

Université Mohammed Seddik Ben Yahia-Jijel
Faculté des Sciences exactes et informatique
Département de Physique

Propriétés des Défauts

Cours pour L3: Physique des Matériaux
2022-2023

M.A. Lahmer

Plan du cours

Introduction générale

Chapitre 1:

Structure cristalline des matériaux

Chapitre 2:

Défauts intrinsèques

Chapitre 3:

Défauts extrinsèques

Chapitre 4:

Matériaux sous irradiation

Chapitre 2 :

Défauts intrinsèques

Chapitre 2

Introduction : Dans une structure cristalline **parfaite**, il y a une répétition ordonnée du réseau dans toutes les directions de l'espace. Cependant, les vrais cristaux ne sont pas parfaits, ils contiennent toujours un nombre considérable d'imperfections, ou de défauts, qui affectent leurs propriétés physiques, chimiques, mécaniques et électroniques. Il convient de noter que les défauts n'ont pas nécessairement des effets néfastes sur les propriétés des matériaux. Ils jouent un rôle important dans des processus tels que la déformation, le recuit, la précipitation, la diffusion et le frittage.

Définition : On appelle défaut cristallin, tout écart de la périodicité du cristal.

Chapitre 2

Les différents types des défauts

Tous les défauts et imperfections peuvent être facilement classés en quatre divisions principales :

- *Défauts ponctuels*
- *Défauts linéaires*
- *Défauts plans*
- *Défauts volumiques.*

Les défauts ponctuels sont inhérents à l'état d'équilibre et donc déterminés par la température, la pression et la composition. Cependant, la présence et la concentration des autres défauts dépendent de la façon dont le métal a été formé à l'origine et ensuite traité.

Chapitre 2

Les défauts intrinsèques

Définition : Les défauts intrinsèques sont des défauts ponctuels ou complexes qui apparaît dans le matériau dus à des imperfections atomiques dans le matériau ou suite d'erreurs d'empilement et qui sont liés seulement aux atomes qui composent le matériau et ne sont pas du tout liés aux atomes étrangers.

Types des défauts intrinsèques:

- Défauts ponctuels : Lacune, Auto-interstitiel, bi-lacunes, Frenkel, Schottky.
- Dislocations
- Joint de grains
- Fautes d'empilement

Chapitre 2

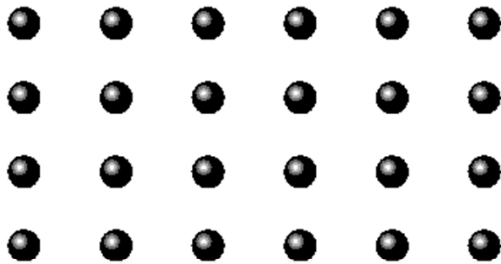
Les défauts ponctuels

Définition : Un *défait ponctuel* est une irrégularité du réseau associée à un atome manquant (lacune), à un atome supplémentaire (interstitiel) ou à un atome d'impureté (substitutionnel ou dopant).

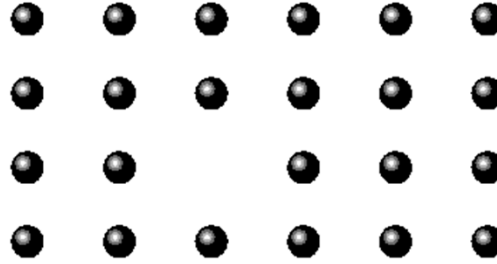
En raison de leur petite taille, les défauts ponctuels ne produisent généralement que des distorsions très locales dans le réseau cristallin. Cependant, leur présence peut être importante, par exemple, pour favoriser la diffusion dans le réseau cristallin.

