

# MATÉRIAUX ÉLECTROTECHNIQUES

Les questions relatives à la structure et aux propriétés des matériaux utilisés dans les équipements électriques et électroniques sont exposées. Les effets et phénomènes électrophysiques dans les conducteurs, les diélectriques, les semi-conducteurs et les matériaux magnétiques sont examinés. Une attention considérable est accordée aux effets cinétiques dans les semi-conducteurs, aux propriétés des matériaux semi-conducteurs de base, aux métaux et aux nanomatériaux. Des exemples d'applications pratiques des matériaux considérés sont donnés.

Destiné aux étudiants des universités techniques spécialisés dans l'ingénierie électrique, l'ingénierie électronique, l'automatisation et l'ingénierie radio.

Mykola Gorbachuk est titulaire d'un doctorat en physique et mathématiques avec une spécialisation en physique des semi-conducteurs et des diélectriques. Il travaille au Département de physique appliquée et de mathématiques supérieures de l'Université nationale de technologie et de design de Kiev, en Ukraine.

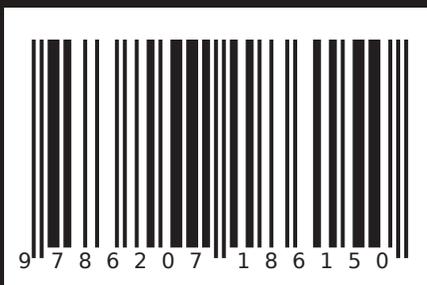


EDITIONS NOTRE **SAVOIR**



# MATÉRIAUX ÉLECTROTECHNIQUES

*Tutoriel*



EDITIONS NOTRE **SAVOIR**

Mykola Gorbachuk

---

**Mykola Gorbachuk**

**Mykola Gorbachuk**

**MATÉRIAUX ÉLECTROTECHNIQUES**

FOR AUTHOR USE ONLY

**Mykola Gorbachuk**

# **MATÉRIAUX ÉLECTROTECHNIQUES**

**Tutoriel**

FOR AUTHOR USE ONLY

**SciencaScripts**

**Imprint**

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

This book is a translation from the original published under ISBN 978-620-3-46212-8.

Publisher:

Scientia Scripts

is a trademark of

Dodo Books Indian Ocean Ltd. and OmniScriptum S.R.L publishing group

120 High Road, East Finchley, London, N2 9ED, United Kingdom

Str. Armeneasca 28/1, office 1, Chisinau MD-2012, Republic of Moldova, Europe

Printed at: see last page

**ISBN: 978-620-7-18615-0**

Copyright © Mykola Gorbachuk

Copyright © 2024 Dodo Books Indian Ocean Ltd. and OmniScriptum S.R.L publishing group

FOR AUTHOR USE ONLY

## **Introduction**

### **Matériaux électrotechniques - état actuel, perspectives de développement**

Les progrès scientifiques et technologiques modernes sont étroitement liés au développement et à la maîtrise de nouveaux matériaux. Ce sont les matériaux qui sont devenus le lien clé qui détermine le succès de nombreuses solutions d'ingénierie dans la création d'équipements électriques et de dispositifs électroniques. C'est pourquoi l'étude des matériaux occupe une place importante.

Le développement intensif de la science et de la technologie est impossible sans résoudre le problème de l'amélioration de la qualité et de la rentabilité des matériaux, qui constituent la base matérielle de tout produit. De nouveaux matériaux apparaissent à la suite d'une étude préliminaire approfondie des propriétés économiques, fonctionnelles et de consommation de diverses substances, ainsi que de la technologie de leur production et de leur traitement.

La pratique impose constamment des exigences diverses et de plus en plus strictes en ce qui concerne les propriétés et les combinaisons de propriétés des matériaux. En conséquence, le nombre et la gamme de matériaux augmentent. Aujourd'hui, le nombre de matériaux utilisés dans l'électrotechnique à des fins diverses se compte en dizaines de milliers.

# Chapitre 1. Informations générales sur les matériaux électriques

## 1.1. Classification des matériaux électriques

Les matériaux électriques sont des matériaux caractérisés par certaines propriétés en relation avec le champ électromagnétique et utilisés dans des technologies basées sur ces propriétés. Les différentes propriétés des matériaux sont affectées par les champs électriques ou magnétiques, séparément ou en combinaison.

En fonction de leur comportement dans un champ magnétique, les matériaux électriques sont divisés en deux catégories : les matériaux fortement magnétiques (aimants) et les matériaux faiblement magnétiques. Les premiers sont particulièrement utilisés dans l'ingénierie en raison de leurs propriétés magnétiques.

En fonction de leur comportement dans un champ électrique, les matériaux sont divisés en conducteurs, semi-conducteurs et diélectriques. La plupart des matériaux électriques peuvent être classés comme faiblement magnétiques ou pratiquement non magnétiques. Toutefois, même parmi les aimants, il convient de faire une distinction entre les conducteurs, les semi-conducteurs et les pratiquement non-conducteurs.

Les conducteurs sont des matériaux dont la principale propriété électrique est une forte conductivité électrique. Leur utilisation dans la technologie est principalement due à cette propriété, qui détermine la conductivité électrique spécifique élevée à température normale. Les semi-conducteurs sont des matériaux intermédiaires entre les matériaux conducteurs et diélectriques en termes de conductivité. Les diélectriques sont des matériaux dont la principale propriété électrique est la capacité à se polariser et dans lesquels un champ électrostatique peut exister. Par convention, les matériaux ayant une résistivité de  $\rho < 10^{-5}$  Ohm·m sont considérés comme des conducteurs, et les matériaux ayant une résistivité de  $\rho > 10^8$  Ohm·m sont considérés comme des diélectriques. En fonction de la structure et de la composition des matériaux, ainsi que de leurs conditions de fonctionnement, la résistivité des semi-conducteurs peut varier dans une fourchette de  $10^{-10}$  à  $10^{18}$  Ohm·m. Les métaux sont de bons conducteurs de courant électrique. Il est difficile de tracer une ligne claire entre les valeurs de résistivité des différents matériaux. Par exemple, de nombreux semi-conducteurs se comportent comme des diélectriques à basse température. En même temps, les diélectriques peuvent présenter les propriétés des semi-conducteurs lorsqu'ils sont chauffés à des températures élevées. La différence qualitative est que pour les métaux, l'état conducteur est l'état fondamental, alors que pour les semi-conducteurs et les diélectriques, il s'agit de l'état excité.

Du point de vue de la théorie des bandes, les métaux sont considérés comme des matériaux sans bande interdite ( $E_g = 0$ ), les semi-conducteurs avec  $E_g = 0-2$  eV, et les diélectriques avec  $E_g \geq 2$  eV.

Un diélectrique réel est d'autant plus proche du diélectrique idéal que sa conductivité spécifique est faible et que les mécanismes de polarisation lente associés à la dissipation de l'énergie électrique et à la production de chaleur sont peu prononcés.

Les propriétés passives et actives des diélectriques sont utilisées dans la technologie. Les propriétés passives des matériaux diélectriques sont mises à profit lorsqu'ils sont utilisés comme isolants électriques et comme diélectriques pour les condensateurs conventionnels. Les matériaux isolants électriques sont des diélectriques qui empêchent la fuite de charges électriques, c'est-à-dire qu'ils sont utilisés pour séparer les circuits électriques les uns des autres ou les parties conductrices des dispositifs, instruments et appareils des parties conductrices. Dans ces cas, la constante diélectrique du matériau ne joue pas de rôle particulier. Si un matériau est utilisé comme diélectrique pour un condensateur d'une certaine capacité et de dimensions réduites, il est souhaitable, toutes choses étant égales par ailleurs, que ce matériau ait une constante diélectrique élevée.

Les diélectriques actifs comprennent les ferroélectriques, les piézoélectriques, les pyroélectriques, les électroluminescents, les matériaux pour les émetteurs et les portes dans la technologie laser, et les électrettes.

Le développement de la radiotechnique a conduit à la création de matériaux qui combinent des propriétés haute fréquence spécifiques avec les paramètres physiques et mécaniques requis. Ces matériaux sont appelés matériaux haute fréquence.

Pour comprendre les propriétés électriques, magnétiques et mécaniques des matériaux, ainsi que les causes de leur vieillissement, il faut connaître leur composition chimique et phasaire, leur structure atomique et leurs défauts structurels.

## **1.2. Types de liaisons chimiques dans les substances**

Une molécule est une particule élémentaire qui possède les propriétés d'une substance ou d'une autre. Une molécule est constituée d'atomes. Les principales particules élémentaires à partir desquelles sont construites toutes les substances connues (leurs molécules, leurs atomes) sont les protons, les neutrons et les électrons. Les protons et les neutrons constituent les noyaux atomiques ; les électrons remplissent les coquilles de l'atome, compensant la charge positive du noyau.

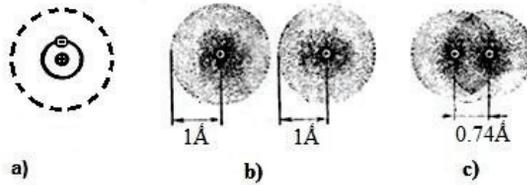


Fig. 1.1. Structure de l'atome et de la molécule d'hydrogène  $H_2$ .

Par exemple, un atome d'hydrogène est constitué d'un proton et d'un électron. Dans un modèle planétaire simple de l'atome, cet électron est en orbite autour du noyau de l'atome (fig. 1.1, a). En mécanique quantique, le mouvement de l'électron est décrit par une fonction d'onde à symétrie sphérique dans un atome d'hydrogène isolé, de sorte que la charge électronique est distribuée, formant un nuage flou (fig. 1.1, b).

Il existe plusieurs types de liaisons chimiques entre les atomes.

**Liaison homéopolaire (covalente).** Dans cette liaison, l'unification des atomes en une molécule est réalisée par des électrons qui deviennent communs à des paires d'atomes. La densité du nuage d'électrons chargés négativement entre les noyaux chargés positivement devient la plus élevée.

Un exemple de liaison homéopolaire ou covalente est la molécule  $H_2$  (fig. 1.1, c). Le chevauchement des nuages d'électrons, qui conduit à l'encombrement des électrons, s'accompagne d'une redistribution importante de la densité électronique et d'une modification de l'énergie du système. Lorsque les électrons sont socialisés, les nuages d'électrons sont attirés dans l'espace entre les noyaux. L'émergence d'un état avec une densité de charge électronique accrue dans l'espace inter-nucléaire conduit à l'émergence de forces d'attraction.

La liaison homéopolaire est basée sur une interaction d'échange ou un effet d'échange causé par l'échange d'électrons entre les atomes et a une nature purement quantique. Les forces de cette interaction sont appelées forces d'échange et leur énergie est appelée énergie d'échange. La caractéristique la plus importante des forces d'échange est leur forte dépendance à l'égard de la direction des spins d'électrons qui assurent la liaison entre les atomes en interaction. La liaison ne sera forte que si les spins sont antiparallèles. Les liaisons homéopolaires sont orientées d'une certaine manière dans l'espace et ne se forment qu'entre les atomes voisins les plus proches.

Les molécules comportant des liaisons homéopolaires peuvent être non polaires ou polaires (dipolaires), respectivement, avec une structure symétrique ou asymétrique. Les molécules dans lesquelles les centres des charges positives et négatives coïncident sont appelées non polaires. Si les centres des charges de signe opposé ne coïncident pas et sont situés à une

certaine distance l'un de l'autre, ces molécules sont dites polaires ou dipolaires. Des exemples de molécules non polaires et polaires sont présentés à la figure 1.2.

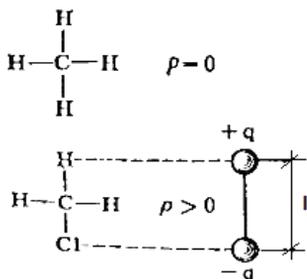


Fig. 1.2. Molécules polaires ( $p > 0$ ) et non polaires ( $p = 0$ ) ( $p$  est le moment dipolaire).

La liaison homéopolaire est typique des molécules organiques. Cependant, elle peut également être observée dans les solides d'origine inorganique si leur réseau cristallin est constitué d'atomes. Le diamant, le silicium, le germanium, le carbure de silicium, etc. sont des exemples de ces substances. La structure du diamant est illustrée à la figure 1.3, qui montre comment chaque atome forme quatre liaisons avec ses voisins les plus proches.

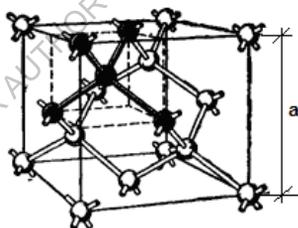


Fig. 1.3. Modèle du réseau de diamants.

La liaison covalente se caractérise par une grande solidité. Cela est confirmé par la grande dureté et le point de fusion élevé de substances telles que le diamant et le carbure de silicium.

La liaison **hétéropolaire (ionique)** résulte du transfert d'électrons de valence d'un atome de métal à un atome de métalloïde et de l'attraction électrostatique d'ions chargés différemment les uns des autres. Ce type de liaison chimique est réalisé dans les cristaux ioniques. Les sels d'halogénure des métaux alcalins constituent un exemple typique de cristaux ioniques. La figure 1.4 montre les structures des cristaux de chlorure de sodium et de chlorure de césium. Les réseaux ioniques sont caractérisés par un nombre de coordination élevé, qui indique le nombre d'ions de signe opposé les plus proches. Par exemple, pour les cristaux de

NaCl, le nombre de coordination est de 6, et pour les cristaux de CsCl, il est de 8.

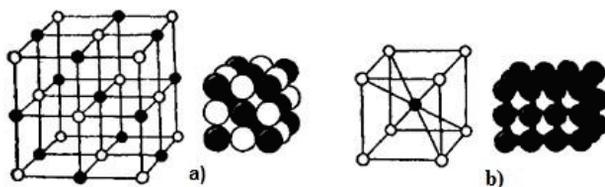


Fig. 1.4. Structures des cristaux de chlorure de sodium (a) et de chlorure de césium (b).

La capacité d'un atome à capter un électron lors de la formation d'une liaison chimique est caractérisée par son électronégativité. Une mesure approximative de l'électronégativité de l'atome  $x$  est la demi-somme de l'énergie d'ionisation  $E_i$  et de l'affinité électronique  $E_c$

$$x = 0,5 (E_i + E_c)$$

Les atomes de métaux alcalins ont l'électronégativité la plus faible, car ils cèdent facilement un électron et ont une faible énergie d'affinité. Au contraire, les atomes d'halogène ont l'électronégativité la plus élevée, car ils acceptent facilement un électron pour compléter l'enveloppe électronique externe. Plus la différence d'électronégativité des atomes impliqués dans la formation d'une liaison chimique est importante, plus le degré d'ionicité du composé est élevé.

La liaison métallique existe dans les systèmes construits à partir de squelettes atomiques positifs dans un environnement d'électrons libres collectivisés (fig. 1.5, a). L'attraction entre les squelettes atomiques positifs et les électrons détermine l'intégrité du métal.

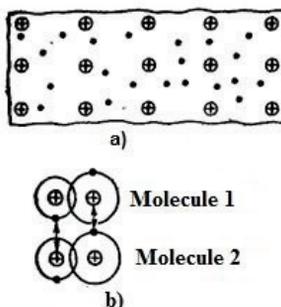


Fig. 1.5. a) liaison métallique, b) schéma de la formation d'une liaison moléculaire.

Les liaisons métalliques peuvent être considérées dans une certaine mesure comme des liaisons covalentes, puisqu'elles sont basées sur le

partage d'électrons de valence externes. La spécificité de la liaison métallique est que tous les atomes du cristal participent au partage des électrons, et que les électrons partagés ne sont pas localisés près de leurs atomes, mais se déplacent librement dans l'ensemble du réseau, formant un "gaz d'électrons". En l'absence de liaisons localisées, les cristaux métalliques (contrairement aux cristaux ioniques) ne s'effondrent pas lorsque la position de leurs atomes change, c'est-à-dire qu'ils se caractérisent par leur plasticité (ductilité) sous l'effet de la déformation. En raison de la présence d'électrons libres, les métaux ont une conductivité électrique et thermique élevée.

**La liaison moléculaire, ou liaison de Van der Waals**, est observée entre les molécules des substances ayant une interaction covalente au sein des molécules. Dans ce cas, la présence d'une attraction intermoléculaire est possible grâce au mouvement coordonné des électrons de valence dans les molécules voisines (fig. 1.5, b). À tout moment, les électrons doivent être aussi éloignés que possible les uns des autres et aussi proches que possible des charges positives (noyaux). Les forces d'attraction des électrons de valence par le noyau d'une molécule voisine sont alors plus fortes que les forces de répulsion mutuelle des électrons des enveloppes de ces molécules.

Une telle attraction entre des dipôles électriques fluctuants est appelée interaction de dispersion. La liaison de Van der Waals est la plus universelle, elle se produit entre n'importe quelles particules, mais c'est la liaison la plus faible, son énergie est inférieure de deux ordres de grandeur à l'énergie des liaisons ioniques et covalentes. L'interaction de dispersion étant très faible, les liaisons moléculaires ne sont clairement visibles que lorsqu'elles se produisent entre des atomes ou des molécules. La liaison moléculaire est facilement détruite par le mouvement thermique. C'est pourquoi les cristaux moléculaires ont des points de fusion bas (par exemple, la paraffine a un point de fusion de 50-52° C).

### 1.3. Les cristaux. La structure du réseau cristallin. Indices de Miller

Dans les monocristaux, les atomes sont disposés de manière ordonnée. Un tel arrangement ordonné d'atomes est appelé réseau cristallin. La propriété la plus caractéristique du réseau cristallin est la symétrie de translation. Chaque nœud du réseau peut être décrit par le vecteur  $\vec{r}$ .

$$\vec{r} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c} \quad (1.1),$$

où h, k, l sont des nombres entiers.

La longueur des vecteurs  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  dépend de la structure du réseau cristallin. La zone formée par les trois vecteurs  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  est appelée cellule unitaire. Un cristal macroscopique est formé par la répétition périodique

de nombreuses cellules unitaires. Il existe différentes façons de choisir les cellules unitaires. Selon la façon dont les nœuds du réseau cristallin sont disposés, il existe 14 structures appelées réseaux de Bravais. Alors que  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  est la longueur des vecteurs principaux qui forment une cellule unitaire, les réseaux de Bravais sont classés en fonction de la taille des angles entre ces vecteurs. La figure 1.6 montre deux des treillis de Bravais les plus simples : un treillis cubique simple (a) et un treillis cubique à faces centrées (b) :

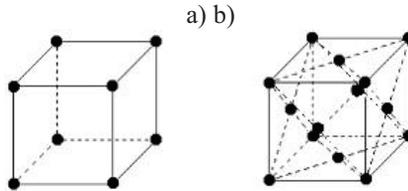


Fig. 1.6. Réseau de Bravais - cubique simple (a) et cubique à faces centrées (b).

Les principaux semi-conducteurs du 4<sup>e</sup> groupe (Si, Ge) du système périodique cristallisent dans le réseau dit "en diamant" (fig. 1.3). Dans ce cas, les quatre atomes les plus proches sont placés à la même distance les uns des autres et forment un tétraèdre régulier (fig. 1.7) :

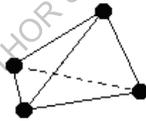


Fig. 1.7. Modèle de l'arrangement des atomes dans un réseau de type diamant.

Les cristaux ayant une structure périodique, leurs propriétés diffèrent selon les directions et les plans cristallographiques. Cela se manifeste dans les propriétés électriques des semi-conducteurs monocristallins, dans leur gravure, leur épitaxie, leur diffusion, leur oxydation, etc. Pour désigner les directions et les plans cristallographiques dans les monocristaux, on utilise les indices de Miller, qui sont définis comme suit (fig. 1.8) :

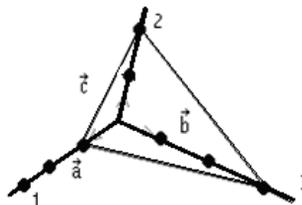


Fig. 1.8. Définition des indices de Miller

La position de l'un des atomes est choisie comme origine, à partir de laquelle les axes de coordonnées sont tracés dans les directions des vecteurs principaux.

Les points d'intersection du plan cristallographique imaginaire avec ces axes de coordonnées sont exprimés par des nombres entiers, en prenant les longueurs des vecteurs principaux comme unité. Sur la figure, ces points d'intersection sont représentés par les nombres 1, 3, 2.

L'inverse de ces nombres entiers est multiplié par leur dénominateur commun minimal, ce qui permet d'obtenir un simple rapport de nombres entiers.

Si ces nombres sont désignés par h, k, l, leur expression entre parenthèses (hkl) sera les indices de Miller pour ce plan. Pour notre figure, nous obtenons

$$\left(\frac{1}{1}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right) \cdot 6 = (623)$$

Pour les cristaux (monocristaux), chacun des plans, par exemple (110), (100), (111), dans n'importe quelle section transversale du cristal a les mêmes propriétés. La technologie de fabrication des dispositifs semi-conducteurs, en particulier les opérations telles que la gravure, la diffusion et l'oxydation, présente ses propres particularités en fonction de l'orientation. Par conséquent, ces caractéristiques sont prises en compte lors de la fabrication des dispositifs semi-conducteurs.

#### **1.4. Différence entre les cristaux idéaux et les cristaux réels. Vibrations du réseau et défauts cristallins**

Dans les cristaux réels, le réseau n'est pas parfait et présente divers défauts cristallins. Par conséquent, dans de nombreux cas, les propriétés électriques et optiques des matériaux semi-conducteurs s'écartent de celles calculées pour des cristaux idéaux. Lors de la fabrication de dispositifs semi-conducteurs, tels que les transistors, ces écarts par rapport au cristal idéal sont pris en compte et contrôlés afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées du dispositif.

Il existe différents types d'écarts par rapport à la structure cristalline idéale. Si des atomes sont placés dans les nœuds d'un réseau cristallin idéal, sous l'influence de l'énergie thermique, dans une certaine plage de température, ils oscillent par rapport à la position d'équilibre stable. Les électrons sont dispersés par ces vibrations thermiques. Ces vibrations sont appelées vibrations du réseau ou phonons. Si nous considérons les vibrations des atomes d'un cristal comme un tout, alors, en raison de la périodicité de la structure cristalline, ces vibrations peuvent être

représentées comme une superposition de vibrations d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques. Chacun de ces oscillateurs peut être considéré comme une quasiparticule unique appelée phonon.

Outre les vibrations du réseau, les défauts cristallins comprennent la disposition non périodique des atomes dans un cristal - les défauts du réseau. Les défauts ponctuels jouent un rôle important dans les mécanismes de conductivité électrique des semi-conducteurs. Les défauts ponctuels peuvent se combiner pour former un autre type de défauts : les dislocations. De nos jours, de grands progrès ont été réalisés dans la production de cristaux sans défauts, en particulier le silicium.

Les atomes d'impureté introduits dans un cristal semi-conducteur déterminent à la fois le type et l'ampleur de sa conductivité électrique et d'autres propriétés. En contrôlant l'introduction d'atomes d'impureté, on obtient diverses caractéristiques électrophysiques des matériaux utilisés pour fabriquer des transistors et des circuits intégrés de grande taille (VLSI).

Si l'atome Si du réseau cristallin du silicium est remplacé par un élément du groupe V, tel que le phosphore (P), l'enveloppe extérieure de l'atome P aura un électron supplémentaire qui se déplacera librement dans le cristal, augmentant ainsi sa conductivité électrique. Lorsqu'un élément du groupe III, tel que le bore (B), est ajouté au silicium, il manque un électron de valence. Cette absence d'électron, c'est-à-dire, du point de vue de la théorie des bandes, un trou situé près du plafond de la bande de valence et qui peut se déplacer librement dans le cristal, affecte également sa conductivité électrique.

Dans le premier cas, la conductivité électrique est déterminée par les électrons, particules porteuses d'une charge négative ; ces semi-conducteurs sont appelés semi-conducteurs de type n, et les atomes du mélange qui fournissent des électrons supplémentaires au cristal sont appelés donneurs.

Dans le second cas, la conductivité électrique des semi-conducteurs est déterminée par des trous porteurs d'une charge positive, appelés semi-conducteurs de type p, et les atomes d'impureté qui fournissent les trous sont appelés accepteurs.

Dans un semi-conducteur tel que le GaAs, par exemple, les donneurs sont des éléments du groupe VI, tels que le soufre (S) et le tellure (Te), et les accepteurs sont des éléments du groupe II, tels que le béryllium (Be) et le zinc (Zn).

### **1.5. Structure des zones énergétiques**

On sait que les électrons ont des propriétés ondulatoires. La théorie qui décrit ces propriétés a été développée dans la mécanique ondulatoire de Schrödinger. Dans cette théorie, la fonction d'onde  $\psi$  est utilisée pour représenter un système unifié de propriétés ondulatoires et particulières.

L'expression  $|\psi|^2$  est appelée fonction de densité de probabilité. La signification physique de la fonction d'onde est que l'expression  $|\psi|^2 \cdot dv$  détermine la probabilité d'apparition (ou d'existence) d'une particule décrite par la fonction  $\psi$  dans un intervalle de temps  $t$  dans un volume  $dv$ . En d'autres termes, la probabilité d'existence d'un électron à un instant  $t$  dans un volume  $dv$  est déterminée par le carré de l'amplitude de sa fonction d'onde.

Selon la mécanique ondulatoire, il existe une relation entre le quasi-momentum  $p$  d'une particule libre et le vecteur d'onde  $k$  :

$$p = \hbar k \quad , ( 1.2 )$$

$$\text{où } \hbar = \frac{h}{2\pi} .$$

L'énergie d'une particule libre est liée à sa masse par la formule :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad . ( 1.3 )$$

Comparons les électrons dans le vide à leur état dans un monocristal.

Dans un monocristal idéal, les atomes sont périodiquement espacés à une distance appropriée les uns des autres. Les atomes sont constitués de noyaux ayant une charge positive et d'électrons ayant une charge négative équivalente. Dans les cristaux, tels que le silicium, les électrons de l'enveloppe externe gravitent non seulement autour de leur propre noyau, mais aussi autour des atomes voisins et forment des liaisons interatomiques covalentes. Ces électrons sont appelés électrons de valence.

À une certaine température, certains des électrons de valence acquièrent une énergie de force supplémentaire, sont libérés de la liaison avec un atome et commencent à se déplacer dans le cristal, c'est-à-dire qu'il y a ionisation. Ces électrons sont appelés électrons libres ou électrons de conduction. Pour un atome unique (solitaire), les niveaux d'énergie des électrons sont discrets. Dans un cristal, cependant, le nombre d'atomes dépasse  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , de sorte que des bandes d'énergie continues se forment sous l'influence des atomes voisins. Un diagramme de la formation de bandes d'énergie lorsque des atomes se rapprochent est présenté dans la figure 1.9 :

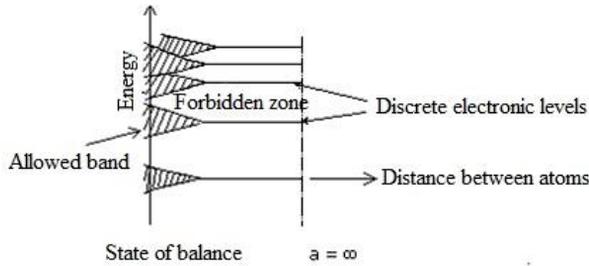


Fig. 1.9. Schéma de la formation des zones énergétiques.

Les niveaux discrets d'un atome individuel se développent en bandes d'énergie à mesure que les distances interatomiques dans le cristal diminuent.

Les zones ombrées peuvent contenir des électrons, c'est pourquoi on les appelle les bandes permises. Il n'y a pas d'électrons dans les espaces entre ces zones. Ces régions énergétiques sont appelées bandes interdites. La présence de bandes interdites et autorisées est le principal facteur déterminant les propriétés électriques et optiques des solides.

D'autres considérations permettent de conclure à la présence de bandes d'énergie dans les cristaux. Dans les cristaux, un potentiel variant périodiquement est formé en raison des charges positives des noyaux atomiques disposés dans une certaine séquence et des charges négatives des électrons entourant ces charges positives. Pour les électrons dans un tel potentiel périodique, il n'y a plus de distribution continue de l'énergie. C'est là que les propriétés ondulatoires des électrons entrent en jeu. Le modèle le plus simple qui explique les propriétés ondulatoires des électrons dans un potentiel périodique est le modèle de Cronig-Penney :

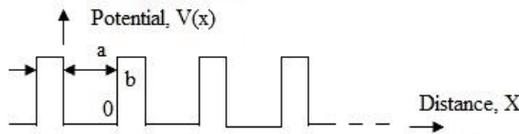


Fig. 1.10. Potentiel périodique unidimensionnel rectangulaire.

Déterminons la relation entre l'énergie de l'électron et le vecteur d'onde (ou momentum) dans un potentiel périodique rectangulaire unidimensionnel (fig. 1.10)

L'équation de Schrödinger pour ce cas s'écrit sous la forme :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\psi(x) = 0 \quad , (1.4)$$

où  $V(x)$  est le potentiel périodique,  $\psi(x)$  est la fonction d'onde de l'électron.

La fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique  $V(x)$  est exprimée par la fonction de Bloch :

$$\psi(x) = e^{ikx}U(x), \quad (1.5)$$

où  $U(x)$  varie de la même manière que  $V(x)$ .

Si nous résolvons l'équation de Schrödinger (1.4) dans cet esprit, nous obtenons la relation entre l'énergie de l'électron  $E(k)$  et le vecteur d'onde  $k$  (fig. 1.11(a)) :

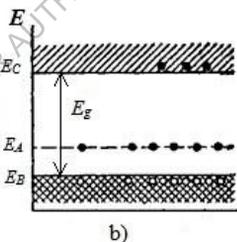
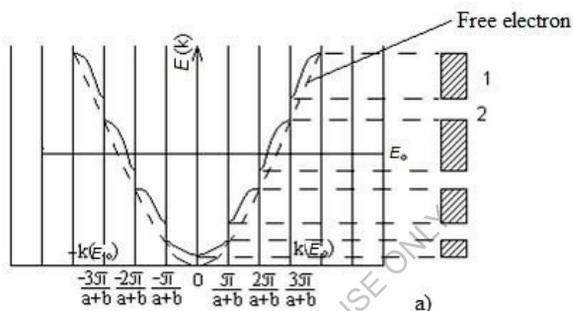


Fig. 1.11. a - dépendance de l'énergie électronique  $E$  par rapport au vecteur d'onde  $k$ , b - structure de bande d'un semi-conducteur de type p (accepteur)

Dans le graphique, des discontinuités dans la fonction  $E(k)$  apparaissent aux points  $\frac{\pi}{a+b}$ , c'est-à-dire que des bandes d'énergie autorisées et interdites apparaissent, comme le montre la partie droite de la figure.

Pour expliquer de nombreuses propriétés électrophysiques des semi-conducteurs, les éléments de la structure de bande sont utilisés sous la forme illustrée à la figure 1.11(b). Ici,  $E_B$  est le niveau d'énergie supérieur de la bande de valence,  $E_C$  est le bas de la bande de conduction,

$E_A$  est le niveau d'énergie formé par l'impureté acceptrice, et  $E_g$  est la largeur de la bande interdite. Dans le modèle ci-dessus de la structure de bande, la conductivité et d'autres effets cinétiques sont expliqués par la présence de trous (absence d'électrons) dans la bande de valence et d'électrons dans la bande de conduction. Les trous dans la bande de valence sont formés par la transition des électrons vers le niveau accepteur et vers la bande de conduction.

### 1.6. Zones de Brillouin et zones réduites

Si l'on déplace le point de départ du graphique de la fonction  $E(k)$  (voir fig. 1.11) aux points de  $\frac{2\pi n}{(a+b)}$ ,  $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ , on obtient des sections des graphiques correspondants qui coïncident complètement. Cela correspond au fait que le transfert d'un électron dans l'espace d'un potentiel périodique ou d'un cristal réel à une distance  $(a + b)$  est tout à fait adéquat au transfert à  $\frac{2\pi n}{(a+b)}$  dans l'espace  $k$ . Par conséquent, pour éliminer l'ambiguïté de la définition du vecteur d'onde de l'électron dans le cristal, supposons que la fonction  $E(k)$  est définie uniquement dans la région  $-\frac{\pi}{(a+b)} \leq k \leq \frac{\pi}{(a+b)}$  de la figure. Les sections du graphique de la fonction  $E(k)$  situées en dehors de cette région sont transférées avec un changement de signe approprié au milieu de cette section et nous obtenons le graphique de la fonction  $E(k)$  illustré à la figure 1.12.

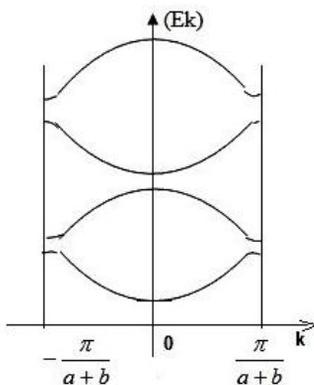


Fig. 1.12. La première zone de Brillouin

Cette transformation est appelée représentation des zones réduites, et le domaine  $-\frac{\pi}{a+b} \leq k \leq \frac{\pi}{a+b}$  est appelé première zone de Brillouin.

Des considérations similaires sont valables pour les réseaux cristallins bidimensionnels et tridimensionnels. Dans les cristaux tridimensionnels réels, cela dépend de leur structure cristalline, par exemple du type de symétrie. Par exemple, le silicium et le GaAs ont des réseaux cubiques à faces centrées, de sorte que leurs bandes de Brillouin ont la même forme.

La fonction  $E(k)$  des cristaux réels est tridimensionnelle et, dans la plupart des cas, elle se situe uniquement dans la première bande de Brillouin. Une telle fonction tridimensionnelle  $E(k)$  est appelée structure de la bande d'énergie.

### 1.7. Masse effective, électrons et trous

L'énergie et la quantité de mouvement des électrons dans un cristal sont liées entre elles par une fonction complexe (la structure des bandes d'énergie), qui dépend de la structure du réseau cristallin.

La structure des bandes d'énergie détermine les propriétés électro-optiques des cristaux réels. Par conséquent, lors de la conception de dispositifs semi-conducteurs présentant les caractéristiques souhaitées, il convient de choisir un semi-conducteur présentant la structure de bande d'énergie la plus appropriée.

Considérons le mouvement des électrons dans un champ électrique dans un cristal - un courant électrique. Nous supposons que tous les électrons localisés dans une certaine région sont décrits par une fonction d'onde unique, que nous appelons un paquet d'ondes. La vitesse d'un paquet d'ondes d'électrons est la vitesse de groupe  $V_g$  :

$$V_g = \frac{dw}{dk} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk} \quad , (1.6)$$

où  $w$  - fréquence de coin,  $E = \hbar w$

L'énergie acquise par un électron dans un champ électrique d'intensité  $\mathbf{E}$  pendant un temps  $dt$  en se déplaçant d'une distance  $dx$  est égale à :

$$dE = -e\mathbf{E}dx = -e\mathbf{E}V_g \cdot dt \quad . (1.7)$$

Les expressions (1.2), (1.6), (1.7) permettent d'obtenir :

$$\frac{dp}{dt} = -e\mathbf{E} = F \quad , (1.8)$$

où  $F$  - la force agissant sur un électron dans un champ électrique  $\mathbf{E}$ .

Montrons que (1.8) est équivalent à la seconde loi de Newton en mécanique classique. Différencions 1.6 par rapport à  $t$  et, en utilisant (1.8), nous obtenons :

$$\frac{dV_g}{dt} = \left( \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \right) \cdot F \quad . (1.9)$$

Si vous entrez la notation  $m^* \equiv \frac{\hbar^2}{(d^2 E / dk^2)}$  . (1.10)

On peut alors écrire (1.9)  $m^* \cdot \frac{dV_g}{dt} = F$  . (1.11)

Ainsi, (1.8) correspond bien à la deuxième loi de Newton. La valeur  $m^*$  est appelée masse effective de l'électron dans le cristal.

Pour les cristaux tridimensionnels réels,  $k$  est le vecteur d'onde du cristal, et  $m^*$  est une quantité tensorielle (dépendant de la direction dans l'espace  $k$ ).

Supposons que le mouvement des électrons et, par conséquent, le courant électrique se produisent à l'intérieur d'une zone autorisée. Si la vitesse du  $i$ ème électron est  $V_i$ , le courant dans le volume  $V$  peut être déterminé :

$$I = -\frac{e}{V} \sum_i V_i \quad , (1.12)$$

où  $\sum$  est l'addition de tous les électrons de la bande.

Si la zone est entièrement remplie d'électrons, le courant qui la traverse  $I = 0$ . Cela est dû au fait que la forme de la zone est symétrique par rapport à l'axe à  $k = 0$ , et si nous intégrons  $V_i$  (voir 1.6) à l'intérieur de la zone, les parties positives et négatives de l'intégrale s'annulent.

Supposons que les électrons situés près du sommet de la bande quittent la bande sous l'influence de l'énergie thermique, formant un état sans électrons (ou vacant). On obtient alors, à partir de (1.12) :

$$I = -\frac{e}{V} [\sum_i V_i - \sum_h V_h] \quad , (1.13)$$

où  $V_h$  est la vitesse des états vacants dans la zone,  $\sum$  est la somme des vitesses de tous les états dans la zone.

C'est-à-dire qu'à l'adresse  $\sum_i V_i = 0$  , nous obtenons

$$I = \frac{e}{V} \sum_h V_h \quad . (1.14)$$

Il découle de (1.14) que les états non remplis d'électrons contribuent également au courant électrique. Ces états se déplacent comme des particules portant une charge positive et sont appelés trous.

Étant donné que le flux de courant électrique dans les semi-conducteurs implique à la fois des électrons et des trous, les deux sont des porteurs de charge.

## 1.8. Structure des bandes d'énergie du silicium

À une température de zéro absolu, les électrons remplissent la zone d'énergie  $E \leq 0$ , appelée zone de valence. La bande avec  $E > 0$  est complètement libre. Cependant, lorsque la température augmente, certains des électrons de la bande de valence sont excités et remplissent partiellement la bande avec  $E > 0$ . Ces électrons participent à la conductivité électrique du semi-conducteur, c'est pourquoi cette zone est appelée bande de conduction.

Si une section parallèle à l'axe  $k$  est tracée juste au-dessus du bord de la bande de conduction, elle définira deux points situés sur l'axe  $\langle 100 \rangle$  dans le silicium. Dans l'espace  $k$  tridimensionnel, ces points sont transformés en surfaces isoénergétiques. Ces surfaces sont des ellipsoïdes de rotation dont le grand axe est situé dans les directions  $\langle 100 \rangle$  pour le silicium et, par exemple,  $\langle 111 \rangle$  pour le germanium. Le silicium présente six minima (vallées) d'énergie équivalente et, pour une valeur d'énergie donnée, six ellipsoïdes dans l'espace  $k$  (fig. 1.13) :

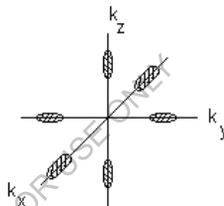


Fig. 1.13. Surfaces isoénergétiques de la bande de conduction du silicium

Des sections similaires effectuées près du bord de la bande de valence donnent des paires de points d'énergie égale qui, dans l'espace tridimensionnel  $k$ , se transforment en sphères ondulées (fig. 1.14) centrées sur  $k = 0$ .

