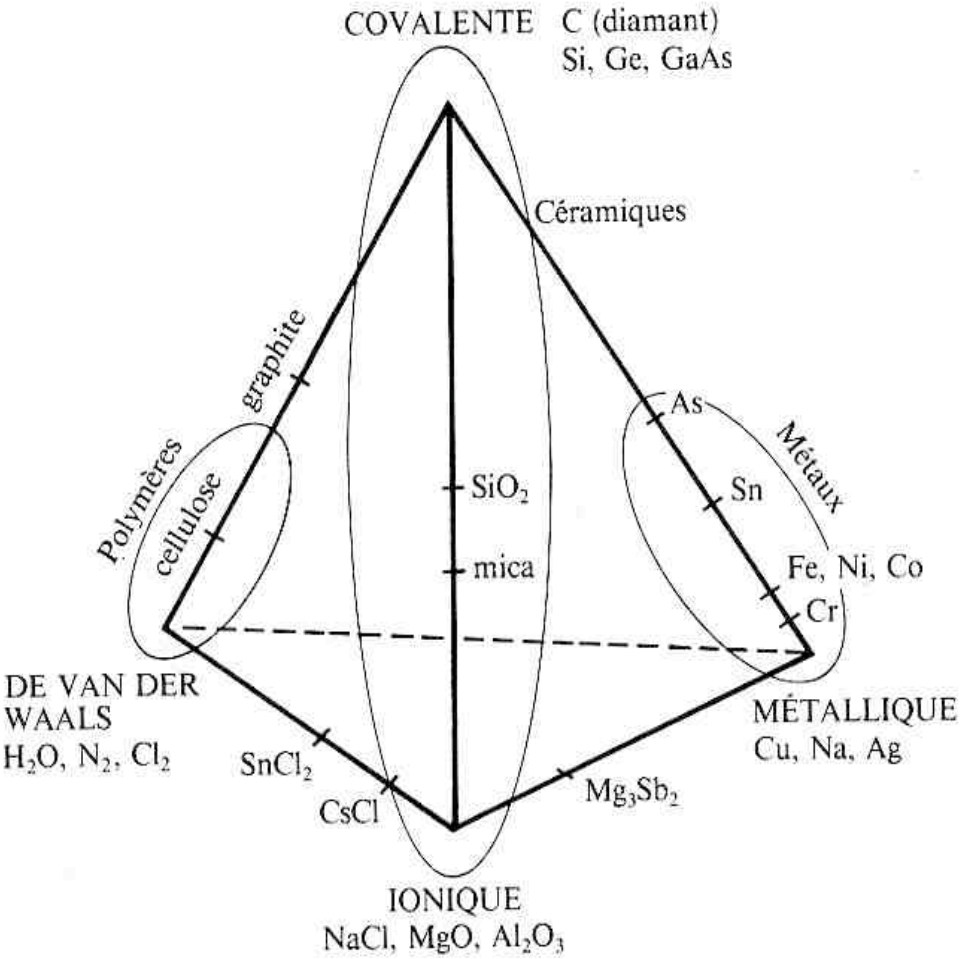
Léo MAZEROLLES
CNRS
Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est
2-8 rue H. Dunant 94320 Thiais

Master Sciences et Ingénierie
Génie des matériaux - Niveau M1

Université d'Evry Val d'Essonne
2008/2009

MATERIAUX CERAMIQUES
PROPRIETES

Liaisons atomiques



Type de liaison	Exemple et énergie de liaison (eV/at)	Nature de la liaison	Propriétés				
			T_f	E	α	σ	Ductilité
Covalente	Diamant (7,0)	Électrons partagés et localisés	e	e	f	f	f
Ionique	NaCl (3,3)	Échange d'électrons; attraction électrostatique	e	e	f	f	f
Métallique	Na (1,1) Cu (3,5) Ti (4,8)	Mise en commun d'électrons délocalisés	m-e	m-e	m-f	m-e	e
De van der Waals	H_2 (0,01) CH_4 (0,1) Cl_2 (0,3)	Attraction dipolaire	f	f	e	f	m-f

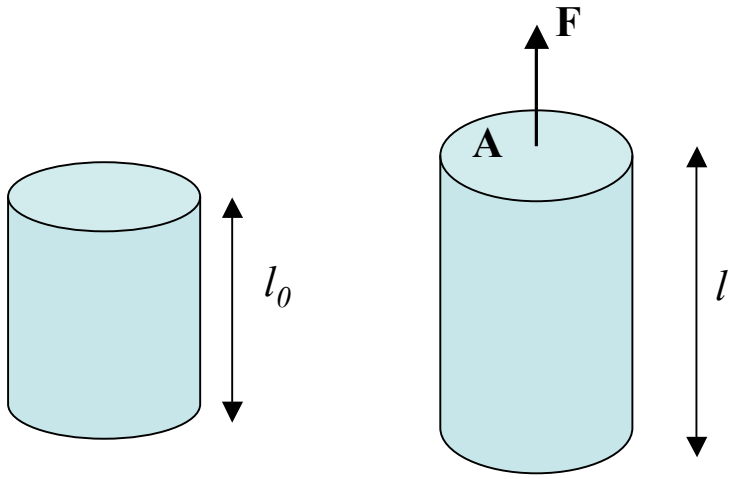
Légende

T_f = température de fusion
E = module d'Young
α = coefficient de dilatation linéique
σ = conductivité électrique

e = élevé
m = moyen
f = faible

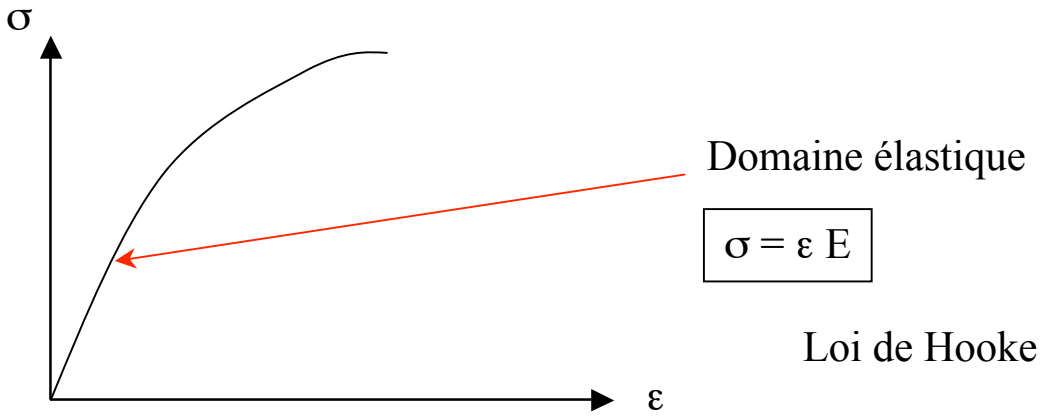
Réponse générale à une contrainte

Relations contrainte/déformation



contrainte $\sigma = F/A$

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$



E : module d'élasticité ou module d'Young

Comportement élastique des céramiques

1. Déformation élastique des matériaux isotropes

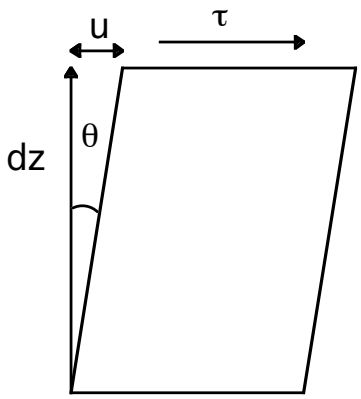
Peu de matériaux complètement isotropes : déformation indépendante de la direction de σ

Exception : les verres

Compréhension des phénomènes : céramiques polycristallines isotropes (sauf composites fibreux...)

Réponse élastique :

- Module d' Young $\boxed{\sigma = E\,\varepsilon}$
- Module de cisaillement G



τ contrainte de cisaillement
θ déformation angulaire

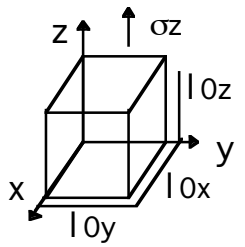
$$\gamma = \tan(\theta) = \frac{u}{dz}$$

γ déformation en cisaillement

$\gamma \approx \theta$ pour θ faible $\boxed{\tau = G\,\gamma}$

$$\boxed{E = 2G\,(1 + \nu)}$$

éprouvette est soumise à une contrainte axiale➔ variation de section.



$\sigma x = \sigma y$

$\varepsilon x = \frac{lx - l0x}{l0x}$ $\varepsilon y = \frac{ly - l0y}{l0y}$ $\varepsilon z = \frac{lz - l0z}{l0z}$

coefficient de Poisson

$$\nu = -\frac{\varepsilon x}{\varepsilon z} = -\frac{\varepsilon y}{\varepsilon z}$$

$$\upsilon = \frac{\Delta d / d}{\varepsilon}$$

Céramiques $\nu = 0{,}2 - 0{,}25$

Composés	ν
Diamant	0,07-0,25
MgO	0,18
TiC	0,19
αSiC	0,14
Al2O3	0,24
Verre	0,25
Quartz	0,06

métaux $\nu = 0{,}25 - 0{,}5$ (Fe : 0,28 Al : 0,34 Au : 0,42)
Plus la liaison chimique est forte (donc E élevé) plus le coefficient de Poisson est faible.

