UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-Annaba

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

3ème Licence Physique des Matériaux

Module : Propriétés des Défauts

II.3 : Etude expérimentale des défauts ponctuels.

Introduction

La présence de défauts ponctuels dans un cristal peut être mise en évidence par des mesures des propriétés physiques sensibles à ces défauts. En effet, des informations peuvent être obtenues indirectement en mesurant les variations de ces propriétés en fonction de la concentration des défauts présents dans le cristal. Ces variations sont d'autant plus importantes que les concentrations sont élevées.

Des propriétés sensibles à la présence des défauts ponctuels peuvent être dégagées à partir des perturbations du réseau cristallin causées par ces défauts. Par exemple, les perturbations élastiques et électroniques. Dans le premier cas, nous avons vu que la formation des lacunes, par exemple, est accompagnée localement, par une relaxation du réseau cristallin et une variation du volume extérieur du cristal. On s'attend donc à ce qu'il y ait des variations dimensionnelles de la longueur de l'échantillon (ΔL) et du paramètre cristallin (Δa). Dans le deuxième cas, les défauts constituent des centres diffuseurs pour les électrons dont la direction de leur mouvement et leur mobilité s'en trouvent perturbées. Il en résulte une variation de la résistivité électrique.

L'étude expérimentale de ces défauts permet d'accéder aux informations suivantes :

- Identification des défauts majoritaires et calcul de leur concentration.
- Détermination des grandeurs caractéristiques des défauts : énergie et entropie de formation, énergie de migration.

Deux méthodes principales sont généralement utilisées : l'expérience de trempe basée sur la mesure des variations de la résistivité en fonction de la température de trempe et la méthode de Simmons et Balluffi basée sur la mesure simultanée des variations relatives $\frac{\Delta L}{L}$ et $\frac{\Delta a}{a}$ pour différentes températures de chauffage du cristal.

I. **Expérience de trempe.**

Dans le cas d'un métal non déformé, la résistivité totale est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \rho_{res.} + \rho_{def.}$$

Le premier terme représente la contribution des vibrations du réseau dont l'origine est l'interaction des électrons de conduction avec les phonons. Ce terme dépend de la température, il décroit lorsque la température diminue pour s'annuler à la température absolue. Le deuxième terme représente celle des défauts cristallins dont l'origine est liée à l'interaction des électrons avec les différents défauts du cristal (lacunes, atomes étrangers et autres). Il est indépendant de la température.

L'expérience consiste à chauffer le cristal à haute température (T_Q) pour former des défauts (ici des lacunes) en concentration importante puis de refroidir rapidement jusqu'à une température suffisamment basse pour retenir les lacunes formées à la température T_Q (trempe). On obtient une sursaturation en défauts à basse température. La concentration obtenue est hors d'équilibre. La mesure de la résistivité est effectuée à basse température. L'expérience est répétée pour différentes températures T_Q .

Conditions de l'expérience :

- Echantillon sous forme d'un fil : L = 50cm et ϕ = 0,1mm ou de ruban : e = 0,1mm pour assurer un refroidissement homogène.
- T_Q doit être suffisamment haute pour obtenir une concentration importante mais pas trop élevée pour éviter la formation de bi-lacunes ou tri-lacunes ou autres.
- Liquide de refroidissement : azote liquide ou hélium liquide pour retenir les défauts formés à haute température.
- Les mesures de résistivité doivent être effectuées à basse température pour minimiser la contribution des vibrations du réseau.

On admet que la variation de la résistivité pour une température T_Q est donnée par la loi :

$$\Delta\rho = A \exp\left(-\frac{E_F}{k_B\, T_Q}\right) \qquad (1)$$

A est une constante pour un cristal donné et E_F l'énergie de formation d'une lacune.

La relation (1) peut se mettre sous la forme : $\mathrm{Ln}\,(\Delta\rho) = \mathrm{Ln}A - \frac{E_F}{k_B\, T_Q}$. (2)

La mesure de la variation de la résistivité est effectuée pour différentes températures de chauffage T_Q . Le tracé de Ln (Δρ) en fonction de $\frac{1}{T_Q}$ devrait conduire à une droite de pente égale à $-\frac{E_F}{k_B}$ d'où l'énergie de formation $E_F = -\,k_B$ tgα.