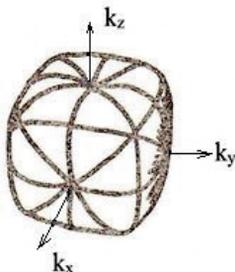


Fig. 1.14. Surfaces isoénergétiques dans l'espace  $k$  près du plafond des trous lourds dans la bande de valence du silicium et du germanium

Le plafond de la bande de valence est constitué de deux bandes d'énergie de courbure différente, qui se ferment à  $k = 0$ , et d'une troisième bande située en dessous. Une vue agrandie de la région proche du plafond de la bande de valence est présentée dans la figure 1.15 :

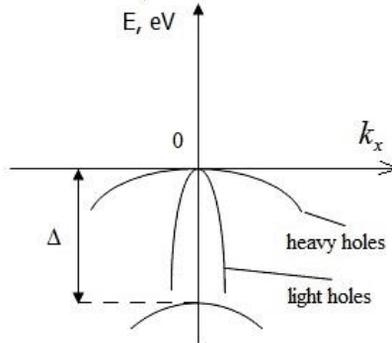


Fig. 1.15. La bande de valence du silicium. Zones d'énergie

La masse effective des porteurs dans la bande de valence se compose de trois quantités scalaires. Dans la zone à faible rayon de courbure, il y a des trous dits légers avec une masse effective  $m_l^*$ , et dans la zone à plus grand rayon de courbure, il y a des trous lourds avec une masse effective  $m_h^*$ . La troisième zone, séparée des deux autres par un écart énergétique  $\Delta$ , est formée par l'interaction des spins des électrons avec leurs moments magnétiques orbitaux. Cet effet est appelé division spin-orbite. Dans le silicium, la valeur de  $\Delta$  est de 0,035 eV et, à température ambiante, les trous remplissent cette troisième bande.

Dans la région énergétique située entre le bas de la bande de conduction et le plafond de la bande de valence, il n'y a pas d'électrons. Cette région est appelée bande interdite. Les matériaux dans lesquels la bande interdite est absente en raison du chevauchement mutuel des bandes d'énergie autorisées sont électriquement conducteurs, même à une température de zéro absolu, c'est-à-dire qu'il s'agit de métaux.

La structure des bandes d'énergie dépend de la pression et de la température, car la pression et la température modifient la constante de réseau.

## Chapitre 2. Les conducteurs. Propriétés électrophysiques des conducteurs

### 2.1. Informations générales

Le courant électrique peut être transporté par des solides, des liquides et, dans des conditions appropriées, des gaz.

Les métaux, les alliages métalliques et certaines modifications du carbone sont des conducteurs solides. Les métaux conduisent bien l'électricité et la chaleur. Dans l'ingénierie électronique, les métaux jouent un rôle important.

Les conducteurs liquides comprennent les métaux fondus et les électrolytes. En règle générale, le point de fusion des métaux est élevé. À des températures normales, seul le mercure, dont le point de fusion est de  $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ , peut être utilisé comme conducteur métallique liquide. Le gallium a également un point de fusion proche de la normale ( $29,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Le mécanisme de circulation du courant dans les métaux à l'état solide et liquide est causé par le mouvement des électrons libres, c'est pourquoi ils sont appelés conducteurs à conductivité électrique électronique ou conducteurs du premier type.

Les électrolytes, ou conducteurs du second type, sont des solutions d'acides, de bases et de sels, ainsi que des fondus de composés ioniques. Le passage du courant dans ces conducteurs est associé au transfert de parties de molécules (ions) avec des charges électriques, ce qui modifie progressivement la composition de l'électrolyte et libère des produits d'électrolyse aux électrodes.

Tous les gaz et les vapeurs, y compris les vapeurs métalliques, ne sont pas conducteurs lorsque l'intensité du champ électrique est faible. Cependant, si l'intensité du champ est supérieure à une certaine valeur critique, qui assure l'apparition du choc et de la photoionisation, le gaz peut devenir conducteur (conductivité électronique et ionique). Un gaz fortement ionisé devient, dans certaines conditions, un milieu appelé plasma.

### 2.2. Conductivité électrique des métaux

La théorie électronique classique des métaux, développée par Drude et Lorentz, est basée sur l'idée d'un gaz d'électrons composé d'électrons libres (collectivisés). On attribue au gaz d'électrons les propriétés d'un gaz idéal, c'est-à-dire que le mouvement des électrons obéit aux lois de la statistique classique. Si nous supposons que les atomes d'un métal sont ionisés une fois, la concentration d'électrons libres sera égale à la concentration d'atomes et peut être calculée par la formule :

$$n = \frac{\rho}{A} N_o, (2.1)$$

où  $\rho$  est la densité du matériau ;  $A$  est la masse atomique ;  $N_0$  est le nombre d'Avogadro.

Dans le cours de physique générale, en utilisant la théorie cinétique des gaz idéaux pour considérer le mouvement directionnel des électrons dans un champ électrique, la formule de la densité de courant est dérivée :

$$J = \frac{e^2 n \bar{l}}{2 m_0 \bar{U}} E = \sigma E, \quad (2.2)$$

où  $\bar{l}$  - est la longueur moyenne du libre parcours d'un électron,  $\bar{U}$  - la vitesse moyenne.

En d'autres termes, la densité de courant est proportionnelle à l'intensité du champ électrique, ce qui est l'expression analytique de la loi d'Ohm.

La dérivation de la formule (2.2) ne peut être considérée comme absolument rigoureuse, puisque le mouvement d'un seul électron a été pris en compte et que les conclusions s'appliquent à tous les électrons libres. Il serait plus correct de considérer l'effet du champ électrique sur l'ensemble des électrons libres, dont la quantité de mouvement totale change à la fois sous l'action du champ et sous l'action des collisions avec les nœuds du réseau cristallin. Une telle analyse conduit au fait que la vitesse moyenne de dérive des électrons est deux fois plus grande. En tenant compte de cette correction, l'expression de la conductivité spécifique prend la forme suivante :

$$\sigma = \frac{e^2 n \bar{l}}{m_0 \bar{U}}. \quad (2.3)$$

Le concept d'électrons libres permet d'aboutir facilement à la loi expérimentale de Wiedemann-Franz, qui établit la relation entre la conductivité et la conductivité thermique d'un métal. Les électrons d'un métal ne portent pas seulement une charge électrique, mais égalisent également sa température, ce qui lui confère une conductivité thermique élevée. En raison de la forte concentration d'électrons libres, la conductivité thermique électronique prévaut sur les autres mécanismes de transfert de chaleur. Selon la théorie cinétique atomique d'un gaz idéal, la conductivité thermique électronique peut être déterminée :

$$\lambda_T = \frac{1}{2} k n \bar{U} \bar{l}, \quad (2.4)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann.

En divisant l'expression (2.4) par la conductivité spécifique trouvée dans (2.2), et en tenant compte du fait que, selon la théorie cinétique moléculaire, l'énergie cinétique moyenne des électrons dans un état de mouvement chaotique est déterminée par

$$\frac{m_0 \bar{U}^2}{2} = \frac{3}{2} k T,$$

nous obtenons

$$\frac{\lambda_T}{\sigma} = 3k^2 e^{-2} T = L_o T \quad (2.5)$$

C'est-à-dire que le rapport entre la conductivité thermique spécifique et la conductivité spécifique du métal à une température donnée est une valeur constante, indépendante de la nature du conducteur. Il en résulte notamment que les bons conducteurs de courant électrique sont également de bons conducteurs de chaleur. La constante  $L_o = 3k/e^{22}$  a été nommée nombre de Lorentz. Une analyse plus rigoureuse basée sur les statistiques quantiques des électrons donne une expression légèrement différente pour le nombre de Lorentz, bien que sa valeur numérique ne change pas de manière significative :

$$L_o = \frac{\lambda_T}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} B^2 K^{-2} \quad (2.6)$$

Les valeurs expérimentales du nombre de Lorentz à température ambiante pour la grande majorité des métaux correspondent bien à la valeur théorique.

Cependant, outre les explications réussies de l'expérience par la théorie électronique classique des métaux, des contradictions sont apparues. En particulier, la théorie classique ne pouvait pas expliquer la faible capacité thermique du gaz d'électrons. La capacité thermique molaire du réseau cristallin de tout corps solide, qui peut être considéré comme un système d'oscillateurs harmoniques, est de  $3R$  ( $R$  étant la constante universelle des gaz). Ce résultat est connu en physique sous le nom de loi de Dulong-Pty, qui s'applique aux corps solides à une température relativement élevée.

Dans les métaux, les atomes et les électrons libres doivent participer au processus d'absorption de l'énergie. De ce point de vue, la capacité thermique du métal doit être nettement supérieure à celle des diélectriques qui ne contiennent pas d'électrons libres. En supposant que le nombre d'électrons libres dans un métal est égal au nombre d'atomes, et en tenant compte du fait que les électrons, en tant que particules d'un gaz idéal, ont une énergie thermique moyenne de  $(3/2) kT$ , on obtient pour la capacité thermique molaire des métaux

$$C_v = C_{lattice} + C_e = 3R + 3/2 kN_0 = 9/2R \quad (2.7)$$

Cependant, en réalité, la capacité thermique des métaux à haute température diffère peu de la capacité thermique des diélectriques cristallins. Cela indique que le gaz d'électrons n'absorbe pratiquement pas de chaleur lorsqu'on chauffe un conducteur métallique, ce qui contredit les vues de la théorie électronique classique. Cette contradiction est la principale, mais il y en a d'autres. Les difficultés d'explication ont été surmontées grâce à la théorie quantique des métaux, dont les fondements ont été développés par le scientifique soviétique Y. I. Frenkel et le physicien allemand A. Sommerfeld.

Les principales lacunes de la théorie classique ne viennent pas tant des idées sur l'existence d'électrons libres dans les métaux, mais de l'application à ceux-ci des lois de la statistique classique (statistique de Maxwell-Boltzmann), selon lesquelles la distribution des électrons par états d'énergie est décrite par une fonction exponentielle de la forme :

$$F(E) = A \exp \left[ -\frac{E}{kT} \right] \quad (2.8)$$

Dans ce cas, un nombre quelconque d'électrons peut se trouver dans chaque état d'énergie.

La statistique quantique repose sur le principe de Pauli, selon lequel chaque état énergétique ne peut contenir qu'un seul électron. Cela conduit immédiatement à la différence entre les distributions classique et quantique des électrons en fonction de l'énergie. D'un point de vue classique, l'énergie de tous les électrons à une température de zéro absolu doit être nulle. Et selon le principe de Pauli, même au zéro absolu, le nombre d'électrons à chaque niveau ne peut dépasser deux. Et si le nombre total d'électrons libres dans un cristal est  $n$ , alors à 0 K ils occuperont 1/2 des niveaux d'énergie les plus bas.

Dans la théorie quantique, la probabilité de remplir les états d'énergie avec des électrons est déterminée par la fonction de Fermi :

$$F(E) = \left[ 1 + \exp \left( \frac{E - E_F}{kT} \right) \right]^{-1} \quad (2.9)$$

où  $E$  est l'énergie du niveau dont la probabilité d'occupation est déterminée ;  $E_F$  est l'énergie du niveau caractéristique par rapport auquel la courbe de probabilité est symétrique. À  $T = 0$  K, la fonction de Fermi a les propriétés suivantes :  $F(E) = 1$  si  $E \leq E_F$ , et  $F(E) = 0$  si  $E > E_F$ .

Ainsi, la valeur de  $E_F$  détermine l'énergie maximale que peut avoir un électron dans un métal à une température de zéro absolu. Cette énergie caractéristique est appelée énergie de Fermi ou niveau de Fermi. Le potentiel qui lui correspond  $\varphi_F = E_F / e$  est appelé potentiel électrochimique.

D'après la formule (2.9), il est facile de voir qu'à n'importe quelle température, pour un niveau d'énergie  $E = E_F$ , la probabilité de remplissage par des électrons est de 0,5. Tous les niveaux inférieurs au niveau de Fermi sont remplis d'électrons avec une probabilité supérieure à 0,5. Au contraire, tous les niveaux supérieurs au niveau de Fermi sont libres d'électrons avec une probabilité supérieure à 0,5.

La concentration totale d'électrons dans un métal est obtenue en intégrant tous les états remplis.

Les systèmes de microparticules dont le comportement est décrit par la statistique de Fermi-Dirac peuvent se trouver dans un état dégénéré, caractéristique des métaux. Dans l'état dégénéré, l'énergie moyenne du gaz

d'électrons est pratiquement indépendante de la température. Le gaz d'électrons dans un métal reste dégénéré jusqu'à ce que l'un des électrons puisse échanger de l'énergie avec le réseau cristallin, ce qui n'est possible que lorsque l'énergie moyenne des vibrations thermiques devient proche de l'énergie de Fermi. Pour les métaux, la température de suppression de la dégénérescence est de  $10^4$  K, ce qui est supérieur non seulement au point de fusion mais aussi à la température de vaporisation des métaux.

En raison de la dégénérescence, ce ne sont pas tous les électrons libres qui peuvent participer au processus de conduction électrique, mais seulement une petite fraction d'entre eux, dont l'énergie est proche de l'énergie de Fermi. Seuls ces électrons peuvent changer d'état sous l'influence d'un champ. Le courant électrique qui se produit dans un métal sous l'influence d'une différence de potentiel reflète les changements dans la distribution des électrons par vitesse.

Lorsque la température change, l'énergie de Fermi change peu, ce qui est une caractéristique spécifique de l'état dégénéré d'un gaz d'électrons. Par exemple, lorsque l'argent est chauffé de 0 à 1000 K, son énergie de Fermi ne diminue que de 0,2 %. Des changements aussi faibles dans une gamme de températures aussi large peuvent être ignorés. Les concentrations de  $n$  électrons libres dans les métaux purs diffèrent peu. La variation de température de  $n$  est également très faible. Par conséquent, la conductivité est principalement déterminée par la longueur moyenne du trajet des électrons libres, qui dépend à son tour de la structure du conducteur, c'est-à-dire de la nature chimique des atomes et du type de réseau cristallin. La dépendance de la conductivité par rapport à la température peut également s'expliquer par la nature ondulatoire du mouvement des électrons.

### 2.3 Dépendance de la température de la résistance électrique des métaux

La physique nous apprend que les particules élémentaires ont la propriété de la dualité particule-onde. Par conséquent, le mouvement des électrons libres dans un métal peut être considéré comme la propagation d'ondes électroniques planes, dont la longueur est déterminée par la relation de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 E}} \quad (2.10)$$

Une telle onde électronique plane dans un champ potentiel strictement périodique se propage sans dissipation d'énergie. En d'autres termes, le réseau idéal d'un solide n'a aucun effet de diffusion sur le flux d'électrons. Cela signifie que dans un cristal idéal, la longueur du libre parcours des électrons est égale à l'infini et la résistance au courant électrique est nulle. Ceci est confirmé par le fait que la résistance des métaux purs tend vers zéro lorsque la température s'approche du zéro

absolu. La propriété d'un électron de se déplacer librement dans un réseau cristallin idéal n'a pas d'analogue en mécanique classique. La diffusion et l'apparition d'une résistance surviennent lorsqu'il y a différents types de désordres dans le réseau.

Dans les métaux purs à structure parfaite, la seule raison qui limite le libre parcours des électrons est l'oscillation thermique des atomes dans les nœuds du réseau. Lorsque la température augmente, l'amplitude des vibrations thermiques des atomes et les fluctuations associées du champ périodique du réseau augmentent. Cela augmente la diffusion des électrons et provoque une augmentation de la résistivité.

Dans la théorie des vibrations atomiques du réseau, la température est évaluée par rapport à une certaine température caractéristique appelée température de Debye  $\theta_D$ . La température de Debye détermine la fréquence maximale des vibrations thermiques qui peuvent être excitées dans un cristal :

$$\theta_D = h\nu_{max}/k \quad . (2.11)$$

Cette température dépend des forces de liaison entre les nœuds du réseau cristallin et constitue un paramètre important d'un solide.

Pour déterminer qualitativement la nature de la dépendance de la résistivité par rapport à la température, on utilise un modèle quelque peu simplifié des vibrations atomiques et du mouvement des électrons. Le résultat est une formule qui montre que la résistivité des métaux à  $T > \theta_D$  varie linéairement avec la température :

$$\rho_T = \frac{1}{\sigma} = \frac{2\pi m_n^* k U_F}{e^2 k_{eb}} T = BT \quad , (2.12)$$

où  $k_{eb}$  est le coefficient de liaison élastique qui tend à ramener l'atome à la position d'équilibre,  $U_F$  est la vitesse thermique des électrons d'énergie proche de  $E_F$ .

Comme le montre l'expérience, l'approximation linéaire de la dépendance en température de  $\rho_T (T)$  est valable jusqu'à des températures de l'ordre de  $(2/3) \theta_D$ , où l'erreur ne dépasse pas 10 %. Pour la plupart des métaux, la température caractéristique de Debye ne dépasse pas 400-450 K. Par conséquent, l'approximation linéaire est généralement valable à partir de la température ambiante. Dans la région à basse température ( $T < \theta_D$ ), où la diminution de la résistivité est due à l'exclusion progressive de nouvelles fréquences de vibrations thermiques (phonons), la théorie prévoit une dépendance en loi de puissance  $\rho_T \sim T^5$ . En physique, cette relation est connue sous le nom de loi de Bloch-Grüneisen. L'intervalle de température dans lequel une forte dépendance en loi de puissance de  $\rho_T (T)$  est observée est généralement assez petit, avec des valeurs expérimentales de la loi de puissance allant de 4 à 6.

La variation de la résistivité d'un conducteur métallique en fonction de la température est illustrée à la figure 2.1. A basse température, un

certain nombre de métaux peuvent atteindre l'état de supraconductivité et la figure montre un saut de résistivité à la température  $T_{sc}$ .

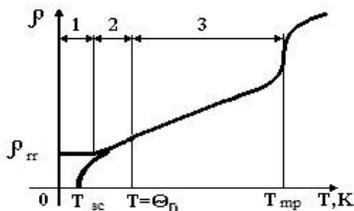


Fig. 2.1. Dépendance de la résistivité d'un conducteur métallique en fonction de la température.  $T_{sc}$  - température de transition vers l'état supraconducteur,  $T_{mp}$  - point de fusion,  $\rho_{rr}$  - résistivité résiduelle avant la transition vers la supraconductivité.

La variation relative de la résistivité lorsque la température varie d'un kelvin (degré) est appelée coefficient de température de la résistivité :

$$\alpha_\rho = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \quad (2.13)$$

Le signe positif correspond au cas où la résistance spécifique au voisinage de ce point augmente avec la température. La valeur de  $\alpha_\rho$  peut également dépendre de la température. Dans la région de dépendance linéaire  $\rho(T)$ , l'expression est valable :

$$\rho = \rho_o [1 + \alpha_\rho (T - T_o)] \quad (2.14)$$

où  $\rho_o$  et  $\alpha_\rho$  sont la résistance spécifique et le coefficient de température de la résistance spécifique, rapportés au début de la plage de température, c'est-à-dire la température  $T_o$ ,  $\rho$  - la résistance spécifique à la température  $T$ . En règle générale,  $T_o$  est considéré comme  $273^\circ \text{K}$  ( $0^\circ \text{C}$ ).

#### 2.4. Films métalliques minces. Effets dimensionnels

Les films métalliques sont largement utilisés en microélectronique comme surfaces de contact, interconnexions, revêtements de condensateurs, éléments magnétiques et résistifs des circuits intégrés. Les propriétés électriques des films minces de métaux et d'alliages peuvent différer sensiblement de celles des matériaux conducteurs initiaux en vrac. L'une des raisons de cette différence est la variété des caractéristiques structurales des films minces obtenus, par exemple, par condensation de faisceaux moléculaires dans un vide poussé. En variant les conditions de condensation, la structure des films obtenus peut varier d'un état fin extrêmement désordonné (état amorphe) à la structure d'une couche monocristalline parfaite (films épitaxiaux). Une autre raison de la modification des propriétés des matériaux à l'état de film est liée à la

manifestation d'effets dimensionnels, c'est-à-dire au rôle croissant des processus de surface par rapport aux processus de masse. En particulier, dans la conductivité électrique, l'effet de taille se produit lorsque l'épaisseur du film est proportionnelle à la longueur moyenne du libre parcours des électrons. Dans ces conditions, l'hypothèse selon laquelle la résistivité du matériau est indépendante des dimensions géométriques de l'échantillon devient injuste.

La structure des films subit des changements significatifs à différents stades de leur condensation, ce qui affecte également la résistivité.

Les films minces aux premiers stades de la condensation ont une structure en îlots, c'est-à-dire qu'avec une faible quantité de métal déposé, ses particules sont situées sur le substrat diélectrique sous la forme de grains séparés et dispersés - des îlots. La conductivité électrique du film apparaît à partir d'une certaine quantité minimale de métal déposé. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les électrons sont transférés à travers les espaces diélectriques étroits entre les îlots voisins. Les mécanismes responsables du transfert de charge sont l'émission thermoélectronique et l'effet tunnel ; en particulier, les électrons situés au-dessus du niveau de Fermi peuvent s'échapper par effet tunnel. La transition des électrons est facilitée par l'augmentation de la température. En outre, la résistance d'un film à structure insulaire est largement déterminée par la résistance de surface des zones du substrat où il n'y a pas de grains métalliques.

Lorsque la quantité de couche métallique déposée augmente, la taille des espaces entre les îlots diminue et la conductivité des films augmente. Au cours du processus de condensation de la substance sur le substrat, les îlots fusionnent et forment des chaînes conductrices, puis une couche homogène continue. Cependant, même dans un film continu, la résistivité est plus élevée que celle du conducteur d'origine, ce qui est la conséquence de la forte concentration de défauts - vides, dislocations, joints de grains - formés lors de la fusion des îlots. Les impuretés absorbées par les gaz résiduels ont un impact majeur sur les propriétés des films.

La résistivité du film est également augmentée par l'effet dimensionnel, c'est-à-dire la réduction de la longueur du libre parcours des électrons en raison de leur réflexion sur la surface de l'échantillon.

À température ambiante, la diffusion superficielle des électrons se produit dans les films métalliques purs si leur épaisseur est inférieure à 200-300 Å. Toutefois, à basse température, lorsque la longueur du libre parcours des électrons dans le volume du matériau augmente de manière significative, l'influence des effets dimensionnels se manifeste pour des épaisseurs de film beaucoup plus importantes.

Étant donné que la nature de la nucléation et de la croissance des films dépend de nombreux facteurs aléatoires, il est difficile d'obtenir une correspondance exacte des valeurs de résistivité pour des films de même épaisseur  $\delta$  dans la pratique. Par conséquent, pour une évaluation comparative des propriétés des films minces, on utilise la résistivité du carré  $R_{\square}$  (résistivité de la surface), qui est numériquement égale à la résistance d'une section de film dont la longueur est égale à sa largeur lorsque le courant passe par ses deux faces opposées parallèles à la surface du substrat :

$$R_{\square} = \frac{\rho_0}{\delta} \quad (2.15)$$

Étant donné que  $R_{\square}$  ne dépend pas de la taille du carré, la résistance d'une couche mince peut être facilement calculée à l'aide de la formule :

$$R = R_{\square} \frac{l_0}{d_0} \quad (2.16)$$

où  $l_0$  est la longueur de la résistance dans le sens du courant ;  $d_0$  est la largeur du film.

Pour la fabrication de résistances à couche mince, on utilise généralement des films dont la résistance de surface est comprise entre 500 et 1000 ohms/carré. Les matériaux résistifs les plus couramment utilisés sont le tungstène, le molybdène, le tantale, le rhénium, le chrome et l'alliage nickel-chrome. Les résistances à film en métal pur présentent l'avantage d'avoir une composition constante et il est donc plus facile de garantir l'uniformité de leur structure. Cela se traduit par une plus grande stabilité des paramètres électriques.

## 2.5. Phénomènes de contact. Thermo EMF

Lorsque deux métaux différents entrent en contact, une différence de potentiel de contact apparaît entre eux. Ce phénomène a été découvert par le physicien italien A. Volta en 1797. Selon la théorie quantique, la principale raison de la différence de potentiel au niveau du contact est la différence d'énergie de Fermi des métaux en contact.

Supposons que le gaz d'électrons dans les métaux A et B (fig. 2.2) soit caractérisé par les énergies de Fermi  $E_F^A$  et  $E_F^B$ . Supposons que  $E_F^A < E_F^B$ . Le travail thermodynamique de la production d'électrons est égal à  $A_A$  et  $A_B$ , respectivement. L'énergie cinétique des électrons au niveau de Fermi est différente selon les métaux. Par conséquent, lorsque les matériaux entrent en contact, une transition intense des électrons se produit d'une région avec une grande valeur de l'énergie de Fermi à une région où cette énergie est plus faible, c'est-à-dire du métal B au métal A. En effet, les électrons ont tendance à occuper un état avec une énergie minimale. En fait, la transition des électrons du métal B vers le métal A est la transition des électrons de ce système vers des niveaux d'énergie inférieurs. À la suite de ce processus, le métal B est chargé positivement

et le métal A est chargé négativement ; une différence de potentiel apparaît entre eux, ce qui empêche tout transfert ultérieur de porteurs de charge. L'équilibre se produit lorsque le travail de l'électron pour surmonter les forces du champ créé devient égal à la différence d'énergie des électrons traversant le contact :

$$eU_s = E_F^B = E_F^A$$

Ainsi, la différence de potentiel de contact interne est définie comme la différence entre les énergies de Fermi, qui sont calculées à partir du bas de la bande de conduction, pour les métaux isolés A et B.

La présence d'un champ de contact garantit l'égalité des flux d'électrons d'un métal à l'autre à l'état d'équilibre. Dans des conditions d'équilibre permanent, le niveau de Fermi dans les deux métaux devrait être le même : les niveaux d'énergie dans le métal chargé positivement baisseront. En raison de la charge des régions, l'égalisation des niveaux peut se produire lors de la transition d'un petit nombre d'électrons. La double couche électrique  $d$  existant dans la zone de contact est très fine (de l'ordre de la période du réseau) et n'affecte pas le passage du courant électrique à travers le contact. L'énergie de Fermi dans les métaux ayant une valeur de l'ordre de quelques électronvolts, la différence de potentiel de contact entre deux métaux peut varier de quelques dixièmes à plusieurs volts.

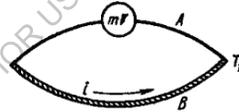


Fig. 2.2 Schéma du circuit du thermocouple

Un thermocouple, constitué de deux conducteurs différents formant un circuit fermé, est appelé thermocouple (figure 2.2). Lorsque la température des contacts du circuit fermé est différente, un courant appelé thermoélectrique circule. Si le circuit est interrompu en un point arbitraire, une différence de potentiel apparaît aux extrémités du circuit ouvert, appelée force thermoélectromotrice (thermo EMF). Ce phénomène est appelé effet Seebeck, du nom de son découvreur. Comme le montre l'expérience, dans une plage de température relativement faible, la force thermoélectromotrice est proportionnelle à la différence de température entre les contacts (jonctions) :

$$U = \alpha_T(T_2 - T_1). \quad (2.17)$$

Ici, le coefficient de proportionnalité  $\alpha_T$  est appelé la CEM thermique différentielle relative ou spécifique. La valeur de  $\alpha_T$  dépend de la nature des conducteurs en contact et de la température. La FEM thermique dans le circuit se compose de trois éléments. La première est due à la dépendance de la température de la différence de potentiel de contact.

La deuxième composante de la CEM thermique est due à la diffusion des porteurs de charge des jonctions chaudes vers les jonctions froides. Ils diffusent en plus grand nombre dans la direction du gradient de température. Le flux de diffusion, qui transporte la charge négative de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide, crée une différence de potentiel entre les deux.

La troisième composante de la CEM thermique se produit dans le circuit en raison de la capture d'électrons par des quanta d'énergie thermique (phonons). Leur flux s'étend également à l'extrémité froide. Toutes les composantes de la thermo-FEM sont déterminées par une petite concentration d'électrons situés à des niveaux d'énergie proches du niveau de Fermi et éloignés de celui-ci d'une valeur de l'ordre de  $kT$ . Par conséquent, la thermofréquence spécifique aux métaux est très faible. La théorie quantique donne l'expression suivante pour la CEM thermique spécifique des métaux monovalents :

$$\alpha_T = \pi^2 \frac{k}{e} \frac{kT}{E_F} \quad . \quad (2.18)$$

À température ambiante,  $\alpha_T$  devrait être de quelques  $\mu\text{V}/\text{K}$ . Une valeur nettement plus élevée de la CEM thermique spécifique peut être obtenue lors de l'utilisation d'alliages métalliques présentant une structure de bande complexe.

Les thermocouples métalliques sont largement utilisés pour mesurer la température. Pendant le processus de mesure, la température de l'une des jonctions est stabilisée. Des tables d'étalonnage standard sont utilisées à cette fin. Par exemple, une telle table pour un thermocouple chromel-kopel (type L) est présentée à l'annexe 2.

Il convient de noter que même dans un conducteur homogène, en présence d'un gradient de température à ses extrémités, une différence de potentiel apparaît également pour les raisons évoquées ci-dessus. Sa valeur, rapportée à une unité de différence de température aux extrémités du conducteur, est appelée la CEM thermique spécifique absolue. On peut prouver que dans un circuit de thermocouple, la FEM thermique spécifique relative est égale à la différence des FEM thermiques spécifiques absolues des conducteurs constitutifs :

$$\alpha_T = \alpha_T^A - \alpha_T^B \quad , \quad (2.19)$$

où  $\alpha_T^A$  et  $\alpha_T^B$  sont les CEM thermiques spécifiques absolues des métaux en contact A et B.

Il découle de l'équation (2.19) que si la valeur absolue de la CEM thermique spécifique d'un matériau, pris comme référence, est connue, ce paramètre peut être obtenu pour tout autre matériau en le mesurant (calculant) par rapport à cette référence.

Pour déterminer la FEM thermoélectrique absolue, le plomb est le plus souvent utilisé comme référence, car ses propriétés thermoélectriques sont très faibles. À basse température, les supraconducteurs sont utilisés

comme étalons, car ces derniers ont toujours une CEM thermoélectrique spécifique absolue de zéro. Le signe de la CEM thermoélectrique est considéré comme négatif si l'extrémité chaude du conducteur est chargée positivement, ce qui est le cas de la plupart des métaux simples. En général, la CEM thermique absolue dépend fortement de la température et peut même changer de signe pendant le chauffage.

## 2.6. Matériaux à haute conductivité

Ce groupe de matériaux comprend les conducteurs dont la résistivité, dans des conditions normales, ne dépasse pas  $0,1 \mu\Omega \cdot m$ . Les plus courants parmi ces matériaux sont le cuivre et l'aluminium.

Les avantages du cuivre, qui lui permettent d'être largement utilisé comme matériau conducteur, sont sa faible résistivité, sa résistance mécanique assez élevée et une résistance à la corrosion satisfaisante dans la plupart des cas (même dans des conditions d'humidité élevée, le cuivre s'oxyde dans l'air beaucoup plus lentement que, par exemple, le fer). L'oxydation intensive du cuivre ne se produit qu'à des températures élevées (voir fig. 2.3), une bonne usinabilité (le cuivre est laminé en feuilles, en bandes et étiré en fils, dont l'épaisseur peut être ramenée au millième de millimètre), une relative facilité de brasage et de soudage.

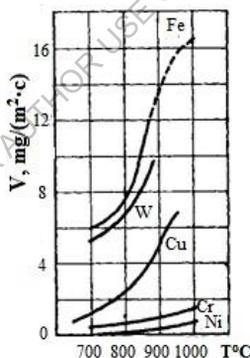


Fig. 2.3. Dépendance du taux d'oxydation  $V$  dans l'air en fonction de la température  $T$  pour le fer Fe, le tungstène W, le cuivre Cu, le chrome Cr, le nickel Ni.

Le cuivre est produit par le traitement de minerais sulfurés, qui sont les plus courants dans la nature. Après une série de fusions du minerai et de tirs intensifs à l'explosif, le cuivre destiné à des fins électriques doit être soumis à une purification électrolytique. Les plaques cathodiques de cuivre obtenues après électrolyse sont fondues en lingots de 80 à 90 kg, qui sont laminés en produits de la section requise.

La méthode de tréfilage à froid permet d'obtenir du cuivre dur (tréfilé) qui, grâce à l'effet du rivetage, présente une résistance élevée à la traction et un faible allongement relatif, ainsi qu'une dureté et une élasticité à la flexion ; le fil de cuivre dur a une légère tendance à l'élasticité.

Si le cuivre est recuit, c'est-à-dire chauffé à plusieurs centaines de degrés puis refroidi, on obtient du cuivre doux, qui est relativement ductile, présente une faible dureté et une faible résistance, mais un allongement relatif à la rupture très élevé et une conductivité spécifique plus élevée. Le cuivre est recuit dans des fours spéciaux sans air pour éviter l'oxydation. Le cuivre standard à 20°C a une conductivité spécifique de  $58,14 \text{ (M}\Omega\cdot\text{m)}^{-1}$ , soit  $\rho = 0,017241 \text{ }\mu\Omega\cdot\text{m}$ .

Le cuivre sans oxygène est utilisé dans la technologie du vide électrique. Il est obtenu à partir de cuivre électrolytique fondu dans une atmosphère protectrice de gaz CO réducteur. L'oxygène libéré lorsque le cuivre est chauffé réagit avec le monoxyde de carbone et est éliminé sous forme de dioxyde de carbone. Le meilleur cuivre sans oxygène contient 99,97 % de cuivre. Un métal encore plus pur est le cuivre sous vide, fondu dans des fours à induction sous vide dans des creusets en graphite à une pression de gaz résiduelle d'environ  $10^{-3}$  Pa. Il peut contenir 99,99 % de cuivre. Le cuivre sans oxygène présente peu de différences en termes de résistance mécanique et de conductivité électrique par rapport au cuivre électrolytique fondu de manière conventionnelle. Son principal avantage est sa grande ductilité.

La conductivité spécifique du cuivre est très sensible à la présence d'impuretés. Par exemple, si le cuivre contient 0,5 % d'impuretés de Zn, Cd ou Ag, sa conductivité spécifique diminue de 5 %. Avec la même teneur en Ni, Sn ou Al, la conductivité spécifique du cuivre diminue de 25 à 40 %. Parallèlement, les additifs de nombreux métaux augmentent la résistance mécanique et la dureté du cuivre à l'état étiré à froid et à l'état recuit.

L'inconvénient du cuivre est sa sensibilité à la corrosion atmosphérique avec la formation de films d'oxyde et de sulfure. Le taux d'oxydation augmente rapidement avec le chauffage (voir fig. 2.3), mais la force d'adhérence du film d'oxyde au métal est faible. En raison de l'oxydation, le cuivre ne convient pas aux contacts à faible courant. À des températures élevées dans un arc électrique, l'oxyde de cuivre se dissocie, exposant la surface du métal. Le décollement du métal et la décomposition thermique du film d'oxyde provoquent une usure accrue des contacts en cuivre à des courants élevés.

L'hydrogène a un impact significatif sur les propriétés mécaniques du cuivre. Après un recuit à l'hydrogène, la dureté du cuivre peut diminuer de plusieurs fois. L'effet destructeur de l'hydrogène est particulièrement prononcé en présence d'oxygène, qui est présent dans le cuivre industriel

sous la forme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . L'hydrogène pénètre facilement en profondeur dans le métal à des températures élevées et réagit.

Le cuivre est utilisé en électrotechnique pour fabriquer des fils, des câbles, des barres de distribution, des enroulements de transformateurs, des machines électriques, des pièces conductrices de dispositifs et d'appareils, ainsi que des anodes pour la galvanoplastie et le placage galvanique. Les bandes de cuivre sont utilisées pour le blindage des câbles. Le cuivre massif est utilisé dans les cas où il est nécessaire de garantir une résistance mécanique, une dureté et une résistance à l'abrasion particulièrement élevées, par exemple pour la fabrication de fils non isolés. Si une bonne flexibilité et ductilité sont requises, et que la résistance à la traction n'est pas essentielle, le cuivre mou est plus approprié. Des qualités spéciales de cuivre sous vide sont utilisées pour fabriquer des pièces de klystrons, de magnétrons, d'anodes de lampes de générateurs puissants, de sorties de puissance d'appareils à micro-ondes et de certains types de guides d'ondes et de résonateurs. En outre, le cuivre est utilisé pour fabriquer des feuilles de getinax et est utilisé en microélectronique sous forme de films déposés sur des substrats qui servent d'interconnexions entre les éléments de circuits fonctionnels.

Le deuxième matériau conducteur le plus important est l'aluminium, un métal blanc argenté, le plus important des métaux dits légers. La résistivité de l'aluminium est 1,6 fois supérieure à celle du cuivre, mais l'aluminium est 3,5 fois plus léger que le cuivre. En raison de sa faible densité, il offre une conductivité élevée par unité de masse, c'est-à-dire qu'à résistance égale et à longueur égale, les fils d'aluminium sont deux fois plus légers que les fils de cuivre, malgré une section transversale plus importante. En outre, par rapport au cuivre, l'aluminium est beaucoup plus courant dans la nature et se caractérise par un coût inférieur. Ces facteurs contribuent à l'utilisation répandue de l'aluminium dans l'ingénierie électrique.

L'inconvénient de l'aluminium est sa faible résistance mécanique. L'aluminium recuit est trois fois moins résistant à la traction que le cuivre recuit.

L'aluminium est produit par électrolyse de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans un bain de cryolithe  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  à une température de  $950^\circ\text{C}$ .

L'aluminium utilisé à des fins électriques est de pureté technique AE et ne contient pas plus de 0,5 % d'impuretés. Les fils en aluminium recuits à  $350 \pm 20^\circ\text{C}$  ont une résistivité à  $20^\circ\text{C}$  ne dépassant pas  $0,0280 \mu\Omega\cdot\text{m}$ . L'aluminium de haute pureté A97 (pas plus de 0,03 % d'impuretés) est utilisé pour fabriquer des feuilles d'aluminium, des électrodes et des boîtiers de condensateurs électrolytiques. L'aluminium de haute pureté A999 présente des impuretés ne dépassant pas 0,001 %. Sa pureté est contrôlée par la valeur de la résistivité résiduelle à la température de l'hélium liquide, qui ne doit pas dépasser  $4 \cdot 10^{-6} \mu\Omega\cdot\text{m}$ .

Différentes impuretés réduisent la conductivité spécifique de l'aluminium à des degrés divers. L'ajout d'impuretés telles que le nickel, le silicium, le zinc, le fer, l'arsenic, l'antimoine, le plomb et le bismuth dans une proportion de 0,5 % ne réduit pas la conductivité spécifique de l'aluminium de plus de 2 à 3 %. Les impuretés de cuivre, d'argent et de magnésium ont un effet plus marqué, puisqu'elles la réduisent de 5 à 10 % à poids égal. Les additifs au vanadium, au titane et au manganèse réduisent également de manière significative la conductivité spécifique de l'aluminium. Les principales impuretés de l'aluminium technique sont le silicium et le fer.

L'aluminium est laminé, étiré et recuit de la même manière que le cuivre. Le laminage de l'aluminium peut être utilisé pour produire des feuilles très fines (6-7 microns) utilisées comme revêtement dans les condensateurs en papier ou les plaques des condensateurs à capacité variable.

La dépendance de certaines propriétés physiques de l'aluminium par rapport à la température est illustrée à la figure 2.4. Il est intéressant de noter qu'à la température de l'azote liquide, l'aluminium est presque comparable au cuivre en termes de résistivité, et qu'à des températures encore plus basses, il devient même meilleur que le cuivre. L'utilisation de l'aluminium comme cryoconducteur est donc prometteuse.

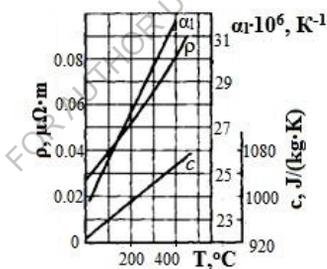


Fig. 2.4. Dépendances de la température de la résistivité  $\rho$ , de la capacité thermique spécifique  $c$  et du coefficient de dilatation linéaire  $\alpha_l$  pour l'aluminium

L'aluminium est activement oxydé et recouvert d'une fine pellicule d'oxyde à haute résistance électrique. Ce film protège l'aluminium de la corrosion, mais crée une résistance transitoire élevée aux points de contact des fils d'aluminium, ce qui rend impossible le brasage de l'aluminium à l'aide de méthodes conventionnelles. C'est pourquoi on utilise des pâtes à braser spéciales pour braser l'aluminium ou des fers à souder à ultrasons. Une couche d'oxyde plus épaisse, qui crée une isolation électrique fiable pour des tensions relativement élevées, est obtenue par traitement électrochimique de l'aluminium.

