux
 – alcalino-terreux, 17
 – alcalins, 17
 Mélange
 – homogène (permittivité d'un ...), 239
 – sous forme de dispersion (permittivité d'un ...), 239
 Mendéléev
 – (interprétation quantique de la table de ...), 14
 – (table de ...), 18
 Mixtes (ferrites ...), 167
 Mobilité, 54
 Modèle
 – de Griffith, 319
 – de Jordan, 197
 – de Legg, 197
 – de Rayleigh, 191
 – des sphères dures, 35
 Module
 – de compressibilité, 312
 – d'élasticité, 311
 – de glissement, 312
 – de Young, 313
 Moment
 – électrique dipolaire, 227, 228
 – électrique dipolaire spontané, 234, 236
 – magnétique ampérien, 140
 – magnétique atomique, 139, 338
 – magnétique dipolaire, 139
 – magnétique (quantification du ...), 339
 Monoclinique (système cristallin ...), 33
 Monocristal, 32
 Monomère, 278
 Motif, 31
 Neel
 – (température de ...), 143, 162
 – (théorie de ...), 161
 Nombre
 – de composants d'un système, 299
 – de constituants chimiques indépendants, 299
 Nœuds réticulaires, 31
 Nombres quantiques, 5, 13
 Nombre volumique d'électrons
 – dans un semiconducteur, 96, 97
 – dans un semiconducteur extrinsèque, 102
 Neutron (propriétés du ...), 2
 Newtonien (fluide ...), 322
 Noyaux comprimés, 193, 214
 Nucléation, 43
 Nylon, 286
 Ondes de spin, 212
 Onsager (théorie du champ local de ...), 295
 Orbitale(s), 5
 – de l'atome H, 5 à 9
 Orbite de Bohr, 6
 Orowan (mécanisme d'...), 318
 Orthorhombique (système cristallin ...), 33
 Paires de Cooper, 122
 Paramagnétisme, 142, 146
 Paire de Bloch, 173, 178, 180
 Particules
 – élémentaires, 1
 – sans interactions mutuelles, 325
 Paschen (loi de ...), 265
 Pauli (principe d'exclusion de ...), 10
 Péritectique
 – (diagramme binaire ...), 305
 – (transformation ...), 306
 Permalloy, 208
 Péritectoïde (transformation ...), 307
 Perméabilité
 – absolue, 141
 – complexe, 197
 – (correction de la ...), 195
 – de Rayleigh, 191
 – du vide, 139
 Perméabilité relative, 141
 – amplitude, 188
 – différentielle, 189
 – initiale, 188
 – réversible, 189
 Permittivité
 – absolue, 230
 – complexe, 248
 – d'un mélange homogène, 239
 – d'un mélange sous forme de dispersion, 239