Rmq : - si $\nu < 0{,}5$ la variation de volume de l'éprouvette $\Delta V > 0$.
- si $\nu = 0{,}5$ pas de variation de volume

2. Déformation élastique des matériaux cristallins

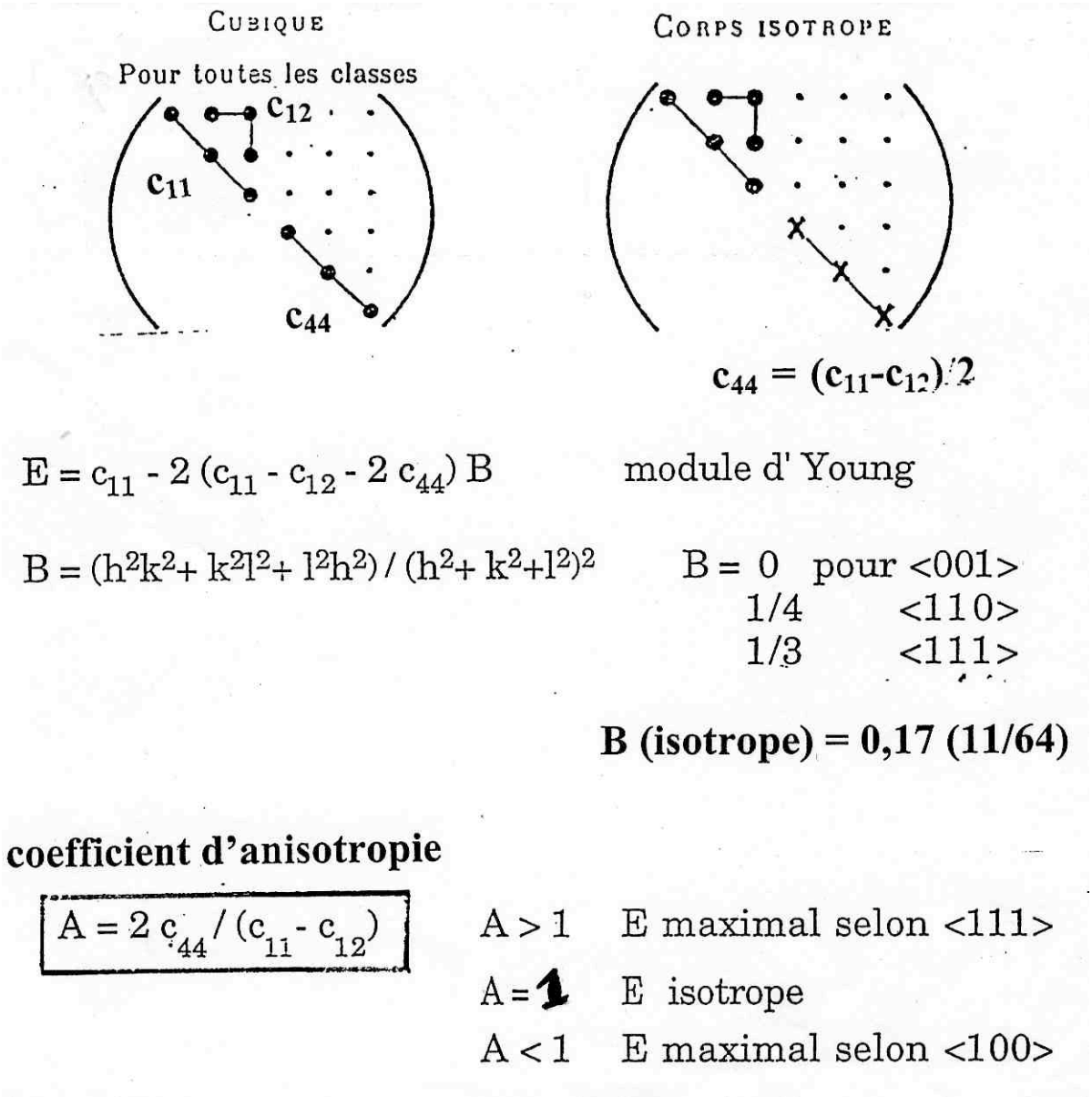
Monocristal : constantes élastiques anisotropes

$$\boxed{\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl}}$$ tenseur de rang 4

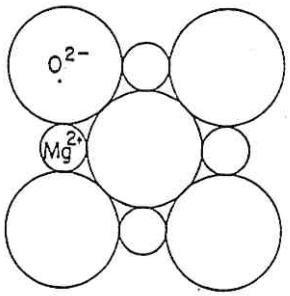
cas général : 81 C_{ijkl} mais par symétrie : 36 constantes indépendantes

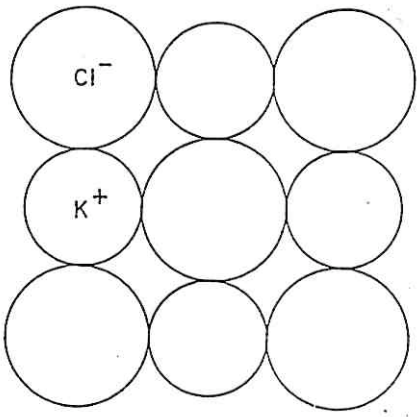
structure
- cubique : 3
- hexagonale : 5
- orthorhombique : 9 ....

constantes élastiques pour cristaux de symétrie cubique



Composé	Structure	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)	A
C		1020	250	492	1,3
Si	diamant	166	64	80	1,6
Ge		130	49	67	1,7
LiF		112	45	63	1,9
LiCl		49,4	22,8	24,6	1,9
MgO	NaCl	296	95	156	1,55
NaCl		48,5	12,5	12,7	0,71
KCl		40,5	6,6	6,3	0,37
CaF_2		164	47	34	0,6
BaF_2	CaF_2	90	41	25	1,0
PbF_2		89	49	25	1,2





Influence la microstructure sur les propriétés élastiques

matériaux isotrope, polycristallin = orientation des grains aléatoire.

Textures

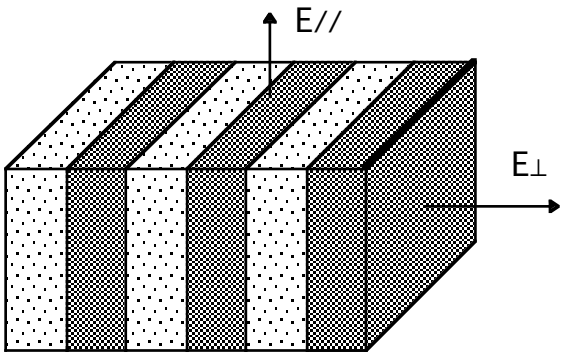
Grains orientés dans une direction cristallographique particulière.

Modules élastiques ≠ suivant les directions de la sollicitation.
E et G varient suivant les directions cristallographiques du cristal, car ils sont liés à la force des liaisons, la distance interatomique, la densité atomique.

Direction cristallographique	Module d'Young (GPa)	Module de cisaillement (GPa)
<100>	248,2	154,6
<110>	316,4	121,9
<111>	348,9	113,8

Composites

E d'un matériau composite biphasé : valeur intermédiaire entre les modules d'Young des phases qui le composent.
Dépend de la fraction volumique de chaque phase.



Les modules d'Young :

$$E_{//} = E_1V_1 + E_2V_2$$

$$\frac{1}{E_\perp} = \frac{V_1}{E_1} + \frac{V_2}{E_2}$$

Module d'Young du composite : $E// < Ec < E\perp$.

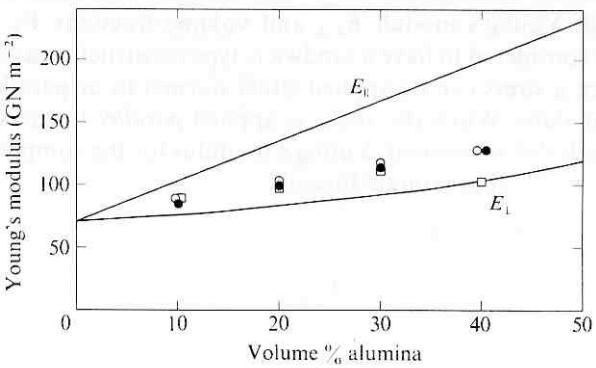


Fig. 2.5. Young's modulus of alumina/glass composites as a function of volume% alumina. ○, 180 μm mean particle size alumina; ●, 45 μm, □, 10 μm. Theoretical curves according to (2.13) and (2.14) are indicated. (After Binns, 1962.)

<u>Porosité</u>

Porosité résiduelle fréquemment présente dans les matériaux céramiques.

Matériau poreux = composite dont une des phases a une rigidité nulle.

$$E= E_0 (1-f_1p+f_2p^2)$$

E_0 : module d'Young du matériau dense
p fraction volumique de pores
f_1 et f_2 coefficients dépendant de la forme des pores (disque, sphère ...).

Mesures expérimentales du module élastique

a) essai de traction ou de compression.
déformation très faible ⇒ la pente très élevée⇒mesure très imprécise.

b) vitesse de propagation du son dans un échantillon.
Vitesse v, masse volumique du composé ρ : $v = (E/\rho)^{1/2}$.

c) mesure de la fréquence propre de vibration d'une poutre sur laquelle on place une charge M pour négliger la masse de la poutre.
On a :

$$\nu\ (\mathrm{Hz}) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{3\pi E d^4}{4 l^3 M}\right)^{1/2}$$

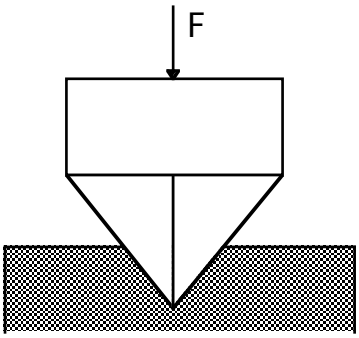
l, d : longueur et diamètre de la poutre, M masse de la charge.

Limite d'élasticité
Pour les céramiques : forte énergie de cohésion des liaisons
formation et mouvement des dislocations pour de très fortes contraintes (car G est grand)
domaine de déformation plastique nul.
Limite d'élasticité σ_e, très élevée.

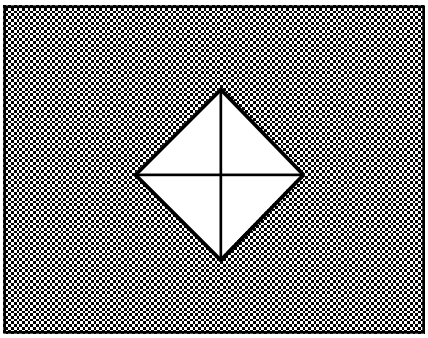
Composés	σe (GPa)
Diamant	50
SiC	10
Si3N4	8
SiO2 vitreuse	7,2
WC	6
Al2O3	5
WC-Co	0,4-0,9
TiC	4
ZrO2	4
verre standard	3,6
MgO	3

Comparaison (GPa) : acier inox : 0,286-0,5 / Fe : 0,005 / Al : 0,004

Un contrôle simple non destructif : essai de dureté



mesure



vue de l'empreinte

Dureté H : rapport de la force appliquée à la surface de l'empreinte.

Microdureté et limite élastique sont reliées par la relation :

$$H = 3\ \sigma_e$$

Approche de l'élasticité à l'échelle de la liaison chimique
Contrainte théorique à la rupture

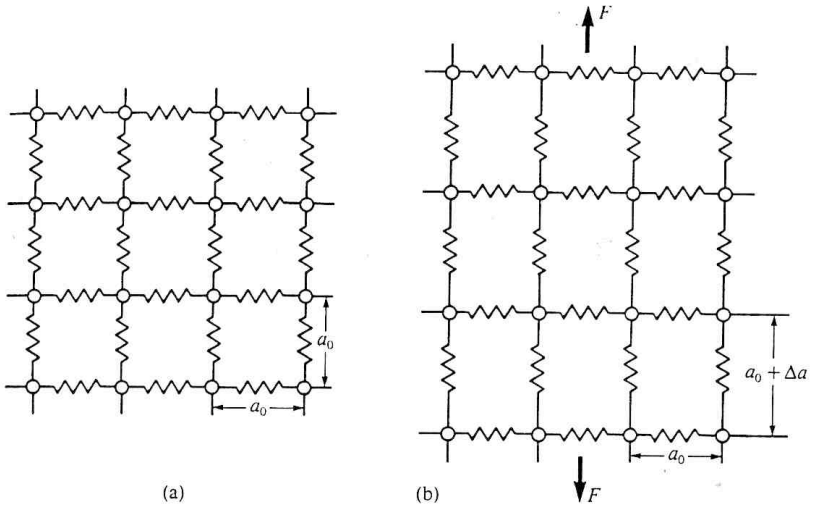
2 modèles :

- liaisons entre atomes et molécules ≡ ressorts
  rigidité du matériau ↔ intensité des liaisons
  ? dilatation thermique.