L'isolation à l'oxyde est mécaniquement solide et résistante à la chaleur. Elle peut être relativement mince (une couche d'oxyde de 0,03 mm d'épaisseur a une tension de claquage d'environ 100 V, et une couche de 0,04 mm d'épaisseur a une tension de claquage d'environ 250 V).

Diverses bobines sont fabriquées en aluminium oxydé. Les inconvénients de l'isolation des fils en oxyde sont sa flexibilité limitée (en particulier lorsque la couche d'oxyde est épaisse) et sa forte hygroscopicité (dans les cas où une résistance élevée à la chaleur de l'isolation en oxyde n'est pas nécessaire, elle est vernie).

L'isolation à l'oxyde est la plus utilisée dans les condensateurs électrolytiques. Elle est également utilisée dans certains types de redresseurs et de parafoudres.

Dans la pratique, il est important de se protéger contre la corrosion galvanique dans les zones de contact entre l'aluminium et le cuivre. Si la zone de contact est exposée à l'humidité, un couple galvanique local avec une valeur de force électromotrice suffisamment élevée se forme, et la polarité de ce couple est telle que le courant est dirigé de l'aluminium vers le cuivre sur la surface extérieure du contact, ce qui peut gravement endommager le conducteur en aluminium par la corrosion. C'est pourquoi les jonctions entre les conducteurs en cuivre et en aluminium doivent être soigneusement protégées de l'humidité (vernies, etc.).

Les films d'aluminium sont largement utilisés dans les circuits intégrés comme contacts et connexions conductrices. Les films sont généralement déposés sur des tranches de silicium par évaporation et condensation sous vide. Le modèle de connexion requis est créé par photolithographie. Les avantages de l'aluminium comme matériau de contact sont qu'il est facile à pulvériser, qu'il adhère bien au silicium et qu'il offre une bonne résolution en photolithographie. En outre, l'aluminium forme de bons contacts ohmiques avec le silicium.

L'inconvénient de l'aluminium est sa tendance importante à l'électromigration, qui entraîne une augmentation de la résistance, voire une rupture des connexions.

## 2.7. Supraconducteurs

Le phénomène de la supraconductivité. De nombreux métaux et alliages présentent une forte diminution de la résistivité à des températures proches du zéro absolu. Ce phénomène est appelé supraconductivité, et la température  $T_{sc}$  à laquelle se produit la transition vers l'état supraconducteur est appelée température de transition critique. La supraconductivité a été découverte pour la première fois dans le mercure ( $T_{sc} = 4,2$  K) par le physicien néerlandais X. Kammerling-Onnes.

Si un courant électrique est induit dans un anneau supraconducteur, il ne décroît pas pendant longtemps. Le taux de décroissance du champ magnétique du courant induit dans l'anneau a été utilisé pour estimer la

résistivité des matériaux à l'état supraconducteur. Sa valeur était d'environ  $10^{-25}$  Ohm·m, soit  $10^{17}$  fois moins que la résistance du cuivre à température ambiante.

Le phénomène de la supraconductivité ne peut être compris et étayé qu'à l'aide de représentations quantiques. Près d'un demi-siècle après sa découverte, l'essence de ce phénomène n'a pas été élucidée, car les méthodes de la mécanique quantique n'ont pas encore été pleinement utilisées en physique des solides. La théorie microscopique de la supraconductivité a été proposée en 1957 par les scientifiques américains Bardeen, Cooper et Schrieffer (théorie BCS). Le scientifique soviétique N. N. Bogolyubov a apporté une contribution importante au développement de la théorie de la supraconductivité.

Le phénomène de supraconductivité se produit lorsque les électrons d'un métal sont attirés les uns vers les autres. L'attraction des électrons n'est possible que dans un environnement contenant des ions chargés positivement, dont le champ affaiblit les forces de répulsion de Coulomb entre les électrons. Seuls les électrons qui participent à la conduction électrique, c'est-à-dire ceux qui sont situés près du niveau de Fermi, peuvent être attirés. Si une telle attraction se produit, les électrons dont les directions de la quantité de mouvement et du spin sont opposées sont liés en paires, appelées paires de Cooper. Dans la formation des paires de Cooper, l'interaction des électrons avec les vibrations thermiques du réseau - les phonons - joue un rôle crucial. Dans un solide, les électrons peuvent à la fois absorber et générer des phonons. L'interaction phonon d'échange provoque des forces d'attraction entre les électrons qui dépassent les forces de répulsion de Coulomb. L'échange de phonons impliquant le réseau est continu.

Les forces d'attraction étant faibles, les électrons appariés sont peu localisés dans l'espace. Le diamètre effectif d'une paire de Cooper est de l'ordre de  $10^{-7}$  m, c'est-à-dire qu'il couvre des milliers de cellules élémentaires. Ces formations de paires se chevauchent, se désintègrent et se reforment constamment, mais en général, toutes les paires forment un condensat d'électrons dont l'énergie est inférieure à celle d'un ensemble d'électrons normaux déconnectés en raison de l'interaction interne. En conséquence, un écart d'énergie  $2\Delta$  apparaît dans le spectre d'énergie du supraconducteur, une région d'états d'énergie interdits. Les électrons appariés se situent au bas de l'écart d'énergie. La taille de la bande interdite dépend de la température, atteignant une valeur maximale au zéro absolu et disparaissant complètement à  $T = T_{sc}$ . La théorie BCS donne la relation suivante entre la largeur de la bande interdite et la température de transition critique

$$2\Delta = 3,52kT_{sc} \quad (2.20)$$

La formule (2.20) est bien confirmée expérimentalement. Pour la plupart des supraconducteurs, l'écart énergétique est de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  eV.

Comme il a été démontré, la résistance électrique d'un métal est due à la diffusion des électrons sur les vibrations thermiques du réseau et sur les impuretés. Cependant, en présence d'une lacune énergétique, la transition des électrons de l'état fondamental à l'état excité nécessite une part suffisante d'énergie thermique, que les électrons ne peuvent recevoir du réseau à basse température, puisque l'énergie des vibrations thermiques est inférieure à la largeur de la lacune. C'est pourquoi les électrons appariés ne se dispersent pas sur les défauts de la structure. La particularité des paires de Cooper est l'ordonnement de leur quantité de mouvement, ce qui signifie que toutes les paires ont la même quantité de mouvement et ne peuvent pas changer d'état indépendamment l'une de l'autre. Les ondes électroniques décrivant le mouvement des paires ont la même longueur et la même phase. En fait, le mouvement de toutes les paires d'électrons peut être considéré comme la propagation d'une seule onde électronique qui n'est pas diffusée par le réseau et qui "contourne" les défauts de la structure. Une telle cohérence dans le comportement des paires est due à la grande mobilité du condensat d'électrons : les ensembles de paires changent continuellement, et il y a un changement constant de partenaires.

Au zéro absolu, tous les électrons situés près du niveau de Fermi sont liés par paires. Lorsque la température augmente sous l'effet de l'énergie thermique, certaines des paires d'électrons sont rompues, ce qui entraîne une diminution de la largeur de la bande interdite. Le mouvement des électrons non appariés passant du niveau fondamental au niveau excité est entravé par la diffusion sur les défauts du réseau. À une température de  $T = T_{sc}$ , toutes les paires sont complètement brisées, la bande interdite devient nulle et la supraconductivité disparaît.

La caractéristique la plus importante des supraconducteurs est que le champ magnétique externe ne pénètre pas du tout dans l'épaisseur de l'échantillon, s'amortissant dans la couche la plus fine. Les lignes de champ magnétique se courbent autour du supraconducteur. Ce phénomène, appelé effet Meissner, est dû au fait qu'un courant circulaire non amorti apparaît dans la couche superficielle du supraconducteur lorsqu'il est soumis à un champ magnétique, ce qui compense complètement le champ externe dans l'épaisseur de l'échantillon. La profondeur à laquelle le champ magnétique pénètre est généralement de  $10^{-7-8}$  m. Ainsi, en termes de propriétés magnétiques, les supraconducteurs sont des diamagnétiques idéaux avec une perméabilité magnétique de  $\mu = 0$ . Comme tout diamagnétique, les supraconducteurs sont poussés hors du champ magnétique. Dans ce cas, l'effet d'éjection est si fort qu'il est possible de maintenir une charge dans l'espace à l'aide d'un champ magnétique. De la même manière, un aimant permanent peut être suspendu au-dessus d'un anneau de matériau supraconducteur, dans lequel circulent des courants induits magnétiquement et non amortis.

L'état supraconducteur peut être détruit si l'intensité du champ magnétique dépasse une certaine valeur critique,  $H_{sc}$ . Selon la nature de la transition du matériau de l'état supraconducteur à l'état de conductivité électrique ordinaire sous l'influence d'un champ magnétique, on distingue les supraconducteurs de type I et II. Dans les supraconducteurs du premier type, cette transition se produit brusquement dès que l'intensité du champ atteint une valeur critique. Les supraconducteurs du second type passent progressivement d'un état à l'autre ; pour eux, il existe des champs critiques  $H_{sc1}$  inférieurs et  $H_{sc2}$  supérieurs. Entre les deux, le matériau se trouve dans un état hétérogène intermédiaire dans lequel coexistent des phases normales et supraconductrices. Le rapport entre leurs volumes dépend de  $H$ . Ainsi, le champ magnétique pénètre progressivement dans le supraconducteur de deuxième type. Cependant, le matériau conserve une résistance nulle jusqu'à l'intensité du champ critique supérieur.

L'intensité du champ magnétique critique dépend de la température. À  $T = T_{sc}$ , elle devient nulle, mais augmente de façon monotone lorsque la température tend vers 0 K. Pour les supraconducteurs de type I, la dépendance en température de  $H_{sc}$  est décrite avec une bonne approximation par l'expression :

$$H_{sc}(T) = H_{sc}(0) [1 - (T/T_{sc})^2] \quad (2.21)$$

où  $H_{sc}(0)$  est le champ critique à la température du zéro absolu.

L'intensité du champ magnétique critique pour les supraconducteurs de type I est d'environ  $10^5$  A/m, et pour les supraconducteurs de type II, la valeur de l'intensité critique supérieure peut dépasser  $10^7$  A/m.

La supraconductivité peut être détruite non seulement par un champ magnétique externe, mais aussi par le courant qui traverse le supraconducteur, s'il dépasse une certaine valeur critique de  $I_{sc}$ . Pour les supraconducteurs de type I, la densité de courant limite est limitée par l'intensité du champ magnétique critique atteint à la surface de l'échantillon. Dans le cas d'un long fil droit de section circulaire de rayon  $r$ , le courant limite est déterminé par la formule :

$$I_{sc} = 2\pi r H_{sc}(T) \quad (2.22)$$

Étant donné que dans les éléments supraconducteurs, le courant circule dans une fine couche superficielle, la densité moyenne de courant, rapportée à l'ensemble de la section transversale, diminue avec l'augmentation du diamètre du fil. Pour les supraconducteurs du deuxième type, la relation (2.22) n'est pas satisfaite et la relation entre  $I_{sc}$  et  $N_{sc}$  est plus complexe.

Le phénomène de la supraconductivité à des températures cryogéniques est très répandu dans la nature. Il existe 26 métaux supraconducteurs. La plupart d'entre eux sont des supraconducteurs du

premier type avec des températures de transition critique inférieures à 4,2 K. C'est l'une des raisons pour lesquelles la plupart des métaux supraconducteurs ne peuvent pas être utilisés à des fins électriques. Treize autres éléments présentent des propriétés supraconductrices à haute pression. Parmi eux, on trouve des semi-conducteurs tels que le silicium, le germanium, le sélénium, le tellure, l'antimoine, etc. Il convient de noter que les métaux qui sont les meilleurs conducteurs dans des conditions normales ne présentent pas de supraconductivité. Il s'agit de l'or, du cuivre et de l'argent. La faible résistance de ces matériaux indique une faible interaction des électrons avec le réseau. Cette faible interaction ne crée pas une attraction électronique suffisante près du zéro absolu pour surmonter la répulsion de Coulomb. Par conséquent, la transition vers l'état supraconducteur ne se produit pas.

Outre les métaux purs, de nombreux composés intermétalliques et alliages sont supraconducteurs. Le nombre total de supraconducteurs actuellement connus est d'environ 2000. Parmi eux, les alliages et les composés de niobium ont les paramètres critiques les plus élevés (tableau 2.1). Certains d'entre eux permettent d'utiliser un réfrigérant moins cher, l'hydrogène liquide, au lieu de l'hélium liquide, pour atteindre l'état supraconducteur. Récemment, des matériaux supraconducteurs avec  $T_{sc} > 77$  K ont été découverts (voir ci-dessous).

Tableau 2.1. Propriétés de base de certains alliages supraconducteurs

Material	$T_{sc}$ , K	Features
V <sub>3</sub> Ga	14,8	Satisfactory mechanical properties
V <sub>3</sub> Si	17,0	Same
Ni <sub>3</sub> Sn	18,3	High current density, manufacturability
Nb <sub>3</sub> Ga	20,3	High transition temperature, manufacturability
Nb <sub>3</sub> Ge	21-24,3	The highest transition temperature

Tous les composés intermétalliques et les alliages sont classés comme supraconducteurs de type II. Cependant, la division des substances en deux types sur la base de leurs propriétés supraconductrices n'est pas absolue. Tout supraconducteur de type I peut être transformé en supraconducteur de type II en créant une concentration suffisante de défauts de réseau dans le cristal. La supraconductivité n'est jamais observée dans les systèmes ferro- ou antiferromagnétiques. La formation d'un état supraconducteur dans les semi-conducteurs et les diélectriques est empêchée par la faible concentration d'électrons libres. Toutefois, dans les matériaux à constante diélectrique élevée, les forces de répulsion coulombienne entre les électrons sont considérablement affaiblies. C'est pourquoi certains d'entre eux présentent également des propriétés

supraconductrices à basse température. Le titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ), qui appartient au groupe des ferroélectriques, en est un exemple. Un certain nombre de semi-conducteurs peuvent être transformés en état supraconducteur en ajoutant une forte concentration d'impuretés d'alliage ( $\text{GeTe}$ ,  $\text{SnTe}$ ,  $\text{CuS}$ , etc.).

Aujourd'hui, l'industrie produit une large gamme de fils et de rubans supraconducteurs destinés à divers usages. La fabrication de ces conducteurs est associée à de grandes difficultés technologiques. Celles-ci sont dues aux mauvaises propriétés mécaniques de nombreux supraconducteurs, à leur faible conductivité thermique et à la structure complexe des fils. Les joints intermétalliques avec des paramètres critiques élevés sont particulièrement fragiles. C'est pourquoi, au lieu de simples fils et rubans, il est nécessaire de créer des compositions de deux (généralement un supraconducteur avec du cuivre) ou même de plusieurs métaux. Pour produire des fils toronnés à partir d'intermétalliques fragiles, la méthode dite du bronze, maîtrisée par l'industrie, est particulièrement prometteuse. Cette méthode consiste à créer, par pressage et étirage, une composition de minces filaments de niobium dans une matrice d'étain-bronze. Sous l'effet de la chaleur, l'étain se diffuse dans le niobium et forme une fine pellicule supraconductrice à sa surface. Un tel harnais peut être plié, mais les films restent intacts.

Les éléments et dispositifs supraconducteurs sont de plus en plus utilisés dans un grand nombre de domaines scientifiques et technologiques. Des programmes à long terme et à grande échelle pour l'utilisation industrielle de la supraconductivité ont été développés.

L'une des principales applications des supraconducteurs est liée à la génération de champs magnétiques très puissants. Les solénoïdes supraconducteurs permettent d'obtenir des champs magnétiques homogènes d'une intensité supérieure à  $10^7$  A/m dans un espace assez vaste, alors que la limite des électro-aimants conventionnels à noyau de fer est d'environ  $10^6$  A/m. En outre, les systèmes magnétiques supraconducteurs font circuler un courant non amorti, de sorte qu'aucune source d'énergie externe n'est nécessaire. Des champs magnétiques puissants sont nécessaires pour la recherche scientifique. Les solénoïdes supraconducteurs peuvent réduire considérablement la taille et la consommation d'énergie des synchrotrons et autres accélérateurs de particules. L'utilisation de systèmes magnétiques supraconducteurs pour le confinement du plasma dans les réacteurs à fusion contrôlée, dans les convertisseurs magnétohydrodynamiques (MHD) de chaleur en électricité, et comme dispositifs de stockage d'énergie inductive pour couvrir les pics de puissance à l'échelle des grands systèmes électriques est prometteuse. Le développement de machines électriques avec des enroulements d'excitation supraconducteurs est en cours. La création de transformateurs supraconducteurs conçus pour des niveaux de puissance

élevés est économiquement justifiée. Différents pays accordent une grande attention au développement de lignes électriques supraconductrices à courant alternatif et à courant continu. Des prototypes de bobines supraconductrices pulsées destinées à alimenter des canons à plasma et des systèmes de pompage pour lasers à semi-conducteurs ont été mis au point. Des résonateurs supraconducteurs en vrac dotés de propriétés supraconductrices sont utilisés dans le domaine de la radiotechnique. Le principe de l'éjection mécanique des supraconducteurs d'un champ magnétique est à la base de la création d'un transport ferroviaire à très grande vitesse sur un "coussin magnétique".

L'utilisation des supraconducteurs ouvre de vastes perspectives en matière de technologie de mesure. En complétant les capacités des instruments de mesure existants, les éléments supraconducteurs permettent d'enregistrer des effets physiques très subtils, de mesurer avec une grande précision et de traiter de grandes quantités d'informations.

Des bolomètres très sensibles pour l'enregistrement du rayonnement infrarouge, des magnétomètres pour la mesure de faibles flux magnétiques et des indicateurs de tensions et de courants ultra-faibles ont déjà été créés sur la base de la supraconductivité.

En 1986, Karl Müller et Georg Bednorz ont découvert le premier composé de la classe des supraconducteurs à haute température de la cuprite  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . Ils ont reçu le prix Nobel pour cette découverte en 1987. Les supraconducteurs à haute température sont une famille de matériaux (céramiques supraconductrices) ayant pour caractéristique structurelle commune des plans cuivre-oxygène relativement bien séparés. Ils sont également appelés supraconducteurs à base de cuprite. La température de transition supraconductrice qui peut être atteinte dans certaines compositions de cette famille est la plus élevée de tous les supraconducteurs connus. Actuellement, la valeur record de la température critique  $T_c = 135 \text{ K}$  (sous pression  $T_c = 165 \text{ K}$ ) est détenue par la substance  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{38+x}$ , découverte en 1993. S. N. Putilin et E. V. Antipov de l'université d'État de Moscou. Les états normaux (et supraconducteurs) présentent de nombreuses caractéristiques communes entre les différentes compositions de cuprates. Nombre de ces propriétés ne peuvent être expliquées dans le cadre de la théorie BKS. Il n'existe actuellement aucune théorie cohérente de la supraconductivité dans les cuprates. Néanmoins, le problème a donné lieu à de nombreux résultats expérimentaux et théoriques.

## **2.8. Métaux et alliages à usages divers. Alliages à haute résistance.**

Les alliages à haute résistance sont des matériaux conducteurs dont la valeur  $\rho$  dans des conditions normales est d'au moins  $0,3 \mu\Omega\cdot\text{m}$ . Ils sont utilisés dans la fabrication d'instruments de mesure électrique, de

résistances de référence, de rhéostats et de dispositifs de chauffage électrique. Lorsque les alliages sont utilisés dans les appareils de mesure électrique, ils doivent non seulement présenter une résistivité élevée, mais aussi une valeur  $\alpha_p$  aussi faible que possible, ainsi qu'un faible coefficient d'énergie thermique de dilatation par rapport au cuivre. Dans les dispositifs de chauffage électrique, les matériaux conducteurs doivent fonctionner longtemps dans l'air à des températures d'environ 1000°C. Parmi un grand nombre de matériaux utilisés à cette fin, les plus courants dans la pratique sont les alliages à base de cuivre tels que le manganèse et le constantan, ainsi que les alliages chrome-nickel et fer-aluminium.

Le manganèse est le principal alliage à base de cuivre pour les instruments de mesure électrique et les résistances de référence. Le manganèse se caractérise par une teinte jaunâtre et est bien étiré en fils minces d'un diamètre allant jusqu'à 0,02 mm. Le manganèse est également utilisé pour fabriquer des rubans d'une épaisseur de 0,01-1 mm et d'une largeur de 10-300 mm.

Le constantane est un alliage de cuivre et de nickel. La teneur en nickel de l'alliage correspond approximativement aux valeurs maximales  $\rho$  et minimales  $\alpha_p$  pour les alliages Cu-Ni. Le constantane est facile à transformer ; il peut être étiré en fil et laminé en bandes de mêmes dimensions que le manganèse. La valeur  $\alpha_p$  du constantane est proche de zéro et présente généralement un signe négatif.

Le Constantane est utilisé pour la fabrication de rhéostats et d'éléments chauffants électriques dans les cas où la température de fonctionnement ne dépasse pas 400-450°C.

Lorsqu'il est porté à une température suffisamment élevée, un film d'oxyde se forme à la surface du constantan, qui possède des propriétés d'isolation électrique. Le fil de constantan revêtu d'un tel isolant peut être enroulé de manière serrée, bobine à bobine, sans grande isolation entre les bobines, sauf si la tension entre les bobines adjacentes dépasse 1 V. C'est ainsi que l'on fabrique, par exemple, les rhéostats. L'oxydation d'un fil de constantan, qui produit un film d'oxyde assez souple et durable, nécessite un chauffage rapide (pas plus de 3 secondes) du fil à une température de 900°C, suivi d'un refroidissement à l'air.

Le constantane associé au cuivre ou au fer présente une tension thermique élevée. C'est un inconvénient lors de l'utilisation de résistances en constantan dans des circuits de mesure. En raison de la différence de température aux endroits de contact des conducteurs en constantane avec le cuivre, des tensions thermiques apparaissent, ce qui peut être une source d'erreurs, en particulier lors des mesures de zéro dans les ponts et les circuits potentiométriques.

Le constantane est utilisé avec succès pour fabriquer des thermocouples qui mesurent la température si celle-ci ne dépasse pas plusieurs centaines de degrés.

Les alliages chrome-nickel (nichromes) sont utilisés pour fabriquer des éléments chauffants pour fours électriques, des tuiles, des fers à souder, etc. Ces alliages sont utilisés pour fabriquer des fils d'un diamètre de 0,02 mm et plus, et des rubans d'une section de 0,1 x 1,0 mm et plus.

La haute résistance à la chaleur du nichrome s'explique par la résistance importante de cet alliage à l'oxydation progressive dans l'air à des températures élevées.

La résistance des alliages chrome-nickel à des températures élevées dans l'air s'explique par les valeurs proches des coefficients de dilatation linéaire en température des alliages et de leurs films d'oxyde. Ces derniers ne se fissurent donc pas et ne se séparent pas du fil lorsqu'il est chauffé et dilaté. Cependant, bien que les coefficients de température d'expansion de l'alliage et des oxydes de chrome et de nickel soient proches, ils ne sont pas les mêmes. Par conséquent, la couche d'oxyde peut se fissurer lors de changements brusques de température. Lors d'un chauffage ultérieur, l'oxygène pénètre dans les fissures et provoque une oxydation supplémentaire de l'alliage. Par conséquent, en cas d'allumages répétés de courte durée, un élément chauffant électrique en alliage chrome-nickel peut s'user plus rapidement qu'en cas de chauffage continu (la température de chauffage est la même dans les deux cas, et la durée de vie peut différer d'un facteur de 20 à 30).

La durée de vie des éléments chauffants peut être augmentée en incorporant les spirales dans un milieu solide inerte tel que la chamotte d'argile, qui les protège des contraintes mécaniques et empêche l'accès à l'oxygène.

Les films minces de nichrome X20N80 produits par évaporation thermique et condensation sous vide sont largement utilisés pour fabriquer des résistances à couche mince, en particulier des résistances pour circuits intégrés. La composition chimique des films peut être très différente de celle de l'alliage évaporé d'origine, en raison des différences significatives de pression de vapeur du nickel et du chrome aux températures d'évaporation. Par conséquent, la composition du condensat dépend de nombreux facteurs technologiques : vitesse de dépôt, température et matériau du substrat, pression de vapeur résiduelle dans la chambre, etc.

**Alliages pour thermocouples.** La grande majorité des thermocouples sont constitués d'alliages métalliques. Il convient de noter qu'il existe des matériaux présentant des valeurs de tension thermoélectrique beaucoup plus élevées. Il s'agit principalement des semi-conducteurs. Toutefois, la technologie de fabrication des thermocouples à partir de semi-conducteurs est très complexe et imparfaite.

Les alliages suivants sont le plus souvent utilisés pour fabriquer des thermocouples :

1) le copel (56% Cu et 44% Ni) ; 2) l'alumel (95% Ni, le reste étant Al, Si et Mn) ; 3) le chromel (90% Ni et 10% Cr) ; 4) le platine (90% Pt et 10% Rh).

Les dépendances de la thermofréquence électromagnétique en fonction de la différence de température entre les jonctions chaudes et froides pour différents thermocouples sont illustrées à la figure 2.5.

Une modification, même minime, de la composition de l'alliage peut entraîner des changements significatifs dans les valeurs thermoélectriques. Dans ces cas, pour obtenir une grande précision de mesure avec les thermocouples, un étalonnage préliminaire est nécessaire au lieu d'utiliser les tables standard.

Limites supérieures de température pour les thermocouples : platine - platine jusqu'à 1600°C ; cuivre - constant et cuivre - cuivre jusqu'à 350°C ; fer - constant, fer - cuivre et chrome - chrome jusqu'à 600°C ; chrome - alumel jusqu'à 900-1000°C.

Parmi les thermocouples métalliques connus, le thermocouple chromel-copel a la tension thermoélectrique la plus élevée à la même différence de température. Le signe thermoélectrique des thermocouples représentés sur la figure 2.5 thermocouples est le suivant : à la soudure froide, le courant est dirigé du premier matériau de la paire vers le second (du chromel au copel, du cuivre au constant, etc.), et à la soudure chaude - vice-versa.

La plupart des thermocouples fonctionnent de manière stable dans un environnement oxydant. Lors d'un fonctionnement à long terme, on peut observer un changement progressif de la tension thermoélectrique. Les raisons de cette instabilité sont la contamination par des impuretés provenant de l'atmosphère environnante, l'oxydation du fil, la volatilité des composants, les courbures brusques et les déformations mécaniques qui introduisent des contraintes internes et créent une hétérogénéité structurelle. Les thermocouples platine-rhodium présentent la stabilité, la précision et la reproductibilité les plus élevées, malgré la faible valeur de la force électromotrice thermique. Cela est dû à l'inertie chimique du matériau et au degré élevé de pureté du matériau obtenu.

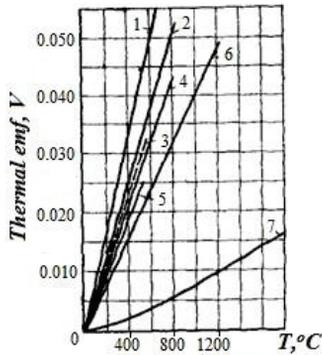


Fig. 2.5. Dépendance de la thermofréquence en fonction de la différence de température des jonctions chaudes et froides pour les thermocouples : 1 - chromel - copel, 2 - fer - copel, 3 - cuivre - copel, 4 - fer - constantan, 5 - cuivre - constantan, 6 - chromel - alumel, 7 - platinorhodium - platine.

**Matériaux non métalliques qui conduisent le courant.** Outre les métaux et les alliages métalliques, divers matériaux composites, certains oxydes et modifications du carbone sont largement utilisés comme éléments résistifs, de contact et conducteurs. En règle générale, ces matériaux ont un usage très spécialisé.

Parmi les conducteurs solides non métalliques, le graphite, l'une des formes allotropiques du carbone pur, est le plus utilisé dans l'ingénierie électrique. Outre sa faible résistivité, le graphite possède de précieuses propriétés telles qu'une conductivité thermique importante, une résistance aux environnements chimiquement agressifs, une résistance élevée à la chaleur et une grande facilité d'usinage. Le graphite naturel, l'antracite et le carbone pyrolytique sont utilisés pour fabriquer des produits à base de carbone électrique.

Le graphite naturel est un matériau cristallin de grande taille dont le point de fusion est très élevé (environ 3900°C). En présence d'oxygène et à haute température, il s'oxyde pour former des oxydes gazeux C et CO<sub>2</sub>.

Le carbone pyrolytique est produit par décomposition thermique de vapeurs d'hydrocarbures sous vide ou dans un environnement de gaz inerte (pyrolyse). Les composés de méthane sont généralement choisis comme substances à pyrolyser. Pour obtenir une structure dense, une température de pyrolyse d'au moins 900°C est nécessaire. Les films de carbone pyrolytique sont largement utilisés pour produire des résistances linéaires de type surfacique.

Le noir de carbone est une forme fine de carbone. Il résulte de la combustion incomplète ou de la décomposition thermique de substances

contenant du carbone. Lorsqu'ils sont incorporés à un liant, les noirs de carbone ont tendance à former des structures.

La production de la plupart des produits en carbone implique le broyage des matières premières en poudre, le mélange avec des liants, le moulage et la cuisson, après quoi le produit présente une résistance mécanique et une dureté suffisantes et peut être usiné.

Le graphite est largement utilisé dans la technologie des matériaux semi-conducteurs pour fabriquer divers types de radiateurs et d'écrans, de navettes, de creusets, de cassettes, etc. Dans des environnements sous vide ou sous gaz protecteur, les produits en graphite peuvent être utilisés à des températures allant jusqu'à 2500°C.

Une modification spéciale du graphite est le carbone vitreux, qui est obtenu par polymérisation de résines polymères organiques telles que la bakélite, effectuée dans une atmosphère de gaz neutres pendant une longue période. Les produits fabriqués ont une surface brillante, un aspect vitreux et une fracture en forme de coquille. Le carbone vitreux se distingue du graphite ordinaire par une résistance chimique accrue.

Il existe des matériaux composites qui conduisent le courant. Les matériaux composites sont un mélange mécanique d'une charge conductrice et d'une liaison diélectrique. En modifiant la composition et la distribution des composants, les propriétés électriques de ces matériaux peuvent être contrôlées dans une gamme assez large. Une caractéristique de tous les matériaux composites est la dépendance en fréquence de la conductivité et le vieillissement sous une charge prolongée. Dans certains cas, la non-linéarité des propriétés électriques est nettement prononcée. Les métaux, le graphite, le noir de carbone, certains oxydes et carbures sont utilisés comme composants de la phase conductrice. Les diélectriques organiques et inorganiques peuvent servir de liant.

Parmi la variété de matériaux conducteurs combinés, les plus remarquables sont les contacteurs et les cermets.

Les agents de contact sont utilisés comme adhésifs conducteurs, peintures, revêtements et émaux. Il s'agit de compositions polymères à faible viscosité ou pâteuses. Diverses résines synthétiques sont utilisées comme liants, et de fines poudres métalliques (argent, nickel, palladium) sont utilisées comme charges conductrices. La viscosité requise du contactol est assurée par l'utilisation de solvants (acétone, alcool, etc.) avant de l'appliquer sur la surface. Les matériaux de contact sont utilisés pour établir des contacts entre métaux, métaux et semi-conducteurs, pour créer des électrodes sur des diélectriques, pour protéger les pièces et les appareils contre les interférences, pour les communications conductrices sur des substrats diélectriques, dans des guides d'ondes flexibles et d'autres produits électroniques.

Les cermets sont des compositions métal-diélectriques avec un liant inorganique. Ils sont utilisés pour fabriquer des résistances à couche

mince. Un avantage important des films de cermets est la possibilité de faire varier leur résistivité sur une large plage. Le plus utilisé est la microcomposition Cr-SiO<sub>2</sub>, dont les couches minces sont fabriquées par évaporation thermique et condensation sous vide, suivies d'un traitement thermique pour stabiliser les propriétés.

Les microcircuits à couche épaisse utilisent des résistances fabriquées à partir d'une composition de verre avec du palladium et de l'argent.

**Matériaux à base d'oxydes conducteurs.** Le dioxyde d'étain présente le plus grand intérêt pratique. En radioélectronique, il est principalement utilisé sous forme de films minces. Ces films sont produits par diverses méthodes : évaporation et condensation thermiques sous vide suivies d'un recuit à l'air, pulvérisation cathodique ou plasma ionique, etc. L'oxyde se caractérise par une très forte adhérence aux substrats en céramique ou en verre. L'oxyde se caractérise par une très forte adhérence aux substrats en céramique ou en verre. La force d'adhérence atteint 20 MPa, ce qui est beaucoup plus élevé que celle des films métalliques. La résistivité des films dépend du degré de perturbation stœchiométrique et peut atteindre 10<sup>-5</sup> Ohm·m. Le chauffage des films SnO<sub>2</sub> à plus de 240°C entraîne une modification irréversible de la résistance en raison d'une oxydation plus complète. En même temps, les films sont résistants à de nombreux environnements chimiques - ils ne sont détruits que par l'acide fluorhydrique et les alcalis en ébullition. Les couches minces de dioxyde d'étain possèdent une propriété optique précieuse : une grande transparence dans les parties visible et infrarouge du spectre. L'absorption intrinsèque des films SnO<sub>2</sub> d'une épaisseur allant jusqu'à 2 microns dans la partie visible du spectre ne dépasse pas 3 %.

La combinaison d'une transparence optique élevée et d'une conductivité électrique accrue des films de dioxyde d'étain permet de les utiliser comme revêtements conducteurs sur les parois internes des cylindres de verre des appareils électriques à vide, sur les électrodes des condensateurs électroluminescents et des indicateurs à cristaux liquides, sur les tubes de transmission de la télévision, etc.

Outre le dioxyde d'étain, les films d'oxyde d'indium In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent une conductivité électrique élevée et une transparence dans le spectre visible. Ils ont des applications similaires.

**Les soudures.** Les soudures sont des alliages spéciaux utilisés pour le brasage. Le brasage est réalisé soit pour créer un joint mécaniquement solide, soit pour établir un contact électrique avec une faible résistance transitoire. Pendant le brasage, les joints et la brasure sont chauffés. Le point de fusion de la brasure étant nettement inférieur à celui du métal à assembler, elle fond, tandis que le métal de base reste solide. Divers processus physiques et chimiques se produisent à l'interface entre la brasure en fusion et le métal solide. La soudure mouille le métal, s'étale

sur lui et remplit les espaces entre les pièces à assembler. En même temps, les composants de la brasure se diffusent dans le métal de base, le métal de base se dissout dans la brasure, ce qui entraîne la formation d'une couche intermédiaire qui, après solidification, réunit les pièces en un seul ensemble.

Les soudures sont généralement divisées en deux groupes : les soudures tendres et les soudures dures. Les brasures tendres sont celles dont le point de fusion est inférieur ou égal à 300°C, et les brasures dures sont celles dont le point de fusion est supérieur à 300°C. En outre, les soudures présentent des différences significatives en termes de résistance mécanique. Les brasures tendres ont une résistance à la traction comprise entre 16 et 100 MPa, tandis que les brasures dures ont une résistance à la traction comprise entre 100 et 500 MPa.

La brasure est choisie en tenant compte des propriétés physiques et chimiques des métaux à assembler, de la résistance mécanique requise du joint, de sa résistance à la corrosion et de son coût. Lors du brasage de pièces conductrices, la conductivité spécifique de la brasure doit être prise en compte.

Les soudures souples et dures sont utilisées dans divers domaines de l'électronique radio.

Les brasures tendres sont des alliages étain-plomb dont la teneur en étain est comprise entre 10 et 90 %, le reste étant du plomb. La conductivité de ces soudures est de 9 à 15 % de celle du cuivre pur. Un grand nombre de soudures étain-plomb contiennent un faible pourcentage d'antimoine.

Les soudures solides les plus courantes sont le cuivre-zinc et l'argent avec divers additifs.

Les matériaux auxiliaires pour un brasage fiable sont appelés flux. Ils doivent :

- 1) dissoudre et éliminer les oxydes et les contaminants de la surface des métaux à souder ;
- 2) protéger la surface et la brasure en fusion de l'oxydation pendant le processus de brasage
- 3) réduire la tension superficielle de la brasure en fusion ;
- 4) améliorer la mouillabilité des surfaces à assembler.

Les flux sont divisés en plusieurs groupes en fonction de leur effet sur le métal à souder.

Les flux actifs, ou acides, sont préparés à partir de substances actives telles que l'acide chlorhydrique, les métaux chlorés et fluorés, etc. Ces flux dissolvent intensément les films d'oxyde à la surface du métal, ce qui garantit une bonne adhérence et, par conséquent, une résistance mécanique élevée du joint. Les résidus de flux après le brasage provoquent une corrosion intense du joint et du métal de base. Par conséquent, ces

flux ne sont utilisés que lorsqu'il est possible de les laver à fond et d'éliminer complètement leurs résidus.

L'utilisation de flux actifs est strictement interdite pour le brasage d'assemblage des appareils électriques et radioélectriques.

Les flux sans acide sont de la colophane et des flux préparés sur cette base avec l'ajout de substances inactives (alcool, glycérine).

Les flux activés sont préparés à partir de colophane à laquelle on ajoute des activateurs - de petites quantités d'acide chlorhydrique ou d'acide phosphorique, d'aniline, d'acide salicylique, d'acide chlorhydrique, de diéthylamine, etc. L'activité élevée de certains flux activés permet de souder sans élimination préalable des oxydes après dégraissage.

Les flux anticorrosion sont produits à partir d'acide phosphorique auquel on ajoute divers composés organiques et solvants, ainsi qu'à partir d'acides organiques. Les résidus de flux ne provoquent pas de corrosion.

## **2.9. Matériaux et nanotechnologies.**

Les nanomatériaux sont des matériaux créés à l'aide de nanoparticules grâce aux nanotechnologies. Les nanomatériaux comprennent des objets dont l'une des dimensions caractéristiques est comprise entre 1 et 100 nm. Les nanomatériaux se répartissent en structures nanoporeuses, nanoparticulés, nanotubes et nanofibres, nanodispersions (colloïdes), nanocristaux et nanoclusters.

Selon leur finalité, les nanomatériaux sont divisés en trois catégories : fonctionnels, composites et structurels. Selon le nombre de dimensions : zéro dimension, unidimensionnel, bidimensionnel, tridimensionnel.

Les propriétés des nanomatériaux sont généralement différentes de celles de matériaux similaires à l'état massif. Par exemple, des changements dans les propriétés magnétiques, thermiques et électriques peuvent être observés dans les nanomatériaux. Pour les matériaux particulièrement petits, on peut observer un changement du point de fusion vers une diminution.

Les nanomatériaux sont confrontés au problème du stockage et du transport. Dotés d'une surface développée, ces matériaux sont très actifs et interagissent facilement avec l'environnement, en particulier les nanomatériaux métalliques. L'utilisation des nanomatériaux n'est pas encore très répandue, car leur étude détaillée vient de commencer et les connaissances sur ces matériaux sont encore en cours d'accumulation.

Les premiers éléments de nanostructures ont été des amas stables de carbone multiatomique  $C_n$  découverts en 1960, où  $n = 60, 70$  représente le nombre d'atomes de carbone dans les amas les plus stables. Ils ont été nommés fullerènes en l'honneur de l'architecte et inventeur américain Richard Fuller, qui a proposé de construire des structures en forme d'hémisphères constitués de fragments de surfaces polyédriques. Les

fullerènes ont été obtenus pour la première fois en analysant les produits résultant du rayonnement laser sur le graphite.

Contrairement au graphite et au diamant, qui présentent des réseaux périodiques d'atomes, les fullerènes sont des molécules. La structure de la molécule de C<sub>60</sub>, par exemple, se compose de 12 pentagones réguliers (pentagones) et de 20 hexagones inégaux (fig. 2.6).