- d'un polymère expansé, 242
- du vide, 226
- en fonction de la fréquence, 249
- en fonction de la température, 252
- initiale, 268
- Permittivité relative, 230
 - en régime permanent, 238
 - en régime sinusoïdal, 248
- Perovskite (structure ...), 270
- Pertes diélectriques, 248
 - dans les isolants hétérogènes, 254
 - dans les isolants non polaires, 254
 - de conduction, 248
 - de polarisation, 248
 - en fonction de la fréquence, 249
 - en fonction de la température, 252
- Pertes magnétiques, 189, 196, 201
 - à champs faibles, 197
 - à champs moyens et forts, 198
 - (facteurs de ...), 197
 - par courants de Foucault, 189, 193, 198
 - par hystérésis, 189, 192, 198
 - par trainage, 190
 - résiduelles, 190
- Phase, 298
 - (diagrammes de ... à l'équilibre), 297, 300
 - (diagrammes de transformations de ...), 297
 - du fer, 298
 - (exemples de ...), 298
 - (règle des ... de Gibbs), 298
 - structure d'une ..., 298
- Phonon, 38
- Photo électrique
 - (effet ...), 77
 - (rendement ...), 78
- Photoélectron, 77
- Piézoélectricité, 271
- Piézoélectriques (coefficients ...), 273
- Plastifiant, 280
- Plastique
 - (comportement ...), 313
 - (déformation ...), 313
- Point
 - de compensation, 172
 - eutectique, 304
- Poisson (coefficient de ...), 312
- Polaire (substance ...), 238
- Polarisation électrique, 228
 - (courbe de première ...), 268
 - d'origine électronique, 233, 234
 - d'origine électronique, en champ sinusoïdal, 243
 - d'origine ionique, 234, 235
 - d'origine ionique, en champ sinusoïdal, 245
 - en régime sinusoïdal, 243
 - (facteur de ...), 233, 235, 236, 238, 245, 246, 247
 - interfaciale, 234, 290
 - par orientation, 234, 236
 - par orientation, en régime sinusoïdal, 246
 - rémanente, 268
 - spontanée, en fonction de la température, 269
- Polarisation magnétique, 139, 141, 184
 - à saturation dans les ferrites, 167
 - en fonction de la température, 171
 - spontanée, 144
- Polyaddition, 279
- Polyamide, 286
- Polycarbonate, 286
- Polychlorure de vinyle, 237, 282
- Polycristal, 32
- Polyépoxyde, 291
- Polyester, 288
- Polyéthylène, 237, 281
- Polyisoprène, 286
- Polymère(s), 277, 278
 - expansé (permittivité d'un ...), 242
 - (propriétés mécaniques des ...), 279, 281, 293, 294
- Polymérisation (procédés de ...), 278, 279
- Polymorphisme, 36, 298
- Polynômes de Laguerre, 325
- Polyphénols, 290
- Polypropylène, 284
- Polystyrène, 283
- Polytetrafluoréthylène, 285
- Polyuréthane, 287
- Potentiel d'ionisation statique, 264
- Poudres
 - comprimées, 217
 - (méthodes des ...), 45, 183
- Précipitation, 298, 317
- Première aimantation (courbe de ...), 186, 191

- Principe d'exclusion de Pauli, 10
 Produit pn (règle du ...), 98
 Profondeur de pénétration, 117, 118
 Propriétés mécaniques, 311
 Proton (propriétés du ...), 2
 PVC, 237
 Pyroélectricité, 274
- Quadratique (système cristallin ...), 33
 Quantification des moments magnétiques, 339
 Quartz, 271
- Rayleigh (modèle de ...), 191
 Rayon atomique, 34
 Réactions chimiques indépendantes, 299
 Référence (cristal de ...), 175
 Refroidissement (courbe de ...), 300
 Règle
 – de Hund, 157
 – des phases de Gibbs, 298
 – des segments inverses, 302
 Relations mathématiques, 341
 Relaxation (temps de ...), 247, 251
 Rémanente (polarisation ...), 268
 Représentation d'un état de polarisation électrique, 228
 Réseau
 – réciproque, 333
 – spatial, 31
 Réseaux de Bravais, 31
 Résistivité en fonction de la température
 – cas des isolants, 90
 – cas des métaux, 89
 – cas des semiconducteurs, 90
 Résistivité (règle d'additivité de la ...), 57
 Réticulation, 280
 Rhomboédrique (système cristallin ...), 33
 Rigidité diélectrique, 258
 – (dégradation de la ...), 262
 Rochelle (sel de ...), 271
 Rupture, 318
 – à la fatigue, 321
 – ductile, 320
 – fragile, 318
- Saturation
 – ferromagnétique, 151
 – (induction à ...), 187
 – (zone de ...), 187
 Schottky
 – (droite de ...), 75
 – (effet ...), 74
 Section efficace, 266
 Segments inverses (règle des ...), 302
 Ségrégation
 – d'impuretés, 43
 – mineure, 308
 Sel de Rochelle, 271
 Semiconducteurs(s), 90
 – dopé, 94
 – (élaboration des ...), 106
 – extrinsèque, 94
 – intrinsèque, 93
 – non dopé, 93
 – (propriétés des ...), 103, 104
 – type n, 94
 – type p, 95
 Sites A et B, 165
 Sommerfeld (modèle de ...), 62
 Solidus, 302
 Solution solide, 298
 Solvus, 304
 Sous-couche électronique, 12
 Spin, 9, 338
 Spinelle (structure ...), 164
 Spontanée (polarisation ...), 144, 268
 Stabilisation d'un supraconducteur, 129
 Steinmetz (formule de ...), 198
 Structure
 – compacte, 35
 – cristalline, 31
 – des polymères, 280
 – d'une phase, 298
 – perovskite, 270
 – spinelle, 164
 Superéchange (liaison de ...), 160
 Supraconducteurs
 – de première et seconde espèce, 111
 – (propriétés des ...), 110
 – durs, 129
 Supraconductivité, 108
 Surface de Fermi, 92
 Susceptibilité
 – diélectrique, 230, 269
 – magnétique, 141
 Système
 – (degrés de liberté d'un ...), 299