- modèle électrostatique
  forces d'attraction et de répulsion entre atomes

Modèle des ressorts

liaisons ≡ ressorts de raideur β



Force appliquée f à un ressort ⇒ déformation $\Delta a=(a-a_0)$

$$f = \beta \Delta a$$

pour n ressorts nous avons

$$F = \sum_{i=1}^{n} f_i = n\beta\Delta a = B\Delta a$$

Volume V du matériau :

soumis à la force F

S surface d'application de la force

a_0 la distance d'équilibre entre les atomes.

$$V=Sa_0$$

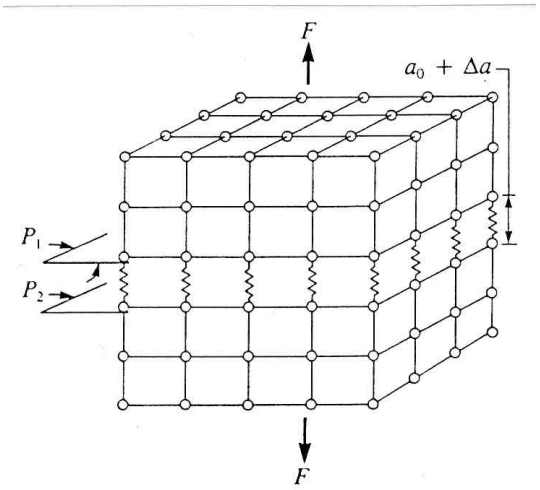
$$\frac{F}{Sa_0} = B\frac{\Delta a}{Sa_0}$$

$$\frac{F}{S} = \frac{Ba_0}{S}\frac{\Delta a}{a_0}$$

$$\sigma=E\varepsilon \text{ (loi de Hooke)}$$

avec $E=Ba_0/S$

Contrainte théorique de rupture



Energie Ws pour créer 2 nouvelles surfaces S:

$$W_s=2\gamma_S S$$

γ_S énergie de surface

Energie emmagasinée dans les ressorts :

$$W_{el}= 1/2\ F_{th}\ \Delta a_f$$

Condition de rupture : $W_{el} \geq W_s$

Pour le volume entre P1 et P2

$$W_{el} = 1/2\sigma\varepsilon S a_0$$

A la rupture :

$$1/2\sigma_{th}\varepsilon S a_0 \geq 2\gamma_S S$$

d'où :

$$\boxed{\sigma_{th} \geq 2\sqrt{\frac{E\gamma_s}{a_0}}}$$

La résistance théorique d'un matériau fragile ne dépend que de certaines de ses propriétés intrinsèques (E, energie de surface, distance d'équilibre entre atomes)

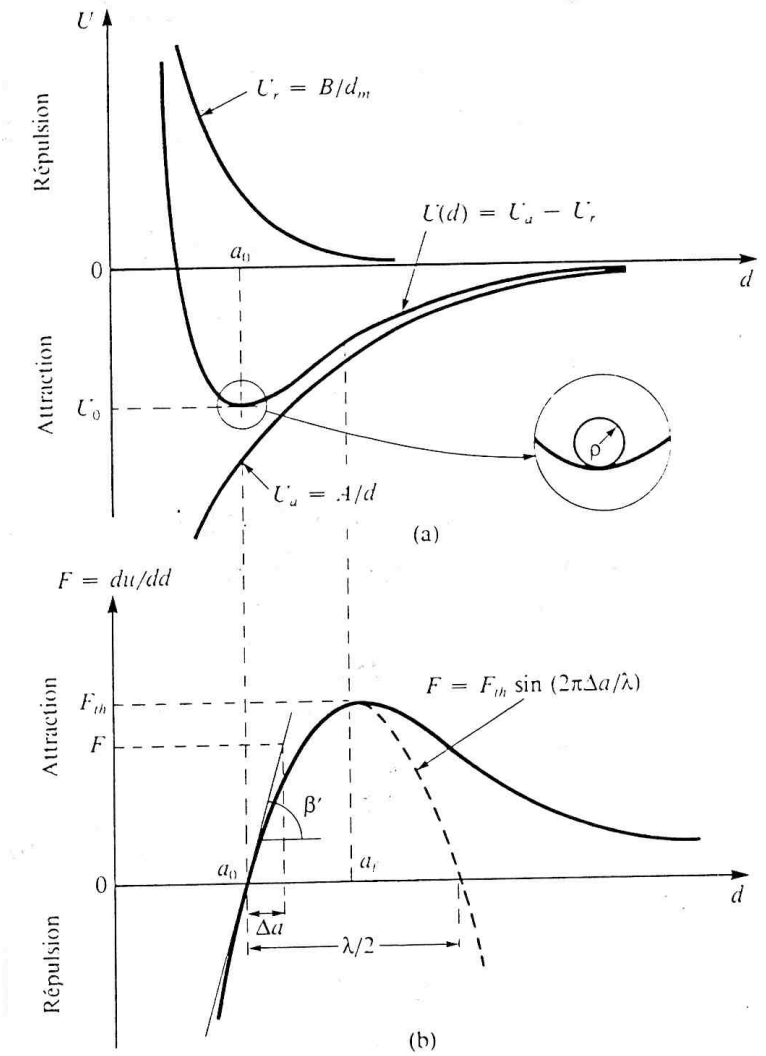
Modèle électrostatique

Le potentiel U(r) : terme attractif + terme répulsif :

$$U(r) = \frac{A}{d^n} + \frac{B}{d^m}$$ pour les céramiques, n = 1 et m = 9 - 11

Force entre deux atomes

$$F = \frac{dU(d)}{dd}$$



F_{th} force théorique maximale d'attraction pour rompre la liaison.

Autour de a_0 :
force à appliquer pour déformer élastiquement le solide (Orowan) :

$$F(d) = F_{th} \sin(2\pi (d-a_0)/\lambda)$$

pour de faibles déformations et avec $\varepsilon = \dfrac{d - a_0}{a_0} = \Delta a / a_0$

$$\sigma = \frac{F}{S_0} = \frac{F_{th}\, 2\pi\, a_0}{\lambda\, S_0}\, \varepsilon$$

→ loi de Hooke avec $E = F_{th} 2\pi a_0/\lambda S_0$

Rmq : $$\left(\frac{\partial F}{\partial d}\right)_{a_0} = \frac{F_{th} 2\pi}{\lambda}$$

$$E = \frac{a_0}{S_0}\left(\frac{\partial F}{\partial d}\right)_{a_0} = \frac{a_0}{S_0}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial d^2}\right)_{a_0}$$

Module d'Young (rigidité du matériau) $\propto$ dérivée seconde
E est inversement proportionnel au rayon de courbure en ce point.

Pour les céramiques : ayant des modules d'Young élevés, potentiels avec des minima profonds et des rayons de courbure faible.

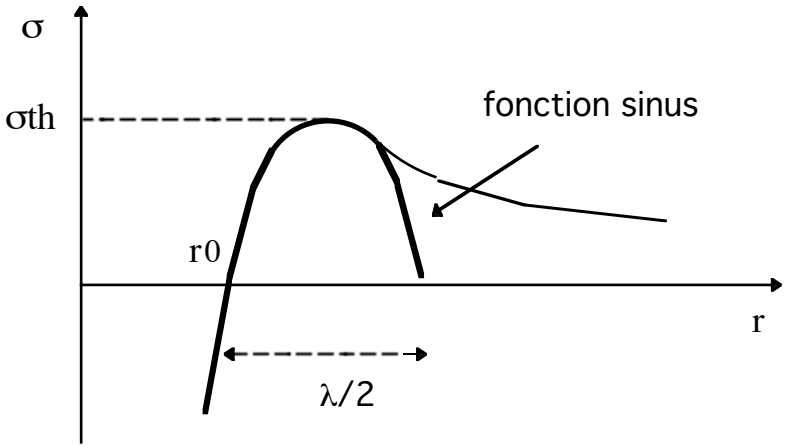
1. Evaluation de la contrainte théorique σ_{th}

Rappel :

Loi de **Hooke** : $\sigma = E(r-r_0/r_0) = E\varepsilon$

Orowan : fonction sinusoidale liant contrainte et déplacement

$\sigma = \sigma_{th} \sin(2\pi(r-r_0)/\lambda)$



Pour de petites déformations $(r-r_0)$ est petit.

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = r_0 \frac{d\sigma}{dr} = r_0 \frac{2\sigma_{th}\pi}{\lambda} \cos 2\pi(r - r_0)$$

d'où

$$\sigma_{th} = \frac{E\lambda}{2\pi\, r_0}$$

La rupture produit deux unités de surface donc une élévation de l'énergie de 2γ. (γ, énergie de surface J/m^2).

L'énergie des deux surfaces est égale au travail W de la contrainte qui les a créées. Le travail pour rompre la liaison est estimé par :

$$W = \int_{r_0}^{r_0+\lambda/2} \sigma \, dr = \frac{E\,\lambda}{2\pi r_0} \int_{r_0}^{r_0+\lambda/2} \sin 2\pi (r - r_0) \, dr$$

$$W = 2\gamma$$

$$\frac{E\,\lambda^2}{4\pi^2 r_0} = \gamma$$

Domaine de déformation élastique, loi de Hooke vérifiée

$$E = \frac{\sigma_{th} 2\pi r_0}{\lambda}$$

d'où la **contrainte théorique de rupture** :

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E\gamma}{r_0} \right)^{1/2}$$

Ordres de grandeurs typiques pour les céramiques :
liaison atomique $r_0 = 2\ 10^{-10}$ m à $4\ 10^{-10}$ m
énergie de surface $\gamma = 1$ à 2 J/m^2
module d'Young $E = 4\ 10^{-11}$ Pa.

$$\frac{E}{5} > \sigma_{th} > \frac{E}{10}$$

Valeurs observées pour des fibres bien cristallisées et sans défaut de surface.