Chapitre 2

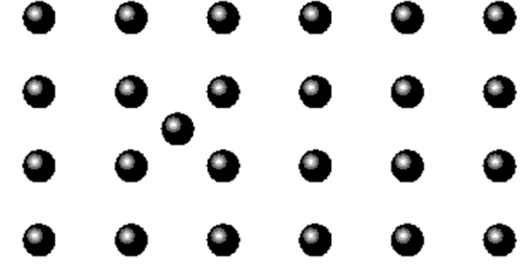
Les défauts ponctuels intrinsèques



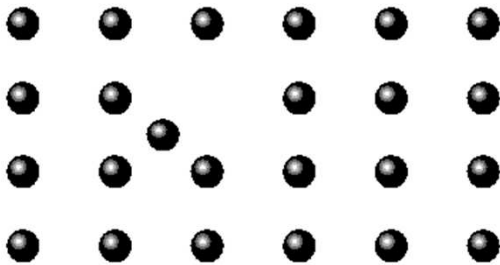
Parfait



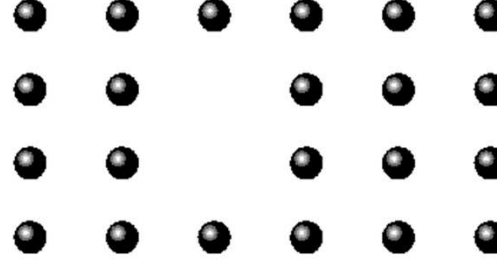
Lacune



Auto-interstitiel



défaut de Frenkel



Bi-Lacune

Chapitre 2

Les défauts ponctuels : a. les Lacunes

La lacune : C'est un atome manquant (absent) d'un site normal du réseau cristallin.

Les lacunes sont créées lors de la solidification en raison d'un remplissage (empilement) imparfait. elles se produisent également lors du traitement à des températures élevées (à cause des vibrations de hautes amplitudes due à l'agitation thermique).

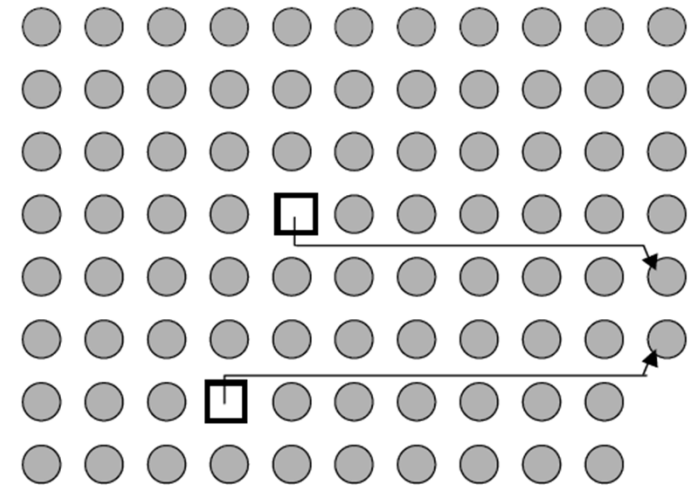
Chapitre 2

b. Les Lacunes : Energie de formation et concentration

Considérons le cas d'un matériau simple constitué d'un seul type d'atomes (un métal par exemple), la concentration de lacune de ce matériau à une température T est régit par l'équilibre thermodynamique. La thermodynamique statistique est un outil pratique pour déduire la concentration des lacunes du réseau à l'équilibre thermique. Considérons un cristal élémentaire constitué de N atomes. Nous supposons que la concentration de lacunes est faible de tel sorte que les interactions entre eux peuvent être négligées. A température finie T , N_V sites vacants sur le réseau sont formés. Le nombre total de sites de réseau est alors: $N' = N + N_V$

Chapitre 2

L'introduction d'un défaut dans un cristal s'accompagne d'une augmentation de son énergie interne U ou de son enthalpie H ($H \approx U$ pour les phases condensées) et également d'une augmentation importante de l'entropie S du système, car le défaut introduit dans la structure cristalline un désordre configurationnel supplémentaire.



La diminution de l'enthalpie libre G du système due à la formation de lacunes est: $\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_V$

En absence d'interactions, toutes les configurations distinctes de N_V lacunes sur les N' sites du réseau ont la même énergie. L'entropie configurationnelle peut être exprimée par l'équation de Boltzmann

$$S_{conf} = k_B \ln(W_V)$$

où W est le nombre de façons distinctes de répartir les N_V lacunes sur les N' sites du réseau .