Des valeurs de l'énergie de formation d'une lacune dans quelques métaux sont regroupées dans le tableau suivant :

Métal	Cu	Ag	Al	Au	Ni	Mg	Fe	W
E_F (eV)	1,27	1,10	0,69	0,94	1,4	0,9	2,13	3,7

Exercice 1 : Les variations de la résistivité en fonction de la température de trempe pour un cristal d'aluminium sont regroupées dans le tableau suivant :

$T_Q(°C)$	200	300	400	500	600
Δρ (Ω.m)	$1{,}8.10^{-11}$	4.10^{-10}	3.10^{-9}	$1{,}6.10^{-8}$	6.10^{-8}

(Valeurs tirées des travaux de J. Hillairet, 1975).

A partir de ces résultats expérimentaux déterminer l'énergie de formation d'une lacune dans ce cristal.

Réponse :

Indications

a. *Compléter le tableau par deux autres lignes, l'une contenant les valeurs de* $\frac{1}{T_Q}$ *et l'autre les valeurs de Ln (Δρ).*

b. *Tracer Ln (Δρ) en fonction de* $\frac{1}{T_Q}$ *, ce qui donne en principe une droite dont la pente est égale à* $-\frac{E_F}{k_B}$. *Le calcul donne* $\boldsymbol{E_F}$ ***= 0,75 eV.***

2. Expérience de Simmons et Balluffi

Cette expérience est basée sur la mesure des variations relatives de la longueur d'un échantillon et de son paramètre cristallin. Elle permet la détermination la concentration des défauts majoritaires ainsi que l'énergie et l'entropie de formation du défaut.

Soit un cristal constitué de N atomes. La formation de n lacunes dans un cristal est accompagnée d'une variation de son volume extérieure. La variation relative s'écrit :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{n v_F}{N v_{at.}} = \text{C}\,\frac{v_F}{v_{at.}} = 3\,\frac{\Delta L}{L} \qquad \text{(cristal isotrope)}$$

Avec v_F : volume de formation d'une lacune et C = $\frac{n}{N}$ = concentration des défauts.

D'où $$\frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{3}\,\text{C}\,\frac{v_F}{v_{at.}} \qquad (3)$$

Le volume du cristal après formation des n lacunes peut s'écrire, approximativement :

$$(\text{N}-\text{n})a^3 + \text{n}v_F = \text{N}\,(a + \Delta a)^3 = \text{N}a^3\left(1 + \frac{\Delta a}{a}\right)^3 \approx \text{N}a^3\left(1 + 3\frac{\Delta a}{a}\right)$$

Après réarrangement des atomes dans un cristal de paramètre (a + Δa)

$$\rightarrow \quad \frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3}\,\text{C}\,\frac{v_F}{v_{at.}} - \frac{1}{3}\,\text{C} \qquad (4)$$

Des relations (3) et (4) on déduit la relation :

$$\mathbf{C = 3\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right)}$$

On montre que pour les interstitiels la relation s'écrit :

$$\mathbf{C = -3\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right)}$$

Les mesures simultanées des variations relatives de la longueur de l'échantillon et de son paramètre cristallin en fonction de la température permettent la détermination de la concentration des défauts. On montre de plus que :

Si $\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right) > 0$ les lacunes sont majoritaires

Si $\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right) < 0$ les interstitiels sont majoritaires

Exercice 2 : Un échantillon d'Ag est chauffé à différentes températures jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Pour chaque température, on effectue les mesures simultanées de la variation relative de la longueur de l'échantillon $\frac{\Delta L}{L}$ et celle du paramètre cristallin $\frac{\Delta a}{a}$ **.** Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau suivant :

T (°C)	940	980	1020	1060
$\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right)$	$1{,}10.10^{-4}$	$1{,}54.10^{-4}$	$2{,}03.10^{-4}$	$2{,}43.10^{-4}$

a. Calculer pour chaque température la concentration des lacunes formées.
b. Rappeler la formule donnant la concentration des lacunes en fonction de la température.
c. Déterminer l'énergie et l'entropie de formation d'une lacune dans ce cristal.

Réponse :

Indications

a. Utiliser la formule donnant de la concentration des défauts en fonction des variations relatives de L et de a.
b. …….
c. *Compléter le tableau par deux autres lignes, l'une contenant les valeurs de $\frac{1}{T}$ et l'autre les valeurs de Ln (C).Le tracé Ln (C) en fonction de $\frac{1}{T}$ donne en principe une droite dont la pente est égale à $-\frac{E_F}{k_B}$ et l'ordonnée à l'origine à $\frac{\Delta S_F}{k_B}$.*

E_F ~ 0,9 eV et $\frac{\Delta S_F}{k_B}$ ~ 1.