Pour la céramique "classique" valeurs de l'ordre de :

$$\frac{E}{100} > \sigma_r > \frac{E}{1000}$$

Différence de plusieurs ordres de grandeur entre σ_r et σ_{th}

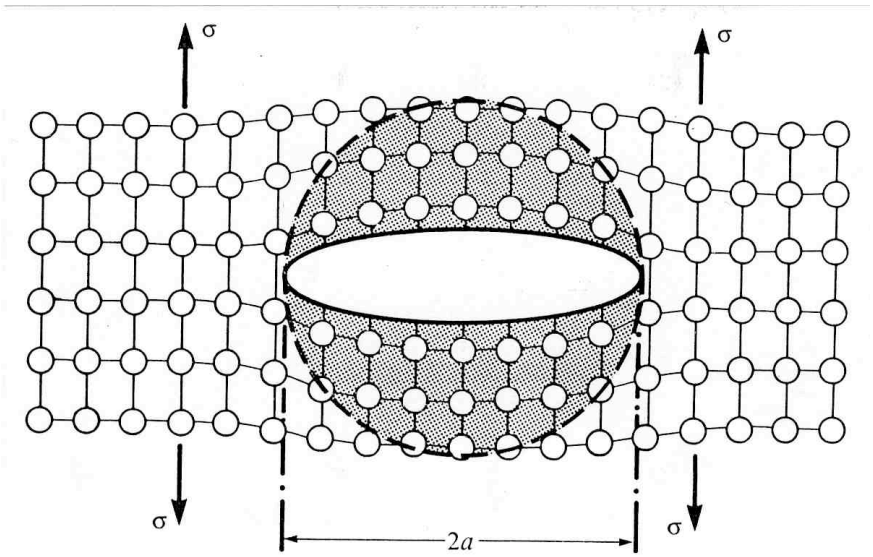
le phénomène de la rupture n'est pas directement lié à la liaison chimique mais à des hétérogénéités dans la microstructure.

2. Critère de Griffith (1930)

Expérience sur des fils de verre

Théorie : Propagation d' une fissure si :
- conditions énergétiques favorables
- transf. énergie élast. emmagasinée→ autre énergie (méca. atom. ou molécul.)

Rappel : *matériau soumis à des contraintes contient l'énergie élastique emmagasinée dans les liaisons distendues. Lorsque le matériau se rompt ces liaisons reprennent leur position d'équilibre, en restituant une certaine quantité d'énergie élastique.*



échantillon d'épaisseur unitaire, fissure elliptique
La théorie nous dit :
Energie elast. libérée $W_{el} = \pi a^2 \times 1 \times \sigma \times \varepsilon$

Loi de Hooke ⇒ $$W_{el} = \pi a^2 \frac{\sigma^2}{E}$$

Pour atteindre la valeur 2a → énergie pour former 2 surfaces

$$W_S = 2(2a \times 1)\,\gamma_s = 4\,a\,\gamma_s$$

Variation d'énergie potentielle pour créer la fissure :

$$\Delta W = W_S - W_{el}$$

Selon Griffith il y a propagation de la fissure si le travail effectué par la contrainte est supérieur à la somme : variation d'énergie élastique + énergie absorbée en tête de fissure.

c.a.d.

$$\frac{dW}{da} \leq 0$$

$$\frac{d\left(4a\gamma_s - \frac{\pi a^2 \sigma^2}{E}\right)}{da} \leq 0$$

$$4\gamma_s - \frac{2a\pi\sigma^2}{E} \leq 0$$

$$\boxed{\sigma \geq \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi a}}}$$

Si il y a déformation : $\sigma \geq \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi(1-\nu^2)a}}$

Défaut critique $l_c = \frac{2E\gamma_s}{\pi\sigma^2}$

On peut aussi écrire la contrainte critique de Griffith à dépasser pour élargir la fissure

$$\sigma_c = \left(\frac{G_c E}{\pi a}\right)^{1/2}$$

où Gc est **l'énergie de rupture** ou énergie absorbée en tête de fissure par unité de surface

3. Ténacité

$$\sigma(\pi a)^{1/2} = (EG_c)^{1/2}$$

le membre de droite est constant. Cette relation fait apparaître la notion de longueur critique de fissure pour une contrainte quelconque appliquée.

$K = \sigma(\pi a)^{1/2}$ est le facteur d' intensité de contrainte
unités $MNm^{-3/2}$

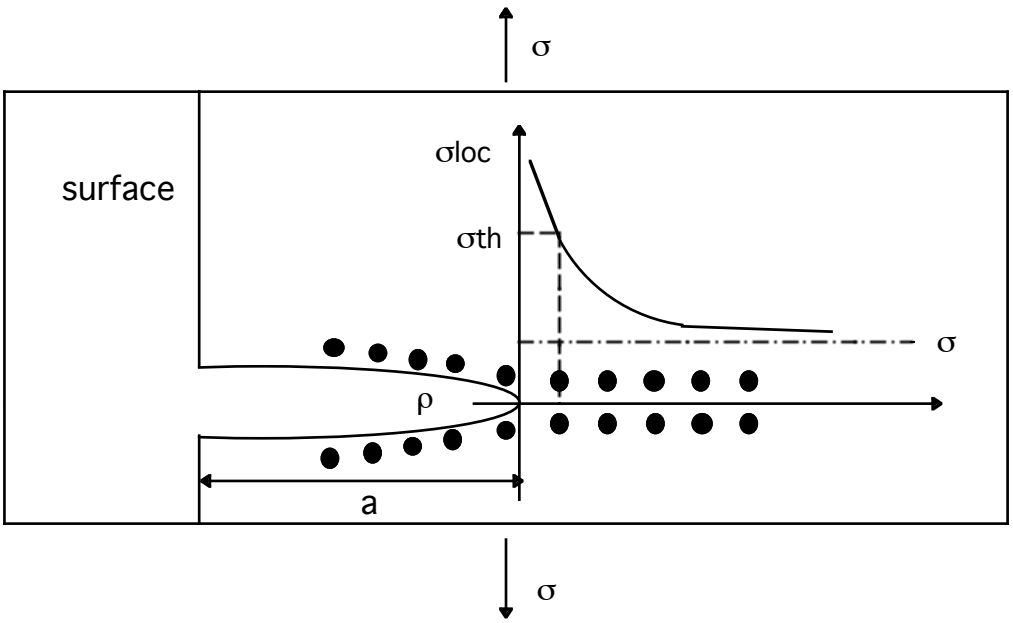
A la rupture $K = Kc = (EG_c)^{1/2}$: **la ténacité** du matériau.
Kc rend compte de la *fragilité d'un matériau*, indépendamment de sa microstructure :
c'est une propriété intrinsèque.

3. Mécanisme de propagation de fissure dans les céramiques : concentration des contraintes

Propagation de la fissure de proche en proche en coupant les liaisons atomiques.
Par l'expérience :
contrainte ext. pour la propagation et la rupture du matériau
<< contrainte pour couper les liaisons atomiques.

<u>Inglis</u> : géométrie de la fissure ⇒ une concentration de contraintes en fond de fissure >> la contrainte théorique.

$\Delta\sigma$ près de la pointe d'une fissure en surface.



Pour une fissure très étroite, de forme elliptique, Inglis propose une expression pour la contrainte en tête de fissure suivant :

$$\sigma_f = 2\sigma\left(\frac{a}{\rho}\right)^{1/2}$$

Pour qu'il y ait rupture de la liaison atomique en tête de fissure :

$\sigma_f > \sigma th.$

d'où :

$$2\sigma_c\left(\frac{a}{\rho}\right)^{1/2} = \left(\frac{E\gamma}{r_0}\right)^{1/2}$$

$$\sigma_c = \left(\frac{E\gamma\rho}{4ar_0}\right)^{1/2}$$

On peux prendre $\rho \cong r_0/2$ (un demi-espacement atomique)

$$\sigma_c = \left(\frac{E\gamma}{8a}\right)^{1/2} \qquad [26]$$

γ : énergie de surface reliée à l'énergie de rupture Gc.

$$\sigma_c.Y.(a)^{1/2} = (E.G_c)^{1/2}$$

expression équivalente à celle utilisée pour la ténacité.

Y est un coefficient sans dimension
(dépend de la géométrie de la charge et de la forme de la fissure).

Composés	Kc (MPa $m^{1/2}$)	Gc (KJ m^{-2})
WC-Co	14 - 16	0,3 -0,5
Si_3N_4	4 -5	0,1
SiC	3	0,05
MgO	3	0,04
Al_2O_3	3 - 5	0,02
verre	0,7 - 0,8	0,01

Valeur de Kc et de Gc pour certaines céramiques.

A titre de comparaison :

Composés	Kc (MPa $m^{1/2}$)	Gc (KJ m^{-2})
métaux purs ductiles (Cu, Ni, Al)	100 - 350	100 - 1000
Acier doux	140	100
Béton armé	10 - 15	0,2 - 4
Granit	3	0,1

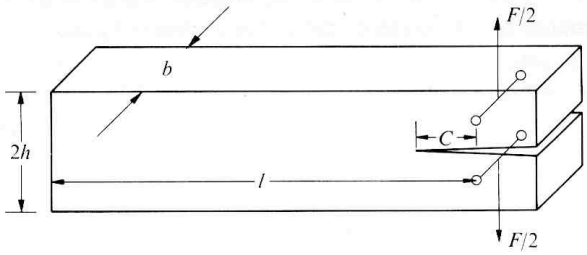
Mesure de Kc et de Gc

en créant un défaut contrôlé :

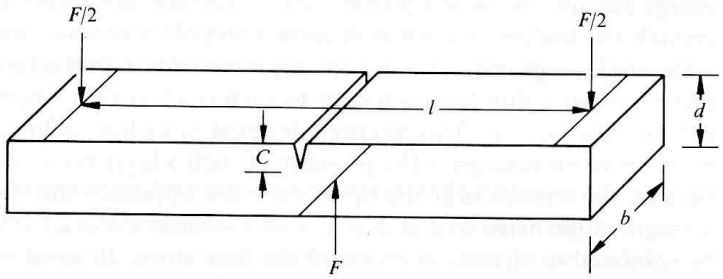
1) sur la surface une fissure de longueur donnée a
2) application d' une contrainte jusqu'à la contrainte critique, par la technique de la flexion 3 points.

Mesure très difficile à réaliser :

- contrôle parfait de la longueur de la fissure et de sa géométrie
- le matériau ne doit pas contenir d'autre défaut et avoir un très bon état de surface.