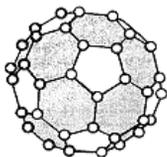


Fig. 2.6 Fullerène

Il s'est avéré que certaines configurations d'amas sont extrêmement stables et que tous les atomes extérieurs qui les composent sont maintenus très fermement. Ces amas sont appelés amas magiques, et les nombres d'atomes qu'ils contiennent sont appelés nombres magiques. Par exemple, pour les atomes de métaux alcalins, les nombres magiques sont 8, 20, 40, et pour les atomes de métaux nobles, 13, 55, 137, 255. Le C<sub>60</sub>, le C<sub>70</sub> et d'autres fullerènes sont également des nombres magiques.

En raison de la diversité des additifs, le nombre de variantes de matériaux fullerènes, de semi-conducteurs ayant des propriétés de métaux, de ferromagnétiques et de polymères est estimé à plusieurs milliers.

Les molécules de C<sub>60</sub> peuvent former des cristaux appelés fullerites avec un réseau de FCC et des liaisons intermoléculaires plutôt faibles. Les cavités interatomiques des fullerènes peuvent être remplies d'atomes d'impureté (métaux alcalins, etc.). Il s'avère que des nanomatériaux aux propriétés différentes, souvent uniques, sont obtenus à partir de fullerides dopés avec du K, du Rb, du Cs, etc.

Par conséquent, les composés de fullerènes et de fullerides peuvent être considérés comme des éléments constitutifs de nanoblocs tridimensionnels.

Les fullerènes ont été utilisés en nanoélectronique comme résistances mécaniques à haute résolution. L'ajout de fullerènes permet d'augmenter la résistance des résistances à la gravure au plasma et de réduire l'absorption optique à une longueur d'onde de 0,193 micron. En 2000, des nanotransistors basés sur des grappes de fullerènes C<sub>60</sub> ont été produits.

**Nanotubes.** Les nanotubes sont de longues structures constituées de grilles hexagonales enroulées dont les nœuds sont constitués d'atomes de carbone. Ils ont été découverts en 1991 par le chercheur japonais Sumio Iijima comme sous-produits de la synthèse des fullerènes C<sub>40</sub>, C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, etc. Le scientifique a étudié le précipité formé sur la cathode

lorsque du graphite est pulvérisé dans un arc électrique sous vide ou dans un gaz inerte. Les chaînes d'atomes de carbone déposées sont enroulées en tubes d'un diamètre de quelques nm et d'une longueur pouvant atteindre plusieurs microns. Les extrémités des tubes sont fermées par des molécules hémisphériques à une ou plusieurs couches dont la structure ressemble à celle des fullerènes. Il a été constaté que les nanotubes sont des molécules contenant plus de 106 atomes de carbone et se présentent sous la forme de tubes à paroi unique d'un diamètre de 1,1 nm et d'une longueur de plusieurs dizaines de micromètres. Cependant, la longueur des nanotubes de carbone est mille fois supérieure à leur diamètre. En principe, cela permet d'utiliser les tubes comme conducteurs pour l'assemblage tridimensionnel de nanocircuits.

La structure d'un nanotube de carbone monoparoi est un ruban enroulé cylindriquement, dont les atomes sont empilés à la manière du graphite. Les nanotubes de carbone sont magiques. Cette circonstance a conduit à la perspective d'une technologie de création préliminaire de nanostructures magiques dans des réacteurs spéciaux et à leur utilisation ultérieure dans l'assemblage de nanotransistors.

Les dépendances des propriétés électriques des nanotubes par rapport aux paramètres géométriques ont été prédites sur la base de calculs chimiques quantiques de leur structure de bande. Les nanotubes de carbone sont des conducteurs quantiques dotés de propriétés mécaniques quantiques. En particulier, la bande interdite pour les électrons d'un conducteur quantique augmente avec l'intensité du champ électrique transversal appliqué. Dans ce cas, la bande interdite est inversement proportionnelle au diamètre du tube :  $\Delta W_g \sim 1/d$ . La conception d'un transistor nanoélectronique à effet de champ repose sur ces principes. Ces relations ont été confirmées expérimentalement en 1998.

En 2004, un nanotransistor fonctionnant à une fréquence de 2,6 GHz a été créé à partir d'un nanotube de carbone monocouche avec des électrodes en or. La même année, un nanotransistor de taille record a été créé à partir de nanotubes de carbone plus petits : le diamètre du tube est de 0,7-1,1 nm avec une longueur de canal de 50 nm. Les électrodes de drain et de source sont en palladium. Le transistor présente également un rapport de résistance record en mode fermé et ouvert - environ  $10^6$ .

Les nanotubes possèdent un certain nombre de propriétés uniques. Les nanotubes à paroi unique peuvent être allongés jusqu'à 16 % de leur longueur. Leur résistance mécanique élevée, cent fois supérieure à celle de l'acier, permet de les utiliser comme sondes dans les microscopes à effet tunnel. Les nanotubes peuvent être utilisés pour fabriquer des tissus ultra résistants et élastiques. Les nanotubes à extrémité ouverte présentent un effet capillaire et sont capables d'aspirer des liquides et des métaux en fusion. Il est ainsi possible de produire des filaments supraconducteurs d'un diamètre de plusieurs nanomètres à partir de nanotubes. Les

nanotubes métalliques peuvent supporter des densités de courant très élevées (100 à 1000 fois supérieures à celles des métaux conventionnels).

La chiralité est une propriété spécifique des nanotubes. La chiralité est l'angle d'orientation du plan de graphite par rapport à l'axe du tube. En fonction de la chiralité, un tube monocouche peut présenter les propriétés du graphite, un semi-métal qui n'a pas de bande interdite. Le nanotube peut également présenter les propriétés d'un semi-conducteur dont la bande interdite est comprise entre 0,01 et 0,70 eV. Les nanotubes semi-conducteurs ont la capacité de passer à l'état d'isolant sous l'influence d'un champ électrique externe.

La jonction de deux nanotubes de chiralité différente permet de créer une jonction p-n. La taille de cette jonction est de plusieurs nanomètres. La taille d'une telle jonction est de quelques nanomètres et ouvre la possibilité d'assembler des dispositifs électroniques.

Un exemple de modèle de la structure d'un composant électronique ayant des propriétés de redressement est illustré à la figure 2.7. Le contact est obtenu en joignant deux nanotubes de chiralité différente. Le contact métal-semiconducteur dans une telle structure de diode peut être obtenu en remplissant et dopant sélectivement le nanotube de carbone avec des impuretés qui créent des types de conductivité métallique et semi-conductrice ou diélectrique.

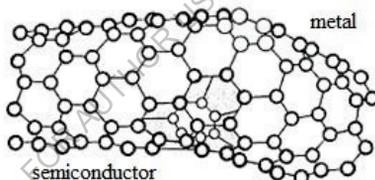


Fig. 2.7. Modèle d'un tube de carbone courbé - diode

Les nanotubes ont des caractéristiques d'émission élevées. Avec une tension de 500 V à température ambiante, l'écart d'émission auto-électronique atteint  $0,1 \text{ A/cm}^2$ .

Sur la base des nanotubes de carbone, des panneaux d'affichage ultraminces sont en cours de développement, dont les paramètres surpassent ceux des cristaux rares.

L'une des caractéristiques des nanotubes de carbone est la valeur négative élevée de la susceptibilité diamagnétique. Le diamagnétisme augmente à basse température.

L'application pratique des nanotubes permet de résoudre un certain nombre de problèmes. Les technologies de production de nanotubes ne sont pas suffisantes, ce qui ne permet pas de produire des nanotubes d'un diamètre et d'une longueur donnés, d'une chiralité donnée. Pour une utilisation pratique des nanotubes, il est nécessaire de fournir de l'énergie,

liée à la quantification des champs électriques et magnétiques. Identifier et autres problèmes.

FOR AUTHOR USE ONLY

## Chapitre 3. Matériaux semi-conducteurs

### 3.1 Semi-conducteurs intrinsèques et impurs

Le courant dans les semi-conducteurs est le mouvement des électrons et des trous et contient des composantes de dérive et de diffusion. La composante de dérive du courant est proportionnelle à la concentration des porteurs, et la composante de diffusion est proportionnelle au gradient de la distribution spatiale de cette concentration.

La méthode statistique de la distribution de l'énergie des porteurs dans un semi-conducteur conduit à ce qui suit. La concentration d'électrons dans un semi-conducteur dont l'énergie de Fermi (niveau) se situe dans la zone interdite et à plus de  $kT$  sous le bas de la bande de conduction est déterminée par la formule suivante :

$$n = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right), \quad (3.1)$$

où  $N_c$  est la densité effective d'états dans la bande de conduction,  $E_c$  est l'énergie au bas de la bande de conduction, et  $E_F$  est l'énergie de Fermi.

De tels semi-conducteurs sont dits non dégénérés.

Lorsque la concentration en porteurs augmente, le moment peut venir où  $E_c < E_F$  et de tels semi-conducteurs passent dans un état dit dégénéré. Pour ces semi-conducteurs, la concentration de porteurs est déterminée par des calculs numériques selon la formule :

$$n = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot F_{1/2}\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right) \quad (3.2)$$

La fonction  $F_{1/2}$  est l'intégrale de Fermi-Dirac, qui est affichée sous forme de tableau.

Les formules suivantes sont valables pour la concentration de trous dans la bande de valence :

- pour un semi-conducteur non dégénéré :  $p = N_v \cdot \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right)$  ( 3.3 )

- pour un semi-conducteur dégénéré :  $p = N_v \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right)$  ( 3.4 )

La concentration limite de trous dans les semi-conducteurs de type p dégénérés et non dégénérés est déterminée de manière similaire à la concentration d'électrons et est, par exemple, de  $3,75 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour le silicium.

Les semi-conducteurs exempts d'impuretés sont dits intrinsèques. Dans les semi-conducteurs intrinsèques, les électrons situés près du plafond de la bande de valence sont excités par l'énergie thermique et peuvent entrer dans la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence. Par conséquent, les concentrations d'électrons dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence sont les mêmes  $n = p \equiv n_i$ , où  $n_i$  est la concentration de porteurs intrinsèques.

Supposons que des impuretés soient ajoutées au semi-conducteur intrinsèque, par exemple des atomes de phosphore (P) (donneurs) sont ajoutés au silicium. L'énergie d'ionisation du phosphore est faible - 0,012 eV, de sorte qu'à température ambiante, tous les atomes P sont ionisés. Par conséquent, la concentration en électrons est égale à la concentration en P. Si la température est abaissée, les impuretés ne sont que partiellement ionisées et la concentration en électrons diminue. Ce phénomène est appelé effet de congélation des porteurs. Des processus similaires se produisent lorsqu'une impureté acceptrice est ajoutée. Lorsque des donneurs et des accepteurs sont introduits à température ambiante, les deux types d'impuretés sont ionisés et la quantité de porteurs est déterminée par la différence entre les donneurs et les accepteurs. Cet effet est appelé compensation des impuretés.

La dépendance de la température de la concentration d'électrons aux niveaux des donneurs dans un semi-conducteur de type  $n$  est déterminée :

$$n_d = N_d \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right)} \right\} \quad , (3.5)$$

où  $N_d$  est la concentration des donneurs,  $E_d$  est le niveau d'énergie des donneurs,  $\Delta E_d = E_d - E_F$  est l'énergie d'ionisation des donneurs, et  $g$  est le facteur de dégénérescence, qui est égal à 2, compte tenu du spin des électrons.

Une formule similaire peut être obtenue pour un semi-conducteur accepteur.

### 3.2. Dépendance de la température de la concentration de porteurs de courant et de la conductivité spécifique dans les semi-conducteurs

Dans une large gamme de températures et pour différentes teneurs en impuretés, la concentration des porteurs de charge dans un semi-conducteur de type  $n$  dépend de la température, comme le montre la figure 3.1. Considérons la nature des courbes correspondant à une concentration relativement faible de donneurs  $N_{D1}$ . Dans la région de basse température, l'augmentation de la concentration d'électrons lorsque le semi-conducteur est chauffé est due à une augmentation du degré d'ionisation des donneurs (la section de la courbe entre les points 1 et 4).

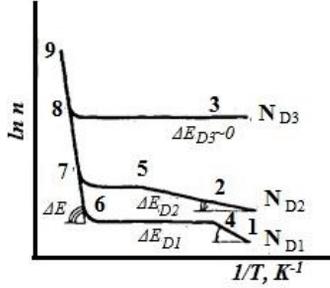


Fig. 3.1. Dépendances caractéristiques de la concentration de porteurs de charge dans un semi-conducteur en fonction de la température à différentes concentrations d'impuretés donneuses  $N_{D1} < N_{D2} < N_{D3}$

Chaque donneur ionisé peut être considéré comme un centre qui a capturé un trou. En considérant que le nombre total d'états d'énergie aux niveaux des donneurs par unité de volume est égal à  $N_{D1}$ , pour la concentration de donneurs ionisés  $p_D$  nous écrivons

$$p_D = N_{D1} \exp\left(\frac{E_{D1} - E_F}{kT}\right), \quad (3.6)$$

où  $E_{D1}$  est la position du niveau donneur sur l'échelle d'énergie.

À basse température, la concentration de donneurs ionisés est égale à la concentration d'électrons :

$$p_D = n_o \approx N_c \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right), \quad (3.7)$$

Il s'ensuit que

$$p_D n_o = n_o^2 \approx N_c N_{D1} \exp\left(\frac{E_{D1} - E_F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right), \quad (3.8)$$

et par conséquent

$$n_o = \sqrt{N_c N_{D1}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{D1}}{2kT}\right), \quad (3.9)$$

où  $\Delta E_{D1} = E_C - E_{D1}$ .

De l'expression (3.9), il résulte que la pente de la ligne dans la section 1-4 de la figure 3.1 caractérise l'énergie d'ionisation des impuretés. Au cours du processus de chauffage ultérieur à une certaine température correspondant au point 4, tous les électrons des niveaux d'impureté sont transférés dans la bande de conduction. Dans le même temps, la probabilité d'ionisation des atomes du semi-conducteur reste négligeable. Par conséquent, dans une plage de température assez large (région 4-6), la concentration de porteurs de charge reste constante et presque égale à la concentration de donneurs. Cette partie de la dépendance de la température est communément appelée la région d'appauvrissement en impuretés.

À des températures relativement élevées (section de la courbe au-delà du point 6), le transfert d'électrons à travers la bande interdite

commence à jouer un rôle dominant, c'est-à-dire que la transition vers la conductivité électrique intrinsèque se produit, où la concentration d'électrons est égale à la concentration de trous, et la pente de la courbe est déterminée par la bande interdite du semi-conducteur.

Pour la plupart des semi-conducteurs à impuretés, la température  $T_i$  de la transition vers la conductivité électrique intrinsèque est nettement plus élevée que la température ambiante. Par exemple, pour le germanium de type n avec une concentration de donneurs de  $N_D \sim 10^{22} \text{ m}^{-3}$ , la température  $T_i$  est d'environ 450 K. La valeur de  $T_i$  dépend de la concentration d'impuretés et de la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

Lorsque la concentration en impuretés augmente, les parties des courbes correspondant à la conductivité électrique des impuretés se déplacent vers le haut. La raison de ce déplacement peut être facilement comprise à l'aide de la formule (3.9). En outre, il faut tenir compte du fait que la distance entre les atomes d'impureté diminue à mesure que leur concentration augmente. Cela conduit à une interaction plus forte des enveloppes électroniques des atomes d'impureté et à la division des niveaux d'énergie discrets dans les zones d'impureté. En conséquence, l'énergie d'ionisation des impuretés diminue. Pour cette raison,  $\Delta E_{D1} > \Delta E_{D2} > \Delta E_{D3}$ . Plus la concentration d'impuretés est élevée, plus la température d'épuisement est élevée.

À une concentration suffisamment élevée de donneurs ( $N_{D3}$ ), leur énergie d'ionisation devient nulle, car la bande d'impureté chevauche la bande de conduction. Un tel semi-conducteur devient dégénéré. Dans ce cas, la dépendance en température de la concentration de porteurs de charge est caractérisée par une ligne brisée avec deux segments droits 3-8 et 8-9. La concentration d'électrons dans un semi-conducteur dégénéré de *type n* est constante sur toute la plage de conductivité des impuretés. Un semi-conducteur dégénéré est capable de conduire le courant électrique même à très basse température. Ces propriétés rendent les semi-conducteurs dégénérés similaires aux métaux. C'est pourquoi ils sont parfois appelés semi-métaux.

Le niveau de Fermi est l'un des principaux paramètres caractérisant le gaz d'électrons dans les semi-conducteurs. La position du niveau de Fermi dans un semi-conducteur non dégénéré à basse température peut être trouvée en logarithmant l'équation (3.7) :

$$\ln p_D = \ln N_{D1} + \frac{E_D - E_F}{kT} = \ln n_o = \ln N_c - \frac{E_c - E_F}{kT}, \quad (3.10)$$

il s'ensuit que

$$E_F = (E_c + E_D)/2 + kT/2 \cdot \ln(N_D/N_c) \quad (3.11)$$

Comme vous pouvez le constater, à très basse température, le niveau de Fermi d'un semi-conducteur de *type n* se situe à mi-chemin entre le bas de la bande de conduction et le niveau donneur. À mesure que la

température augmente, la probabilité de remplir les états donneurs diminue et le niveau de Fermi se déplace vers le bas. À haute température, le semi-conducteur a des propriétés proches des siennes et le niveau de Fermi tend vers le milieu de la bande interdite (fig. 3.2, a).

Toutes les régularités considérées se manifestent de la même manière dans les semi-conducteurs de type p. La dépendance en température du niveau de Fermi pour un semi-conducteur à trous est illustrée à la figure 3.2, b.

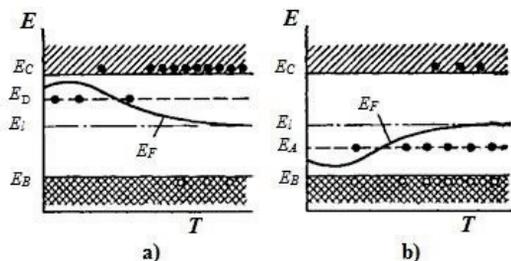


Fig. 3.2. Variation en température de la position du niveau de Fermi dans un semi-conducteur à impuretés : a - type n, b - type p

Après avoir examiné l'effet de la température sur la concentration et la mobilité des porteurs de charge, il est possible de présenter l'évolution générale de la conductivité spécifique en fonction de la température. Dans les semi-conducteurs à réseau atomique (ainsi que dans les semi-conducteurs ioniques à des températures élevées), la mobilité varie relativement peu avec la température (selon une loi de puissance), et la concentration varie très fortement (selon une loi exponentielle). Par conséquent, la dépendance de la conductivité spécifique par rapport à la température est similaire à la dépendance de la concentration par rapport à la température (fig. 3.3).

Dans la gamme de températures correspondant à l'appauvrissement en impuretés, lorsque la concentration des principaux porteurs de charge reste pratiquement inchangée, les variations de température de la conductivité spécifique sont dues à la dépendance de la mobilité par rapport à la température. Une diminution de la conductivité spécifique dans la région des basses températures est associée, d'une part, à une diminution de la concentration des porteurs de charge fournis par les atomes d'impuretés (donneurs ou accepteurs) et, d'autre part, à une diminution de la mobilité due à la diffusion sur les impuretés ionisées. La forte augmentation de la conductivité spécifique à des températures élevées correspond à la région de conductivité intrinsèque, qui est caractérisée par l'égalité des concentrations d'électrons et de trous. La pente de la ligne dans la région de conductivité intrinsèque peut être

utilisée pour déterminer la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

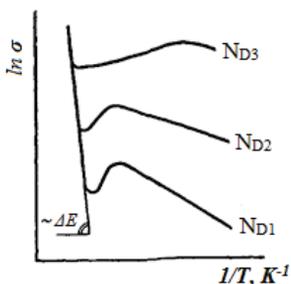


Fig. 3.3. Dépendance de la température de la conductivité spécifique d'un semi-conducteur à différentes concentrations d'impuretés :  $N_{D1} < N_{D2} < N_{D3}$

La figure 3.3 montre les courbes pour différentes valeurs de concentration d'impuretés, jusqu'à la dégénérescence du semi-conducteur. Plus la concentration en donneurs est élevée, plus il y a d'électrons dans la bande de conduction à cette température, et plus la valeur de la conductivité spécifique est élevée. Lorsque la teneur en impuretés change, la température de transition vers la conductivité intrinsèque change également. En augmentant la pureté du matériau, il est possible d'atteindre le début de la conductivité électrique intrinsèque même à température ambiante.

Dans un semi-conducteur dégénéré, la concentration de porteurs de charge est indépendante de la température, et la dépendance de la conductivité spécifique par rapport à la température dans la région de conductivité des impuretés est qualitativement similaire à la variation de la conductivité spécifique des métaux en fonction de la température.

Dans les semi-conducteurs réels, la variation de la conductivité en fonction de la température peut s'écarter de manière significative des dépendances évoquées, et ce pour un certain nombre de raisons. L'une d'entre elles est liée au fait que, dans la pratique, les matériaux contiennent non pas un mais plusieurs types d'impuretés ayant des énergies d'ionisation différentes. Une autre raison de l'apparition de certaines anomalies dans la dépendance de la conductivité par rapport à la température peut être due à la différence de mobilité des électrons et des trous.

### 3.3. Mobilité des porteurs de courant dans les semi-conducteurs

Comme indiqué, sous l'influence d'un champ électrique externe, les porteurs de charge acquièrent une certaine vitesse de déplacement directionnel et génèrent un courant électrique. Le rapport entre la vitesse

directionnelle moyenne et l'intensité du champ électrique est appelé mobilité des porteurs de charge :

$$\mu = \bar{U}/E \quad (3.12)$$

Dans les semi-conducteurs, il convient de distinguer la mobilité des électrons et la mobilité des trous. En tenant compte des deux types de porteurs de charge, l'expression (2.2) de la densité de courant prend la forme suivante :

$$J = en_o\mu_n E + ep_o\mu_p E \quad (3.13)$$

où  $n_o$  et  $p_o$  sont les concentrations d'équilibre des électrons et des trous dans le semi-conducteur.

En utilisant la loi d'Ohm à partir de (3.13), nous pouvons obtenir la formule de la conductivité spécifique d'un semi-conducteur :

$$\sigma = en_o\mu_n + ep_o\mu_p \quad (3.14)$$

Dans les semi-conducteurs à impuretés, en règle générale, l'un des termes de l'expression (3.14) peut être négligé. Par exemple, à une concentration suffisamment élevée de donneurs dans un semi-conducteur, la contribution des trous à la conductivité électrique est très faible. Dans la plupart des cas, la mobilité des trous est inférieure à celle des électrons.

Selon des données expérimentales, dans certains semi-conducteurs, la mobilité des porteurs de charge peut être supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des métaux.

Il a été démontré que la vitesse de dérive, et donc la mobilité des porteurs de charge, est étroitement liée à la longueur de leur libre parcours dans le cristal :

$$\mu = \frac{e}{m^*} \tau_o = \frac{e \bar{l}}{m^* \bar{v}} \quad (3.15)$$

où  $m^*$  est la masse effective des porteurs de charge ;  $\bar{v}$  est la vitesse thermique.

Une mobilité élevée peut être due à une faible masse effective du porteur de charge  $m^*$  et à une valeur élevée du temps de parcours libre ou, plus précisément, du temps de relaxation  $\tau_o$ . Dans les semi-conducteurs, la masse effective des porteurs de charge peut être supérieure ou inférieure à la masse d'un électron libre.

Le temps de relaxation caractérise la diminution du courant après la suppression du champ et est déterminé par les processus de diffusion des électrons. Plus la fréquence des collisions est élevée et plus elles sont intenses, plus le temps de relaxation est court et, par conséquent, la mobilité.

Les causes de la diffusion des porteurs de charge dans les semi-conducteurs qui affectent la dépendance de la mobilité par rapport à la température sont : les vibrations thermiques des atomes ou des ions dans le réseau cristallin, les impuretés et les défauts du réseau. La diffusion

mutuelle des électrons due à la faible concentration du gaz d'électrons est négligée dans la théorie des semi-conducteurs.

Dans les semi-conducteurs à réseau atomique, la diffusion des porteurs de charge est due aux vibrations thermiques du réseau et aux impuretés ionisées. Ces deux mécanismes de diffusion conduisent à l'apparition de deux sections de la dépendance de la mobilité par rapport à la température. La diffusion par les vibrations thermiques du réseau joue un rôle dominant à des températures élevées. Dans la région des basses températures, la diffusion sur les atomes d'impuretés ionisées est d'une importance primordiale.

En raison de la faible énergie d'ionisation, la plupart des atomes d'impureté sont dans un état ionisé même à une température relativement basse. Chaque atome ionisé crée un champ de Coulomb autour de lui. Les porteurs de charge en mouvement, qui tombent dans le champ de ce champ, subissent une attraction ou une répulsion de Coulomb et, par conséquent, déforment leur trajectoire initiale. Plus la vitesse totale du porteur de charge est élevée, moins il reste longtemps à proximité de l'atome chargé et plus l'efficacité de la diffusion est faible.

Ainsi, si la diffusion des porteurs de charge sur les impuretés ionisées prédomine, la mobilité augmente avec la température.

Si les deux mécanismes sont impliqués dans la diffusion des porteurs de charge, la mobilité résultante peut être trouvée en utilisant la relation :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_T} + \frac{1}{\mu_i} \quad (3.16)$$

Sa dépendance à la température est exprimée par une courbe avec un maximum distinct, comme le montre la figure 3.4 pour différentes concentrations d'atomes d'impureté. À mesure que la concentration d'impuretés augmente, la mobilité maximale diminue et se déplace vers des températures plus élevées.

À très basse température, lorsque les impuretés sont faiblement ionisées, la diffusion des porteurs de charge se produit sur les atomes neutres de l'impureté. En présence de ce seul mécanisme de diffusion, la mobilité ne dépend pas de la température, mais est déterminée uniquement par la concentration d'impuretés.

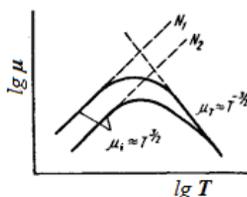


Figure 3.4. Dépendance en température de la mobilité des porteurs de charge pour un semi-conducteur non dégénéré à différentes concentrations d'impuretés

La mobilité des porteurs de charge dans un semi-conducteur peut varier considérablement d'un échantillon à l'autre, en fonction de sa composition et de la perfection de sa structure cristalline.

### 3.4. Effets cinétiques dans les semi-conducteurs

#### a) Conductivité électrique

En l'absence d'un champ électrique externe, les électrons n'effectuent qu'un mouvement thermique avec des vitesses  $V_t$ . Ce mouvement est similaire au mouvement des atomes pris en compte dans la théorie cinétique des gaz. En raison du mouvement thermique désordonné dans un gaz d'électrons en équilibre thermique, il n'y a pas de directions préférentielles de mouvement, et la vitesse thermique moyenne est donc nulle.

Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué, les électrons acquièrent des vitesses supplémentaires sous l'influence du champ. Le mouvement dirigé des électrons apparaît. La vitesse moyenne du mouvement ordonné est appelée vitesse de dérive  $V_d$ . En règle générale, la vitesse de dérive est proportionnelle à l'intensité du champ électrique  $E$ . En tenant compte de cela, on introduit le concept de mobilité de dérive des particules chargées  $\mu$ , qui est par définition la vitesse de dérive obtenue par une particule dans un champ d'intensité un. On peut aussi l'écrire :

$$V_d = \mu \cdot E. \quad (3.17)$$

Pour les électrons, la mobilité  $\mu$  est négative, pour les particules positives, elle est positive.

Si les charges sont de même nature, la densité du courant électrique est égale :

$$j = enV_d = en\mu \cdot E, \quad (3.18)$$

où :  $n$  est la concentration de charges mobiles (particules).

D'autre part, selon la loi d'Ohm :

$$j = \sigma \cdot E, \quad (3.19)$$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique spécifique d'une substance. D'où

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu. \quad (3.20)$$

Dans les substances isotropes, la vitesse de dérive est parallèle au champ et les vecteurs  $\vec{j}$  et  $\vec{E}$  coïncident en direction. Dans les substances anisotropes, ce n'est plus le cas et la relation entre  $\vec{j}$  et  $\vec{E}$  a une forme plus

générale, qui définit et prend en compte la relation entre les directions du courant et le champ électrique dans l'espace :

$$\begin{aligned}\vec{J}_x &= \sigma_{xx} \cdot \vec{E}_x + \sigma_{xy} \cdot \vec{E}_y + \sigma_{xz} \cdot \vec{E}_z \\ \vec{J}_y &= \sigma_{yx} \cdot \vec{E}_x + \sigma_{yy} \cdot \vec{E}_y + \sigma_{yz} \cdot \vec{E}_z \\ \vec{J}_z &= \sigma_{zx} \cdot \vec{E}_x + \sigma_{zy} \cdot \vec{E}_y + \sigma_{zz} \cdot \vec{E}_z\end{aligned}$$

### b) Effet Hall

Les électrons (porteurs de charge électrique) qui se déplacent dans un champ magnétique externe sont soumis à la force de Lorentz perpendiculaire à la direction de leur vitesse et à l'induction magnétique.

L'effet Hall consiste en ce que, dans un conducteur porteur de courant situé dans un champ magnétique, des forces électromotrices supplémentaires apparaissent et, par conséquent, un champ électrique supplémentaire. Ce phénomène est dû aux forces de Lorentz qui agissent sur le conducteur de courant. L'essence de l'effet peut être imaginée comme suit (fig. 3.5) :

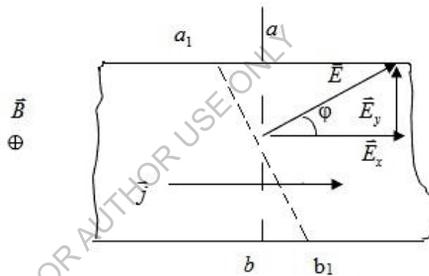


Fig. 3.5. Schéma de formation du champ Hall  $\vec{E}_y$

En l'absence d'induction de champ magnétique  $\vec{B}$ , l'intensité du champ électrique dans le conducteur  $\vec{E}$  coïncide avec la direction de la densité de courant  $\vec{j}$  et entre deux contacts transversaux symétriques  $a$  et  $b$ , situés dans un plan perpendiculaire à  $\vec{j}$ , la différence de potentiel est nulle.

Lorsque le champ magnétique transversal est activé, une différence de potentiel  $U$  (tension, force électromotrice de Hall) apparaît entre les contacts ouverts  $a$  et  $b$ . Cette différence de potentiel change de signe lorsque la direction du courant ou du champ magnétique change et est due à l'action de la force de Lorentz sur les porteurs de courant, à leur déviation et à la création d'une différence de concentration (et de charge électrique) des porteurs de courant dans la direction  $a-b$ .

L'apparition de cette différence de potentiel montre qu'en présence d'un champ magnétique, un champ électrique supplémentaire  $\vec{E}_y$  apparaît

dans le conducteur. La direction du champ électrique résultant  $\vec{E}$  ne coïncide plus avec la direction de  $\vec{j}$ , mais est tournée  $\vec{j}$  d'un certain angle  $\varphi$ , appelé angle de Hall.

En considérant le mouvement des porteurs de charge dans un champ électrique et un champ magnétique perpendiculaire pour un échantillon de dimensions finies, une relation entre l'intensité du champ de l'effet Hall  $\vec{E}_y$ , la tension de Hall  $U$  et d'autres paramètres peut être obtenue :

$$E_y = \frac{U}{d} = R \cdot B \cdot J = R \cdot B \cdot \frac{i}{a \cdot d} \quad , ( 3.21 )$$

où :  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon,  $a$  est la largeur de l'échantillon,  $i$  est l'intensité totale du courant,  $R$  est le coefficient de proportionnalité qui, dans les champs magnétiques faibles, ne dépend pas de l'induction magnétique et caractérise uniquement les propriétés de la substance. Il est appelé constante de Hall.

L'effet Hall est largement utilisé en ingénierie. Il peut être utilisé pour mesurer l'intensité d'un champ magnétique ou, si ce dernier est connu, pour mesurer le courant et la puissance. L'effet Hall peut être utilisé pour générer, moduler et démoduler des oscillations électriques, pour détecter des oscillations, pour amplifier des signaux électriques, etc.

### c) Variation de la résistance dans un champ magnétique

Les champs magnétiques externes provoquent non seulement l'apparition du champ de Hall, mais modifient également le courant. Cela signifie que la résistance d'un conducteur dans un champ magnétique transversal change. La variation de la conductivité  $\Delta\delta$  et de la résistivité  $\Delta\rho$  est décrite par la formule suivante :

$$\frac{\Delta\delta}{\delta} = - \frac{\Delta\rho}{\rho} \alpha \cdot B^2 \quad , ( 3.22 )$$

où  $\delta$  et  $\rho$  sont les valeurs à  $B = 0$ , et  $\alpha$  est le coefficient de magnétorésistance transversale, qui dépend des propriétés du matériau.

Les formules données pour l'effet Hall et la magnétorésistance ne sont valables que pour un milieu infini. Dans les échantillons réels de dimensions finies, la présence de contacts métalliques conducteurs provoque des distorsions dans les lignes de courant et de champ. Il faut en tenir compte dans les mesures. Pour que l'influence des effets de bord reste faible, la longueur des échantillons (dans le sens du courant) doit être beaucoup plus grande que leurs dimensions transversales.

#### d) Effet de piézorésistance

La variation de la résistance électrique d'un semi-conducteur sous l'effet d'une contrainte mécanique uniaxiale externe ou d'une pression hydrostatique est appelée effet de piézorésistance. La piézorésistance est caractérisée par le coefficient

$$\pi = \frac{\Delta\rho}{\rho\chi}$$

où  $\chi$  est la valeur de la pression mécanique (contrainte).

La relation entre  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  et  $\chi$  sous pression hydrostatique est décrite par les composantes du tenseur  $\pi_{ik}$  :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\Delta\delta}{\delta} = (\pi_{11} + 2\pi_{12})\chi \quad (3.23)$$

Ces composantes, ainsi que  $\pi_{44}$ , sont nécessaires à la description mathématique et à la détermination de la contrainte mécanique relative dans les semi-conducteurs à réseau cubique lorsque la direction  $\vec{\chi}$  et la densité de courant  $\vec{j}$  forment un angle arbitraire. Le tableau 3.1 présente diverses combinaisons de ces composantes pour les directions  $\vec{\chi}$  et  $\vec{j}$  qui coïncident avec différents axes cristallographiques. Le vecteur  $\vec{\chi}$  est considéré comme positif en cas de tension et négatif en cas de compression. Les trois composantes du tenseur peuvent être déterminées par trois mesures dans des directions différentes.

Tableau 3.1. Différentes combinaisons de composants pour des directions ayant des axes cristallographiques différents

	$\vec{\chi}$	$\vec{j}$	$\frac{\Delta\rho}{\rho\chi}$
Longitudinal composants	<100>	<100>	$\pi_{11}$
	<110>	<110>	$\frac{\pi_{11} + \pi_{12} + \pi_{44}}{2}$
	<111>	<111>	$\frac{\pi_{11} + 2\pi_{12} + 2\pi_{44}}{3}$
Transversale composants	<100>	<010>	$\pi_{12}$
	<110>	<111>	$\frac{\pi_{11} + \pi_{12} - \pi_{44}}{2}$

Les valeurs des coefficients de piézorésistance déterminées expérimentalement, par exemple pour le p-Si avec une résistivité de  $p = 7,8 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ , sont les suivantes :

$$\pi_{11} = 6,6 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\pi_{12} = -1,1 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\pi_{44} = 138 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$$

### e) Thermo-FEM

Dans les semi-conducteurs, comme dans les métaux, une différence de potentiel se produit sous l'influence d'une différence de température, appelée force thermoélectromotrice (force thermoélectromotrice). Dans un circuit fermé composé de deux matériaux conducteurs différents (par exemple, un semi-conducteur et un métal), un courant électrique circule si la température des contacts n'est pas la même.

Le chauffage inégal d'un semi-conducteur homogène entraîne un gradient dans l'énergie moyenne des porteurs de charge dans différentes parties du cristal. En outre, la différence de température peut affecter le changement de concentration des porteurs de charge, ce qui n'est pas observé dans les métaux. Pour ces raisons, un flux de diffusion des porteurs de charge se produit de la région chauffée vers la région plus froide du cristal. Le champ électrique interne qui en résulte empêche une nouvelle répartition des charges et favorise l'équilibre.

Dans les semi-conducteurs, en général, des porteurs de charge de deux types - électrons et trous - sont impliqués dans la création de la FEM thermoélectrique. Les composantes de la FEM thermoélectrique qu'ils provoquent sont de signe opposé. En l'absence de dégénérescence du gaz d'électrons, la valeur de la thermofréquence différentielle, c'est-à-dire rapportée à une unité de différence de température, est déterminée par l'expression :

$$\alpha_T = \frac{k}{\sigma} \left\{ n\mu_n \left[ 2 + \ln \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{nh^3} \right] - p\mu_p \left[ 2 + \ln \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{ph^3} \right] \right\}, \quad (3.24)$$

où le premier terme caractérise la contribution des électrons et le second celle des trous. Pour les semi-conducteurs à impuretés, la formule est simplifiée car l'un des termes peut être négligé.

Dans un semi-conducteur de *type n*, les électrons sont les principaux porteurs de charge. Leur flux de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide sera plus important que dans la direction opposée. Du fait de la diffusion, une charge négative d'électrons excédentaires s'accumule à l'extrémité froide, et une charge positive de donneurs ionisés se forme à l'extrémité chaude, qui n'est pas compensée. Dans un semi-conducteur de *type p*, les trous sont impliqués dans le processus de diffusion, de sorte que la polarité de la thermofréquence électromagnétique résultante sera de signe opposé. La réponse différente des semi-conducteurs à impuretés aux inhomogénéités du champ thermique permet d'utiliser l'effet

thermoélectrique pour déterminer rapidement le type de conductivité électrique d'un matériau. Un dispositif simple conçu à cet effet est appelé thermosonde. La valeur numérique de la tension thermoélectrique différentielle des semi-conducteurs, en fonction de la température et de la concentration des atomes d'impureté, varie de  $10^2$  à  $10^4$   $\mu\text{V}/\text{K}$ , soit 2 à 4 ordres de grandeur de plus que celle des métaux. Cette différence de propriétés des matériaux conduit au fait que dans un circuit fermé composé d'un semi-conducteur et d'un métal, la f.é.m. thermoélectrique dépend faiblement de la nature du conducteur métallique. Par conséquent, lorsque l'on cite la valeur de  $\alpha_i$  pour un semi-conducteur, on n'indique généralement pas par rapport à quel métal elle est déterminée.

La force thermoélectrique élevée des semi-conducteurs leur permet d'être utilisés comme convertisseurs efficaces d'énergie thermique en énergie électrique. Ces convertisseurs sont basés sur des thermocouples composés de semi-conducteurs de *type p* et *n en* série. Dans ce cas, la tension thermoélectrique relative résultant de la différence de température entre les jonctions est égale à la somme des tensions thermoélectriques différentielles absolues des deux branches.

### **3.5. Classification des matériaux semi-conducteurs**

Les semi-conducteurs constituent une classe de matériaux très vaste. Elle comprend des centaines de substances différentes, qu'il s'agisse d'éléments individuels ou de composés chimiques. Les substances inorganiques et organiques, cristallines et amorphes, solides et liquides, non magnétiques et magnétiques, peuvent avoir des propriétés semi-conductrices. Malgré des différences significatives de structure et de composition chimique, les matériaux de cette classe ont une qualité commune : la capacité de modifier leurs propriétés électriques de manière significative sous l'influence de petits effets énergétiques externes.