Chapitre 2

Les règles combinatoires nous disent que :

$$W_V = \frac{N'!}{N_V! N!}$$

En utilisons la formule de Stirling:

$$\ln(W_V) \approx (N + N_V) \ln(N + N_V) - N_V \ln(N_V) - N \ln(N)$$

Le nombre de monolacunes à l'équilibre (N_{Ve}), est obtenu lorsque l'énergie libre de Gibbs du système est minimisé par rapport à N_V , sous la contrainte que le nombre d'atomes N , est fixe.

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial N_V} = 0$$

Ce qui nous donne:

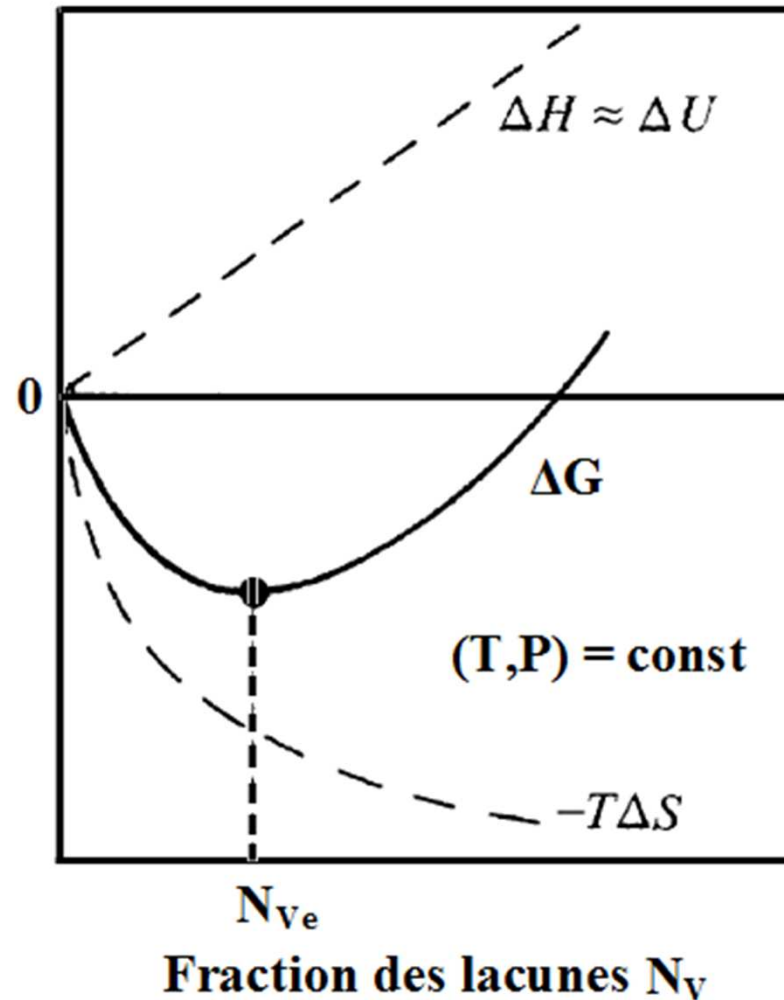
$$N_{Ve} \approx N e^{-\frac{\Delta H_f}{k_B T}}$$

ΔH_f est l'enthalpie de formation de la lacune et il est donné par l'expression:

Chapitre 2

$$\Delta H_f = -k_B \frac{\partial C_V^e}{\partial (1/T)}$$

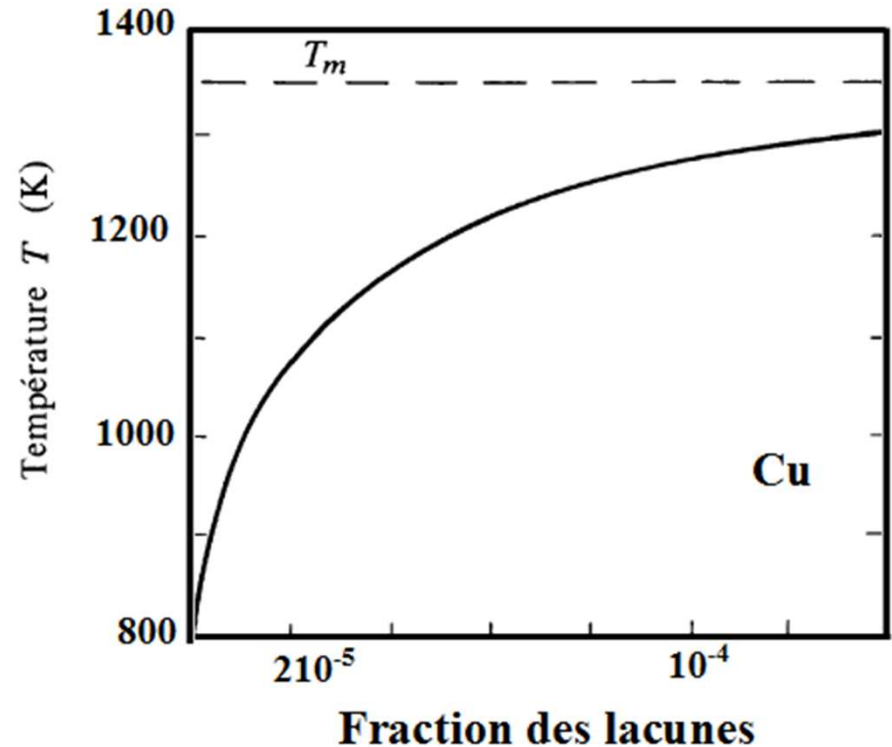
$$\text{Avec: } C_V^e = N_{Ve}/(N + N_{Ve})$$



Chapitre 2

Effet de la température

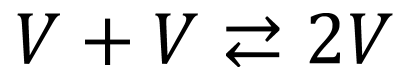
A chaque température, il existe une *concentration d'équilibre* en lacunes. Cette concentration d'équilibre (fraction molaire C_V^e), qui tend vers zéro lorsque la température approche de 0 K, augmente avec la *température*.



Chapitre 2

b. Les bi-Lacunes

Les bi-lacunes ($2V$) sont des défauts ponctuels qui se forment dans un cristal comme le complexe le plus simple de lacunes (V). Ceci est une conséquence de l'équilibre masse-action pour la réaction



La probabilité qu'un site de réseau donné dans un cristal monoatomique soit vacant est égale à la fraction des lacunes isolés. Supposons qu'une bi-lacune est formée de deux lacunes sur des sites de réseau les plus proches voisins. Pour les lacunes sans interaction, la probabilité de former une bi-lacune est proportionnelle à C_V^2 .

Chapitre 2

Pour un réseau caractérisé par nombre de coordination Z , la fraction d'équilibre des bi-lacunes C_{2V}^e qui se forment peut être donnée par $\frac{Z}{2} (C_V^e)^2$. Cependant, il y a aussi un gain d'enthalpie (et d'entropie) lorsque deux lacunes sont situées sur des sites de réseau adjacents. Moins de liaisons avec les atomes voisins doivent être rompues, lorsqu'une deuxième lacune se forme à côté d'une déjà existante. Les interactions entre les deux lacunes sont représentées par une énergie libre de Gibbs de liaison ΔG_{2V}^B :

$$\Delta G_{2V}^B = \Delta H_{2V}^B - T \Delta S_{2V}^B$$

Pour $\Delta G_{2V}^B > 0$, l'interaction est attractive et la liaison se produit, alors que pour $\Delta G_{2V}^B < 0$, elle est répulsive.