éprouvette double-cantilever $$K_I = 3{,}45 \frac{FC}{bh^{3/2}} \left[1 + 0{,}7 \frac{h}{C} \right]$$



éprouvette entaillée flexion 3 points $$K_I = Y \frac{3FlC^{1/2}}{2bd^2}$$

Propriétés électriques des céramiques

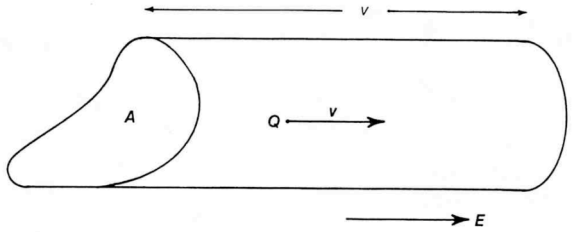
Applications de quelques céramiques

Propriété	Applications	Composés
Conducteur	Eléments chauffant hautes température (1400-2000°C)	$LaCrO_3$, SIC, C, $MoSi_2$
Isolant	Substrat pour l'électronique	Porcelaine, AlN, Al_2O_3, SiC
Diélectrique	Condensateurs	$BaTiO_3$
Semi-conducteur	Jonction de résistance Varistor Jauge de Gaz	$BaTiO_3$ ZnO, NiO, Mn_2O_3, SiC SnO_2
Conducteur ionique	Sonde à oxygène Electrolyte de batterie	ZrO_2 βAl_2O_3
Supraconducteur haute température		$YBa_2Cu_3O_7$
Magnétique	Effet mémoire, stokage Enregistrement	$ZnMn_2O_4$ γFe_2O_3
Piézoélectrique	oscilateur, interupteur	ZnO, SiO_2
Electro-optique	enregistrement	$LiNbO_3$
Magnéto-optique	enregistrement	Fe-Ti-O

Rappels sur les principales grandeurs utilisées. Cas de matériaux isotropes.

Dans un champ électrique, les porteurs de charges sont soumis à une force donc une accélération qui tend vers 0, en raison des "frottements" dûs aux vibrations de réseau. Les porteurs atteignent en régime stationnaire une vitesse constante **v**.

Densité de courant J : quantité de charges électriques soumises à un champ électrique **E** qui traverse une section d'aire unité en une unité de temps.
Ou bien : quantité de charge se trouvant dans un cylindre, soumis à un champ électrique E, de section d'aire unité et de longueur égale à la vitesse de déplacement de charges fois une unité de temps.



Quantity	*Symbol*	*Unit*
Electric charge	Q	coulomb (C)
Electric field	E	volt per metre ($V\,m^{-1}$)
Current density	j	ampere per square metre ($A\,m^{-2}$)
Mobility	u	drift velocity/electric field ($m^2\,V^{-1}\,s^{-1}$)
Conductivity	σ	siemen per metre ($S\,m^{-1}$)
Resistivity	ρ	reciprocal conductivity ($\Omega\,m$)
Conductance	G	siemen (S)
Resistance	R	ohm (Ω)

$$\mathbf{J = n\,Q\,v}$$

Avec n : :densité de porteur de charge (m^{-3})

La vitesse est proportionnelle à E : $\mathbf{v = u\,E}$

on définit aussi la mobilité absolue $\mathbf{B = u / Q}$

$\mathbf{J = n\,Q\,u\,E = \sigma\,E}$

la résistivité $\rho = 1 / \sigma$

pour un échantillon de longueur L et de section A on définit :

la conductance $\mathbf{G = \sigma\,A / L}$

la résistance $\mathbf{R = 1 / G = \rho\,L / A}$

Deux types de porteurs de charges principalement : **électron et ion**

Ordres de grandeur de la résistivité des principaux types de matériaux

Table 17.2. Electrical Resistivity of Some Materials at Room Temperature

Materials	Resistivity (ohm-cm)
Metals:	
Copper	1.7×10^{-6}
Iron	10×10^{-6}
Molybdenum	5.2×10^{-6}
Tungsten	5.5×10^{-6}
ReO_3	2×10^{-6}
CrO_2	3×10^{-5}
Semiconductors:	
Dense silicon carbide	10
Boron carbide	0.5
Germanium (pure)	40
Fe_3O_4	10^{-2}
Insulators:	
SiO_2 glass	$>10^{14}$
Steatite porcelain	$>10^{14}$
Fire-clay brick	10^{8}
Low-voltage porcelain	10^{12}–10^{14}

Variation de la conductivité des principales classes de matériaux avec la température

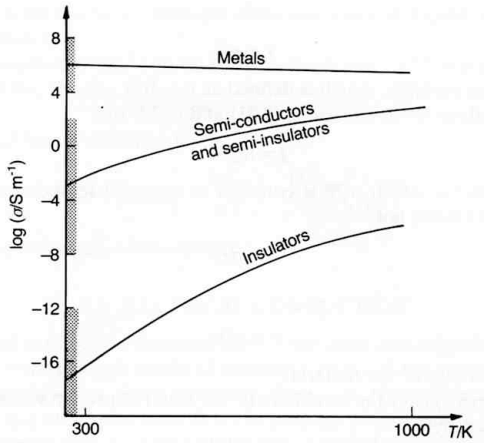
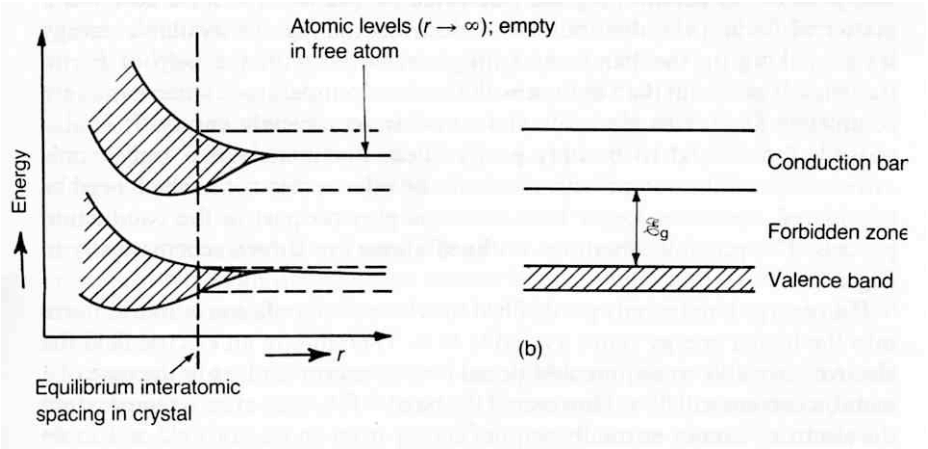


Table 2.3 Conductivity characteristics of the various classes of material

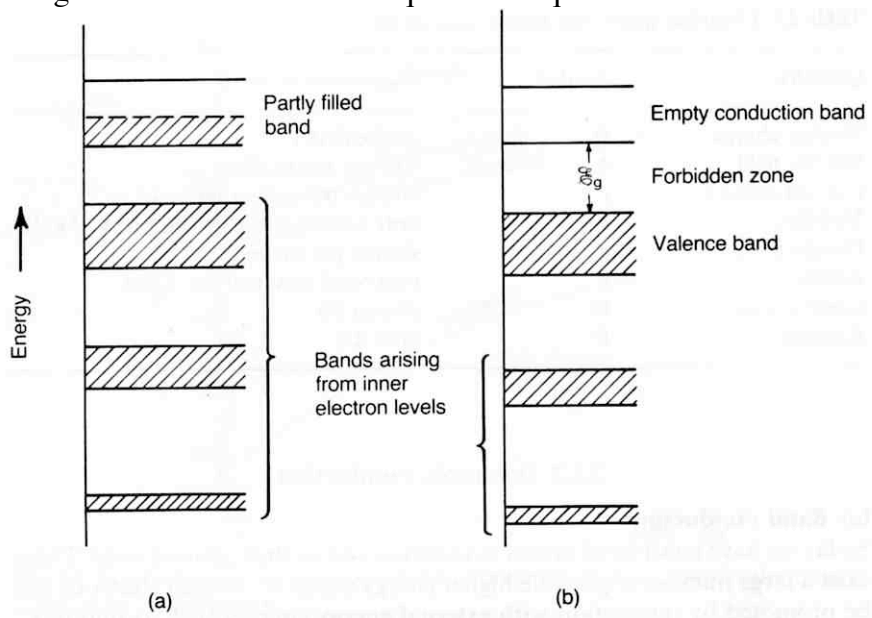
Material class	*Example*	*Conductivity level*	$d\sigma/dT$	*Carrier type*
Metals	Ag, Cu	High	Small, negative	Electrons
Semiconductors	Si, Ge	Intermediate	Large, positive	Electrons
Semi-insulators	ZrO_2	Intermediate	Large, positive	Ions or electrons
Insulators	Al_2O_3	Very low	Very large, positive	Ions or electrons, frequently 'mixed'

Conduction électronique

Structure électronique de bandes des solides cristallins. Lorsque les atomes se “condensent” pour former un cristal, les niveaux d’énergie électronique des atomes s’élargissent en bandes d’énergies discrètes.



Les niveaux d’énergie profonds constituent les bandes de valence de l’atome, le dernier niveau est la bande de conduction. Lorsque celui-ci est partiellement rempli par des électrons, le matériau est conducteur : c’est le cas des métaux. Pour les céramiques la bande de conduction est vide. Elle est séparée de la bande de valence par un “gap” dont la hauteur en énergie contrôle les caractéristiques électriques du matériau.

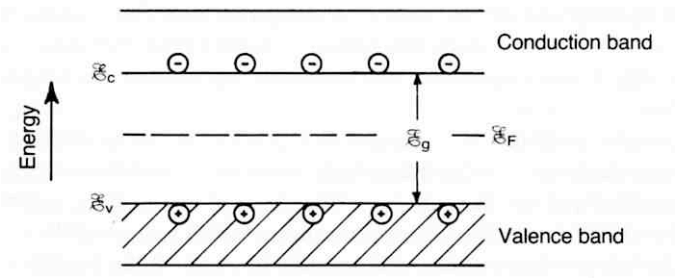


Structure de bandes (a) conducteur (b) semi-conducteur et isolant

Par effet de la température, certains électrons verront leur énergie augmenter, ce qui leur permettra de franchir le gap et peupler la bande de conduction. En quittant la bande de valence, l'électron laisse un trou qui forme ainsi un deuxième type de porteur de charge.

La statistique de Fermi-Dirac nous permet d'évaluer la densité d'électrons (n) dans la bande de conduction et la densité de trous (p) dans la bande de valence .

Si une petite fraction d'électrons de valence a été excitée thermiquement vers la bande de conduction :



on a p = n
La densité d'electrons dans la bande conduction s'écrit :

$$n = \int_{\mathcal{E}_c}^{\mathcal{E}_{top}} Z(\mathcal{E})F(\mathcal{E})d\mathcal{E}$$

où $Z(\mathcal{E})d(\mathcal{E})$ représente le nombre total d'états dans le domaine d'énergie $d\mathcal{E}$ autour de $\mathcal{E}$ par volume unitaire de solide et la fonction de Fermi-Dirac $F(\mathcal{E})$ représente la fraction d'états occupés.

$$F(\mathcal{E}) = \left[\exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{\mathcal{F}}}{kT}\right) + 1\right]^{-1}$$

où $\mathcal{E}_F$ est l'énergie du niveau de Fermi

Simplification : $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F >> kT$
en effet $kT \approx 0{,}025$ ev et $\mathcal{E} - \mathcal{E}_F > 0{,}2$ ev

d'où :

$$n = N_c\left[\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_F}{kT}\right)\right]$$

$$p = N_v\left[\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_V}{kT}\right)\right]$$

N_c et N_v sont les densités d'état des électrons et des trous.
$N_c \approx N_v \approx 10^{25}\ m^{-3}$

En fait $\mathcal{E}_F$ est approximativement au milieu du gap

$$\boldsymbol{n} \approx 10^{25}\left[\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_F}{\boldsymbol{kT}}\right)\right] \approx 10^{25}\left(-\frac{\mathcal{E}_G}{2\boldsymbol{kT}}\right)$$

on peut écrire $\sigma = nu_e e + pu_t e$

avec e la charge, u_e et u_t mobilité des electrons et des trous

d'où

$$\sigma \approx 10^{25}\boldsymbol{e}(\boldsymbol{u}_e + \boldsymbol{u}_t)\left[\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_G}{2\boldsymbol{kT}}\right)\right]$$

on montre expérimentalement que u_e, u_t,varient très peu avec la température.

on retiendra : $$\boxed{\sigma = \sigma_0\left[\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_G}{2\boldsymbol{kT}}\right)\right]}$$

Variation de la conductivité (conduction électronique) en fonction de la température, suivant un graphe d'Arrhenius pour des céramiques.