Les matériaux semi-conducteurs sont classés comme suit (fig. 3.6)

:

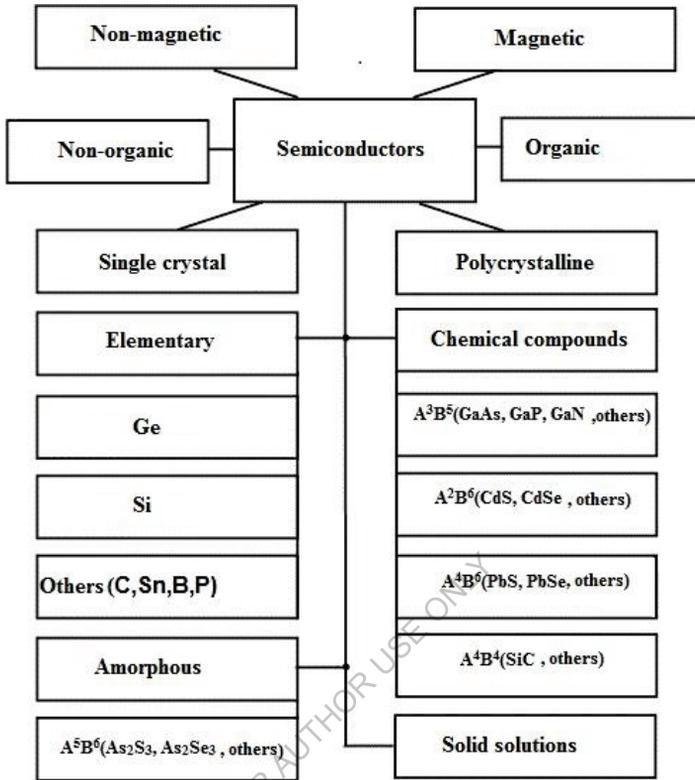


Fig. 3.6. Classification des matériaux semi-conducteurs

Les semi-conducteurs cristallins inorganiques constituent la base de l'électronique moderne. Les propriétés des semi-conducteurs sont démontrées par 12 éléments chimiques situés dans la partie centrale du tableau périodique de D. I. Mendeleïev. Les valeurs de la bande interdite des semi-conducteurs élémentaires sont indiquées dans divers ouvrages de référence sur la physique des semi-conducteurs (tableau 3.2). En classant les éléments dans l'ordre de leur emplacement dans le tableau périodique, il est possible d'identifier certaines régularités dans la variation de la bande interdite - elle augmente dans chaque période lorsqu'on se déplace d'un élément à l'autre de gauche à droite, mais diminue dans chaque groupe lorsqu'on se déplace de haut en bas.

Tableau 3.2 Bande interdite des semi-conducteurs élémentaires (à 300 K)

Élément	$\Delta E_z$ , eV	Élément	$\Delta E_z$ , eV
---------	-------------------	---------	-------------------

Bore	1,1	Arsenic	1,2
Carbone (diamant)	5,6	Antimoine	0,12
Silicium	1,12	Soufre	2,5
Germanium	0,665	Sélénium	1,8
Étain ( $\alpha$ -Sn)	0,08	Tellure	0,36
Phosphore	1,5	Iode	1,25

Certaines modifications de l'étain et du carbone ont également des propriétés semi-conductrices. Ce dernier existe sous deux formes allotropiques : le diamant et le graphite. Le graphite est proche des conducteurs en termes de propriétés électriques (bande interdite  $\Delta E_z < 0,1 eV$ ), tandis que les diamants purs sont diélectriques. Cependant, les diamants artificiels acquièrent les propriétés des semi-conducteurs en raison des impuretés introduites.

Dans des conditions normales, l'étain est un bon conducteur, mais à des températures inférieures à  $13,2^\circ\text{C}$ , il se transforme en une modification grise de l'étain. Le processus de transformation en phase solide est très lent, ce qui rend difficile l'obtention de cristaux d'intérêt pratique.

Le silicium et le germanium sont les principaux matériaux semi-conducteurs en termes de propriétés électrophysiques, de contrôle des processus, de nombre et de gamme de dispositifs fabriqués.

Un très grand groupe de composés inorganiques semi-conducteurs qui peuvent être constitués de deux, trois ou plus d'éléments. Parmi ces composés, on peut citer  $\text{InSb}$ ,  $\text{V}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{ZnSiAs}_2$ ,  $\text{CuAlS}_2$ , et  $\text{CuGeP}_{23}$ . La structure cristalline de nombreux composés est caractérisée par une coordination dans le réseau diamant. Ces composés semi-conducteurs sont appelés semi-conducteurs de type diamant. Parmi eux, les composés binaires des types  $\text{A B}^{\text{IIIIV}}$  et  $\text{A B}^{\text{IIVI}}$  présentent le plus grand intérêt scientifique et pratique, étant les matériaux les plus importants pour l'optoélectronique semi-conductrice.

La plupart des semi-conducteurs de type diamant ayant des propriétés similaires forment entre eux des solutions solides isovalentes.

Dans les solutions solides, les propriétés les plus importantes des semi-conducteurs, telles que la largeur de la bande interdite et la mobilité des porteurs de charge, peuvent être contrôlées en douceur et dans une gamme assez large en modifiant la composition. Cela ouvre des possibilités supplémentaires d'optimisation des paramètres des dispositifs semi-conducteurs et permet de mieux faire correspondre les

caractéristiques physiques des différents composants des équipements électroniques.

Les matériaux monocristallins et polycristallins sont tous deux utilisés pour fabriquer des dispositifs semi-conducteurs. Les monocristaux sont des systèmes plus simples avec une structure plus parfaite que les matériaux polycristallins. Ils sont les plus étudiés, leurs phénomènes physiques sont mieux calculables et ils permettent une plus grande fiabilité et des paramètres identiques pour les dispositifs semi-conducteurs.

Les propriétés des semi-conducteurs amorphes, organiques et magnétiques n'ont pas été suffisamment étudiées, bien que l'importance pratique de ces substances ne cesse de croître. Un certain nombre de caractéristiques communes ont été identifiées dans le mécanisme de conductivité électrique des semi-conducteurs organiques cristallins et inorganiques amorphes. L'intérêt pour les semi-conducteurs organiques est dû au fait que certains d'entre eux combinent les propriétés des semi-conducteurs avec l'élasticité, ce qui permet la fabrication d'éléments de travail sous forme de rubans et de fibres flexibles.

### **3.6. Les matériaux semi-conducteurs les plus courants sont le silicium, le germanium, l'arséniure de gallium, etc.**

**Le silicium.** Le silicium est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre, puisqu'il en représente 29,5 % (en poids). En termes d'abondance, le silicium est le deuxième élément le plus abondant après l'oxygène. De nombreux composés de silicium sont présents dans la plupart des roches et des minéraux. Le sable et l'argile, qui constituent la partie minérale du sol, contiennent également des composés de silicium. Le composé le plus courant de cet élément est le dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ . Le dioxyde de silicium libre se trouve principalement sous forme de quartz minéral. Dans certains gisements, la pureté du sable de quartz atteint 99,9 %. Le silicium à l'état libre n'existe pas dans la nature. Sous sa forme élémentaire, il a été obtenu pour la première fois en 1811, bien avant le germanium. Toutefois, le silicium n'a été largement utilisé comme matériau électronique semi-conducteur que dans la seconde moitié du siècle dernier, après la mise au point de méthodes efficaces de purification.

Le silicium cristallise dans la structure du diamant avec une période de réseau légèrement plus courte que celle du germanium. Les distances plus faibles entre les atomes dans le réseau que dans le germanium entraînent une liaison chimique covalente plus forte et, par conséquent, une bande interdite plus large.

Chimiquement, le silicium cristallin est une substance relativement inerte à température ambiante. Il est insoluble dans l'eau et ne réagit pas avec de nombreux acides, quelle que soit leur concentration. Il ne se

dissout bien que dans un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique et dans des alcalis en ébullition.

Le silicium est stable dans l'air lorsqu'il est chauffé jusqu'à 900°C. Au-delà de cette température, il commence à s'oxyder intensément pour former  $\text{SiO}_2$ . Lorsqu'il est chauffé, le silicium interagit facilement avec les halogènes et, à des températures de 1100-1300°C, il peut se combiner directement avec l'azote pour former le nitrure  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Le silicium se dissout bien dans de nombreux métaux en fusion (Al, Ga, Sn, Au, Ag, etc.). Avec un certain nombre de métaux (Cr, Mo, Fe, Cu, Mg, etc.), il forme des composés chimiques stables - les siliciures.

Le silicium a un point de fusion relativement élevé et est très réactif à l'état fondu. C'est pourquoi le choix du matériau du creuset pose de grandes difficultés lors de la croissance de monocristaux. Les matériaux les plus purs (quartz et graphite), couramment utilisés pour fabriquer les bateaux et les creusets, interagissent avec le silicium à des températures élevées. La réaction du silicium avec le carbone aboutit à la formation de carbure de silicium, un composé chimique très stable aux propriétés semi-conductrices.

En raison de sa bande interdite plus large, la résistivité du silicium est supérieure de plus de trois ordres de grandeur à celle du germanium. Pour observer la conductivité électrique intrinsèque à température ambiante, la teneur en impuretés résiduelles dans le silicium ne doit pas dépasser  $10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Les méthodes modernes utilisées pour purifier les semi-conducteurs ne permettent pas d'atteindre un tel degré de pureté.

Le comportement des impuretés dans le silicium suit fondamentalement les mêmes lois que dans le germanium. Les atomes des éléments des groupes III et V du tableau périodique, qui sont respectivement accepteurs et donneurs, créent de fins niveaux dans la bande interdite. Cependant, en raison de la constante diélectrique plus faible et de la masse effective plus élevée des porteurs de charge, l'énergie d'ionisation des petits donneurs et accepteurs dans le silicium est sensiblement plus élevée que dans le germanium, et pour la plupart des impuretés, elle est d'environ 0,05 eV. Cependant, dans ce cas, la température ambiante correspond à la région d'appauvrissement en impuretés.

Les impuretés des éléments des groupes I, II, VI et VII introduisent des niveaux profonds dans la bande interdite et limitent fortement la durée de vie des porteurs de charge hors équilibre. Par rapport au germanium, le silicium présente une solubilité limite plus élevée pour les petits donneurs et une solubilité plus faible pour les accepteurs. En même temps, la plupart des impuretés ont une solubilité maximale à des températures de 1200-1300°C.

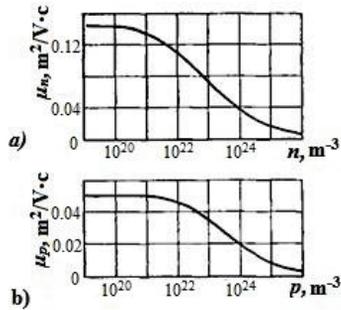


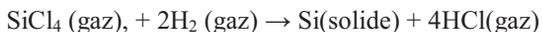
Fig. 3.7. Dépendance de la mobilité des principaux porteurs de charge dans le silicium par rapport à la concentration d'électrons et de trous

La figure 3.7, *a* et *b*, illustre l'effet de la concentration d'impuretés électriquement actives ( $n$  - donneurs,  $p$  - accepteurs) sur la mobilité  $\mu$  des porteurs de charge dans le silicium. La diffusion des porteurs de charge sur les impuretés ionisées joue un rôle important à température ambiante si la teneur en dopant dépasse  $10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Dans les cristaux de silicium pur, la mobilité des électrons est environ trois fois plus élevée que celle des trous. La diminution de la mobilité des porteurs de charge avec l'augmentation du niveau de dopage des cristaux est à l'origine de la dépendance non linéaire de la conductivité spécifique en fonction de la concentration des dopants. La faible mobilité des porteurs de charge et la solubilité limitée des impuretés font qu'il est difficile d'obtenir des cristaux de silicium simples dont la résistivité est inférieure à  $10^{-5} \text{ Ohm}\cdot\text{m}$ . Lorsque la teneur en atomes d'impuretés dépasse  $10^{25} \text{ m}^{-3}$  dans un semi-conducteur, la formation de divers complexes et micro-sécrétions de la seconde phase est possible, accompagnée d'une modification de l'activité électrique des impuretés. Cela se traduit par un écart entre la concentration des porteurs de charge et la concentration des donneurs et des accepteurs introduits.

La principale purification du silicium des impuretés est effectuée à l'aide de méthodes chimiques. Les méthodes de cristallisation sont utilisées pour transformer le silicium polycristallin produit chimiquement en monocristaux dotés de certaines propriétés électrophysiques. Les monocristaux de silicium en vrac sont cultivés par emboutissage et par fusion dans une zone sans creuset. La première méthode est généralement utilisée pour produire de grands monocristaux dont la résistivité est inférieure à  $2,5 \text{ ohm}\cdot\text{m}$ . La seconde méthode est utilisée pour produire des monocristaux à haute résistance (avec une résistivité allant jusqu'à  $200 \text{ Ohm}\cdot\text{m}$ ) avec une faible teneur en impuretés résiduelles, en particulier en oxygène.

Le dépôt épitaxial de couches minces joue un rôle important dans la technologie planaire des dispositifs en silicium et des circuits intégrés.

Le terme "épitaxie" désigne la croissance orientée d'une substance cristalline à la surface d'un autre cristal servant de substrat. La technologie industrielle la plus courante pour produire des couches épitaxiales de silicium est basée sur la réduction par l'hydrogène du tétrachlorure de silicium selon une réaction :



La réaction a lieu dans des réacteurs en quartz ou à des températures d'environ 1200°C. Les substrats sont des plaquettes de silicium monocristallin découpées dans des lingots et soumises à un polissage mécanique et chimique. La vitesse de croissance est contrôlée par le rapport entre les flux de gaz réactifs et la température. Dans des conditions optimales, elle est de 15-20 nm/s. Dans la pratique, on utilise des couches d'une épaisseur de 2 à 20 microns. Les couches sont dopées avec une paire de composés contenant des éléments d'impureté (par exemple,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ , etc.)

Les températures de fonctionnement relativement basses et les faibles taux de cristallisation permettent d'obtenir une grande pureté et une perfection structurelle des couches épitaxiées. La croissance épitaxiale de structures avec des jonctions *p-n* s'est généralisée pour isoler les éléments de circuits intégrés par une région de charge globale, dont la longueur augmente lorsqu'une polarisation inverse est appliquée à la jonction *p-n*.

Dans certains cas, des couches épitaxiales de silicium sont déposées sur des substrats diélectriques monocristallins pour la fabrication de circuits intégrés. Diverses substances sont utilisées comme matériau de ces substrats : saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), spinelle, oxyde de béryllium ( $\text{BeO}$ ), quartz, etc. L'épitaxie du silicium sur des substrats diélectriques offre la possibilité de créer des circuits intégrés avec une isolation presque parfaite des éléments.

Dans la fabrication de grands circuits intégrés, une méthode basée sur l'utilisation du silicium polycristallin devient de plus en plus courante. La particularité de cette méthode est qu'une couche de silicium polycristallin est déposée sur la surface de plaquettes de silicium recouvertes d'un film diélectrique  $\text{SiO}_2$ , qui peut servir de résistance, de connexions et de zones de contact avec l'émetteur et le collecteur du transistor. Le plus souvent, le dépôt est effectué par la méthode de décomposition thermique au silane. La méthode au silane permet d'obtenir une structure de couche dense et à grain fin à basse température (700-1000°C).

Les films de silicium polycristallin non allié se caractérisent généralement par une teneur en impuretés résiduelles pouvant atteindre  $10^{20} \text{ m}^{-3}$  et une résistivité de  $10^{-10}$  à  $10^{-6} \text{ Ohm}\cdot\text{m}$ , qui est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle du silicium monocristallin non allié. La résistivité plus élevée du matériau polycristallin est due à l'influence des limites entre les grains individuels.

Le silicium est un matériau de base pour la fabrication de transistors planaires et de circuits intégrés. Le développement de la technologie planaire pour les dispositifs en silicium a entraîné un saut qualitatif dans la production de semi-conducteurs. Les circuits intégrés à semi-conducteurs, caractérisés par de très petites dimensions et une configuration complexe des régions actives, sont particulièrement utilisés dans les équipements de réception et d'amplification et dans la technologie informatique.

Malgré le développement intensif de la microélectronique intégrée, les dispositifs discrets en silicium représentent une part importante de la production totale de produits semi-conducteurs. Les diodes de redressement, d'impulsion et à micro-ondes, les transistors bipolaires basse et haute fréquence, haute et basse puissance, les transistors à effet de champ et les dispositifs à couplage de charge sont fabriqués en silicium. Les fréquences de fonctionnement des transistors planaires atteignent 10 GHz.

Les diodes planaires de redressement au silicium peuvent supporter des tensions inverses allant jusqu'à 1 500 V et passer un courant direct allant jusqu'à 1 500 A, ce qui dépasse largement les diodes au germanium pour ces paramètres.

La plupart des diodes Zener et des thyristors sont en silicium. Selon le degré de dopage du matériau, les diodes Zener au silicium ont une tension de stabilisation de 3 à 400 V.

Les dispositifs photosensibles en silicium, en particulier les photodiodes, sont largement utilisés dans la technologie et se caractérisent par une vitesse élevée. Le spectre de photosensibilité des photodétecteurs en silicium (0,3-1,1 micron) correspond bien au spectre d'émission de nombreuses sources lumineuses semi-conductrices. Les cellules photoélectriques au silicium utilisées pour convertir l'énergie solaire en électricité sont appelées cellules solaires. Elles sont utilisées dans les systèmes d'alimentation électrique des engins spatiaux. Dans la plupart des cas, leur rendement est de 10 à 12 %.

Comme le germanium, le silicium est utilisé pour fabriquer des détecteurs de radiations nucléaires, des capteurs à effet Hall et des jauges de contrainte. Ces dernières utilisent une forte dépendance de la résistivité à la déformation mécanique.

Le silicium ayant une bande interdite plus large que le germanium, les dispositifs au silicium peuvent fonctionner à des températures plus élevées que les dispositifs au germanium. La limite supérieure de température des dispositifs au silicium atteint 180-200 °C.

**Le germanium.** Le germanium (Ge) est commun dans la nature, mais il est présent en très petites quantités dans divers minéraux. Sa teneur dans la croûte terrestre est d'environ  $7 \cdot 10^{-4}$  %, ce qui est à peu près égal

aux réserves naturelles de métaux courants tels que l'étain et le plomb, et nettement supérieur à la quantité d'argent, de cadmium, de mercure, d'antimoine et d'un certain nombre d'autres éléments. Toutefois, il est très difficile d'obtenir du germanium sous sa forme élémentaire. Les minéraux à forte concentration de germanium sont très rares et ne peuvent servir de matières premières pour la production de semi-conducteurs. Actuellement, les principales sources de production industrielle de germanium sont les sous-produits de la production de zinc, la cokéfaction du charbon et les concentrés de germanium obtenus à partir de minerais de cuivre-plomb-zinc. Le tableau 3.3 présente certains paramètres physiques du germanium et du silicium.

Tableau 3.3. Propriétés de base du germanium et du silicium.

<b>Propriétés</b>	<b>Ge</b>	<b>Si</b>
Période du réseau, nm	0,566	0,542
Densité à 20°C, g/cm <sup>3</sup>	5,3	2,3
Coefficient de dilatation linéaire en fonction de la	$6 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Conductivité thermique spécifique W/(m·K)	55	80
Capacité thermique spécifique (0 - 100°C), J/(kg·K)	333	710
Point de fusion, °C	936	1414
Coefficient de tension superficielle au point de	0,6	0,72
Résistivité à 20 °C, Ohm·m	0,47	$2 \cdot 10^3$
Concentration intrinsèque de porteurs de charge, m <sup>-3</sup>	$2,5 \cdot 10^{19}$	$10^{16}$
Bande interdite, eV :		
à 0 K	0,746	1,165
à 300 K	0,665	1,12
Mobilité des électrons, m <sup>2</sup>	0,39	0,14
Mobilité des trous, m <sup>2</sup> /(V·s)	0,19	0,05
Travail de sortie des électrons,	4,8	4,3
Constante diélectrique	16	12,5

Le germanium pur a un éclat métallique et se caractérise par une dureté et une fragilité relativement élevées. Comme le silicium, il cristallise dans la structure d'un diamant, dont la cellule unitaire contient

huit atomes. Un réseau cristallin de type diamant peut être considéré comme la superposition de deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre dans la direction de la diagonale du volume d'un quart de sa longueur. Chaque atome du réseau est entouré de quatre voisins les plus proches situés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

Le germanium cristallin est chimiquement stable dans l'air à température ambiante. Lorsqu'il est chauffé dans l'air à des températures supérieures à 650°C, il s'oxyde pour former  $\text{GeO}_2$ .

À température ambiante, le germanium est insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué. Dans des conditions normales, les solvants actifs du germanium sont un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique, une solution de peroxyde d'hydrogène et des agents de gravure contenant des réactifs oxydants. Lorsqu'il est chauffé, le germanium réagit intensément avec les halogènes, le soufre et les composés sulfurés.

Le germanium a un point de fusion relativement bas (936°C) et une pression de vapeur saturée négligeable à cette température. Cette circonstance simplifie grandement la technique de purification de la cristallisation et la croissance de cristaux uniques. Même à l'état fondu, le germanium n'interagit pratiquement pas avec le graphite et le verre de quartz, ce qui permet de les utiliser comme creusets et navettes dans les processus métallurgiques. Le germanium liquide a la capacité d'absorber intensément l'hydrogène, dont la solubilité maximale dans la phase solide ne dépasse pas  $4 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ , et l'hydrogène est une impureté électriquement neutre.

Dans des conditions normales, le germanium pur est transparent aux rayonnements électromagnétiques d'une longueur d'onde supérieure à 1,8 micron.

À température ambiante, la mobilité des électrons est environ deux fois supérieure à celle des trous. Toutefois, ce rapport ne reste pas inchangé lorsque la température change.

Pour la fabrication de dispositifs semi-conducteurs, le germanium est utilisé avec certains ajouts d'impuretés électriquement actives. Le processus d'ajout d'impuretés au matériau de base est appelé alliage. Les éléments des groupes V et III du tableau périodique sont le plus souvent utilisés comme donneurs et accepteurs, respectivement. Ces impuretés créent de petits niveaux dans la bande interdite avec une énergie d'ionisation d'environ 0,01 eV. Les impuretés des éléments des groupes I, II, VI, VII et VIII ont un comportement plus complexe. Lorsqu'ils sont introduits dans le réseau du germanium, les atomes de la plupart de ces éléments présentent les propriétés de centres à charges multiples, c'est-à-dire qu'ils créent plusieurs niveaux assez profonds dans la bande interdite, en raison de fortes différences dans les valences des atomes de l'impureté et de la base.

Les petits donneurs et accepteurs à des températures supérieures à 90 K sont entièrement ionisés, de sorte que dans des conditions normales, la concentration des porteurs de charge dans le germanium est déterminée par la concentration de l'impureté.

Dans le germanium faiblement allié, on observe un coefficient de température positif de la résistivité dans une gamme de températures assez large, c'est-à-dire une diminution de la conductivité à chaud, qui est due à une diminution de la mobilité des porteurs de charge en raison de leur diffusion, qui augmente, sur les vibrations thermiques des nœuds du réseau.

La température à laquelle la conductivité électrique intrinsèque commence à apparaître dépend de la concentration de l'impureté d'alliage. Ainsi, avec une teneur en petits donneurs de  $8 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , la conductivité électrique intrinsèque apparaît à  $50^\circ\text{C}$ , et si la concentration en donneurs est de  $7 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ , il faut chauffer le germanium à plus de  $200^\circ\text{C}$  pour observer la conductivité électrique intrinsèque.

Pour que le germanium ait sa conductivité électrique intrinsèque à température ambiante, il doit être purifié pour ne pas contenir plus de  $10^{19} \text{ m}^{-3}$  impuretés.

La dépendance de la résistivité du germanium par rapport à la concentration des atomes d'impuretés (donneurs ou accepteurs) est d'un intérêt pratique. Cette dépendance, établie expérimentalement, est illustrée dans la fig. 3.8.a). Elle est utilisée pour calculer la quantité d'impureté d'alliage nécessaire pour faire croître des monocristaux de germanium avec la résistivité requise.

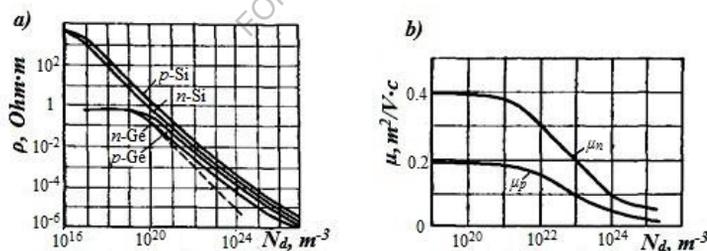


Fig. 3.8. a) - Dépendance de la résistivité du silicium et du germanium en fonction de la concentration d'impuretés à  $20^\circ\text{C}$ , b) - Dépendance de la mobilité des porteurs de charge principaux dans le germanium en fonction de la concentration d'impuretés d'alliage.

La dépendance de la concentration de la mobilité des électrons et des trous dans le germanium est illustrée à la figure 3.8.b). Si la concentration d'atomes d'impuretés dépasse  $10^{22} \text{ m}^{-3}$ , la diffusion sur les impuretés ionisées commence à jouer un rôle important, même à

température ambiante. Pour un même degré de dopage, la mobilité des trous dans un matériau de type p est toujours inférieure à la mobilité des électrons dans un matériau de type n. *La dépendance de la résistivité à l'égard de l'impureté est donc plus importante que celle de l'impureté.* Par conséquent, la dépendance de la résistivité par rapport à la concentration de dopants pour le germanium de type p est plus élevée que la dépendance similaire pour le germanium de type n (voir fig. 3.8.a)). À des concentrations d'impuretés inférieures à  $10^{19} \text{ m}^{-3}$ , la résistivité du germanium est déterminée par sa propre conductivité électrique.

Le traitement thermique du germanium peut entraîner une modification importante de ses propriétés électriques. Par exemple, si un échantillon de type n est chauffé à une température supérieure à  $550^{\circ}\text{C}$ , maintenu pendant un certain temps, puis rapidement refroidi (trempé), on peut observer un changement dans le type de conductivité électrique du semi-conducteur. Un traitement thermique similaire du germanium de type p entraîne une diminution de la résistivité sans modifier le type de conductivité électrique. Le recuit des échantillons trempés à une température de  $500\text{-}550^{\circ}\text{C}$  rétablit non seulement le type de conductivité électrique mais aussi la valeur de résistivité d'origine. La modification des propriétés au cours du durcissement des échantillons est associée à la formation de ce que l'on appelle des accepteurs thermiques en raison de défauts structurels.

Une large gamme de dispositifs destinés à divers usages, principalement des diodes et des transistors, est produite à base de germanium. Les plus utilisés sont les diodes planaires de redressement et les transistors bipolaires en alliage.

Le germanium est également utilisé pour créer des diodes à avalanche et des diodes tunnel, des varicaps, des diodes ponctuelles à haute fréquence, des diodes à impulsions et des diodes à micro-ondes. Dans les diodes à impulsions, un matériau ayant une courte durée de vie des porteurs de charge hors équilibre est nécessaire pour atteindre une vitesse de commutation élevée. Le germanium dopé à l'or répond à cette exigence. Les impuretés d'or créent des centres de recombinaison efficaces dans le germanium.

En raison de la mobilité relativement élevée des porteurs de charge, le germanium est utilisé pour fabriquer des capteurs à effet Hall et d'autres dispositifs magnétiquement sensibles.

Les propriétés optiques du germanium permettent de fabriquer des phototransistors et des photodiodes, des lentilles optiques à haut rendement lumineux (pour les rayons infrarouges), des filtres optiques, des modulateurs de lumière et d'ondes radio courtes et des compteurs de particules nucléaires. La plage de température de fonctionnement des dispositifs en germanium s'étend de  $(-60^{\circ}\text{C})$  à  $(+70^{\circ}\text{C})$ . La limite

supérieure basse de la température de fonctionnement est un inconvénient important du germanium.

**Composés semi-conducteurs du type A B<sup>IIIIV</sup> .** Les composés A B<sup>IIIIV</sup> sont les analogues électroniques les plus proches du silicium et du germanium. Ils résultent de l'interaction d'éléments du sous-groupe III du tableau périodique (bore, aluminium, gallium, indium) avec des éléments du sous-groupe V (azote, phosphore, arsenic et antimoine). Le bismuth et le thallium ne forment pas de composés de cette série. A B<sup>IIIIV</sup> Les composés sont généralement classés en fonction de l'élément métallique. On distingue ainsi les nitrures, les phosphures, les arséniures et les antimonides.

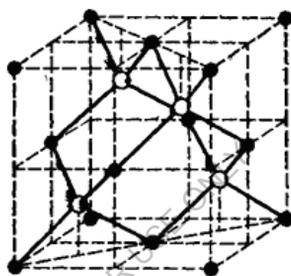


Fig. 3.9. Structure de la sphalérite des composés de type A<sup>III</sup> B<sup>IV</sup> :  
boules noires - atomes A<sup>III</sup> ; blanches - atomes B<sup>IV</sup>

l'exception du nitrure, tous les composés A B<sup>IIIIV</sup> cristallisent dans des réseaux cubiques de zinc (voir fig. 3.9). Le nitrure se caractérise par une structure hexagonale (wurtzite). Dans les deux types de réseaux, chaque atome d'un élément du groupe III est entouré d'un tétraèdre de quatre atomes d'un élément du groupe V et vice versa. Contrairement à la structure du diamant, la structure de la sphalérite n'a pas de centre de symétrie. Cette caractéristique entraîne une différence dans les propriétés des surfaces (111) et ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), qui sont entièrement composées d'atomes de noms différents. Le comportement différent des faces (111) et ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) se manifeste lors de la gravure, de l'oxydation et de la croissance cristalline.

Les composés A B<sup>IIIIV</sup> se caractérisent par un type particulier de liaison chimique, la liaison dite donneur-accepteur. Sur les quatre liaisons covalentes que chaque atome utilise pour construire le réseau, trois sont formées par le partage des électrons de valence des atomes A<sup>III</sup> et B<sup>IV</sup>, et la quatrième liaison est établie par une paire non partagée d'électrons de valence des atomes B<sup>IV</sup>. Dans chaque liaison covalente, la densité électronique maximale est déplacée vers l'atome ayant l'électronégativité la plus élevée, c'est-à-dire que les nuages d'électrons sont attirés vers les

nœuds du réseau où se trouvent les atomes BV. En raison de cette polarisation des liaisons, les atomes A<sup>III</sup> acquièrent une certaine charge positive effective et les atomes BV une charge négative. La valeur de cette charge effective ( $\pm q$ ) détermine le degré d'ionocité du composé, qui change naturellement lorsqu'on passe d'un composé à l'autre en fonction de la position des éléments chimiques dans le tableau périodique de D. I. Mendeleïev. Mendeleïev.

Une propriété précieuse de nombreux semi-conducteurs A B<sup>IIIIV</sup> est l'efficacité élevée de la recombinaison radiative des porteurs de charge hors équilibre. Pour générer un rayonnement dans la région spectrale visible, la bande interdite d'un semi-conducteur doit dépasser 1,7 eV. Parmi les composés de type A B<sup>IIIIV</sup> qui ont été technologiquement développés, le phosphure de gallium GaP et le nitrure de gallium GaN remplissent cette condition. Les matériaux dont la bande interdite est plus étroite sont capables de rayonner efficacement dans l'infrarouge. Il s'agit notamment de l'arséniure de gallium,  $\Delta E_z = 1,43$  eV.

La technologie de production des composés semi-conducteurs se distingue de la technologie de production des semi-conducteurs élémentaires par une opération de synthèse. Pour obtenir des composés non dégradables A B<sup>IIIIV</sup> (antimonides), la synthèse est réalisée par fusion directe des composants initiaux, par exemple l'indium et l'antimoine. Les autres opérations technologiques (cristallisation, purification, dopage et croissance de monocristaux) ne diffèrent pas fondamentalement de celles utilisées pour la production de germanium.

Pour obtenir des cristaux de composés dégradables, l'équipement du processus est plus compliqué. La méthode la plus efficace pour faire croître des monocristaux de composés dégradables consiste à les extraire d'une couche de flux inerte. Une couche de flux liquide transparent, un gaz inerte sous pression, assure le scellement complet du creuset et supprime l'évaporation des composants volatils de la matière fondue. Comme fluide de scellement, on utilise de l'anhydride borique fondu B O<sub>23</sub>, qui a une faible activité chimique et un point de ramollissement bas. L'épaisseur de la couche de flux est généralement d'environ 1 cm.

Les monocristaux obtenus par extraction de la matière fondue ont une pureté chimique insuffisante, contiennent un nombre important de défauts ponctuels dans la structure, qui sont des pièges de recombinaison efficaces et entraînent une courte durée de vie des porteurs de charge hors équilibre. C'est pourquoi la plupart des dispositifs semi-conducteurs sont fabriqués à partir de couches épitaxiées déposées en phase liquide ou gazeuse. Les substrats utilisés sont des plaquettes découpées dans des lingots monocristallins dans une direction cristallographique donnée. Dans les procédés d'épitaxie en phase liquide, la méthode la plus répandue est la navette à chambres multiples.

La diversité des propriétés des semi-conducteurs A B<sup>IIIIV</sup> détermine leur large application dans les instruments et les dispositifs à des fins techniques diverses. Un intérêt particulier pour ce groupe de matériaux a été suscité par les besoins de l'optoélectronique en sources et récepteurs de rayonnement à grande vitesse. Les lasers à injection et les LED basés sur les semi-conducteurs A B<sup>IIIIV</sup> se caractérisent par une grande efficacité dans la conversion de l'énergie électrique en rayonnement électromagnétique. Les principaux avantages de ces dispositifs sont leurs dimensions réduites, la simplicité de leur conception, la possibilité de moduler le rayonnement en interne en modifiant la tension de commande et la compatibilité avec les éléments des circuits intégrés en termes de paramètres de fonctionnement et d'opérations technologiques.

Grâce à cela, les lasers à semi-conducteurs et les diodes électroluminescentes sont utilisés avec succès dans les domaines de l'informatique, de l'information et de la mesure, de la technologie de la défense, de l'aéronautique et des communications, ainsi que dans les appareils ménagers. L'arséniure de gallium a été le premier semi-conducteur à produire un laser à injection en 1962, c'est-à-dire à générer un rayonnement cohérent à l'aide d'une jonction *p-n*.

Une large gamme de valeurs de bande interdite pour les semi-conducteurs A B<sup>IIIIV</sup> permet de les utiliser pour créer différents types de photodétecteurs couvrant une large gamme de spectres. Parmi eux, les photodiodes et les cellules photoélectriques sont les plus utilisées. L'arséniure de gallium est potentiellement l'un des meilleurs matériaux photosensibles à utiliser dans les cellules solaires. L'antimoniure d'indium est d'une grande importance technique pour la fabrication de récepteurs de rayonnement infrarouge.

L'arséniure de gallium et l'antimoniure d'indium sont utilisés pour fabriquer des diodes à tunnel. Par rapport aux diodes au germanium, les dispositifs à l'arséniure de gallium se caractérisent par une température de fonctionnement plus élevée, et les diodes à l'InSb ont de meilleures propriétés de fréquence à basse température.

Les magnétorésistances et les transducteurs à effet Hall sont fabriqués à partir de semi-conducteurs à bande étroite tels que A B<sup>IIIIV</sup> (InSb, InAs).

Les progrès réalisés dans la technologie de l'arséniure de gallium au cours de la dernière décennie ont ouvert de larges perspectives pour l'utilisation de ce matériau dans la création de transistors à effet de champ et de circuits intégrés à haute performance. Comparé au silicium, l'arséniure de gallium est un matériau technologiquement plus complexe. Il est difficile d'y faire croître un oxyde natif stable et il ne permet pas le dopage par diffusion avec des impuretés donneuses. La décomposition à haute température crée des difficultés dans les opérations de recuit. Cependant, l'amélioration des techniques d'épitaxie, le développement du

dopage ionique, le recuit laser, la lithographie par faisceau d'électrons et le développement de nouvelles méthodes de dépôt de couches protectrices permettent de réaliser le potentiel de l'arséniure de gallium pour augmenter le degré d'intégration et les performances des circuits intégrés.

**Carbure de silicium.** Le carbure de silicium SiC est le seul composé binaire formé par des éléments semi-conducteurs du groupe IV du tableau périodique. Ce matériau est extrêmement rare dans la nature et se trouve en quantités limitées.

Du point de vue du type de liaison chimique, le carbure de silicium est un cristal covalent. La proportion de liaisons ioniques dues à une différence d'électronégativité entre les atomes de Si et de C ne dépasse pas 10 à 12 %. Les fortes liaisons chimiques entre les atomes de silicium et de carbone confèrent au carbure de silicium une très grande stabilité chimique et thermique, ainsi qu'une grande dureté.

La modification hexagonale du SiC consiste en de nombreux polytypes, c'est-à-dire des structures cristallines qui diffèrent dans l'ordre des atomes. Le polytypisme est dû à l'orientation différente d'une couche d'atomes du même nom par rapport à une autre, bien que tous les polytypes conservent le même ordre à courte portée, c'est-à-dire que chaque atome de silicium dans le réseau cristallin est entouré d'un tétraèdre d'atomes de carbone, et vice versa. On connaît actuellement plus de 100 polytypes de SiC différents. Les propriétés électrophysiques des polytypes de carbure de silicium les plus courants sont systématisées dans le tableau. 3. 4.

Comme le montre le tableau. 3.4, les valeurs de la bande interdite et de la mobilité des électrons diffèrent considérablement entre les différents polytypes. La variation des propriétés électrophysiques de base dans les différents polytypes nous permet de considérer le carbure de silicium comme un groupe de matériaux semi-conducteurs ayant la même composition chimique.

La conductivité électrique des cristaux à température normale est une impureté. Le type de conductivité électrique et la couleur des cristaux de carbure de silicium dépendent des impuretés étrangères ou sont déterminés par l'excès d'atomes de Si ou de C par rapport à la composition stœchiométrique. Le carbure de silicium pur de composition stœchiométrique est incolore.

Tableau 3.4. Propriétés électrophysiques des principaux polytypes de carbure de silicium (T=300 K)

Modification	$\beta$ - SiC	$\alpha$ - SiC
--------------	------------------	----------------

Symbole de polytope	3C	15 R	6H	4H	2H
Période du réseau x10, nm	4,359	3,073 (a) 37,3(c)	3,081  15.12	3,076  10.05	-
Largeur de la zone interdite, eV	2,39	2,986	3,023	3,265	3,333
Mobilité des électrons, m <sup>2</sup> /(V·s)	0,1	0,05	0,033	0,07	-
Mobilité des trous, m <sup>2</sup> /(V·s)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006

Le carbure de silicium présente un intérêt pratique pour la fabrication de diodes de redressement puissantes, de jauges de contrainte à haute température et de compteurs de particules à haute énergie pouvant fonctionner dans des environnements chimiquement agressifs. Les possibilités d'utilisation du carbure de silicium pour créer des transistors à effet de champ avec de bonnes propriétés de fréquence, des diodes à micro-ondes, des thermistances et d'autres dispositifs sont présentées.

Les varistances (résistances semi-conductrices non linéaires), les radiateurs à haute température et les absorbeurs de guides d'ondes sont fabriqués à partir de carbure de silicium en poudre lié à un liant. Les varistances sont utilisées dans les systèmes d'automatisation, les ordinateurs et les appareils électriques pour stabiliser les courants et les tensions, protéger les circuits contre les surtensions et réguler et convertir les signaux. En raison de sa grande dureté, le carbure de silicium est utilisé pour l'usinage de divers matériaux.