- fer-carbone, 307
- (nombre de composants d'un ...), 299
- (nombre de constituants chimiques indépendants d'un ...), 299
- thermodynamique, 298
- (variance d'un ...), 299

- Taux de consolidation, 316
- Teflon, 285
- Température
 - asymptotique, 163, 171
 - critique, 108
 - de Curie, 144, 145, 171
 - de Curie ferroélectrique, 267, 269
 - de Neel, 143
 - de transition vitreuse, 322
 - eutectique, 304
- Temps
 - de collision, 51
 - de collision moyen, 52
 - de relaxation, 247, 251
- Terres rares, 19
 - (composés magnétiques de ...), 217
- Tétragonal (système cristallin ...), 33
- Théorème de Gauss, 226
- Thermodurcissable, 280, 288, 294
- Thermoplastique, 280, 281, 293
- Thermodynamique(s)
 - (système ...), 298
 - (transformation ...), 297
- Ticonal, 215
- Titanate de baryum, 270, 271, 274
- Traction
 - (essai de ...), 314
 - (diagrammes de ...), 314, 315
- Transformations
 - eutectiques, 304
 - eutectoïdes, 305
 - hors équilibre, 308
 - isothermes, 310
 - péritectiques, 306
 - péritectoïdes, 307
 - thermodynamiques, 297
- Transistors FET et MOST, 57
- Transition vitreuse
 - (température de ...), 281
- Travail de sortie, 71, 73
- Triclinique (système cristallin ...), 33