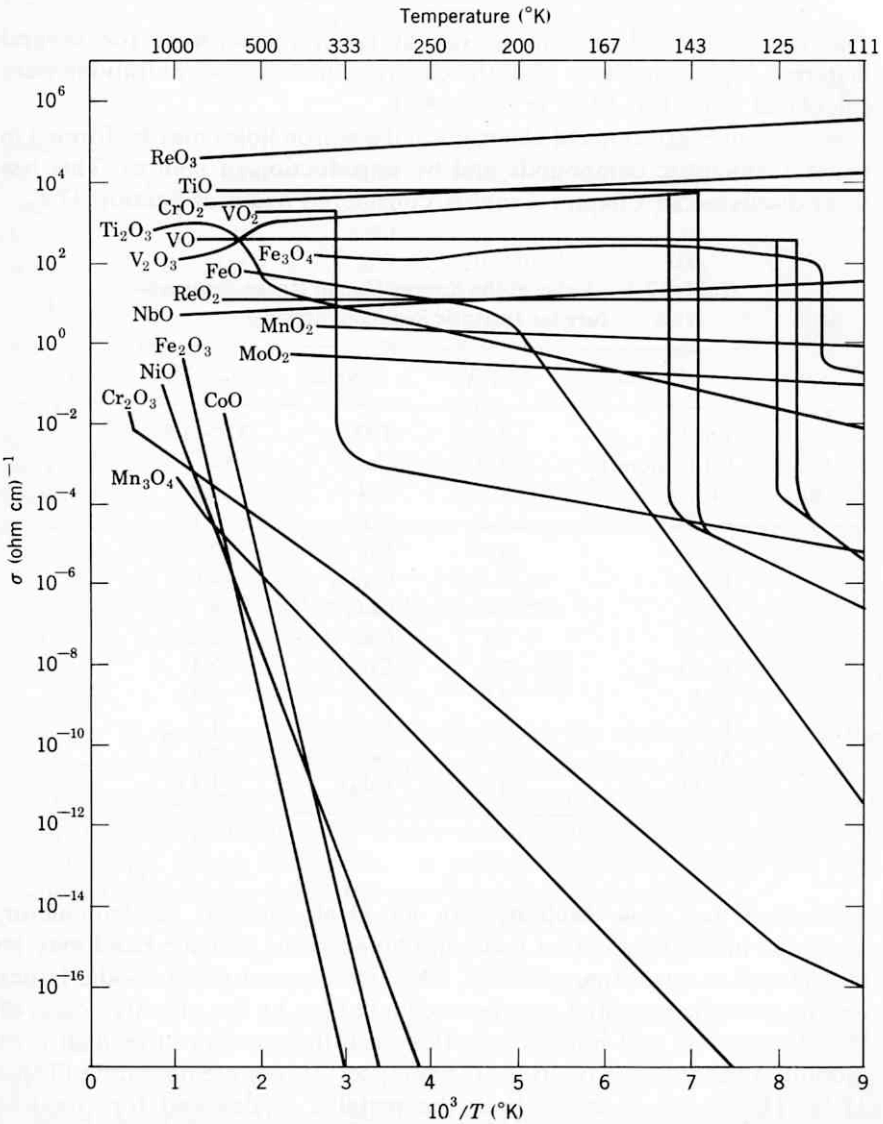


Fig. 17.11. Temperature dependence of the electrical conductivity of several electronically conducting oxides. Courtesy D. Adler.

Conduction ionique

Elle intervient par déplacement de lacunes dans le cristal. Elle dépend donc de la concentration en lacunes, liée à la vitesse d'auto-diffusion

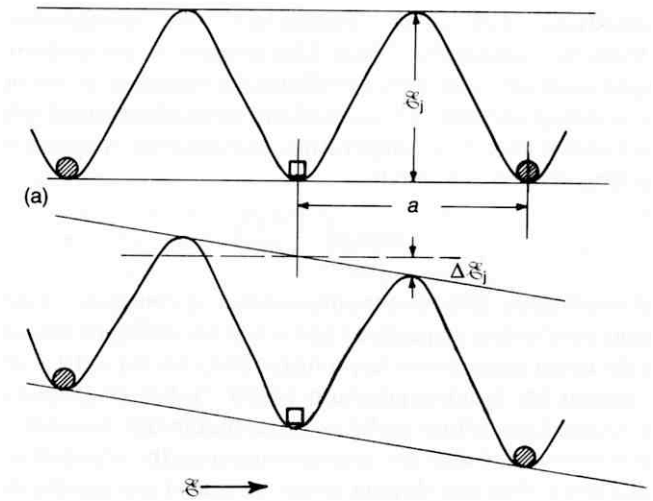
La concentration en lacunes (défauts de type Schottky) varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius:

$$n_S = N_0 \ \exp \frac{-\Delta H}{2kT}$$

ΔH est l'enthalpie associée à la formation du défaut.

Remarque : un défaut de type Schottky, est formé d'une lacune anionique et cationique. La conduction est assurée essentiellement par les lacunes des ions de faibles tailles (cation en général plus mobile au sein du réseau cristallin), si la différence de taille entre anion et cation est très grande (comme dans le cas de NaCl) la conduction sera assurée par les lacunes de Na^+.

La conduction ionique se fait par déplacement de lacune, donc saut des ions de sites en sites. Pour ce saut, l'ion doit franchire la barrière énergétique correspondant au potentiel électrostatique entre deux sites.



<u>En l'absence de champ électrique</u>, la probabilité de saut est la même dans toutes les directions.

<u>Sous un champ électrique</u>, le potentiel est dissymétrique : la probabilité de saut devient plus grande : dans le sens du champ pour un cation dans le sens inverse du champ pour un anion.
L'abaissement de la barrière de potentiel est donné par : $\Delta \mathcal{E}_j = e\,E\,a/2$

La densité de courant : J = n Q u E

la mobilité est ici la fréquence ou probabilité de saut d'un site vers un site adjacent. Pour un solide ionique cristallin,

$$J = \frac{n_v}{N}\frac{A}{T}E\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_j}{kT}\right)$$

ex : pour NaCl n_v/N est la fraction de site Na^+

d' où

$$\sigma = \frac{A}{T}\exp\left\{-\frac{1}{kT}\left(\mathcal{E}_j + \frac{\Delta Hs}{2}\right)\right\}$$

ΔH énergie de formation des lacunes, $\mathcal{E}_j$ énergie de migration. A constante rendant compte de l'état vibrationnel et du volume atomique.
La dépendance de la conductivité en fonction de la température est dominée par le terme exponentiel, et on écrit souvent :

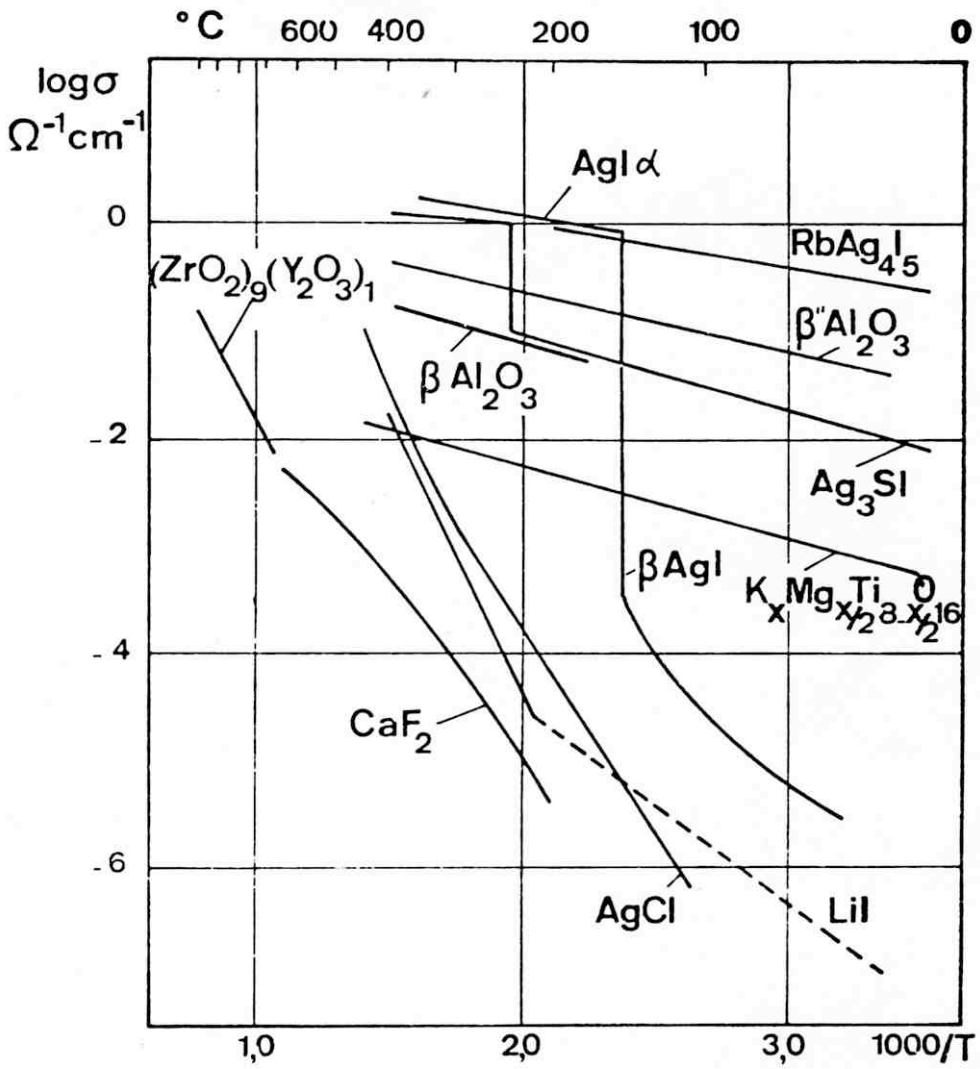
$$\boxed{\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{kT}\right)}$$

avec $\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_j + \Delta H_S/2$

et σ_0 est considéré comme un terme indépendant de la température

A haute température le régime (intrinsèque) caractérise l'énergie $\mathcal{E}_i$ nécessaire pour créer et déplacer des défauts et à plus basse température le régime (extrinsèque) caractérise l'énergie $\mathcal{E}_j$ seulement nécessaire pour la migration de ces défauts.