## Chapitre 4. Diélectriques

### 4.1 Informations générales

Les diélectriques sont des substances dont la principale propriété électrique est la capacité à se polariser dans un champ électrique. Dans les diélectriques gazeux, liquides et solides, les charges électriques sont fortement liées aux atomes, aux molécules ou aux ions et ne peuvent se déplacer que dans un champ électrique, ce qui entraîne la séparation des centres de charges positives et négatives, c'est-à-dire la polarisation. Les diélectriques contiennent également des charges libres qui, en se déplaçant dans un champ électrique, provoquent la conductivité électrique. Toutefois, le nombre de ces charges libres dans un diélectrique est faible, de sorte que le courant est peu élevé. Les diélectriques utilisés comme matériaux isolants sont dits passifs. Il existe des diélectriques actifs dont les paramètres peuvent être modifiés en changeant l'intensité du champ électrique, la température et la contrainte mécanique. Selon leur composition chimique, ils sont divisés en composés organiques de carbone avec de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et d'autres éléments ; organiques élémentaires, dont les molécules comprennent des atomes de silicium, de magnésium, d'aluminium, de titane et d'autres éléments ; et inorganiques, ceux qui ne contiennent pas de carbone. Parmi les diverses propriétés des diélectriques qui déterminent leur application technique, les principales sont la conductivité électrique, la polarisation, les pertes diélectriques, la résistance électrique et le vieillissement électrique. Les principales propriétés qui déterminent l'utilisation des diélectriques dans les équipements électriques et radiotechniques sont leurs qualités isolantes, ainsi que leur capacité à créer une capacité électrique grâce à l'existence d'un champ électrique interne, c'est-à-dire la polarisation. Pour remplir la fonction d'isolation électrique, les matériaux diélectriques doivent empêcher le passage du courant électrique par des voies indésirables pour le fonctionnement de l'appareil. De ce point de vue, la principale caractéristique des diélectriques est la valeur de la conductivité électrique spécifique ou résistivité.

### 4.2. Polarisation des diélectriques

Le phénomène fondamental qui détermine la possibilité d'utiliser un diélectrique pour créer une capacité pour les condensateurs dans les équipements électroniques est la polarisation.

Sous l'influence d'un champ électrique, la polarisation électrique se manifeste par un déplacement élastique limité des charges liées, l'orientation des molécules dipolaires, de sorte qu'un certain volume ou une certaine surface du diélectrique acquiert un moment électrique. Lorsque le champ électrique est supprimé, les charges liées reviennent à leur état initial.

Pour comparer des diélectriques ayant des degrés de polarisation différents, on utilise le concept de permittivité relative  $\varepsilon$ . Cette valeur est le rapport entre la charge  $Q$  d'un condensateur avec un diélectrique particulier et la charge  $Q_0$  d'un condensateur de même taille et de même tension dont les parois sont sous vide :

$$\varepsilon = \frac{Q}{Q_0}, \quad (4.1)$$

$\varepsilon$  est une quantité sans dimension et est toujours supérieure à un, puisque les diélectriques réels, contrairement au vide, contiennent toujours des charges électriques.

Les diélectriques sont divisés en deux catégories : les diélectriques polaires et les diélectriques non polaires. Dans les molécules de substances non polaires, les centres d'attraction des charges positives et négatives totales coïncident. Les molécules des substances polaires ont la forme de dipôles électriques qui peuvent s'orienter dans un champ électrique.

La polarisation électronique est un déplacement et une déformation élastiques des enveloppes électroniques des atomes et des ions. Le temps nécessaire à l'établissement de la polarisation électronique est très court (environ 10-15 s) et le processus se produit pratiquement sans perte d'énergie. La polarisation électronique est observée dans tous les diélectriques sans exception, car tous les diélectriques ont des électrons dans un état lié.

La polarisation ionique est caractéristique des diélectriques solides à structure ionique (mica, corindon, sel gemme) et se manifeste par le déplacement élastique des ions liés sous l'action d'un champ électrique. Dans ce cas, le déplacement des ions se produit à une distance inférieure à la constante du réseau cristallin (distance minimale entre des ions identiques). Le temps d'établissement de la polarisation est d'environ 10-13 s et il n'y a pas de perte d'énergie.

Les polarisations par relaxation des électrons et des ions s'accompagnent de pertes diélectriques. La polarisation par relaxation électronique est due à l'excitation d'électrons ou de trous en excès (défectueux) par l'énergie thermique. La polarisation par relaxation ionique est caractéristique des matériaux de structure ionique avec un emballage lâche d'ions (par exemple, dans les verres inorganiques). Dans ce type de polarisation, les ions faiblement liés se déplacent d'une ou plusieurs distances atomiques sous l'influence d'un champ et sont fixés dans une nouvelle position, ce qui crée une asymétrie dans la distribution des charges et un moment électrique par unité de volume. Le temps de relaxation est de  $10^{-11}$  -  $10^{-8}$  s.

La polarisation dipôle-relaxation est généralement observée dans les diélectriques organiques polaires (polyméthacrylate de méthyle, chlorure de polyvinyle, etc.) et consiste en l'orientation, la rotation des molécules dipolaires, des groupes dipolaires sous l'action d'un champ

électrique. Ce type de polarisation s'accompagne de pertes d'énergie. Plus la température est basse et plus il y a de dipôles, plus le temps de relaxation est long et varie entre  $10^{-10}$  et  $10^{-6}$  s.

La polarisation structurelle est causée par le mouvement des charges libres (ions positifs et négatifs, électrons) et leur fixation sur les défauts et les interfaces des différents composants du matériau isolant électrique. Ce type de polarisation est observé dans les diélectriques hétérogènes (plastiques composites, getinax, textolites, céramiques, etc.), dont les composants ont des propriétés électriques différentes. Le temps de relaxation peut atteindre des dizaines de minutes et la polarisation s'accompagne de pertes diélectriques.

Les mécanismes de polarisation évoqués ci-dessus sont caractéristiques des diélectriques dits linéaires, dont la charge (polarisabilité) dépend de l'intensité du champ électrique sous la forme d'une fonction linéaire, et dont la valeur de  $\varepsilon$  est indépendante du champ. Un groupe spécial de diélectriques appelés diélectriques non linéaires ou actifs est constitué de ferroélectriques, qui ont une polarisation spontanée.

À une température caractéristique du matériau et appelée point de Curie, les cellules unitaires individuelles d'un cristal ferroélectrique acquièrent un moment électrique dipolaire dû au déplacement d'un cation vers un anion, c'est-à-dire à la création d'une distribution asymétrique de charges de noms différents. Un ensemble de cellules unitaires voisines est une région avec des charges positives et négatives séparées, c'est-à-dire une région avec un moment électrique dipolaire interne. Ces régions ont une taille de  $\sim 0,1-1$  mm<sup>3</sup> et sont appelées domaines. Ainsi, dans certaines conditions, le matériau est spontanément polarisé.

Avant l'action d'un champ électrique externe, les directions des moments dipolaires des domaines individuels sont chaotiques et leur somme est nulle, de sorte que le ferroélectrique est généralement neutre, non polarisé. Sous l'action d'un champ électrique externe, les processus de déplacement des limites des domaines et d'orientation des vecteurs de moment électrique des domaines principalement dans la direction du champ externe se produisent dans une ferroélectricité, c'est-à-dire que la polarisation augmente. La dépendance de la charge (polarisabilité) d'un ferroélectrique par rapport à l'intensité du champ électrique est non linéaire et, dans un champ alternatif, il s'agit d'une boucle d'hystérésis diélectrique (fig. 4.1a). Par conséquent, lors de la polarisation spontanée, la permittivité relative du matériau dépend également de manière non linéaire de l'intensité du champ électrique (fig. 4.1b).

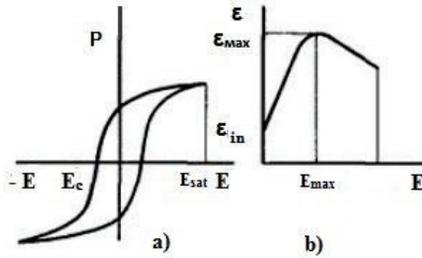


Fig. 4.1. Dépendance de la polarisation  $P$  (a) et de la permittivité relative  $\epsilon$  (b) d'un ferroélectrique par rapport à l'intensité du champ électrique  $E$ .

La polarisation spontanée s'accompagne de pertes diélectriques, et la surface de la boucle d'hystérésis diélectrique est proportionnelle à la puissance des pertes.

La nature de la dépendance de  $\epsilon(T)$  d'un diélectrique particulier est déterminée par le type de polarisation prédominant. Dans les matériaux non polaires (polyéthylène, paraffine),  $\epsilon$  diminue avec l'augmentation de la température en raison d'une diminution de la densité et, par conséquent, de la concentration des objets de polarisation. Lorsque la température augmente jusqu'au point de Curie, l' $\epsilon$  des ferroélectriques augmente en raison de la facilitation de la polarisation des domaines, et au-dessus du point de Curie, il diminue en raison de la perturbation de la structure des domaines.

### 4.3. Courants de polarisation et conductivité électrique des diélectriques

Les processus de polarisation par déplacement de charges quelconques dans une substance, qui se déroulent dans le temps jusqu'au moment de l'établissement et de l'obtention de l'état d'équilibre, provoquent l'apparition de courants de polarisation ou de courants de déplacement  $J_{dc}$  dans les diélectriques. Les courants de déplacement des charges élastiquement liées dans les polarisations électroniques et ioniques sont de si courte durée qu'ils ne peuvent généralement pas être détectés par un dispositif. Les courants de déplacement à différents types de polarisation retardée, qui sont observés dans de nombreux diélectriques techniques, sont appelés courants d'absorption  $J_{ab}$ .

À tension constante, les courants d'absorption, qui changent de direction, ne se produisent que pendant les périodes d'activation et de désactivation de la tension. Sous tension alternative, ils se produisent pendant toute la durée où le matériau se trouve dans le champ électrique.

La présence d'un petit nombre de charges libres dans les diélectriques techniques, ainsi que leur injection à partir des électrodes, conduit à l'apparition de petits courants de conduction  $J_c$ .

Ainsi, la densité totale de courant dans le diélectrique, appelée courant de fuite, est la somme des densités de courant d'absorption et de transmission :

$$J_{lc} = J_{dc} + J_c \quad (4.2).$$

Les diélectriques utilisés, comme indiqué, contiennent une petite quantité de charges libres dans leur volume qui se déplacent dans le champ électrique. Ce courant est appelé courant de fuite. Dans les diélectriques, les charges libres qui se déplacent dans un champ électrique peuvent être des ions (positifs et négatifs), des électrons et des cavités électroniques (trous), ainsi que des polarons. Les électrons peuvent acquérir une énergie suffisante pour passer dans la bande de conduction à la suite d'un chauffage du diélectrique ou d'une irradiation ionisante. Dans les champs forts, il est possible d'injecter des charges (électrons, trous) dans le diélectrique à partir d'électrodes métalliques ; il est possible de former des charges libres (ions et électrons) à la suite d'une ionisation par impact, lorsque l'énergie des charges libres est suffisante pour ioniser les atomes lors d'une collision.

Les diélectriques solides sont caractérisés par une conductivité électrique ionique. Lorsque ces diélectriques sont chauffés ou éclairés, exposés à un rayonnement ou à un champ électrique intense, les défauts et les impuretés qu'ils contiennent sont d'abord ionisés. Les ions ainsi formés déterminent la région des impuretés à basse température de la conductivité électrique du diélectrique. Lors d'une exposition plus intense au diélectrique, les particules principales du matériau sont ionisées. Dans ce cas, la conductivité spécifique varie avec la température à un rythme plus élevé, car le nombre d'ions formés lors de l'ionisation des particules principales est plus important que lors de l'ionisation des défauts et des impuretés. L'énergie d'activation des particules principales est plus élevée, cette région de conductivité électrique est appelée intrinsèque à haute température. La conductivité électrique de surface des diélectriques est déterminée par la capacité de la surface du matériau à adsorber les polluants, en particulier l'humidité contenue dans l'atmosphère environnante. Les diélectriques polaires sont bien mouillés, ils sont dits hydrophiles par opposition aux diélectriques hydrophobes, qui ne sont pas mouillés par l'eau. Les diélectriques non polaires sont hydrophobes. Une fine couche d'humidité sur la surface réduit la résistance superficielle.

#### 4.4. Pertes diélectriques dans les diélectriques

La perte diélectrique est la puissance dissipée dans un diélectrique sous l'influence d'un champ électrique qui lui est appliqué et qui provoque son échauffement. Nous considérons les pertes diélectriques totales causées par les tensions alternatives et continues dues aux courants provoqués par la conduction.

La nature des pertes diélectriques dans les matériaux isolants est différente et dépend de l'état global de la substance : gazeux, liquide et solide. Lors de l'étude des pertes diélectriques associées au phénomène de polarisation diélectrique, on considère les courbes de la dépendance de la charge  $Q$  sur les garnitures du condensateur avec un diélectrique donné par rapport à la tension du champ électrique. Les pertes causées par les polarisations instantanées ne chauffent pas le diélectrique et sont représentées graphiquement par une dépendance linéaire. Les pertes causées par toute polarisation retardée sont exprimées par la surface d'un ovale proportionnel à l'énergie dissipée en chaleur par période de tension. Pour les diélectriques à polarisation spontanée, la perte d'énergie par période est déterminée par la surface délimitée par la boucle d'hystérésis. Examinons les pertes dans un diélectrique en utilisant les diagrammes vectoriels des schémas de substitution séquentiel

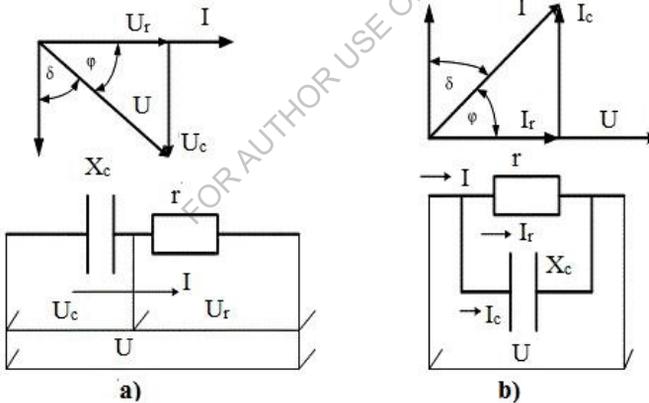


Fig. 4.2. Diagrammes vectoriels des schémas de substitution séquentiel (a) et parallèle (b)

Pour une tension constante  $U$  sur la section d'isolation avec une résistance  $R$ , la valeur de la perte active  $P_a$  est déterminée comme suit

$$P_a = U^2 / R = UI = I^2 R, \quad (4.3)$$

où  $I$  est le courant de fuite à travers le diélectrique ou l'isolant.

Avec une forme d'onde de tension variable, nous avons la valeur de l'énergie de dissipation thermique  $W_a$  ou des pertes actives  $P_a$ , sur la section d'isolation avec une capacité  $C$ , à la valeur actuelle de la tension appliquée  $U$ , fréquence  $f$ , ou  $\omega = 2\pi f$  (fréquence circulaire). Ici, il est

nécessaire de trouver l'angle de phase  $\varphi$  entre le courant total et la tension totale à partir des diagrammes vectoriels des schémas de remplacement de l'isolation en série et en parallèle et, en l'ajoutant à  $90^\circ$ , de trouver l'angle  $\delta$  - l'angle des pertes diélectriques, conformément aux figures 4.2. a), b). En outre, plus la puissance dissipée dans le diélectrique, qui se transforme en chaleur, est importante, plus l'angle de phase  $\varphi$  est petit et plus l'angle  $\delta$  est grand et, par conséquent, sa fonction  $\text{tg}\delta$  - la tangente de l'angle de perte diélectrique. Ainsi, l'angle de phase

$$W_a = P_a = UI \cos \varphi = UI \text{tg} \delta = U \omega C \text{tg} \delta. \quad (4.4)$$

Nous pouvons exprimer  $\text{tg}\delta$  à partir des diagrammes vectoriels de la fig. 4.2. a), b) :

$$\text{tg} \delta = U_a / U_c \text{ i } \text{tg} \delta = I_a / I_c \dots \quad (4.5)$$

Le facteur de perte  $\delta$  est un paramètre du matériau lui-même et du produit diélectrique. On utilise souvent le terme "facteur de qualité d'isolation", qui est l'inverse de la tangente de l'angle de perte diélectrique.

$$Q = 1 / \text{tg} \delta = U_c / U_r \text{ ou } Q = 1 / \text{tg} \delta = I_c / I_r \dots \quad (4.6)$$

Pour les matériaux de haute qualité, les valeurs de  $\text{tg}\delta$  sont de l'ordre de milliers, voire de dizaines de milliers de fractions d'unité, mais peuvent être plus élevées pour les matériaux électriques de moindre qualité (plusieurs centièmes d'unité).

Le produit de la permittivité relative et de la tangente de perte diélectrique ( $\varepsilon \text{tg}\delta$ ) est appelé facteur de perte diélectrique d'un matériau.

En tension alternative, les pertes sont généralement plus importantes qu'en tension constante, comme le montre l'inégalité suivante

$$f \rho \varepsilon \text{tg} \delta > 1,8 \cdot 10^{10}.$$

Cette inégalité relie la résistivité  $\rho$  mesurée à une tension constante aux paramètres  $\varepsilon$  et  $\text{tg}\delta$  à une tension alternative à une fréquence  $f$ .

#### 4.5. Rupture électrique des diélectriques

La fiabilité et la durabilité de l'isolation électrique des fils, des diélectriques des condensateurs et d'autres pièces de l'équipement électronique dépendent de ce que l'on appelle la résistance électrique du diélectrique. Le claquage est la perte des propriétés diélectriques du matériau dans le canal formé entre les électrodes sous l'influence d'un champ électrique. La tension à laquelle le claquage se produit est appelée tension de claquage ( $U$ ).<sub>b</sub>

La résistance électrique du diélectrique  $E_b$  dans un champ électrique homogène est déterminée par la valeur de la tension de claquage  $U_b$ , liée à l'épaisseur du diélectrique  $d$  (distance entre les électrodes) :

$$E_b = U_b / d. \quad (4.7)$$

Dans le cas d'un champ inhomogène,  $E_b$  fait référence à la valeur moyenne de la force de claquage.

La valeur de  $E_b$  caractérise la capacité d'un diélectrique à résister à l'effet destructeur d'un champ électrique.

Le phénomène de claquage est associé à la rupture des liaisons chimiques entre les molécules (atomes), à l'ionisation des atomes de la substance par un flux d'électrons en forme d'avalanche qui augmente sous l'influence de l'ionisation par choc. La résistance électrique d'un matériau est déterminée par la longueur du libre parcours des électrons, c'est-à-dire par la densité de la substance et son état d'agrégation.

#### 4.6. Décomposition des diélectriques solides

On distingue trois grands types de claquage dans les diélectriques solides : électrique, électrothermique et électrochimique. L'apparition de l'un ou l'autre type de claquage dans un diélectrique dépend de ses propriétés, de la forme de l'électrode et des conditions. Un claquage électrique est un claquage causé par l'ionisation par choc ou la rupture des liaisons entre les particules diélectriques directement sous l'influence d'un champ électrique.

La résistance électrique  $E_b$  des diélectriques solides au claquage se situe dans des limites relativement étroites : 100 - 1000 MV/m, ce qui est proche de la valeur  $E_b$  des gaz hautement comprimés et des liquides très purs. La valeur de  $E_b$  est principalement déterminée par la structure interne du diélectrique (densité d'empilement des atomes, force de leurs liaisons) et dépend faiblement de facteurs externes tels que la température, la fréquence de la tension appliquée, la forme et la taille de l'échantillon (à l'exception d'une très faible épaisseur). Il se caractérise par un temps de claquage très court, inférieur à une microseconde.

Le claquage électrothermique est causé par une violation de l'équilibre thermique du diélectrique due à des pertes diélectriques.

On détermine la puissance libérée dans un échantillon diélectrique de capacité  $C$  lorsqu'une tension  $U$  lui est appliquée avec une fréquence angulaire  $\omega$  :

$$P_n = U^2 \omega C \tan \delta. \quad (4.8)$$

La puissance thermique dissipée par l'échantillon est proportionnelle à la surface du dissipateur thermique  $S$  et à la différence de température entre l'échantillon  $T$  et l'environnement  $T_o$  :

$$P_p = kS(T - T_o), \quad (4.9)$$

où  $k$  est le coefficient de transfert de chaleur.

La condition d'équilibre thermique est déterminée par l'égalité des puissances absorbées et dissipées :  $P_n = P_p$ . Comme  $\tan \delta$  augmente généralement avec la température, à partir d'une certaine température critique  $T_k$ , la valeur de  $P_n > P_p$  (fig. 4.3) ; un autre point d'égalité de  $P_n$  et  $P_p$  - ( $T_l$ ) correspond à un équilibre stable. En raison de l'excédent de la production de chaleur sur le transfert de chaleur, le diélectrique est chauffé en avalanche, ce qui conduit à sa destruction (fusion, combustion).

Selon la condition d'équilibre thermique, la tension de claquage :

$$U_{bd} = \sqrt{\frac{kS(T_k - T_0)}{2\pi f C \cdot tg \delta}}, \quad (4.10)$$

où  $tg \delta$  correspond à la température critique  $T_k$ .

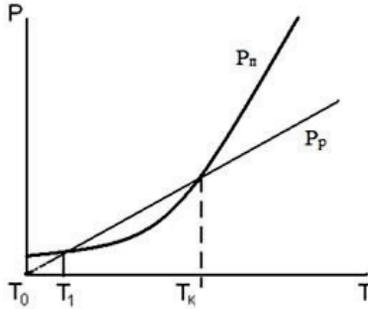


Fig. 4.3. Dépendance de la puissance absorbée par  $P_n$  et dissipée par l'échantillon diélectrique  $P_p$  en fonction de sa température.

Par conséquent, à une fréquence de fonctionnement donnée, l'isolation constituée de ce matériau peut être réalisée avec une tension de claquage ne dépassant pas la valeur spécifiée. Cette tension dépend du facteur de perte diélectrique et d'autres paramètres.

Contrairement au claquage électrique, la tension du claquage électrothermique, comme on peut le voir d'après (4.10), dépend de la fréquence :

$$U_{bd} = \frac{A}{\sqrt{f}}, \quad (4.11)$$

où  $A$  est une constante (si la dépendance en fréquence des pertes diélectriques est négligée).

Par conséquent,  $U_{bd}$  diminue aux fréquences élevées. De même,  $U_{bd}$  au claquage thermique dépend de la température, diminuant avec son augmentation en raison de la croissance de  $tg \delta$  [voir (4.10)]. Pour les raisons susmentionnées, avec une augmentation de la fréquence  $f$  ou de la température  $T$ , lorsque la tension de claquage thermique  $U_{bd,T}$  est élevée, un claquage électrique se produit, et à  $f$  ou  $T$  élevées, lorsque  $U_{bd,T}$  diminue jusqu'à des valeurs inférieures à la tension de claquage électrique  $U_{bd,E}$ , le claquage devient un claquage électrothermique (fig. 4.4).

La fréquence critique  $f_k$  ou la température  $T_k$  à laquelle se produit la transition de la rupture électrique à la rupture thermique dépend des propriétés du diélectrique, des conditions de dissipation thermique de l'isolation, du temps d'application de la tension et de la nature des impulsions.

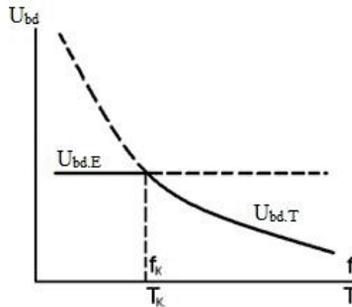


Fig. 4.4. Dépendance typique de la tension de claquage en fonction de la fréquence et de la température.

La tension de claquage diminue avec la durée de la tension appliquée en raison d'un échauffement supplémentaire du diélectrique, ainsi que du vieillissement chimique et d'autres phénomènes. Avec une application de tension de courte durée (par exemple, pulsée), la probabilité de claquage thermique est faible, même avec une conductivité relativement élevée, puisque l'échantillon n'a pas le temps de se réchauffer.

La résistance électrique d'un claquage thermique diminue avec l'épaisseur du diélectrique en raison d'une augmentation de son hétérogénéité et d'une détérioration du transfert de chaleur.

Dans les diélectriques exposés à un champ électrique pendant une longue période, une dégradation électrochimique peut se produire à la suite d'une électrolyse, de l'ionisation d'inclusions gazeuses, etc. Ces processus conduisent au vieillissement chimique du diélectrique. Le stade final du claquage électrochimique est le plus souvent le claquage thermique.

Les diélectriques solides ont la plus grande résistance électrique, leur structure est homogène, leur conductivité électrique est faible, leur conductivité thermique et leur résistance à la chaleur sont élevées (film fluoroplastique, polyéthylène, lavsan, mica, etc.). Le champ de claquage électrique de ces matériaux atteint 100-300 MV/m.

#### 4.7. Diélectriques passifs. Application des matériaux diélectriques passifs

Aujourd'hui, les matériaux diélectriques sont utilisés dans la fabrication de nombreux produits techniques et domestiques. Les propriétés physiques des matériaux diélectriques qui déterminent leur application pratique ont été examinées ci-dessus.

Les diélectriques comprennent une gamme extrêmement large de matériaux d'origine organique (résines synthétiques, caoutchoucs,

matériaux fibreux) et inorganique (verre, céramique). Les matériaux diélectriques à l'état solide, liquide et gazeux, ainsi que sous forme de plasma (en cas de décomposition du gaz), sont largement utilisés dans la pratique. Les matériaux synthétiques sont ceux obtenus par synthèse, c'est-à-dire par la réaction de polymérisation de substances monomères. Ces matériaux sont également appelés polymères, plastiques et résines synthétiques. Les matériaux artificiels comprennent les matériaux obtenus par transformation chimique de matières premières d'origine naturelle (cellophane, papier, viscosse, acétate). Il existe également de nombreux matériaux composites de compositions diverses, comprenant à la fois des composants synthétiques et artificiels (celluloïd, stratifiés, plastiques phénoliques, aminoplastiques).

Il existe plusieurs groupes principaux de matériaux diélectriques à l'état solide : les résines synthétiques (plastiques, polymères), les élastomères, les matériaux fibreux, les plastiques stratifiés, les verres, les céramiques et les diélectriques inorganiques naturels.

**Les matières plastiques.** La principale substance qui forme les plastiques est la résine synthétique. Deux types de résines sont utilisés pour produire des plastiques : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les résines qui conservent leur capacité à fondre lorsqu'elles sont réchauffées et à durcir lorsqu'elles sont refroidies sont appelées thermoplastiques.

Les résines thermodurcissables sont celles qui durcissent à des températures élevées et se transforment en un état non fondant et insoluble, c'est-à-dire irréversible.

Le polyéthylène ( $CH_2-CH_2$ ) est une résine synthétique issue de la polymérisation de l'éthylène, un gaz obtenu par décomposition thermique d'hydrocarbures ou par pyrolyse de matières premières pétrolières liquides. En fonction des propriétés du polymère obtenu, il existe trois groupes principaux de polyéthylène : basse densité, moyenne densité et haute densité.

Le polyéthylène se caractérise par une grande résistance chimique aux environnements agressifs, à l'exception des acides minéraux. L'eau n'est pratiquement pas absorbée par le polyéthylène.

Le poids moléculaire, le degré de cristallinité, le degré de ramification du polymère linéaire et le type de structure supramoléculaire ont un impact majeur sur les propriétés du polyéthylène. Il existe actuellement différents grades de polyéthylène dont le poids moléculaire varie de 20 000 à 6 500 000. Le polyéthylène dont le poids moléculaire est supérieur à 100 000 est appelé polyéthylène à haut poids moléculaire.

Avec l'augmentation du poids moléculaire, la densité et la rigidité du matériau diminuent, mais les propriétés antifriction, la résistance à l'usure et la résistance aux chocs s'améliorent. Les propriétés optimales du polyéthylène à haut poids moléculaire en tant que matériau structurel

antifriction sont obtenues à un poids moléculaire de 1 000 000. Les propriétés de résistance des polyéthylènes d'un poids moléculaire supérieur à 1 000 000 restent pratiquement les mêmes.

Le polyéthylène est un diélectrique non polaire qui se caractérise par des propriétés isolantes élevées :  $\rho \approx 10^{14}$  ohm-m ;  $\varepsilon = 2,3 - 2,4$  ;  $tg \delta \sim 10^{-4}$  ;  $E_{bd} = 15 - 20$  MV/m

Le polyéthylène est résistant aux acides et aux alcalis et est utilisé pour fabriquer des ustensiles chimiques, des bouchons et des couvercles. L'allongement relatif élevé  $\Theta$  avant rupture (300 - 750 %, voir le tableau 4.1 qui présente des données approximatives pour les résines synthétiques sans charges) crée des avantages technologiques lors du moulage de produits aux formes complexes. Le polyéthylène est utilisé pour isoler les câbles de radiofréquence, de téléphone et d'électricité. Le film de polyéthylène est utilisé comme matériau d'emballage.

De nombreuses propriétés du polypropylène sont similaires à celles du polyéthylène, mais il existe des différences fondamentales qui rendent son utilisation plus courante. Le module d'élasticité, la résistance à la flexion, la résistance à la traction et les propriétés plastiques du polypropylène sont meilleurs que ceux du polyéthylène haute densité (l'allongement relatif avant rupture est de 400 à 700 %).

La résistance chimique à la plupart des substances est assez élevée, à l'exception des acides sulfurique et chlorhydrique à des températures élevées. La résistance aux rayons ultraviolets est insuffisante, mais des stabilisateurs sont utilisés pour améliorer cette résistance.

Tableau 4.1 Propriétés des résines synthétiques

Résines	Densité, mg/m <sup>3</sup>	$\sigma$ , MPa	$\Theta$ , %	Résistance à la chaleur, °C	Absorption d'eau en 24 heures, % en poids
Polyéthylène	0,91-	10-15	300-750	80-90	0,01
Polypropylène	0,90-	30-40	400 -	170	0,005
Polystyrène	1,05	35-60	1-4	70-80	0,04
Polytétrafluoroéthyl	2,30	15-30	250-300	250	0,01
Polychlorure de	1,40-	30-50	50-150	60-70	0,10
Polyméthacrylate	1,20	40-70	2-10	70-90	0,35
Polyamides	1,10-	70-90	90	70-90	0,35

Le polystyrène (tableau 4.1) présente une plasticité inférieure à celle du polyéthylène, c'est-à-dire une valeur d'allongement relatif avant rupture nettement plus faible. Par conséquent, le polystyrène présente une fragilité (surtout à basse température) et une tendance à la formation progressive de fissures superficielles. Le manque de résistance du polystyrène est

éliminé dans le polystyrène dit résistant aux chocs, qui est obtenu en copolymérisant le styrène avec divers caoutchoucs. Plus le matériau contient de caoutchouc, plus sa solidité et sa résistance aux chocs sont élevées. Les propriétés diélectriques du polystyrène sont caractérisées par les paramètres suivants :  $\rho \approx 10^{14} - 10^{15}$  ohm-m ;  $\varepsilon = 2,4 - 2,6$  ;  $\tan \delta \sim 10^{-4}$  ;  $E_{bd} = 20 - 35$  MV/m

Le polystyrène se caractérise par une faible résistance aux solvants (en particulier aux hydrocarbures liquides) et une faible résistance à la chaleur. Comme le polyéthylène, ce matériau présente l'avantage d'être peu hygroscopique. Il peut être facilement peint en différentes couleurs et nuances.

Le polystyrène et ses polymères sont largement utilisés pour fabriquer des éléments structurels d'équipements électroniques.

Polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les fluoroplastiques (ou fluorofluorocarbones, fluoropolymères), dont fait partie le PTFE, sont des polymères et des copolymères d'halogénures d'éthylène et de propylène. Le Fluoroplastic-4 est un produit de la polymérisation en suspension du tétrafluoroéthylène, et le Fluoroplastic-4D est un produit de la polymérisation en émulsion du tétrafluoroéthylène. Le fluoroplastique-4 et le fluoroplastique-4DM modifié représentent plus de 90 % de la production totale de fluoroplastiques et sont les principaux représentants des polymères fluorés. Ils sont traités selon des méthodes similaires à celles utilisées dans la métallurgie des poudres. Les produits en PTFE sont fabriqués par usinage. Le PTFE présente une résistance chimique exceptionnelle, supérieure à celle de l'or et du platine : il n'est pas affecté par les acides chlorhydrique, sulfurique et fluorhydrique, ni par les alcalis. L'utilisation généralisée de ce matériau est limitée par son coût relativement élevé. La verrerie chimique en PTFE-4 n'est utilisée que pour stocker les réactifs les plus actifs chimiquement. Le polytétrafluoroéthylène n'est pas hygroscopique et n'est pas mouillé par l'eau. Il présente une résistance élevée à l'usure et une grande ductilité (tableau 4.1). Il est absolument ininflammable et sa plage de températures d'utilisation est extrêmement large. Il peut être chauffé à une température de 90-200 °C et refroidi à des températures négatives dans la même plage. Bien que le PTFE-4 soit un matériau thermoplastique, il ne se ramollit pas à haute température en raison de son poids moléculaire élevé. À une température de 280-300 °C, il libère du fluor gazeux toxique.

Les caractéristiques du PTFE-4 sont ses propriétés antifriction élevées et sa capacité d'autolubrification, ce qui permet de l'utiliser en l'absence d'accès au lubrifiant. À faible vitesse de glissement et à faible charge, le coefficient de frottement du polymère sur l'acier est de 0,04. Cependant, le PTFE-4, contrairement à d'autres matériaux antifriction, est sujet à une usure importante lorsque les charges dépassent 1 MPa. En

termes de résistance à l'usure, le PTFE est nettement inférieur aux autres thermoplastiques, bien qu'il ait le plus faible coefficient de frottement.

En termes de propriétés d'isolation électrique, le PTFE est l'un des diélectriques les plus connus : son  $\varepsilon = 1,9-2,1$  à des fréquences de  $50$  à  $10^{10}$  Hz ;  $tg \delta \sim 10^{-4}$  ; résistivité  $\rho \approx 10^{16}$  Ohm-m ;  $E_{bd} = 20-30$  MV/m.

Le chlorure de polyvinyle (tableau 4.1) résiste à l'eau, aux alcalis, aux acides dilués, aux huiles, à l'essence et à l'alcool. Sa résistance est faible, c'est pourquoi il n'est pas utilisé lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques. En outre, le PVC présente une instabilité des propriétés sous l'influence de la chaleur et de la lumière. Lorsqu'il est additionné de divers plastifiants, il est utilisé pour fabriquer des matières plastiques et des matériaux de type caoutchouc. Le chlorure de polyvinyle est caractérisé par les paramètres diélectriques suivants :  $\rho \approx 10^{-10}$  ohm-m ;  $\varepsilon = 3,0-5,0$  ;  $tg \delta \sim 10^{-4}$  ;  $E_{bd} = 15-20$  MV/m. Les propriétés des matériaux dépendent des paramètres de divers additifs (colorants, stabilisants, plastifiants, etc.). Un grand nombre de plastiques (plastiques vinyliques) de différents degrés d'élasticité, transparents et colorés, ont été développés à partir du PVC.

Les polyamides sont des polymères ayant une structure linéaire de molécules contenant des groupes amides - CO - NH - dans la chaîne. Ces matériaux présentent une résistance chimique élevée. Paramètres diélectriques des polyamides :  $\rho = 10^{11} - 10^{12}$  Ohm-m ;  $\varepsilon = 3,0 - 4,0$  ;  $tg \delta \sim 10^{-2}$  ;  $E_{bd} = 15 - 20$  MV/m. Les polyamides les plus courants sont le nylon et le nylon.

Les polyamides sont largement utilisés pour la fabrication de fibres synthétiques, de films souples, etc.

Les polyuréthanes (PU), qui sont des polyamides, résultent de l'interaction de diisocyanates avec des alcools polyatomiques. Un grand nombre de polyuréthanes sont produits sous diverses formes physiques, notamment des mousses dures, des mousses souples et des élastomères durs.

Les propriétés diélectriques des polyuréthanes dépendent de la technologie de production et varient dans une gamme assez large :  $\rho = 10^{11} - 10^{14}$  ohm-m ;  $\varepsilon = 3,0 - 4,5$  ;  $tg \delta = 0,002 - 0,020$  ;  $E_{bd} = 15 - 25$  MV/m.

Les polyuréthanes sont utilisés pour l'émaillage des fils. L'inconvénient est la tendance à ramollir le film d'émail à des températures supérieures à  $150$  °C.

Le polyéthylène téréphtalate (lavan, térylène, etc.) (PET) appartient à la classe des esters et est obtenu par transestérification du téréphtalate de diméthyle avec de l'éthylglycol en présence de catalyseurs, puis par polycondensation du téréphtalate de diglycol qui en résulte. Le PET se caractérise par sa capacité de cristallisation : un refroidissement rapide de la matière fondue produit un polymère amorphe, et le chauffage

à une température de 190-200 °C produit un polymère dont le taux de cristallisation est de 55-75 %.

Les paramètres diélectriques suivants sont typiques du PET :  $\rho = 10^{12}$  ohm-m ;  $\varepsilon = 3,5 - 4,5$  ;  $tg \delta = 10^{-2}$  ;  $E_{bd} = 20 - 25$  MV/m.

Les produits élastiques (élastomères) sont fabriqués à partir de caoutchoucs naturels ou synthétiques, qui sont les principaux composants du caoutchouc. Le caoutchouc naturel (matière d'origine végétale) est dérivé du latex, la sève de l'hévéa qui pousse dans les pays équatoriaux. En raison de sa faible résistance aux températures élevées et basses et aux solvants, le caoutchouc naturel pur n'est pas utilisé. Pour éliminer ces inconvénients, le caoutchouc est vulcanisé, c'est-à-dire chauffé à 140 °C après adjonction de soufre (1-3 %), ce qui permet d'obtenir un caoutchouc souple présentant une extensibilité et une élasticité très élevées. Son allongement relatif avant rupture est de 700 à 800 %. Le caoutchouc naturel est pratiquement apolaire : il a  $\rho \approx 10^{14}$  ohm-m ;  $\varepsilon = 2,4$  ;  $tg \delta = 0,002$ . La vulcanisation entraîne une augmentation des propriétés polaires du matériau en raison de l'influence des atomes de soufre. Pour les caoutchoucs isolants électriques conventionnels,  $\rho \approx 10^{13}$  Ohm-m ;  $\varepsilon = 3 - 7$  ;  $tg \delta = 0,02 - 0,10$  ;  $E_{bd} = 20 - 30$  MV/m.

**Les stratifiés** sont des matériaux thermodurcissables. Il s'agit de matières plastiques dans lesquelles la charge est un matériau fibreux en feuille (papier, tissu, non-tissé) avec des couches parallèles, ce qui détermine l'anisotropie de leurs propriétés.

En fonction de leur utilisation, les stratifiés peuvent être divisés en trois catégories : structurels, isolants électriques et décoratifs.

En fonction de la nature chimique du liant et de la charge, les propriétés électriques des stratifiés isolants peuvent varier considérablement ( $\rho = 10 - 10^{8,14}$  ohm-m ;  $\varepsilon = 6-8$  ;  $tg \delta = (2-10)10^{-2}$  ;  $E_{bd} = 8-33$  kV/mm à une épaisseur de  $h = 1$  mm). Les plastiques stratifiés ont des propriétés mécaniques élevées et peuvent être utilisés pendant longtemps à des températures allant jusqu'à 180 °C. Les stratifiés les plus courants sont le getinax et le textolite.

Le Getinax est fabriqué en pressant plusieurs couches de papier imprégné de résines phénoliques ou crésoliques ou de leurs mélanges. À une température de 150-160 °C et une pression de 6-10 MPa, l'oligomère fond, remplit les pores entre les fibres de papier et les feuilles individuelles et durcit.

La feuille getinax est utilisée pour fabriquer des cartes de circuits imprimés pour les appareils électroniques à basse fréquence. Il s'agit d'une feuille recouverte sur une ou deux faces d'une feuille de cuivre électrolytique (99,9 %).

Textolite est un plastique stratifié composé de plusieurs couches de tissu pré-imprégnées d'un oligomère de résine phénol-formaldéhyde. Le

coton, le verre, l'amiante, les tissus non tissés, etc. peuvent être utilisés comme charge.