Chapitre 2

A partir des relations precedentes, la concentration des bi-lacunes à temperature T (à l'équilibre) s'ecrit:

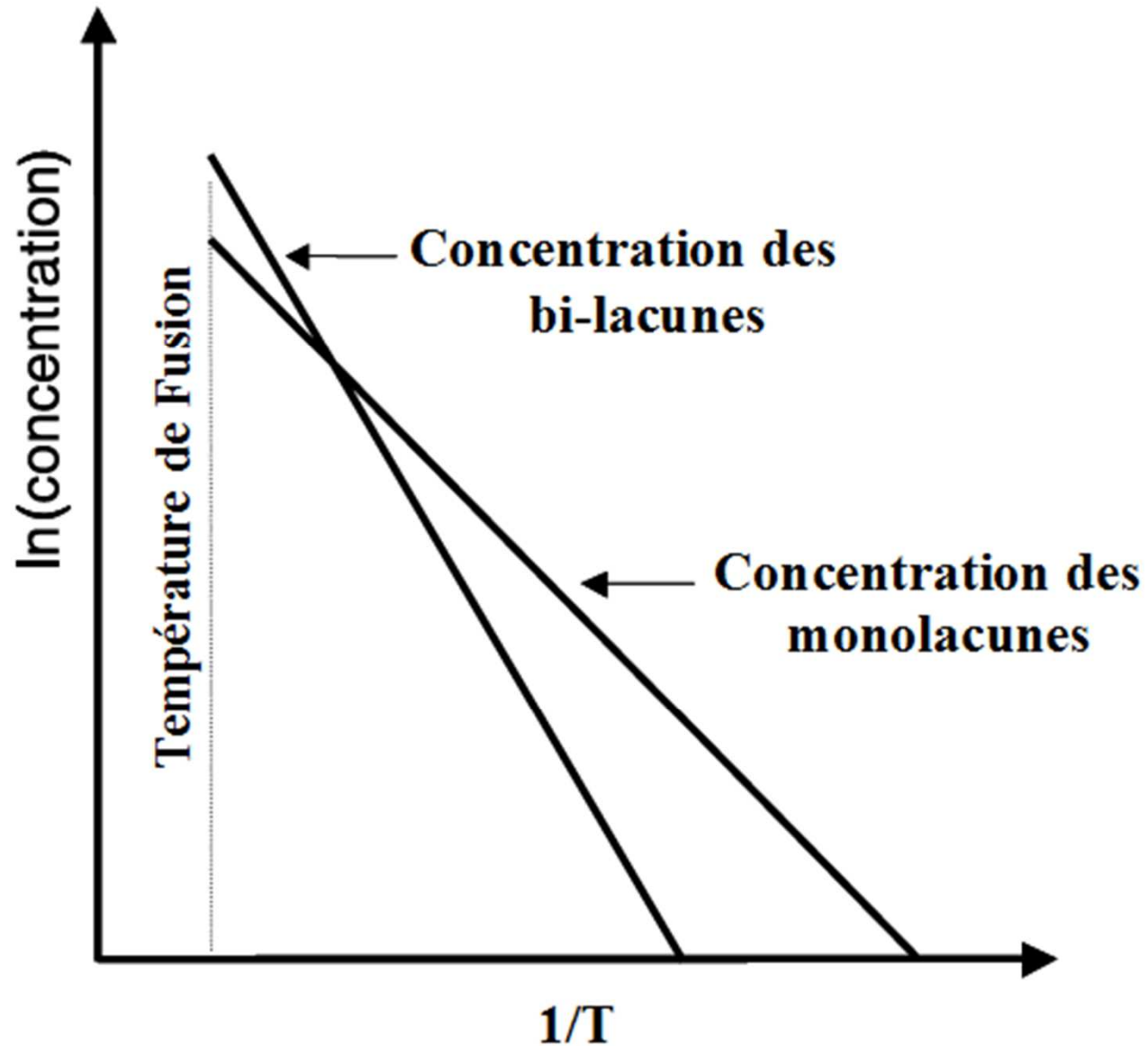
$$C_{2V}^e = \frac{Z}{2} \exp\left(\frac{\Delta G_{2V}^B}{k_B T}\right) (C_V^e)^2$$

Cette dernière équation montre qu'à l'équilibre thermique, la concentration de bi-lacunes augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température que la concentration de monolacunes. D'autre part, la concentration d'équilibre des lacunes augmente également avec l'augmentation de ΔG_{2V}^B .