Variation de la conductivité (conduction ionique) en fonction de la température, suivant un graphe d'Arrhenius pour des céramiques.



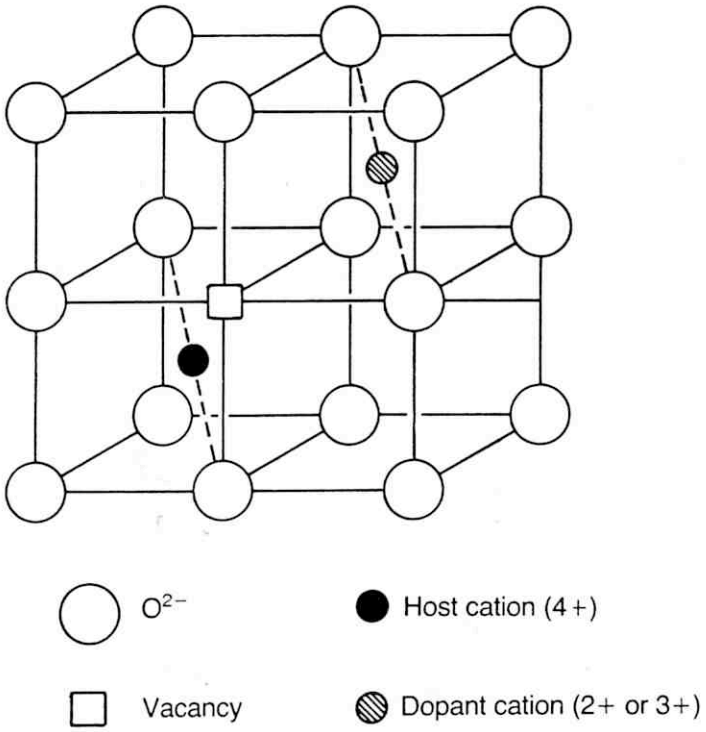
Exemples d'applications

Matériaux à forte conductivité ionique : ZrO2 stabilisée, comme sonde à oxygène.

La zircone pure possède trois variétés allotropiques : monoclinique (1170°C) quadratique (2370°C) cubique.

Le passage de la phase quadratique à monoclinique s'accompagne d'une contraction volumique de 5%, produisant la fissuration et la fragmentation du matériau.

La substitution d'ions Zr^{4+} par des ions de valence plus faible (Ce^{3+}, Y^{3+}, Zr^{4+}, Ca^{2+}) produit la formation de lacunes anioniques ayant pour effet une stabilisation à température ambiante de la phase cubique de structure fluorine.



L'excès de lacunes dans la phase stabilisée produira par ailleurs une augmentation de la conductivité ionique (les lacunes facilitent le déplacement des ions mobiles). Celle-ci est maximale pour 7-8% mol de dopant.

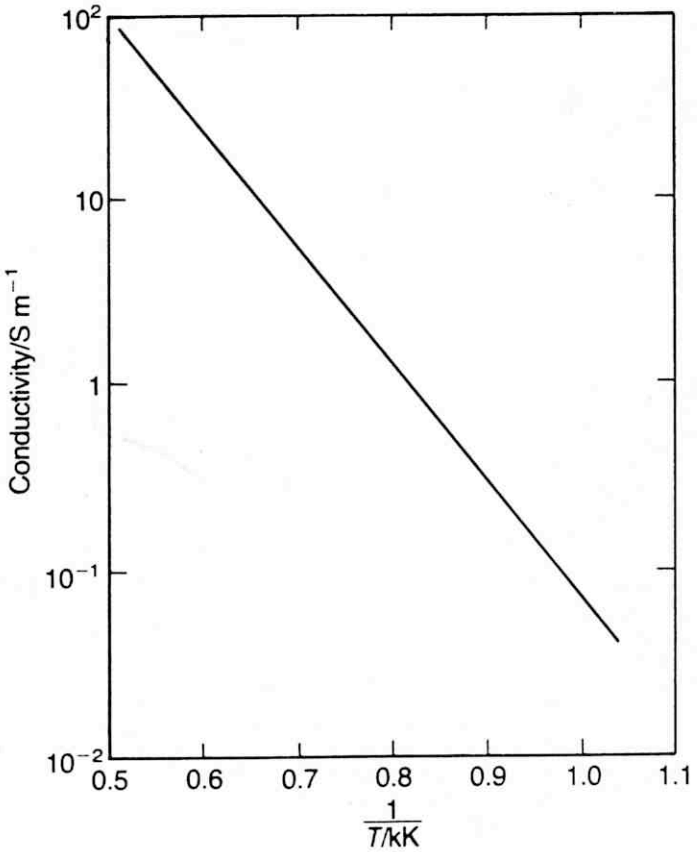


Fig. 4.27 Electrical conductivity of $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$.

Modèle par déplacement de lacunes anioniques

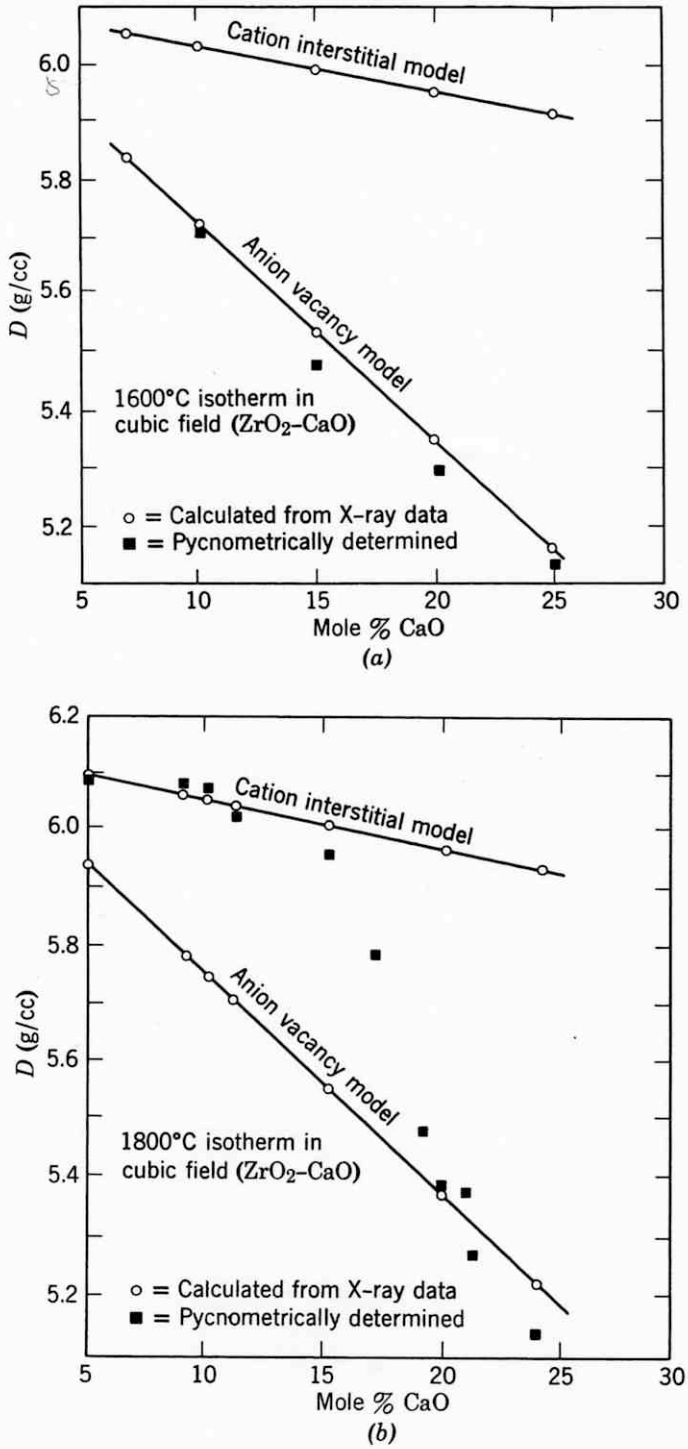
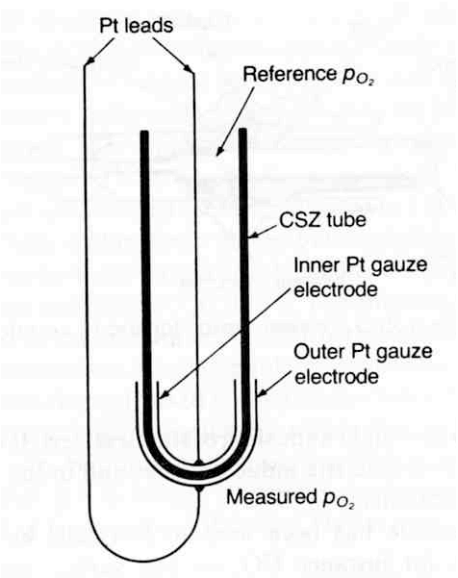


Fig. 4.4. Change in density on the addition of CaO to ZrO_2 in solid solution quenched from (*a*) 1600°C and (*b*) 1800°C. At 1600°C each Ca^{2+} addition is accompanied by the formation of a vacant lattice site. At 1800°C there is apparently a change in defect type with composition. From A. Diness and R. Roy, *Solid State Communication*, 3, 123 (1965).

Application : **Sonde à oxygène**

La forte mobilité des ions dans l'électrolyte solide sert à la mesure de la pression partielle en oxygène dans un mélange gazeux.