- Trou, 89
- TTT (diagramme ...), 310
- Tunnel (effet ...), 76

- Unités des grandeurs physiques importantes, 342

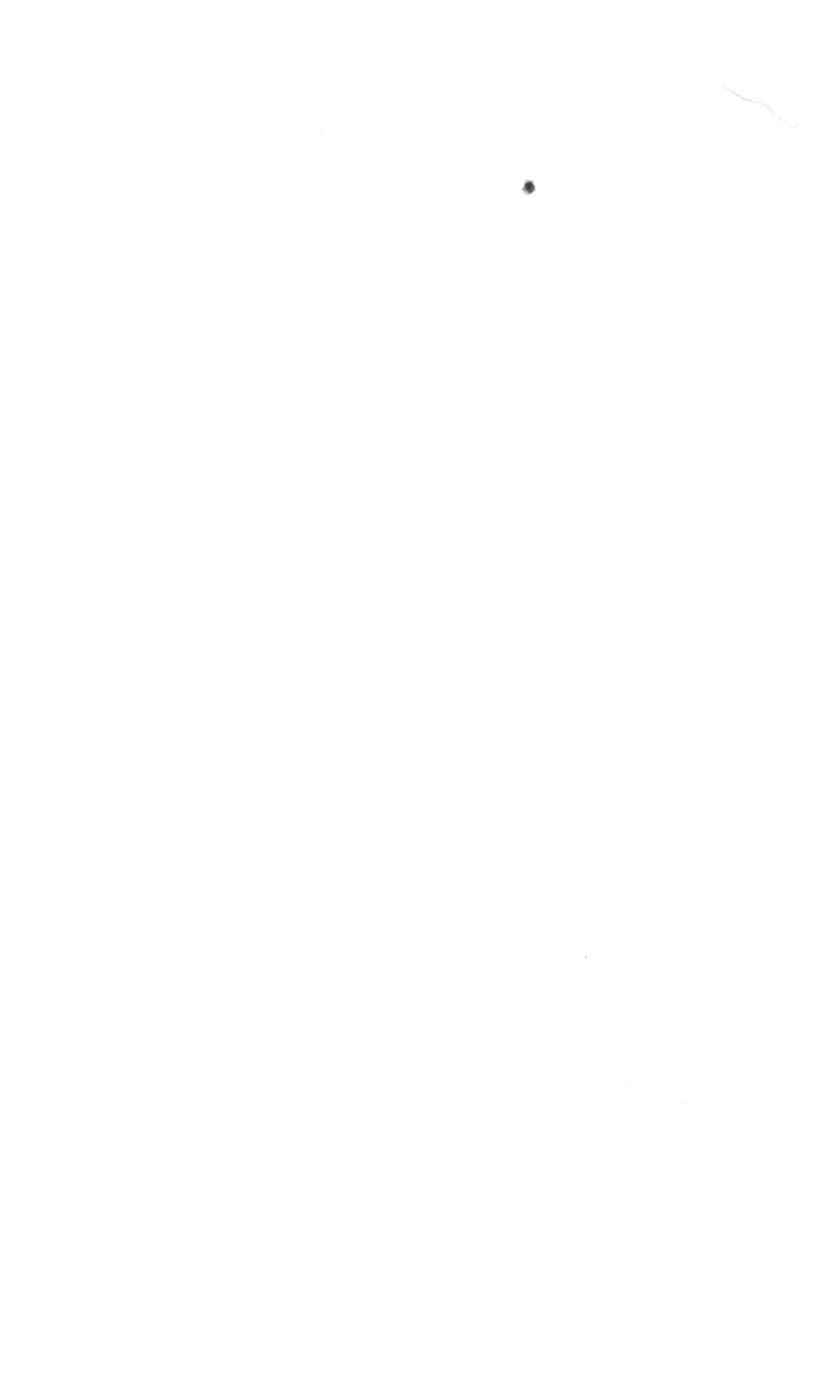
- Valence, 20
 - (co ...), 25
 - de Van der Waals, 29
 - ionique, 22
 - métallique, 28
- Valeurs propres, 4
- Variance d'un système, 299
- Vecteur
 - aimantation, 141
 - polarisation, 228
- Vieillessement
 - diélectrique, 262
 - magnétique, 204
- Vitesse
 - de dérive, 53
 - thermique, 53
- Viscoélastique
 - (comportement ...), 323
 - (domaine ...), 281
- Viscosité
 - (coefficient de ...), 322
 - diélectrique, 256
- Visqueux (comportement ...), 322
- Vitreuse (température de transition ...), 322
- Vortex, 127

- Weiss
 - (domaines de ...), 173
 - (théorie de ...), 151

- X (rayons ...), 44, 334

- YIG, 172, 213
- Young (module de ...), 311

- Zone(s)
 - de Brillouin, 92, 333, 336
 - de saturation, 187
 - des champs faibles, 186
 - des champs forts, 187
 - des champs moyens, 186



Le Traité d'Electricité est l'œuvre collective
des membres du Département d'Electricité de l'EPFL,
assistés par quelques collaborateurs externes.
A ce volume ont collaboré plus particulièrement :