La plus courante est la textolite à base de tissu de coton. Elle est beaucoup plus chère que le getinax, mais ses propriétés mécaniques sont plus élevées. Les propriétés électriques de la textolite sont à peu près les mêmes que celles du getinax, à l'exception d'une résistance électrique plus faible. La textolite est utilisée dans les produits soumis à des chocs ou à l'abrasion (pièces d'interrupteurs, etc.).

La fibre de verre électrique est produite à partir d'un tissu de fibre de verre. On produit également de la fibre de verre en feuille, qui résiste mieux à l'humidité et à la chaleur que le polyester renforcé de fibre de verre en feuille. La résistance électrique des textiles en fibre de verre est presque trois fois supérieure à celle des textiles en coton.

**Les substances vitreuses** (verres inorganiques) sont caractérisées par le fait qu'elles durcissent lorsqu'elles sont refroidies sans cristalliser, formant un solide non stabilisé. Les propriétés d'un tel corps sont constantes quelle que soit la direction spatiale.

Les verres ont une structure hétérogène, hétérogène. Ils peuvent contenir des pores et des inclusions d'autres substances. Dans ce cas, les pores représentent jusqu'à 60 % du volume du verre, le champ électrique  $y$  est donc hétérogène, ce qui entraîne une diminution importante de la résistance électrique.

Les verres techniques les plus courants sont les verres silicatés à base de  $\text{SiO}_2$ . Les verres sont divisés en 1) verres alcalins (fenêtre, bouteille, etc.) contenant des oxydes de sodium et de potassium ; 2) verres alcalins avec une teneur élevée en oxydes de métaux lourds ( $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ ). Les verres à forte teneur en  $\text{PbO}$  sont appelés verres de silex, et ceux à forte teneur en  $\text{BaO}$  sont appelés verres de couronne ; 3) les verres sans alcali - le verre de quartz, qui est du dioxyde de silicium pur  $\text{SiO}_2$ . Ces deux derniers types de verre sont utilisés pour la fabrication d'équipements électriques et électroniques. Ces deux derniers types sont utilisés comme isolants électriques et comme verres optiques. Ils ont des valeurs élevées de  $\epsilon$  et  $\rho$  et un faible  $\text{tg } \delta$ . Par exemple, pour le verre de quartz,  $\epsilon = 3,8$  ;  $\rho = 10^{15}$  Ohm-m ;  $\epsilon = 6 - 8$  ;  $\text{tg } \delta = 2 \cdot 10^{-4}$  ;  $E_{bd} = 60$  MV/m.

Le verre optique est utilisé dans la fabrication des verres de lunettes et des dispositifs médicaux. Il existe sept classes de crown et sept classes de flint, ce qui permet de choisir des verres dont l'indice de réfraction va de 1,47 (crown léger) à 1,75 (heavy flint). Les verres colorés sont utilisés pour fabriquer des filtres de lumière destinés à protéger les yeux des soudeurs, des métallurgistes, etc. : bleus colorés avec des oxydes de cobalt et de fer, jaunes-verts colorés avec des oxydes de fer ayant des coefficients de transmission de la lumière différents. La plupart des verres absorbent fortement les rayons ultraviolets en raison de la présence d'un mélange d'oxyde de fer.

En fonction de l'utilisation, il existe plusieurs types principaux de verre électrique : le vide électrique, l'isolant, le condensateur, le verre émaillé et la fibre de verre.

Les verres à électro-vide sont utilisés pour fabriquer des ballons et des pieds de lampe pour les lampes d'éclairage et divers appareils électroniques. L'exigence la plus importante pour ces verres est que les coefficients de dilatation thermique du verre et du métal qui sont soudés ensemble soient très proches.

Les verres isolants sont utilisés dans la fabrication de divers isolateurs : isolateurs linéaires, y compris les isolateurs à broches et les isolateurs suspendus, isolateurs de station, tels que les isolateurs de support et de passage, isolateurs télégraphiques, isolateurs d'antenne, etc. La capacité électrique des isolateurs en verre, y compris les isolateurs suspendus, est supérieure à celle des isolateurs en porcelaine. Les verres isolants sont également largement utilisés comme douilles scellées dans certains types de condensateurs, thermistances, transistors au silicium et au germanium, etc.

Les verres de condensateurs sont utilisés pour fabriquer des condensateurs électriques utilisés dans les générateurs d'impulsions et comme filtres à haute tension. Pour ces produits, il est nécessaire que les verres aient des valeurs élevées de  $E_{bd}$  et  $\epsilon$ , et pour les verres destinés aux condensateurs à haute fréquence, en outre, de faibles valeurs de  $tg \delta$ .

Des fibres de verre de 20 à 30 microns sont utilisées pour fabriquer les guides de lumière. Le diamètre du guide de lumière lui-même atteint 5-6 mm. Une fibre guide de lumière se compose d'un cœur et d'une gaine, dont le matériau est choisi de manière à ce que l'indice de réfraction du cœur soit supérieur à l'indice de réfraction de la gaine. C'est pourquoi on utilise du silex lourd, du silex baryté et des verres crown extra-lourds pour fabriquer le cœur de la fibre de guidage de la lumière, et des verres crown ou crown légers pour fabriquer la gaine. Les verres de ces types sont fabriqués à base de quartz pur. Un faisceau lumineux incident sur l'extrémité d'entrée de la fibre se propage le long de celle-ci en raison de multiples réflexions internes totales sur l'interface cœur-coquille et sort par l'extrémité opposée. La qualité du guide de lumière (perte d'énergie lumineuse) dépend principalement de la pureté des matériaux sources et de la stérilité à tous les stades de sa production. Par exemple, des fibres polymères bon marché en polyméthacrylate de méthyle, en polystyrène, etc. sont utilisées pour l'éclairage.

**Les sintals** sont des matériaux opaques polycristallins obtenus par cristallisation dirigée de verres d'une composition spéciale. Le degré de cristallinité des sintals peut atteindre 30 à 95 %, et la taille des cristallites est de 0,01 à 2 microns, avec un retrait pendant la cristallisation atteignant 2 %. Le nom "tamis" provient de l'abréviation des mots "silicate" et "cristal". Lors de la fabrication des tamis, des additifs spéciaux sont

introduits dans la masse de verre pour former des centres de cristallisation (noyaux). Selon la nature de l'additif et le processus de cristallisation qui s'ensuit, on distingue les thermosynthétiques et les photosynthétiques.

Les propriétés électriques des tamis sont généralement supérieures à celles des verres de même composition et, par rapport aux céramiques, les tamis de même composition ont une permittivité plus élevée :  $\varepsilon = 5-7$ ,  $\rho = 10 \cdot 10^{10} \text{ Ohm}\cdot\text{m}$  ;  $\text{tg } \delta = (1 - 80) \cdot 10^{-3}$  ;  $E_{bd} = 20-80 \text{ MV/m}$ , plage de température de fonctionnement de  $-50$  à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les Sital sont utilisés comme substrats pour les microcircuits à couche mince et hybrides et comme supports pour le montage de parafoudres.

**Les matériaux céramiques** (porcelaine et faïence) sont obtenus par la cuisson à haute température d'un mélange d'argile additionné de quartz (sable) et de feldspath. Le processus de production de la céramique se déroule en trois étapes principales : 1) préparation de la masse céramique en débarrassant ses composants des impuretés, en les broyant soigneusement et en les mélangeant avec de l'eau pour obtenir une masse homogène ; 2) formation d'un produit d'une configuration et d'une taille données par pressage, extrusion ou coulage ; 3) séchage et cuisson.

Les matériaux céramiques peuvent être très divers en termes de propriétés et d'applications. Les produits en porcelaine sont très résistants au vieillissement thermique. La porcelaine a une résistance élevée à la compression (400-700 MPa), une résistance à la traction (45-70 MPa) et à la flexion (80-150 MPa) beaucoup plus faible, et une plus grande fragilité aux chocs.

Le principal représentant des céramiques à basse fréquence est l'électroporcelaine, qui est largement utilisée pour fabriquer des isolateurs. Contrairement à d'autres types de céramiques, l'électroporcelaine présente des propriétés électriques et mécaniques inférieures. Les avantages sont la capacité de fabriquer des produits de configuration complexe en utilisant des processus technologiques simples et des matières premières peu abondantes.

Le Polycor ( $\text{Al O}_{23}$ ) a une structure particulièrement dense et, contrairement aux céramiques de corindon conventionnelles (opaques), il est transparent, de sorte qu'il est utilisé pour fabriquer des flacons pour certaines sources de lumière électrique spéciales. Il a un  $\rho$  supérieur d'un ordre de grandeur à celui des céramiques d'alumine opaques.

Les diélectriques céramiques se caractérisent par une résistivité élevée ( $\rho \approx 10^{14} \text{ Ohm}\cdot\text{m}$ ) et une faible tangente de perte diélectrique ( $\text{tg } \delta = 10^{-4} - 10^{-3}$ ), même à des températures élevées (jusqu'à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La valeur de  $\varepsilon = 6 - 10$ . Pour la fabrication des condensateurs, on utilise des matériaux céramiques - ferroélectriques avec un  $\varepsilon$  élevé (jusqu'à 10 000 et plus).

Les diélectriques minéraux inorganiques naturels comprennent le mica et l'amiante. Le mica possède des propriétés d'isolation électrique, de résistance à la chaleur, de résistance mécanique et de flexibilité élevées. En couches minces, de nombreux types de mica sont transparents.

Le mica se présente sous la forme de cristaux qui peuvent être facilement divisés en fines plaques le long de plans parallèles. De par sa composition chimique, le mica est un aluminosilicate aqueux.

La composition réelle du mica naturel est beaucoup plus complexe en raison de la présence d'impuretés.

La température de travail du mica (500-900) °C est limitée par la libération de l'eau contenue dans sa composition, qui s'accompagne d'une perte de transparence, d'une augmentation de l'épaisseur ("gonflement") et de la destruction de la structure cristalline ; le mica déshydraté fond à une température de 1250 - 1300°C. La valeur  $\varepsilon$  du mica est de 6 - 8 ;  $\operatorname{tg} \delta \sim 10^{-4}$  ;  $\rho = 10^{11} - 10^{14}$  Ohm·m.

#### **4.8. Diélectriques actifs**

##### **a) Classification des diélectriques actifs**

Les diélectriques actifs sont des diélectriques dont les propriétés peuvent être contrôlées par des effets énergétiques externes et utilisées pour créer des éléments électroniques fonctionnels. Les diélectriques actifs permettent la génération, l'amplification et la modulation de signaux électriques et optiques, ainsi que le stockage ou la conversion d'informations. Avec la complexité croissante des équipements électroniques et la transition vers l'électronique fonctionnelle, le rôle et l'importance des matériaux actifs dans la résolution des problèmes scientifiques et techniques les plus importants ne cessent de croître.

Les diélectriques actifs comprennent les ferroélectriques, les piézoélectriques, les pyroélectriques, les électrets, les matériaux d'électronique quantique, les cristaux liquides, les matériaux électro-, magnéto- et acousto-optiques, les cristaux diélectriques à propriétés optiques non linéaires, etc.

Les diélectriques actifs peuvent être utilisés non seulement pour les solides, mais aussi pour les liquides et même les gaz (par exemple, le milieu actif des lasers à gaz). En termes de composition chimique, il peut s'agir de matériaux organiques et inorganiques. Selon leur structure et leurs propriétés, ils peuvent être divisés en diélectriques cristallins et amorphes, polaires et non polaires. Un certain nombre de matériaux ne présentent leur activité qu'en raison de la présence d'une polarisation résiduelle spontanée ou stable. Cependant, l'état initial polarisé n'est pas une condition préalable pour que le matériau soit actif sous des influences externes. Il est très difficile d'établir une classification stricte des diélectriques actifs, qui englobe de nombreuses caractéristiques de ces matériaux. En outre, il n'existe pas de frontière nette entre les diélectriques

actifs et les diélectriques passifs. Le même matériau peut remplir soit les fonctions passives d'un isolant ou d'un condensateur, soit les fonctions actives d'un élément de contrôle ou d'un transducteur dans des conditions de fonctionnement différentes.

En fonction de l'application technique, les exigences relatives aux matériaux varient également de manière significative. Par exemple, l'une des principales exigences pour les diélectriques passifs est de maintenir la stabilité de leurs propriétés sous des influences externes. Dans le même temps, les exigences pour un matériau actif sont tout à fait opposées : plus ses propriétés changent sous l'effet d'influences externes, mieux l'élément actif peut remplir les fonctions de gestion de l'énergie ou de transformation de l'information entrante.

Dans la plupart des cas, les diélectriques actifs sont classés en fonction du type d'effets physiques qui peuvent être utilisés pour contrôler les propriétés des matériaux. Cependant, une telle classification, bien que logique et raisonnable, ne permet pas de séparer clairement un groupe de matériaux d'un autre.

### **b) Ferroélectrique**

Un ferroélectrique est une substance qui présente une polarisation spontanée dont la direction peut être inversée par un champ électrique externe.

En l'absence d'un champ électrique externe, les ferroélectriques présentent généralement une structure en domaines. Les domaines des régions macroscopiques qui présentent une polarisation spontanée sous l'influence de processus internes au diélectrique. Les directions des moments électriques dans les différents domaines sont différentes. Par conséquent, la polarisation totale de l'échantillon dans son ensemble peut être nulle. En principe, si un cristal est petit, il peut être constitué d'un seul domaine. Cependant, les grands échantillons sont toujours divisés en plusieurs domaines, car un état à un seul domaine est énergétiquement désavantageux. La division en domaines réduit l'énergie électrostatique du ferroélectrique.

Dans un cristal unique, l'orientation relative des moments électriques des domaines est déterminée par la symétrie du réseau cristallin. La structure la plus avantageuse sur le plan énergétique est celle qui garantit la neutralité électrique des frontières des domaines, c'est-à-dire que la projection du vecteur de polarisation sur la frontière à partir d'un domaine doit être de longueur égale et de direction opposée à la projection du vecteur de polarisation à partir du domaine voisin.

Le champ électrique externe modifie les directions des moments électriques des domaines, ce qui crée l'effet d'une polarisation très forte. Cela explique la constante diélectrique très élevée (jusqu'à des centaines de milliers) inhérente aux ferroélectriques. La polarisation des domaines

est associée aux processus de nucléation et de croissance de nouveaux domaines en raison du déplacement des limites des domaines, ce qui entraîne finalement une réorientation du vecteur de polarisation spontanée dans la direction du champ électrique externe.

Si l'intensité du champ est réduite à zéro dans un échantillon polarisé à saturation, l'induction ne devient pas nulle, mais acquiert une certaine valeur résiduelle. Sous l'action d'un champ de polarité opposée, l'induction diminue rapidement et, à partir d'une certaine intensité de champ, change de direction. Une nouvelle augmentation de l'intensité du champ amène à nouveau l'échantillon à un état de saturation technique. Il s'ensuit que la repolarisation d'un ferroélectrique dans des champs alternatifs s'accompagne d'une hystérésis diélectrique. L'intensité du champ pour laquelle l'induction passe par zéro est appelée force coercitive.

L'hystérésis diélectrique est causée par le déplacement irréversible des limites des domaines sous l'influence d'un champ et indique un mécanisme supplémentaire de pertes diélectriques associé à la dépense d'énergie pour l'orientation des domaines. La surface de la boucle d'hystérésis est proportionnelle à l'énergie dissipée dans le diélectrique pendant une période. La non-linéarité de la polarisation par rapport au champ et la présence de l'hystérésis déterminent la dépendance de la constante diélectrique et de la capacité du condensateur ferroélectrique par rapport au mode de fonctionnement. Pour caractériser les propriétés du matériau dans différentes conditions de fonctionnement d'un élément non linéaire, les concepts de constante diélectrique statique, réversible, effective et autre sont utilisés.

Les propriétés spécifiques des matériaux ferroélectriques ne se manifestent qu'à l'intérieur d'une certaine plage de températures. Lorsqu'il est chauffé au-delà d'une certaine température, la structure en domaines se décompose et le matériau ferroélectrique devient paraélectrique. La température  $T_c$  de cette transition de phase est appelée point de Curie ferroélectrique. Au point de Curie, la polarisation spontanée disparaît et la constante diélectrique atteint sa valeur maximale.

Plusieurs centaines de ferroélectriques sont actuellement connus. Le groupe est considérablement complété et élargi par des solutions solides basées sur divers composés. La ferroélectricité est donc un phénomène assez répandu dans les diélectriques. En même temps, les cristaux ferroélectriques sont caractérisés par une variété de types structurels, ce qui indique une différence dans les mécanismes moléculaires de la polarisation spontanée. La température de transition vers l'état de polarisation spontanée (point de Curie) pour différents ferroélectriques varie de quelques kelvins à un millier et demi de kelvins.

Selon le type de liaison chimique et les propriétés physiques, tous les ferroélectriques sont divisés en deux groupes : 1) les cristaux ioniques ; 2) les cristaux dipolaires.

Dans les composés du premier groupe, l'élément structurel caractéristique du réseau cristallin est un octaèdre d'oxygène, ce qui explique pourquoi ces matériaux sont appelés ferroélectriques de type oxygène-octaédrique. Les ferroélectriques ioniques comprennent le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ), le titanate de plomb ( $\text{PbTiO}_3$ ), etc.

Pour la première fois, des particularités dans le comportement des diélectriques ont été découvertes dans des cristaux de sel de sélénium en raison d'une polarisation spontanée. D'où le nom de ce groupe de matériaux aux propriétés spécifiques : les ferroélectriques.

La grande majorité des ferroélectriques du premier groupe ont une température de Curie beaucoup plus élevée et une valeur de polarisation spontanée plus élevée que les ferroélectriques du deuxième groupe. Pour une grande partie des ferroélectriques dipolaires, le point de Curie est bien inférieur à la température ambiante.

### c) Piézoélectriques

Les piézoélectriques sont des diélectriques qui ont un fort effet piézoélectrique. L'effet piézoélectrique direct est le phénomène de polarisation diélectrique sous l'effet d'une contrainte mécanique. Ce phénomène a été découvert par les frères Curie en 1880. La charge électrique générée sur chaque surface d'un diélectrique varie selon une loi linéaire en fonction de la force mécanique :

$$Q = kF ; Q/S = kF/S, \text{ ou } q_s = P = k\sigma, \quad (8.1)$$

où  $Q$  est la charge ;  $k$  est le piézomodule ;  $F$  est la force ;  $S$  est la surface ;  $q_s$  est la charge par unité de surface ;  $P$  est la polarisabilité ;  $\sigma$  est la contrainte mécanique dans la section diélectrique.

L'effet piézoélectrique inverse est un phénomène dans lequel une déformation mécanique d'un diélectrique se produit sous l'action d'un champ électrique. La déformation du diélectrique dépend de la direction du champ électrique et change de signe lorsque la direction de ce dernier change. Il existe également des effets piézoélectriques longitudinaux et transversaux. Le premier s'entend comme un effet où l'apparition de charges sur les faces opposées de la plaque est déterminée dans la même direction que la force mécanique, et le second comme une déformation mesurée dans la direction du champ électrique appliqué. Dans le cas de l'effet piézoélectrique transversal, les charges ou les déformations résultantes sont mesurées dans la direction perpendiculaire à la direction de la force mécanique ou du champ électrique, respectivement.

L'effet piézoélectrique n'est observé que dans les substances à liaison chimique hétéropolaire, c'est-à-dire que les diélectriques ioniques ou fortement polaires peuvent être piézoélectriques. La deuxième condition nécessaire à l'existence de l'effet piézoélectrique est l'absence de centre de symétrie dans la structure diélectrique. Dans le cas contraire, la déformation entraîne un déplacement symétrique des charges positives et

négatives, et aucun moment électrique ne se produit. Seules les substances à forte résistivité peuvent être piézoélectriques. Dans les milieux conducteurs, la polarisation piézoélectrique est rapidement compensée par des porteurs de charges libres. Étant donné que tout diélectrique présente un certain courant de fuite, toutes les applications de l'effet piézoélectrique sont associées à des processus variables.

Plus d'un millier de substances sont connues pour avoir des propriétés piézoélectriques, y compris toutes les substances ferroélectriques. Cependant, seul un nombre limité de matériaux est utilisé dans la pratique. L'un des plus importants est le quartz monocristallin. Il s'agit d'une des modifications du dioxyde de silicium.

Les grands cristaux de quartz naturels transparents sont appelés cristaux de roche. En général, les cristaux naturels ont la forme d'un prisme hexagonal, qui reflète la symétrie de la structure interne.

Une plaque de quartz polie, plane et parallèle, munie d'électrodes et d'un support, est un résonateur piézoélectrique, c'est-à-dire un circuit oscillant ayant une certaine fréquence de résonance. Cette dernière dépend de l'épaisseur de la plaque et de la direction de la coupe cristallographique. Les avantages des résonateurs à quartz sont leur faible  $tg \delta$  et leur facteur de qualité mécanique élevé (c'est-à-dire des pertes mécaniques très faibles). Dans les meilleurs cristaux de quartz, le facteur  $Q$  mécanique peut être de  $10^6 - 10^7$ . Un élément piézoélectrique en quartz placé dans le circuit d'entrée d'un générateur électrique lui impose sa propre fréquence de résonance.

En raison de leur grande qualité, les résonateurs à quartz sont utilisés comme filtres à haute sélectivité, ainsi que pour stabiliser et normaliser la fréquence des oscillateurs (dans les stations radar, les montres électroniques, etc.)

Compte tenu des réserves limitées de quartz naturel, les principaux besoins de l'ingénierie piézoélectrique sont satisfaits par des cristaux cultivés artificiellement. Ils sont produits par la méthode hydrothermale. La cristallisation se produit à partir de solutions alcalines aqueuses dans des autoclaves en acier de grande capacité à une température de 350-400°C et à une pression d'environ  $10^8$  Pa. En raison de la faible solubilité de la silice dans les solutions aqueuses, la durée d'un cycle de croissance est de plusieurs mois.

Outre le quartz, divers transducteurs piézoélectriques utilisent des cristaux de sulfate de lithium, de sel de sélénium, de dihydrogénophosphate d'ammonium, ainsi que de niobate et de tantalate de lithium. Ces derniers constituent un concurrent important du quartz, qu'ils surpassent en termes de facteur de qualité dans la gamme des hautes et ultra-hautes fréquences.

Le matériau piézoélectrique le plus utilisé est la céramique ferroélectrique. À l'état normal, les céramiques ferroélectriques ne

présentent pas d'activité piézoélectrique car elles constituent un milieu isotrope en raison de l'arrangement chaotique des grains de cristal individuels et de leur division en domaines avec différentes directions de polarisation spontanée. Toutefois, si les céramiques ferroélectriques sont soumises à un champ électrique puissant, la polarisation des domaines sera principalement orientée dans une direction. Une fois le champ supprimé, une polarisation résiduelle stable subsiste. En termes de propriétés, l'échantillon de ferrocéramique polarisée est proche d'un cristal à un seul domaine, c'est-à-dire qu'il présente une piézoélectricité élevée.

Les céramiques ferroélectriques polarisées destinées à être utilisées dans des transducteurs piézoélectriques sont appelées céramiques piézoélectriques. Les céramiques piézoélectriques présentent l'avantage, par rapport aux monocristaux, de pouvoir être utilisées pour fabriquer un élément actif de taille et de forme pratiquement quelconques (par exemple, un cylindre creux faisant partie d'un sonar).

Le principal matériau utilisé pour la fabrication des éléments piézoélectriques est le titanate de zirconate de plomb. Cette céramique est largement utilisée pour créer de puissants émetteurs d'ultrasons dans une large gamme de fréquences à des fins d'hydroacoustique, de détection des défauts et de traitement des matériaux. Ces générateurs d'ultrasons sont également utilisés dans l'industrie chimique pour accélérer divers processus (émulsifiants, polymérisateurs, stérilisateurs, etc.) et dans la technologie des semi-conducteurs pour le lavage et le dégraissage efficaces des plaquettes de semi-conducteurs à l'aide d'un bain à ultrasons. Les microphones de petite taille, les téléphones, les haut-parleurs (haute fréquence), les appareils auditifs, les détonateurs et divers dispositifs d'allumage dans les systèmes à gaz sont fabriqués en piézocéramique. Les éléments piézocéramiques peuvent être utilisés comme capteurs de pression, de déformation, d'accélération et de vibration. La double conversion de l'énergie (électrique en mécanique et vice versa) est à la base du fonctionnement des filtres piézorésonants, des lignes à retard et des transformateurs piézoélectriques.

Les transformateurs piézoélectriques sont conçus pour produire une haute tension. Un champ électrique alternatif appliqué aux pinces de l'excitateur provoque des vibrations mécaniques résonnantes sur la longueur de la barre. À leur tour, les vibrations mécaniques qui se produisent dans la partie du générateur conduisent à l'apparition de la tension électrique de sortie. Les transformateurs peuvent être conçus pour fonctionner dans une gamme de fréquences allant de 10 à 500 kHz.

#### **d) Pyroélectricité**

L'effet pyroélectrique est un changement de la polarisation spontanée des diélectriques en fonction de la température. Les

pyroélectriques sont des diélectriques dont l'effet pyroélectrique est fortement prononcé.

La qualité d'un matériau pyroélectrique est généralement caractérisée par les paramètres physiques suivants

$$R_B = p/(\varepsilon c), \quad (4.12)$$

où  $p$  est le coefficient pyroélectrique,  $\varepsilon$  est la constante diélectrique et  $c$  est la capacité thermique volumique spécifique.

Plus la valeur de  $R_B$  est élevée, plus la différence de potentiel qui peut être obtenue sur l'échantillon avec la même puissance absorbée est importante.

Certains diélectriques linéaires (par exemple, la tourmaline, le sulfate de lithium) et tous les matériaux ferroélectriques ont des propriétés pyroélectriques. La particularité des pyroélectriques linéaires est que, contrairement aux ferroélectriques, la direction de la polarisation spontanée ne peut pas être modifiée par un champ électrique externe.

Les ferroélectriques présentent des propriétés pyroélectriques uniquement dans l'état monodomaine, qui se caractérise par la même orientation de la polarisation spontanée de tous les domaines. Dans un échantillon polydomaine, la polarisation totale est nulle et il n'y a donc pas d'effet pyroélectrique. La monodomainsation d'un ferroélectrique s'effectue en le maintenant dans un champ électrique constant à une température légèrement inférieure au point de Curie. La création et la consolidation d'un état monodomaine dans les cristaux ferroélectriques est l'un des problèmes les plus importants lors de leur utilisation en tant que pyroélectriques.

La variation de la polarisation spontanée en fonction de la température est due à deux raisons principales. D'une part, l'augmentation de la température perturbe l'ordonnement des moments dipolaires élémentaires (effet pyroélectrique primaire ou réel), et d'autre part, le chauffage entraîne une modification des dimensions linéaires de la polarisation diélectrique et piézoélectrique sous l'effet de la déformation.

L'important effet pyroélectrique des ferroélectriques est utilisé pour créer des capteurs thermiques et des récepteurs d'énergie radiante.

Les valeurs maximales des coefficients pyroélectriques sont obtenues pour les ferroélectriques dont le point de Curie est proche de la température ambiante. Il s'agit notamment des cristaux de niobate de baryum-strontium ( $\text{Sr}_x \text{Ba}_{1-x} \text{Nb}_2 \text{O}_6$ ), qui ont  $p = (4-28)10^{-4} \text{ Cl/m}^2 \cdot \text{K}$ . La valeur la plus élevée de  $R_B$  ( $8,5 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$ ) est observée pour les cristaux de sulfate de triglycine. En raison de la bonne combinaison de propriétés et de la simplicité relative de la technologie permettant d'obtenir de grands cristaux, ce matériau est largement utilisé dans les détecteurs de rayonnement à basse fréquence. L'hygroscopicité est quelque peu gênante, ce qui nécessite un scellement spécial dans les dispositifs pratiques.

Les cristaux  $\text{LiNbO}_3$  et  $\text{LiTaO}_3$  se caractérisent par une sensibilité accrue aux hautes fréquences et se distinguent par des propriétés pyroélectriques stables. En raison de leur température de Curie élevée, ils ne nécessitent pas de techniques spéciales pour fixer l'état monodomaine et peuvent fonctionner de manière stable jusqu'à des températures d'environ  $500^\circ\text{C}$ .

L'effet pyroélectrique se manifeste également dans les céramiques ferroélectriques polarisées, bien que les propriétés pyroélectriques des échantillons polycristallins soient nettement moins bonnes que celles des monocristaux. Tous les types de piézocéramiques peuvent être utilisés pour fabriquer des photodétecteurs, mais les céramiques ferroélectriques à base de titanate de zirconate de plomb constituent le matériau le plus adapté à ces fins. L'introduction d'un additif à base d'oxyde de lanthane permet de rapprocher la température de Curie de la température ambiante et d'obtenir des coefficients pyroélectriques plus élevés.

### e) Cristaux liquides

Les cristaux liquides sont des substances qui se trouvent dans un état intermédiaire (mésomorphe) entre un liquide isotrope et un corps cristallin solide. D'une part, ils sont fluides et peuvent se présenter sous forme de gouttelettes et, d'autre part, ils sont caractérisés par une anisotropie des propriétés et, surtout, une anisotropie optique.

Les petites forces intermoléculaires qui assurent la structure ordonnée d'un cristal liquide sont la base fondamentale de la forte dépendance des propriétés aux facteurs externes (température, pression, champ électrique, etc.). Cette dépendance ouvre à son tour de vastes perspectives pour le développement de dispositifs indicateurs à des fins diverses. Les cristaux liquides ont été découverts en 1888 par le botaniste autrichien F. Reinitzer. Toutefois, ces substances n'ont trouvé une large application pratique que relativement récemment. La spécificité des cristaux liquides réside dans la plage de température limitée de la mésophase (état cristallin liquide). L'état cristallin liquide est formé principalement par des composés organiques dont les molécules ont une forme de bâtonnet allongé. Une grande partie des cristaux liquides sont des composés de la série aromatique, c'est-à-dire des composés dont les molécules contiennent des anneaux de benzène.

Actuellement, plus de 3 000 composés organiques sont connus pour exister à l'état mésomorphe. Parmi eux, il existe également des substances dont la plage de température de la mésophase inclut la température ambiante.

Sur la base de leur symétrie générale, tous les cristaux liquides sont divisés en trois types : smectique, nématique et cholestérique.

La phase smectique est caractérisée par une structure en couches (fig. 4.5, a). Les centres de gravité des molécules allongées se trouvent

dans des plans équidistants les uns des autres. Dans chaque couche, les molécules sont orientées parallèlement en raison de l'interaction de la dispersion élastique. La fluidité n'est assurée que par le glissement mutuel des couches, de sorte que la viscosité du milieu est assez élevée. En raison de leur viscosité élevée, les cristaux liquides smectiques ne sont pas largement utilisés dans l'ingénierie.

Dans la phase nématique, les axes longs des molécules sont orientés le long d'une direction commune, appelée directeur nématique. Toutefois, les centres de gravité des molécules sont disposés de manière aléatoire, de sorte qu'il existe une symétrie d'ordre inférieur à celle des cristaux smectiques (fig. 4.5, b). Avec cette structure de la substance, le glissement mutuel des molécules le long du directeur nématique est possible.

La phase cholestérol est similaire à la phase nématique au niveau moléculaire. Cependant, toute sa structure est en plus tordue autour de l'axe de Witt, qui est perpendiculaire aux axes moléculaires. Il en résulte une structure hélicoïdale en couches avec un pas d'hélice d'environ 300 nm (fig. 4.5, c). Une telle phase se comporte vis-à-vis du rayonnement incident comme un filtre interférentiel, c'est-à-dire que les rayons lumineux sont réfléchis de manière sélective. Le phénomène est à bien des égards analogue à la diffraction des rayons X sur les réseaux cristallins des solides.

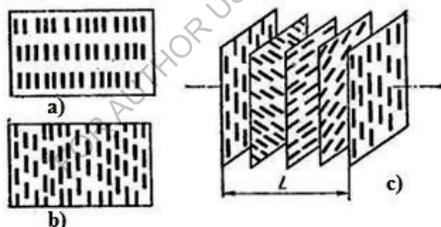


Fig. 4.5. Représentation schématique de la structure des cristaux liquides :

a - smectique ; b - nématique ; c - cholestérique

Si une couche plate d'un cristal liquide de cholestérol est éclairée par une lumière blanche, elle apparaîtra colorée dans la lumière réfléchie, et la couleur peut varier en fonction de l'angle d'observation.

Le pas d'une spirale hélicoïdale dépend fortement des influences extérieures. Lorsque la température change, la distance entre les couches moléculaires change et la longueur d'onde de diffusion maximale à un angle d'observation donné change en conséquence. Il en résulte un thermomètre de couleur qui a trouvé de nombreuses applications. Le changement de couleur de la texture en fonction de la température est appelé effet thermochromique. Les thermomètres couleur sont utilisés

avec succès pour les diagnostics techniques et médicaux. Ils permettent d'obtenir très facilement une image du champ thermique sous la forme d'un diagramme de couleurs.

Les effets électro-optiques des cristaux liquides nématiques présentent le plus grand intérêt pratique pour le contrôle d'un faisceau lumineux et l'affichage visuel d'informations. Comme pour les ferroélectriques, le volume entier d'un cristal liquide nématique est divisé en petites régions - domaines - qui diffèrent dans la direction de leur orientation préférentielle, ce qui entraîne une hétérogénéité optique du milieu et une forte diffusion de la lumière. Un tel cristal liquide apparaît trouble dans la lumière réfléchi et transmise. Pour une utilisation pratique, des couches minces et orientées de manière homogène sont nécessaires. Dans ce cas, on distingue l'orientation homogène (horizontale) et homéotropique (verticale) des molécules par rapport aux substrats en verre. L'orientation requise est obtenue par un traitement de surface spécial des substrats en verre (gravure, frottement, rainurage, dépôt de revêtements organiques et inorganiques, etc.) ou par l'introduction de tensioactifs dans la mésophase.

En termes de propriétés électriques, les cristaux liquides nématiques appartiennent au groupe des diélectriques polaires à faible résistivité ( $\rho = 10 - 10^{610}$  Ohm·m), dont la valeur peut être facilement ajustée en dissolvant des composés ioniques dissociants. L'anisotropie optique et diélectrique est une caractéristique importante des cristaux liquides nématiques. Une mesure de l'anisotropie optique est la différence  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  (où  $n_{\parallel}$  et  $n_{\perp}$  sont les indices de réfraction pour une onde lumineuse dont le vecteur électrique est soit parallèle, soit perpendiculaire à la direction de l'orientation prédominante des molécules). Respectivement, un rayon inhabituel et un rayon ordinaire).

Lors de la création de dispositifs d'affichage d'informations sur cristaux liquides, les plus utilisés sont l'effet de diffusion dynamique de la lumière et l'effet de "torsion" du champ (déroulement de la phase nématique).

La diffusion dynamique de la lumière est observée dans les cristaux liquides présentant une anisotropie diélectrique négative et une faible résistivité (environ  $10^6$  Ohm·m). L'orientation homéotropique des molécules de la mésophase correspond à l'état initial. En raison de son ordre interne, le milieu est transparent à la lumière incidente. Sous l'influence d'une tension externe, les dipôles tournent (leur moment électrique est perpendiculaire aux grands axes des molécules) et l'orientation devient homogène. Dans le même temps, un champ électrique intense déclenche un flux d'ions qui perturbe l'arrangement statique ordonné des molécules. Lorsque les axes moléculaires sont alignés dans la direction du flux d'ions, des turbulences se produisent dans la mésophase, ce qui entraîne des changements locaux de l'indice de

réfraction, c'est-à-dire l'apparition de centres de diffusion de la lumière. À l'extérieur, cela se manifeste par une turbidité du milieu. L'intensité de la diffusion de la lumière, et donc le contraste de la réponse optique, augmente avec l'augmentation de la tension de commande. La géométrie du caractère éclairé est déterminée par la forme de l'électrode. Lorsque le champ est désactivé, le milieu revient à son état transparent d'origine.

Pour obtenir des images en couleur, des molécules de colorant sont introduites dans les cristaux liquides, qui ont également une forme de bâtonnet allongé et sont orientés parallèlement aux molécules de la mésophase en raison de l'interaction de la dispersion élastique. Le spectre d'absorption de ces molécules est fonction de leur orientation par rapport à la direction de polarisation de la lumière incidente. L'absorption est maximale si les axes longs des molécules sont parallèles aux oscillations du vecteur électrique de l'onde lumineuse. Un champ externe modifie l'orientation statique des molécules, ce qui modifie le spectre d'absorption de la lumière polarisée linéairement et le contraste de couleur de la cellule électro-optique qui en résulte.

Les cristaux liquides utilisés dans les dispositifs indicateurs sont généralement un mélange de deux ou plusieurs composés. Dans les systèmes mixtes, il est possible d'obtenir une plus large gamme de températures de la mésophase.

Le champ d'application des cristaux liquides nématiques est encore principalement limité aux dispositifs d'affichage. Ces dispositifs comprennent les écrans, les tableaux d'affichage grand format, les indicateurs numériques pour les micro-ordinateurs, les cadrans d'horloges électroniques et les instruments de mesure numériques. Les principaux avantages de ces indicateurs sont : a) un bon contraste en lumière vive ; b) une faible consommation d'énergie ; c) la compatibilité avec les circuits intégrés en termes de paramètres de fonctionnement et de conception ; d) une relative facilité de fabrication et un faible coût. Les cristaux liquides utilisent la lumière ambiante pour l'affichage, de sorte que leur consommation d'énergie est beaucoup plus faible que celle des autres dispositifs d'affichage et s'élève à  $10^{-4-6}$  W/cm<sup>2</sup>. Cette consommation est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des DEL, des phosphores en poudre et en film et des indicateurs à décharge. Les principaux inconvénients des dispositifs à cristaux liquides sont leur faible vitesse et leur susceptibilité au vieillissement électrochimique et photochimique.

## Chapitre 5. Matériaux magnétiques

### 5.1. Concepts généraux du magnétisme

Selon la nature de l'interaction avec le champ magnétique, les matériaux sont généralement divisés en matériaux à faible interaction et en matériaux à forte interaction. Une mesure de l'interaction des matériaux avec un champ magnétique est l'induction magnétique ( $B$ ), c'est-à-dire l'intensité moyenne du champ magnétique à l'intérieur du matériau lorsqu'il se trouve dans un champ magnétique externe d'intensité  $H$ . L'induction magnétique est la superposition de l'intensité du champ magnétique externe et de l'aimantation :

$$B = \mu_o (H + M), \quad (5.1)$$

où  $M$  est l'aimantation du matériau, c'est-à-dire le rapport de la somme vectorielle des moments magnétiques élémentaires au volume du matériau,  $\mu_o = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Gn/m est la constante magnétique.

Dans les substances qui interagissent faiblement avec le champ, l'aimantation est faible  $B \approx \mu_o H$ . Ces substances comprennent les diamagnétiques et les paramagnétiques. Dans les diamagnétiques, l'induction est inférieure à l'intensité du champ externe, et dans les paramagnétiques, l'induction est supérieure à l'intensité du champ externe. Les substances qui interagissent fortement avec le champ ont une magnétisation élevée. Ces substances comprennent les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques (ferrites), les superaimants et les verres de spin.

### 5.2. Classification des matériaux magnétiques

En fonction de leur réaction à un champ magnétique externe et de la nature de leur ordre magnétique interne, toutes les substances de la nature peuvent être divisées en cinq groupes : les diamagnétiques, les paramagnétiques, les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferromagnétiques. Ces types d'aimants correspondent à cinq types différents d'états magnétiques de la matière : le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferromagnétisme.

Les diamagnètes sont des substances dont la susceptibilité magnétique est négative et ne dépend pas de l'intensité du champ magnétique externe.