Exemple de cellule de mesure de pO_2

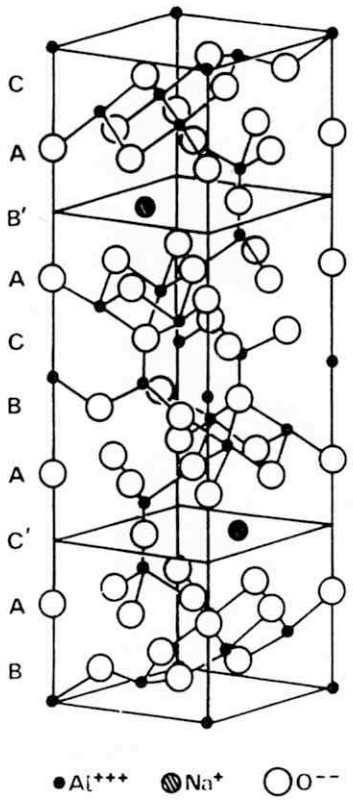
Une différence de pression en oxygène sur les deux faces d'une paroi de zircone produit une différence de potentiel chimique auquel est liée une force électromotrice :

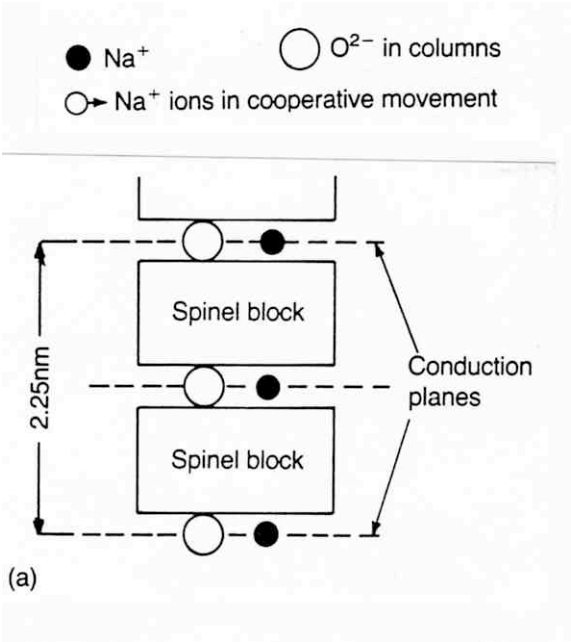
$$\Delta G = - RT \ln \frac{p_1}{p_2} = -z F \mathcal{E} \quad (z = 4 \text{ pour } ZrO_2)$$

Les alumines β

Les alumines β sont des aluminates non stœchiométriques dont les plus importantes ont des compositions voisines de $Na_2O.11Al_2O_3$ (alumine β), $Na_2O.8Al_2O_3$ (alumine β'), $Na_2O.5Al_2O_3$ (alumine β").

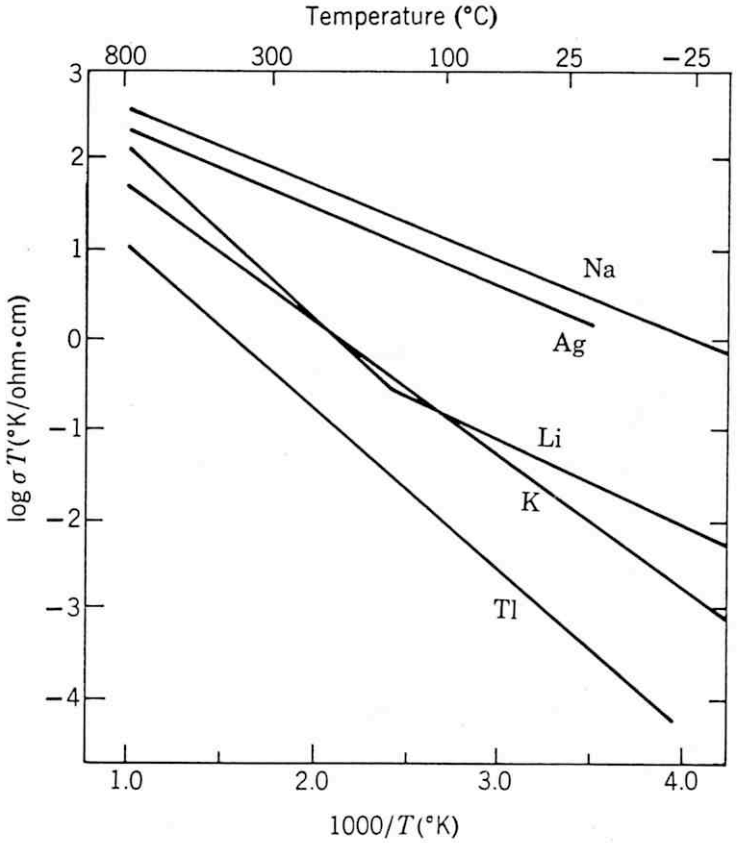
Ces matériaux présentent une structure cristallographique en couche dans laquelle on introduit un ion alcalin (Na^+) situé dans les plans miroirs. La conductivité ionique est gouvernée par la mobilité des ions Na+ dans ces plans.





D'autres alcalins peuvent être utilisés tels que K, Li,....
Le contrôle de la microstructure sera très important pour la qualité des propriétés (anisotropie, joints de grains)

La conductivité est fortement influencée par le type d'ion M^+



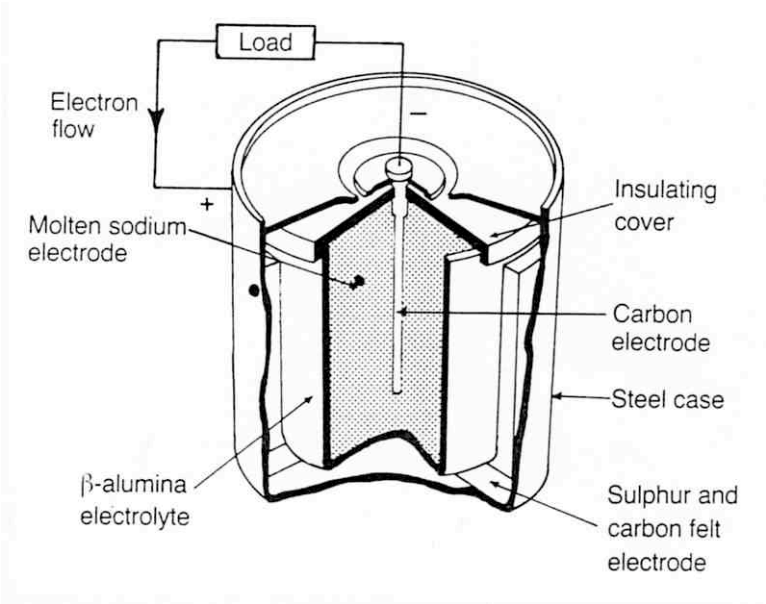
Application : batterie Na-S

Composants Na(1) | alumine-β | S(1)

la réaction est la suivante:

$$2Na + 5S \leftrightarrow Na_2S_5$$

à 300°Cavec du sodium et du soufre liquide



Céramiques conductrices : propriétés résistives

1. <u>Eléments chauffants haute température</u>

a) SiC

liaisons covalentes, structure ≡ diamant

transformation allotropique SiC β (cubiq.) → SiC α (hexa.) (2000°C)

forte résistance à la rupture à haute température)

haute conductivité thermique

faible coeff. dilatation (choc thermique)

Utilisation jusqu'à 1650°C à l'air

à t <800°C , la resistance ohmique dépend des impuretés

à t >800°C elle ne varie pas beaucoup($\rho \sim 10^{-3}$ Ωm à 1000°C)

b) $MoSi_2$

formation de couches de silicates protectrices à hte temp.

utilisation jusqu'à 1500°C

ρ : $2{,}5.10^{-7}$ à 20°C → 4.10^{-6} à 1800°C (≡ métaux)

c) chromite de lanthane $LaCrO_3$ et SnO_2

$LaCrO_3$:Tf=2500°C, hte cond. élect (100Sm-1),

résistance à la corrosion

2. <u>Résistances ohmiques</u>

utilisation dans l'électronique : 10^3-10^8Ω

résistivité des matériaux < 10^{-6} Ωm

Fabrication de films par CVD ou "sputtering"

Fims conducteurs transp. : verre ITO (Indium Tin Oxide)

90 In_2O_3-10SnO_2

3. <u>Résistances dépendantes de la tension : varistances</u>

hte résistance à basse tension, faible à hte tension

⇨ protection contre les transitoires hte tension

Caractérisées par $\boxed{I = k_I U^{\alpha}}$ et puissance dissipée $\boxed{P = k_I U^{\alpha+1}}$

Matériau varistance type : ZnO +additifs(1%)

Ex : 96,5ZnO-0,5Bi_2O_3-1,0CoO-0,5MnO-1,0 Sb_2O_3-0,5 Cr_2O_3

Rôle important des ions Mn(2+ et 3+), Co,Cr
⇨couche sur grains de ZnO : $\rho_{ext}>\rho_{int}$

Ceramiques isolantes (diélectriques)

Les diélectriques sont des matériaux résistivité très élevée. Ils présentent généralement une bande bande interdite très large (qques eV)

0,025 eV (25°C) < kT < 0,11 eV(1000°C)

donc pas de saut dans la bande de conduction

c'est le cas des matériaux à liaison ionique ou covalente (e très localisés), en particulier de la plupart des céramiques

Rappel :

Pour un condensateur à plaques // séparées par du vide d'une distance **t,** avec une ddp **V** appliquée, et soit la densité de charges en surface **D**, on a :

$D=\varepsilon_0 V/t= \varepsilon_0 E$ ε_0: permittivité du vide

Si le matériau est diélectrique il y a une polarisation P entre les plaques :

et $D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon E$ ε : *permittivité* du matériau

On définit aussi $\varepsilon_r= \varepsilon/\varepsilon_0$: *permittivité relative*

et tgδ : *facteur de perte* (δ : déphasage entre P et E si champ alternatif)

Céramiques diélectriques à faible permittivité (ε_r < 15)

1. <u>Porcelaines</u>

- à base d'argile

aluminosilicates : Al2(Si2O5)(OH)4 (kaolinite)

microstructure : particules de quartz ou alumine dans une matrice vitreuse (argile)

- à base de talc (Mg3Si4O11.H2O) (stéatite)

- cordiérite : Mg2Al4Si5O18 (résistance au choc thermique)
- stéatite : MgSiO3 (faibles pertes diélectriques)
- forstérite : Mg2SiO4 (très bonnes caract. diél. mais faible résistance au choc thermique)

2. <u>Alumine</u>

bauxite hydratée (Al2O3.2H2O) → Al2O3 γ → Al2O3 α

ce matériau est utilisé dans les domaines nécessitant de très bonnes propriétés diélectriques avec un haute résistance mécanique et une bonne conductivité thermique.

Ex : bougies d'allumages d'automobiles

3. Nitrure d'aluminium AlN

applications comme substrat en électronique

Céramiques diélectriques à permittivité moyenne ($\varepsilon_r \sim 300$)

3 domaines :

- capacités dans les transmetteurs hte puissance 0,5-50MHz
- capacités stables pour l'électronique (± 1%) 1k-100MHz
- cavités résonnantes micro-ondes 0,5-50GHz (± 0,05%)

Généralement: structure avec des MO_6 connectés (M=Ti, Zr...)

Rutile :

TiO2 : 3 formes cristallines : anatase, brookite et rutile.

A 800°C anatase, brookite → rutile

Structure anisotrope : $\varepsilon_r = 170$ (c) et 90 (a)

Excellent isolant mais peut être facilement réduit ⇒ modification des propriétés

migration des sites lacunaires en O^{2-}

ajout d'ions donneurs (Nb^{5+})