- Jean-Daniel Chatelain* : critique du manuscrit
Claire-Lise Delacrausaz : secrétariat de rédaction,
correction des épreuves
Dominique Deppierraz : composition des formules
Roger Dessoulavy : critique du manuscrit
Fred Gardiol : critique du manuscrit
André Gillard : correction des épreuves
Christian Gruber : critique du manuscrit
Ronaldo Gutierrez : composition des formules
Martin Hasler : critique du manuscrit
Kurt Hofer : dessins, photographie
Marc Ilegems : critique du manuscrit
Roland Jaques : matériel de composition des formules
Robert Jeanbart : correction des épreuves
Marcel Jufer : critique du manuscrit
Allen Kilner : mise en page et montage
Yves Lescroel : critique du manuscrit
Béatrice Marquis : composition du texte et des formules
Hubert Monbaron : photographie
Jacques Neiryneck : direction du Traité
Renée Pittet : composition du texte et des formules
Thierry Pun : critique du manuscrit
Claudine Robert : mise au net du prémanuscrit
Philippe Robert : rédaction de l'ouvrage
Bernadette Scheder : composition du texte et des formules
Michael Unser : correction des épreuves



le cœur de l'ouvrage. Le chapitre 1 apporte les éléments de physique du solide indispensables, auxquels de nombreuses références sont faites dans la suite. Le chapitre 5 traite des transformations thermodynamiques dont l'importance dans l'élaboration des matériaux industriels a été soulignée aux lieux opportuns. Le chapitre 6 est un résumé des propriétés mécaniques, alors que le chapitre 7 regroupe diverses annexes.

La démarche adoptée tout au long de l'ouvrage se distingue de celles en usage en physique d'une part, en science des matériaux d'autre part, par le fait que la sélection des modèles, leur présentation, ainsi que le choix de la matière en général ont été effectués directement en fonction du profit qu'en retire l'électricien.



Philippe Robert est né en 1938 à La Chaux-de-Fonds (Suisse). Ingénieur-physicien diplômé de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Lausanne en 1961, il reçoit le titre de Docteur ès sciences techniques de cette même institution pour une thèse en physique des réacteurs nucléaires soutenue en 1968. Attiré par l'industrie, il entre la même année à la S.A. des Câbleries et Tréfileries de Cossonay (Suisse). Conseiller scientifique à la Direction technique de cette entreprise, il assume la responsabilité du développement de matériaux, de technologies de fabrication et de procédés de mesure nouveaux. Nommé professeur à l'EPFL en 1979, son enseignement concerne la physique et la technologie des matériaux utilisés en électricité, ainsi que les capteurs et la métrologie. Il dirige plusieurs travaux de recherches dans ces domaines.

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Traité d'Électricité

I INTRODUCTION À L'ÉLECTROTECHNIQUE

II MATÉRIAUX DE L'ÉLECTROTECHNIQUE

III ÉLECTROMAGNÉTISME

IV THÉORIE DES RÉSEAUX DE KIRCHHOFF

V ANALYSE ET SYNTHÈSE DES SYSTÈMES LOGIQUES

VI THÉORIE ET TRAITEMENT DES SIGNAUX

VII DISPOSITIFS À SEMICONDUCTEUR

VIII ÉLECTRONIQUE

IX ÉLECTROMÉCANIQUE

X MACHINES ÉLECTRIQUES

XI MACHINES SÉQUENTIELLES

XII ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

XIII HYPERFRÉQUENCES

XIV CALCULATRICES

XV ÉLECTRONIQUE DE PUISSANCE

XVI ÉLECTRONIQUE DE RÉGLAGE ET DE COMMANDE

XVII SYSTÈMES DE MESURE

XVIII SYSTÈMES DE TÉLÉCOMMUNICATIONS

XIX FILTRES ÉLECTRIQUES

XX TRAITEMENT NUMÉRIQUE DES SIGNAUX

XXI ÉLECTROACOUSTIQUE

XXII HAUTE TENSION



ISBN 2-88074-419-9



9 782880 744199 >

PRESSES POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRES ROMANDES

ISBN 2-88074-419-9