La concentration totale à l'équilibre des sites vacants du réseau, C_V^{tot} , en présence de mono- et bi-lacunes est alors:

$$C_V^{tot} = 2C_{2V}^e + C_V^e$$

Chapitre 2



Chapitre 2

Pour une fraction typique des monolacunes dans les métaux de 10^{-4} au voisinage de la température de fusion, la fraction de bi-lacunes sans interaction serait $(Z/2) \times 10^{-8}$.

Des énergies d'interaction typiques de quelques 0,1 eV augmentent la concentration de bi-lacunes par des facteurs de 10 à 100. Par conséquent, la concentration de bi-lacunes à l'équilibre thermique est inférieure ou très inférieure à celle des monolacunes.

Chapitre 2

c. Détermination de la concentration de lacunes

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la détermination de la concentration de lacunes dans les matériaux. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer:

- La dilatométrie différentielle (DD).
- La résistivité électrique.
- la spectroscopie d'annihilation de positons (PAS).

La précision de chaque méthode dépend du type de matériau (métal, semiconducteur, oxyde, ..) et du comportement de défaut.

Chapitre 2

c1. La dilatométrie différentielle (DD)

la dilatométrie différentielle (DD) est la méthode classique pour la détermination de la concentration absolue des lacunes. L'idée de base dans cette technique est de comparer les changements de volume macroscopiques et microscopiques en fonction de la température.

Pour comprendre cette méthode, considérons un cristal monoatomique avec N atomes. Soit V_0 le volume macroscopique du cristal parfait et Ω_0 le volume par site de réseau. Un état sans défaut peut généralement être réalisé en refroidissant lentement à des températures suffisamment basses. Tant que la concentration thermique des sites vacants du réseau est négligeable, nous avons: $V_0 = N \Omega_0$

Chapitre 2

Avec l'augmentation de la température, le volume augmente en raison de la dilatation thermique et de la formation de nouveaux sites de réseau.

Soient $V(T)$ et $\Omega(T)$ le volume macroscopique du crystal et le volume per site respectivement. La variation du volume macroscopique est donnée par:

$$\Delta V = V(T) - V_0 = (N + n)\Omega(T) - N\Omega_0 = N\Delta\Omega + n\Omega(T)$$

n est le nombre des nouveaux sites du réseau créés.

À partir de la relation précédente, nous pouvons déduire que:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} + \frac{n}{N} \frac{\Omega(T)}{\Omega_0}$$

Chapitre 2

L'équation précédente montre les deux principales raisons physiques du changement de volume macroscopique : $\frac{\Delta\Omega}{\Omega_0}$ est la dilatation thermique de la cellule unitaire et le deuxième terme du côté droit représente la concentration des nouveaux sites de réseau formés.

Si n_V lacunes et n_I auto-interstitiels sont créés, nous avons donc $n = n_V - n_I$ nouveaux sites de réseau. La différence entre la fraction des auto-interstitiels (C_I^e) et la fraction des sites lacunes (C_V^e) est donnée (en négligeant l'effet de la dilatation thermique dans le rapport $\frac{\Omega(T)}{\Omega_0}$) par:

$$C_V^e - C_I^e = \frac{\Delta V}{V_0} - \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0}$$

Chapitre 2

Dans le cas des métaux, les auto-interstitiels ne sont pas considérés comme des défauts d'équilibre. Nous pouvons donc écrire:

$$C_V^e = \frac{\Delta V}{V_0} - \frac{\Delta \Omega}{\Omega_0}$$

Pour un matériau cubique, la relation précédente peut être exprimée comme suivant:

$$C_V^e = 3 \left(\frac{\Delta l}{l_0} - \frac{\Delta a}{a_0} \right)$$

où $\Delta l / l_0$ est le changement de longueur relative de l'échantillon et $\Delta a / a_0$ le changement de paramètre de réseau.

Note importante: dans les expériences DD, le changement de longueur macroscopique (l) et l'expansion de la cellule unitaire doivent être mesurés simultanément.

Chapitre 2