Le diamagnétisme est causé par un léger changement de la vitesse angulaire de la rotation orbitale des électrons lorsqu'un atome est placé dans un champ magnétique. L'effet diamagnétique est une manifestation de la loi de l'induction électromagnétique au niveau atomique. L'orbite des électrons peut être considérée comme un circuit fermé sans résistance active. Sous l'influence d'un champ externe, le courant dans le circuit change et un moment magnétique supplémentaire est généré. Selon la loi

de Lenz, ce moment est dirigé vers le champ extérieur. L'effet diamant est universel, inhérent à toutes les substances. Cependant, dans la plupart des cas, il est masqué par des effets magnétiques plus importants. Le diamagnétisme des enveloppes électroniques est mis en évidence lorsque le moment magnétique intrinsèque des atomes est nul.

Les substances diamagnétiques comprennent les gaz inertes, l'hydrogène, l'azote, de nombreux liquides (eau, pétrole et ses dérivés), un certain nombre de métaux (cuivre, argent, or, zinc, mercure, gallium, etc.), la plupart des semi-conducteurs (silicium, germanium, etc.) et des composés organiques, des cristaux d'halogénures alcalins, des verres inorganiques, etc. Les diamagnétiques sont toutes les substances ayant des liaisons chimiques covalentes et les substances à l'état supraconducteur.

La valeur numérique de la susceptibilité magnétique des diamagnétiques est de  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$ . Comme les diamagnétiques sont aimantés contre la direction du champ, l'inégalité  $\mu < 1$  est remplie pour eux. Cependant, la perméabilité magnétique relative diffère très peu de l'unité (sauf pour les supraconducteurs). La susceptibilité magnétique des diamagnétiques varie très peu avec la température. Ceci est dû au fait que l'effet diamagnétique est causé par des processus intra-atomiques qui ne sont pas affectés par le mouvement thermique des particules. Une manifestation externe du diamagnétisme est l'éjection de diamagnets à partir d'un champ magnétique inhomogène.

Les paramagnétiques sont des substances dont la susceptibilité magnétique positive ne dépend pas de l'intensité d'un champ magnétique externe. Dans les paramagnétiques, les atomes ont un moment magnétique élémentaire même en l'absence de champ extérieur, mais en raison du mouvement thermique, ces moments magnétiques sont répartis de manière aléatoire, de sorte que l'aimantation de la substance est généralement nulle. Un champ magnétique externe fait que les moments magnétiques des atomes sont principalement orientés dans une direction. L'énergie thermique s'oppose à la création d'un ordre magnétique. Par conséquent, la susceptibilité paramagnétique dépend fortement de la température.

À température ambiante, la susceptibilité magnétique des paramagnétiques est comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-6}$ . Par conséquent, leur perméabilité magnétique est légèrement différente de l'unité. En raison de leur magnétisation positive, les paramagnétiques placés dans un champ magnétique inhomogène sont attirés par celui-ci. Dans des champs très intenses et à basse température, les paramagnétiques peuvent atteindre un état de saturation magnétique, dans lequel tous les moments magnétiques élémentaires sont orientés parallèlement à  $H$ .

Les paramagnétiques comprennent l'oxygène, l'oxyde nitrique, les métaux alcalins et alcalino-terreux, certains métaux de transition, les sels de fer, de cobalt, de nickel et les éléments de terre rare. L'effet

paramagnétique est physiquement similaire à la polarisation dipôle-relaxation des diélectriques.

Les ferromagnétiques sont des substances présentant une grande susceptibilité magnétique positive (jusqu'à  $10^6$ ), qui dépend fortement de l'intensité du champ magnétique et de la température. Les ferromagnétiques sont caractérisés par un ordonnancement magnétique interne, qui se traduit par l'existence de régions macroscopiques où les moments magnétiques des atomes sont orientés parallèlement. La caractéristique la plus importante des ferromagnétiques est leur capacité à être magnétisés jusqu'à saturation dans des champs magnétiques relativement faibles.

Les antiferromagnétiques sont des substances dans lesquelles l'orientation antiparallèle des moments magnétiques élémentaires d'atomes ou d'ions identiques dans le réseau cristallin apparaît spontanément en dessous d'une certaine température. Les antiferromagnétiques sont caractérisés par une faible susceptibilité magnétique positive ( $\chi = 10^{-3} - 10^{-5}$ ), qui dépend fortement de la température. Lorsqu'il est chauffé, l'antiferromagnétique subit une transition de phase vers l'état paramagnétique. La température de cette transition, à laquelle l'ordre magnétique disparaît, est appelée point de Neel (ou point de Curie antiferromagnétique). L'antiferromagnétisme est présent dans le chrome, le manganèse et un certain nombre de terres rares. Les antiferromagnétiques typiques sont des composés chimiques simples basés sur les métaux du groupe de transition, tels que les oxydes, les halogénures, les sulfures, les carbonates, etc.

Les ferromagnétiques sont des substances dont les propriétés magnétiques sont dues à l'antiferromagnétisme non compensé. Comme les ferromagnétiques, ils ont une susceptibilité magnétique élevée, qui dépend fortement de l'intensité du champ magnétique et de la température. En même temps, les ferromagnétiques se caractérisent par un certain nombre de différences significatives par rapport aux matériaux ferromagnétiques. Certains alliages métalliques ordonnés ont des propriétés ferromagnétiques, mais surtout divers composés d'oxyde, parmi lesquels les ferrites présentent le plus grand intérêt pratique.

Les dia-, para- et antiferromagnétiques peuvent être regroupés dans un groupe de substances faiblement magnétiques, tandis que les ferro- et ferromagnétiques sont des matériaux fortement magnétiques.

Tous les matériaux magnétiques sont conventionnellement divisés en matériaux magnétiquement doux et magnétiquement durs. Les matériaux magnétiquement doux sont ceux qui sont facilement magnétisés par un champ magnétique externe. Ces matériaux sont caractérisés par de faibles valeurs de force coercitive et des valeurs élevées de perméabilité magnétique. Ils sont utilisés pour concentrer un champ magnétique. Dans la plupart des cas, les matériaux magnétiquement doux fonctionnent dans

des champs magnétiques alternatifs, d'où l'importance d'une résistivité élevée. Historiquement, le premier matériau magnétiquement doux a été le fer à faible teneur en carbone, qui présente une faible dureté mécanique. C'est pourquoi ces matériaux sont appelés "magnétiquement doux".

Les matériaux magnéto-résistifs sont des matériaux ayant une force coercitive élevée et une induction résiduelle élevée. Ils sont utilisés pour fabriquer des aimants permanents, sources d'un champ magnétique constant. Historiquement, les premiers matériaux magnétiquement durs étaient des aciers au carbone durcis mécaniquement. C'est pourquoi ces matériaux sont appelés magnéto-résistants.

### 5.3. Ferro-aimants

Selon l'hypothèse d'Ampère, des courants moléculaires circulent à l'intérieur des atomes et des molécules, d'où l'existence de dipôles magnétiques. En fait, l'hypothèse d'Ampère a été brillamment confirmée lorsque la structure électronique de l'atome a été comprise. Le mouvement des électrons autour des noyaux des atomes constitue les courants élémentaires qui créent les moments magnétiques. Un examen plus rigoureux des moments magnétiques élémentaires montre qu'un atome possède des moments magnétiques de noyau, des moments magnétiques orbitaux d'électrons et des moments magnétiques de spin d'électrons. Les moments magnétiques des noyaux atomiques sont négligeables par rapport aux moments magnétiques des électrons, de sorte que leur influence sur les propriétés magnétiques des matériaux peut être négligée. Les moments magnétiques orbitaux des électrons sont également beaucoup plus petits que les moments magnétiques de spin. Par conséquent, les propriétés magnétiques des matériaux sont principalement déterminées par les moments magnétiques de spin des électrons.

Selon la règle de Hund, les orbitales électroniques sont remplies de manière à ce que les moments magnétiques et mécaniques des électrons soient maximisés. Dans les métaux de transition, les orbitales électroniques internes (3d ou 5f) ne sont pas complètement remplies. Par conséquent, les atomes de ces éléments ont un moment magnétique significatif. L'interaction d'échange peut conduire à une orientation mutuelle des moments magnétiques des atomes voisins. En fonction de l'orientation des moments magnétiques des atomes voisins, toutes les substances sont divisées en ferromagnétiques, antiferromagnétiques et paramagnétiques.

Pour qu'une substance soit ferromagnétique, deux conditions doivent être remplies :

- 1) Le matériau doit contenir des atomes de métaux de transition dotés de grands moments magnétiques ;
- 2) Le rapport entre la distance entre les atomes et le rayon des enveloppes électroniques non remplies doit être supérieur à 3.

Les moments magnétiques des atomes ferromagnétiques voisins sont orientés parallèlement, mais dans un cristal de taille suffisamment grande, tous les moments magnétiques ne peuvent pas être orientés parallèlement. Sinon, un champ magnétique apparaît autour du cristal et l'énergie du système augmente. Pour réduire l'énergie du système, le cristal est divisé en domaines - régions d'aimantation spontanée, et la division est effectuée de manière à ce qu'il n'y ait pas de champ magnétique externe.

Aux limites des domaines, l'énergie des atomes augmente. Par conséquent, pour que l'énergie du matériau soit minimale, il est nécessaire que la longueur des limites des domaines soit minimale, ou la taille du don, qui est la déformation du réseau cristallin sous l'influence d'un champ magnétique. L'interaction d'échange entre les atomes conduit à l'émergence de forces d'interaction supplémentaires et le réseau cristallin est déformé. La croissance du domaine entraîne une augmentation de l'intensité du champ local à l'intérieur du domaine et une augmentation de la déformation du réseau. Dans le même temps, l'énergie du système augmente. Ainsi, l'opposition de l'anisotropie magnétique et de la magnétostriction conduit à l'établissement de la taille optimale des domaines magnétiques.

Lorsqu'un ferromagnétique est placé dans un champ magnétique externe, les vecteurs d'aimantation de certains domaines seront identiques ou proches du vecteur de l'intensité du champ magnétique externe. L'énergie de ces domaines sera minimale, tandis que l'énergie de tous les autres domaines augmentera. La dépendance de l'induction par rapport à l'intensité du champ magnétique externe est appelée courbe d'aimantation (fig. 5.1).

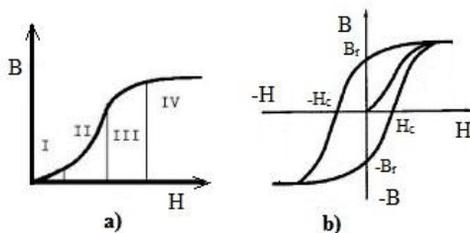


Fig. 5.1. Courbe d'aimantation (a) et boucle d'hystérésis (b).

Dans la partie initiale de la courbe d'aimantation, une augmentation de l'intensité du champ externe entraîne une légère augmentation de l'induction, et lorsque le champ externe est désactivé, l'induction diminue jusqu'à zéro. Cette section est appelée section d'aimantation inverse ou région de Rayleigh (I) (fig. 5.1. a). Dans la deuxième section, une légère variation de l'intensité du champ externe entraîne des changements notables de l'induction. Cette section est appelée zone de forte

augmentation de l'induction ou région de saut de Barkhausen (II). Dans la troisième partie de la courbe d'aimantation, la dépendance de l'induction par rapport à l'intensité du champ externe s'affaiblit à nouveau. Cette section est appelée section d'aimantation lente ou région d'aimantation due aux processus de rotation (III). Dans la quatrième région, l'induction augmente proportionnellement à l'intensité du champ magnétique. Cette région est appelée région de saturation ou région de paraprocesus (IV).

Lorsqu'un ferromagnétique est exposé à un champ magnétique externe, la croissance des domaines favorablement orientés commence, c'est-à-dire que leurs limites se déplacent. Cependant, les inhomogénéités structurelles du matériau empêchent le déplacement des limites des domaines (ce sont les points d'ancrage des limites des domaines) et les limites se courbent sous l'influence d'un champ externe.

La flexion des frontières n'est pas énergétiquement bénéfique, car elle entraîne une augmentation de leur surface, de sorte que lorsque le champ externe est désactivé, les frontières se redressent à nouveau et l'aimantation disparaît. Ainsi, à de faibles valeurs de l'intensité du champ externe, on obtient une région de magnétisation inverse ou région de Rayleigh. En augmentant encore l'intensité du champ externe, la courbure des frontières devient si importante que l'énergie des frontières courbées coïncide avec l'énergie des frontières qui se sont détachées des points d'ancrage. La poursuite de la flexion des frontières devient énergétiquement désavantageuse, les frontières se détachent des points d'ancrage et se déplacent par sauts vers la rangée suivante de points d'ancrage. Dans le même temps, on observe une région de forte augmentation de l'induction ou une région de sauts de Barkhausen.

Une fois les limites des domaines déplacées, les domaines favorablement orientés remplissent tout le volume du cristal et l'aimantation commence à augmenter en raison de la rotation des moments magnétiques des atomes de la direction de l'aimantation légère à la direction de l'aimantation lourde. La rotation des moments magnétiques n'étant pas énergétiquement avantageuse, elle nécessite un champ externe élevé. On obtient ainsi une zone d'aimantation lente ou une région d'aimantation due à des processus de rotation. Lorsque tous les moments magnétiques des atomes sont dirigés par le champ externe, il n'y a pas d'augmentation de l'aimantation, et l'augmentation de l'induction est due à une augmentation de l'intensité du champ magnétique, comme dans les paramagnétiques. Une zone de saturation ou une région de paraprocesus est observée.

Si, après avoir magnétisé le ferromagnétique jusqu'à saturation, le champ magnétique externe est désactivé, l'aimantation du ferromagnétique n'est pas complètement supprimée et l'induction résiduelle  $B_r$  est conservée (fig. 5.1, b). Ceci est dû au fait que les défauts structurels qui empêchent le mouvement des limites de domaine pendant

l'aimantation empêchent le déplacement inverse des limites de domaine pendant la désaimantation. Pour éliminer l'induction résiduelle, il est nécessaire d'appliquer un champ de polarité inverse. À une certaine valeur de l'intensité du champ, appelée force coercitive  $H_c$ , l'induction disparaît. Une nouvelle augmentation de l'intensité du champ dans la direction opposée conduira à l'aimantation du ferromagnétique. Naturellement, le signe du vecteur d'induction magnétique change. L'arrêt du champ magnétique externe entraîne à nouveau l'apparition d'une induction résiduelle, qui doit être supprimée par l'application d'une force coercitive. Ainsi, lorsqu'un ferromagnétique est placé dans un champ magnétique alternatif, une boucle d'hystérésis apparaît (fig. 5.1.b). Plus il y a de défauts structurels et de joints de grains dans le matériau qui le rendent difficile à déplacer, plus la force coercitive est élevée et plus la boucle d'hystérésis est large.

#### 5.4. Matériaux magnétiquement doux

Les matériaux magnétiques doux les plus courants sont le fer et ses alliages avec le silicium. Ils sont utilisés pour faire fonctionner les noyaux magnétiques dans les champs de courant continu et de basse fréquence. Le matériau le moins cher est le fer techniquement pur, avec une teneur totale en impuretés pouvant atteindre 0,1 %. En raison de sa résistivité électrique relativement faible ( $0,1 \mu\Omega\cdot m$ ), le fer pur est principalement utilisé pour les noyaux magnétiques à flux magnétique constant. Un inconvénient important du fer techniquement pur est son vieillissement, c'est-à-dire une augmentation de la force coercitive au fil du temps en raison de la libération de particules de carbure et de nitrure finement dispersées.

La purification du fer des impuretés entraîne une augmentation de la perméabilité magnétique et une diminution de la force coercitive. Ces avantages sont particulièrement marqués dans les champs faibles, c'est-à-dire dans les champs utilisés dans l'électronique et les appareils de mesure. Selon la technologie de purification du fer, on distingue le fer électrolytique, le fer réduit et le fer carbonique. La purification augmentant considérablement le coût du matériau, son utilisation est extrêmement limitée. Le fer carbonique est le plus utilisé. En effet, la décomposition du fer pentacarbonyle produit une poudre métallique. En mélangeant cette poudre à un vernis, on obtient un matériau qui combine une grande résistivité et une grande perméabilité magnétique.

La faible résistance électrique du fer entraîne des pertes importantes par courants de Foucault dans les champs alternatifs et une perméabilité magnétique réduite. Lorsque le fer est allié au silicium, la résistivité augmente considérablement. Par exemple, dans un alliage contenant 5 % de silicium, la résistivité atteint  $0,7 \mu\Omega\cdot m$ , c'est-à-dire qu'elle augmente plus de 7 fois par rapport au fer pur. De plus, la présence de silicium dans

le fer réduit l'anisotropie magnétique et la magnétostriction. Il est important de noter que l'interaction du silicium avec les dislocations entraîne une diminution de la mobilité de ces dernières, ce qui réduit la ductilité des alliages. À cet égard, les alliages industriels fer-silicium, tels que les aciers électriques, ne contiennent pas plus de 5 % de Si.

Comme les aciers électriques conservent une anisotropie magnétique, l'acier texturé, c'est-à-dire l'acier dont certaines directions cristallographiques des grains voisins coïncident, est utilisé pour améliorer les propriétés magnétiques. Pour obtenir un acier à haute perméabilité magnétique et à faibles pertes, une coïncidence des directions du type [111] est nécessaire. Pour obtenir une texture magnétique, on utilise le laminage à froid avec une forte compression, suivi d'un recuit à une température de 900-1000°C.

Pour les matériaux fonctionnant dans des champs faibles, une valeur élevée de la perméabilité magnétique initiale est de la plus haute importance. En d'autres termes, la mobilité élevée des limites de domaine dans des conditions de faible intensité de champ magnétique externe est importante pour ces matériaux. Par conséquent, ces matériaux doivent être monophasés et présenter une anisotropie magnétique et une magnétostriction faibles. Pour obtenir une perméabilité magnétique maximale, on utilise des alliages fortement alliés. L'alsifer et le permalloy en sont des exemples.

L'alsifer est un alliage du système Fe - Si - Al contenant environ 9,5 % de silicium et 5,5 % d'aluminium. Avec cette composition, l'anisotropie magnétique est minimale et l'alliage a une perméabilité magnétique très élevée. L'alliage a une résistivité électrique assez élevée ( $\rho = 0,81 \mu\Omega\cdot\text{m}$ ), ce qui réduit les pertes par courants de Foucault. En même temps, l'alliage est non plastique et dur. Les pièces qui en sont faites sont produites par métallurgie des poudres, et le traitement final des pièces n'est possible que par des méthodes anodiques-mécaniques et d'étincelles électriques, ainsi que par le meulage. La complexité du traitement augmente le coût des produits, mais comme l'alliage ne contient pas de composants coûteux, il est largement utilisé pour la fabrication d'écrans et de noyaux magnétiques.

Un alliage de fer et de nickel est appelé permalliage. On distingue le permalloy à faible teneur en nickel et le permalloy à forte teneur en nickel. Le permalloy à faible teneur en nickel contient 45 à 65 % de nickel, tandis que le permalloy à forte teneur en nickel contient 76 à 80 % de nickel. Les permalliages à faible teneur en nickel se caractérisent par une résistivité plus élevée et une induction de saturation plus importante, mais la perméabilité magnétique du permalliage à faible teneur en nickel est inférieure à celle du permalliage à forte teneur en nickel.

Dans les champs à haute fréquence, les pertes par courants de Foucault augmentent considérablement. C'est pourquoi les matériaux à

forte résistivité sont utilisés dans les champs à haute fréquence, tels que les magnétodiélectriques, les ferromagnétiques à structure amorphe et les ferrites.

Les magnétodiélectriques sont produits en mélangeant des ferromagnétiques en poudre et un liant organique ou inorganique. Le permalloy de fer, d'alsifer ou de molybdène, dopé au soufre, est utilisé comme ferromagnétique. Le soufre est ajouté au permalloy pour le rendre cassant. Les ferromagnétiques à structure amorphe sont obtenus par un refroidissement ultra-rapide de la matière fondue, avec des taux de refroidissement atteignant  $10^6$  à  $10^8$  degrés par seconde. Avec un refroidissement aussi rapide, le réseau cristallin n'a pas le temps de se former et le matériau est un liquide surfondu. L'absence de réseau cristallin entraîne une isotropie totale des propriétés magnétiques et, en l'absence d'anisotropie magnétique, la mobilité des limites de domaine devient élevée. Les matériaux à structure amorphe sont donc magnétiquement doux.

Les ferrites sont des composés ioniques du type  $\text{MeOFeO}_{23}$ , qui sont des sels chimiques de l'acide  $\text{MeFeO}_{24}$ , où Me est un cation de n'importe quel métal divalent ou deux cations d'un métal monovalent. La plupart des ferrites ont un réseau cristallin cubique symétrique. Les ferrites nickel-zinc, lithium-zinc et manganèse-zinc sont les matériaux magnétiquement doux les plus utilisés.

Selon leurs propriétés électriques, les ferrites sont des semi-conducteurs ou des diélectriques, de sorte que les pertes dues aux courants de Foucault dans les ferrites sont négligeables. En outre, ils ont une constante diélectrique élevée, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans les ferrites. Cette circonstance permet de fabriquer des lignes à retard, des valves magnétiques, etc. à base de ferrites. Les monocristaux de ferrites magnétiquement doux sont utilisés pour fabriquer des têtes magnétiques pour l'enregistrement et la reproduction de signaux audio et vidéo dans les magnétophones.

### 5.5. Matériaux magnétiquement durs

Les matériaux magnétiquement durs sont utilisés pour fabriquer des aimants permanents, dont l'énergie magnétique stockée est estimée comme le produit de l'induction résiduelle et de la force coercitive.

$$W_{mag} = EH B_{cr} \quad (5.2)$$

Afin d'augmenter la force coercitive, il est nécessaire de rendre difficile le déplacement des limites de domaine. Pour ce faire, l'anisotropie magnétique doit être maximisée, la taille des grains doit être minimale et le matériau doit contenir des particules qui empêchent le déplacement des limites de domaine.

Les matériaux magnétiquement durs sont des aciers au carbone durcis à la martensite. Il en résulte une structure idéale du point de vue des matériaux magnétiquement durs - un mélange dispersé de phases ferromagnétiques et non ferromagnétiques, la phase ferromagnétique présentant une grande anisotropie magnétique. Cependant, les propriétés des aciers trempés martensitiques sont loin d'être idéales, car un volume important des aciers trempés est occupé par la phase non ferromagnétique, l'austénite, de sorte que leur magnétisation et, par conséquent, l'induction résiduelle sont faibles. Un autre inconvénient des aciers martensitiques est leur faible trempabilité, c'est-à-dire leur capacité à supporter une trempe à une profondeur considérable, empêchant la transformation martensitique dans les couches profondes du matériau. Pour augmenter la trempabilité, les aciers sont également alliés au chrome, au tungstène, au molybdène et au cobalt. L'alliage des aciers avec du cobalt est particulièrement efficace car les atomes de cobalt ont un moment magnétique et l'induction résiduelle augmente en présence de cobalt.

Les matériaux magnétiquement durs ne sont pas ductiles, car les particules dispersées des émissions qui empêchent le déplacement des limites de domaine entravent le mouvement des dislocations. Toutefois, dans certains cas, il est nécessaire de disposer de matériaux magnétiquement durs sous forme de bandes, de feuilles, de fils pour la fabrication d'éléments d'estampage de systèmes de mesure, d'aiguilles de compas et de billes, de bandes d'enregistrement magnétiques, etc. Ces matériaux doivent présenter une plasticité notable.

Les matériaux magnétiquement déformables comprennent les alliages des systèmes Cu-20% Ni-20% Fe-cunife, Cu-20% Ni-20% Co-cunico et Fe-52% Co-(4-14)%V-vicaloy. Dans les alliages à base de cuivre, une force coercitive importante apparaît après une compression importante et un revenu ultérieur à 600 °C. Les propriétés magnétiques élevées de ces matériaux sont dues à la libération de particules monodomains de la phase ferromagnétique pendant le refroidissement de la solution solide sursaturée. Il est important de noter que pendant la déformation préliminaire, une texture nette apparaît dans le matériau, de sorte que les particules libérées sont orientées. Les alliages du système Co - V - Fe sont caractérisés par une induction élevée (jusqu'à 1,8 T). Ils sont utilisés pour fabriquer de petits aimants, des aiguilles de compas et de perles, ainsi que des fils magnétiques.

Le plus célèbre des ferrites magnétiquement durs est la ferrite de baryum  $\text{BaO}_6 \text{Fe O}_{23}$  (FB, ferroxdur). Contrairement aux ferrites magnétiquement douces, elle présente un réseau hexagonal avec une anisotropie uniaxiale plutôt qu'un réseau cubique. La force coercitive élevée est due à la petite taille des grains et à la forte anisotropie cristallographique. Outre la ferrite de baryum, la ferrite de chrome-baryum (CB) et la ferrite de cobalt sont utilisées. Les matériaux ferritiques sont

beaucoup moins chers que les matériaux métalliques. En même temps, ils ont un poids spécifique nettement inférieur. La force coercitive élevée permet de produire des aimants ayant un faible rapport longueur/section.

Les inconvénients de la ferrite magnétiquement dure sont sa faible résistance mécanique, sa fragilité et sa grande sensibilité aux changements de température.

## Annexe

Tableau 1. Propriétés de Ge, Si, GaAs (à 300 K).

Propriétés	Ge	Si	GaAs
1	2	3	4
Nombre d'atomes dans 1 cm <sup>3</sup>	4,42 · 10 <sup>22</sup>	5,0 · 10 <sup>22</sup>	2,21 · 10 <sup>22</sup>
Masse atomique	72,6	28,08	144,63
Champ de rupture, V/cm	~10 <sup>5</sup>	~3 · 10 <sup>5</sup>	~4 · 10 <sup>5</sup>
Structure cristalline	Diamant	Diamant	Zinc tromperies
Densité, g/cm <sup>3</sup>	5,3267	2,328	5,32
Constante diélectrique relative perméabilité	16	11,8	10,9
Densité effective d'états dans la bande de conduction N <sub>c</sub> , cm <sup>-3</sup>	1,04 · 10 <sup>19</sup>	2,8 · 10 <sup>19</sup>	4,7 · 10 <sup>17</sup>
Densité effective d'états dans la bande de valence N <sub>v</sub> , cm <sup>-3</sup>	6,1 · 10 <sup>18</sup>	1,02 · 10 <sup>19</sup>	7,0 · 10 <sup>18</sup>
Masses effectives m* : électrons	0,22m <sub>e</sub>	1,06 m <sub>e</sub>	0,07 m <sub>e</sub>
trous	0,39 m <sub>e</sub>	0,56 m <sub>e</sub>	0,5 m <sub>e</sub>
Affinité pour l'électron, eV	4,0	4,05	4,07
Bande interdite à 300 K, eV	0,66	1,11	1,43
Concentration intrinsèque, cm <sup>-3</sup>	2,5 · 10 <sup>13</sup>	1,6 · 10 <sup>10</sup>	1,1 · 10 <sup>7</sup>
Constante du réseau, nm	0,565748	0,543086	0,56534

Coefficient de température de la dilatation linéaire de l'expansion linéaire $\Delta L/L\Delta T, C^{o-1}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$
Point de fusion, °C	937	1420	1238
Durée de vie des supports non basiques, s	$10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-8}$
La mobilité est une dérive $cm^2/(V \cdot s)$ :			
électrons $\mu_n$	3900	1500	8500
trous $\mu_p$	1900	600	400

Suite du tableau 1

Propriétés	Ge	Si	GaAs
1	2	3	4
Énergie des phonons Raman Er, eV	0,037	0,063	0,035
Chaleur spécifique, $J/(g \cdot ^\circ C)$	0,31	0,7	0,35
Conductivité thermique (à 300 K), $W/(cm \cdot ^\circ C)$	0,64	1,45	0,46
Coefficient de diffusion thermique, $cm^2/s$	0,36	0,9	0,44
Pression de vapeur, Pa	0,133 à 1270°C $1,33 \cdot 10^{-6}$ à 800 °C	0,133 à 1600 °C $1,33 \cdot 10^{-6}$ à 930 °C	$1,01 \cdot 10^5$ à 1050°C $1,01 \cdot 10^7$ à 1220 °C
Travail de sortie, eV	4,4	4,8	4,7

**Tableau 2.**

Dépendance de la FEM d'un thermocouple différentiel chrome-cuivre (Тип L) par rapport à la température de la jonction de travail (table d'étalonnage).

Plage de température de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $+200^{\circ}\text{C}$

t, °C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	ЭДС, мВ									
-20	-1,27	-1,35	-1,39	-1,46	-1,52	-1,58	-1,64	-1,70	-1,77	-1,83
-10	-0,64	-0,70	-0,77	-0,83	-0,89	-0,96	-1,02	-1,08	-1,14	-1,21
-0	0	-0,06	-0,13	-0,19	0,26	-0,32	-0,38	0,45	-0,51	-0,58
+0	0	0,07	0,13	0,20	0,26	0,33	0,39	0,46	0,52	0,59
10	0,65	0,72	0,78	0,85	0,91	0,98	1,05	1,11	1,18	1,24
20	1,31	1,38	1,44	1,51	1,57	1,64	1,70	1,77	1,84	1,91
30	1,98	2,05	2,12	2,18	2,25	2,32	2,38	2,45	2,52	2,59
40	2,66	2,73	2,80	2,87	2,94	3,00	3,07	3,14	3,21	3,28
50	3,35	3,42	3,49	3,56	3,63	3,70	3,77	3,84	3,91	3,98
60	4,05	4,12	4,19	4,26	4,33	4,41	4,48	4,55	4,62	4,69
70	4,76	4,83	4,90	4,98	5,05	5,12	5,20	5,27	5,34	5,41
80	5,48	5,56	5,63	5,70	5,78	5,85	5,92	5,99	6,07	6,14
90	6,21	6,29	6,36	6,43	6,51	6,58	6,65	6,73	6,80	6,87
100	6,95	7,03	7,10	7,17	7,25	7,32	7,40	7,47	7,54	7,62
110	7,69	7,77	7,84	7,91	7,99	8,06	8,13	8,21	8,28	8,35
120	8,43	8,50	8,58	8,65	8,73	8,80	8,88	8,95	9,03	9,10
130	9,18	9,25	9,33	9,40	9,48	9,55	9,63	9,70	9,78	9,85
140	9,93	10,00	10,08	10,16	10,23	10,31	10,38	10,46	10,54	10,61
150	10,69	10,77	10,85	10,92	11,00	11,08	11,15	11,23	11,31	11,38
160	11,46	11,54	11,62	11,69	11,77	11,85	11,93	12,00	12,08	12,16
170	12,24	12,32	12,40	12,48	12,55	12,63	12,71	12,79	12,87	12,93
180	13,03	13,11	13,19	13,27	13,36	13,44	13,52	13,60	13,68	13,76
190	13,84	13,92	14,00	14,08	14,16	14,23	14,33	14,42	14,50	14,58
200	14,66	14,74	14,82	14,90	14,98	15,06	15,14	15,22	15,30	15,38



Suite du tableau 3

200	8.158	8.218	8.258	8.298	8.338	8.378	8.418	8.458	8.498	8.539	200
210	8.539	8.579	8.619	8.659	8.699	8.739	8.779	8.819	8.860	8.900	210
220	8.940	8.980	9.020	9.061	9.101	9.141	9.181	9.222	9.262	9.302	220
230	9.343	9.383	9.423	9.464	9.504	9.545	9.585	9.626	9.666	9.707	230
240	9.747	9.788	9.828	9.869	9.909	9.950	9.991	10.031	10.072	10.113	240
250	10.153	10.194	10.235	10.276	10.316	10.357	10.398	10.439	10.480	10.520	250
260	10.561	10.602	10.643	10.684	10.725	10.766	10.807	10.848	10.889	10.930	260
270	10.971	11.012	11.053	11.094	11.135	11.176	11.217	11.259	11.300	11.341	270
280	11.382	11.423	11.465	11.506	11.547	11.588	11.630	11.671	11.712	11.753	280
290	11.795	11.836	11.877	11.919	11.960	12.001	12.043	12.084	12.126	12.167	290
300	12.209	12.250	12.291	12.333	12.374	12.416	12.457	12.499	12.540	12.582	300
310	12.624	12.665	12.707	12.748	12.790	12.831	12.873	12.915	12.956	12.998	310
320	13.040	13.081	13.123	13.165	13.206	13.248	13.290	13.331	13.373	13.415	320
330	13.457	13.498	13.540	13.582	13.624	13.665	13.707	13.749	13.791	13.833	330
340	13.874	13.916	13.958	14.000	14.042	14.084	14.126	14.167	14.209	14.251	340
350	14.293	14.335	14.377	14.419	14.461	14.503	14.545	14.587	14.629	14.671	350
360	14.713	14.755	14.797	14.839	14.881	14.923	14.965	15.007	15.049	15.091	360
370	15.133	15.175	15.217	15.259	15.301	15.343	15.385	15.427	15.469	15.511	370
380	15.554	15.596	15.638	15.680	15.722	15.764	15.806	15.848	15.891	15.933	380
390	15.975	16.017	16.059	16.102	16.144	16.186	16.228	16.270	16.313	16.355	390
400	16.397	16.439	16.482	16.524	16.566	16.608	16.651	16.693	16.735	16.778	400
410	16.820	16.862	16.904	16.947	16.989	17.031	17.074	17.116	17.158	17.201	410
420	17.243	17.285	17.328	17.370	17.413	17.455	17.497	17.540	17.582	17.624	420
430	17.667	17.709	17.752	17.794	17.837	17.879	17.921	17.964	18.006	18.049	430
440	18.091	18.134	18.176	18.218	18.261	18.303	18.346	18.388	18.431	18.473	440
450	18.516	18.558	18.601	18.643	18.686	18.728	18.771	18.813	18.856	18.898	450
460	18.941	18.983	19.026	19.068	19.111	19.154	19.196	19.239	19.281	19.324	460
470	19.368	19.409	19.451	19.494	19.537	19.579	19.622	19.664	19.707	19.750	470
480	19.792	19.835	19.877	19.920	19.962	20.005	20.048	20.090	20.133	20.175	480
490	20.218	20.261	20.303	20.346	20.389	20.431	20.474	20.516	20.559	20.602	490
500	20.644	20.687	20.730	20.772	20.815	20.857	20.900	20.943	20.985	21.028	500
510	21.071	21.113	21.156	21.199	21.241	21.284	21.326	21.369	21.412	21.454	510
520	21.497	21.540	21.582	21.625	21.668	21.710	21.753	21.796	21.838	21.881	520
530	21.924	21.966	22.009	22.052	22.094	22.137	22.179	22.222	22.265	22.307	530
540	22.350	22.393	22.435	22.478	22.521	22.563	22.606	22.649	22.691	22.734	540
550	22.776	22.819	22.862	22.904	22.947	22.990	23.032	23.075	23.117	23.160	550
560	23.203	23.245	23.288	23.331	23.373	23.416	23.458	23.501	23.544	23.586	560
570	23.629	23.671	23.714	23.757	23.799	23.842	23.884	23.927	23.970	24.012	570
580	24.056	24.097	24.140	24.182	24.225	24.267	24.310	24.353	24.395	24.438	580
590	24.480	24.523	24.565	24.608	24.650	24.693	24.735	24.778	24.820	24.863	590
600	24.905	24.948	24.990	25.033	25.075	25.118	25.160	25.203	25.245	25.288	600
610	25.330	25.373	25.415	25.458	25.500	25.543	25.585	25.627	25.670	25.712	610
620	25.755	25.797	25.840	25.882	25.924	25.967	26.009	26.052	26.094	26.136	620
630	26.179	26.221	26.263	26.306	26.348	26.390	26.433	26.475	26.517	26.560	630
640	26.602	26.644	26.687	26.729	26.771	26.814	26.856	26.898	26.940	26.983	640
650	27.025	27.067	27.109	27.152	27.194	27.236	27.278	27.320	27.363	27.405	650
660	27.447	27.489	27.531	27.574	27.616	27.658	27.700	27.742	27.784	27.826	660
670	27.869	27.911	27.953	27.995	28.037	28.079	28.121	28.163	28.205	28.247	670
680	28.289	28.332	28.374	28.416	28.458	28.500	28.542	28.584	28.626	28.668	680
690	28.710	28.752	28.794	28.835	28.877	28.919	28.961	29.003	29.045	29.087	690

Suite du tableau 3

700	29.129	29.171	29.213	29.255	29.297	29.338	29.380	29.422	29.464	29.506	29.548
710	29.548	29.589	29.631	29.673	29.715	29.757	29.798	29.840	29.882	29.924	29.965
720	29.985	30.007	30.049	30.090	30.132	30.174	30.216	30.257	30.299	30.341	30.382
730	30.382	30.424	30.466	30.507	30.549	30.590	30.632	30.674	30.715	30.757	30.798
740	30.798	30.840	30.881	30.923	30.964	31.006	31.047	31.089	31.130	31.172	31.213
750	31.213	31.255	31.296	31.338	31.379	31.421	31.462	31.504	31.545	31.586	31.628
760	31.628	31.669	31.710	31.752	31.793	31.834	31.876	31.917	31.958	32.000	32.041
770	32.041	32.082	32.124	32.165	32.206	32.247	32.289	32.330	32.371	32.412	32.453
780	32.453	32.495	32.536	32.577	32.618	32.659	32.700	32.742	32.783	32.824	32.865
790	32.865	32.906	32.947	32.988	33.029	33.070	33.111	33.152	33.193	33.234	33.275
800	33.275	33.316	33.357	33.398	33.439	33.480	33.521	33.562	33.603	33.644	33.685
810	33.685	33.726	33.767	33.808	33.849	33.889	33.930	33.971	34.012	34.053	34.093
820	34.093	34.134	34.175	34.216	34.257	34.297	34.338	34.379	34.420	34.460	34.501
830	34.501	34.542	34.582	34.623	34.664	34.704	34.745	34.786	34.828	34.867	34.908
840	34.908	34.948	34.989	35.029	35.070	35.110	35.151	35.192	35.232	35.273	35.313
850	35.313	35.354	35.394	35.435	35.475	35.516	35.556	35.596	35.637	35.677	35.718
860	35.718	35.758	35.798	35.839	35.879	35.920	35.960	36.000	36.041	36.081	36.121
870	36.121	36.162	36.202	36.242	36.282	36.323	36.363	36.403	36.443	36.484	36.524
880	36.524	36.564	36.604	36.644	36.685	36.725	36.765	36.805	36.845	36.885	36.925
890	36.925	36.965	37.006	37.046	37.086	37.126	37.166	37.206	37.246	37.286	37.326
900	37.326	37.366	37.406	37.446	37.486	37.526	37.566	37.606	37.646	37.686	37.725
910	37.725	37.765	37.805	37.845	37.885	37.925	37.965	38.005	38.044	38.084	38.124
920	38.124	38.164	38.204	38.243	38.283	38.323	38.363	38.402	38.442	38.482	38.522
930	38.522	38.561	38.601	38.641	38.680	38.720	38.760	38.799	38.839	38.878	38.918
940	38.918	38.958	38.997	39.037	39.076	39.116	39.155	39.195	39.235	39.274	39.314
950	39.314	39.353	39.393	39.432	39.471	39.511	39.550	39.590	39.629	39.668	39.708
960	39.708	39.747	39.787	39.826	39.866	39.905	39.944	39.984	40.023	40.062	40.101
970	40.101	40.141	40.180	40.219	40.259	40.298	40.337	40.376	40.415	40.455	40.494
980	40.494	40.533	40.572	40.611	40.651	40.690	40.729	40.768	40.807	40.846	40.885
990	40.885	40.924	40.963	41.002	41.042	41.081	41.120	41.159	41.198	41.237	41.276
1000	41.276	41.315	41.354	41.393	41.431	41.470	41.509	41.548	41.587	41.626	41.665
1010	41.665	41.704	41.743	41.781	41.820	41.859	41.898	41.937	41.976	42.014	42.053
1020	42.053	42.092	42.131	42.169	42.208	42.247	42.286	42.324	42.363	42.402	42.440
1030	42.440	42.479	42.518	42.556	42.595	42.633	42.672	42.711	42.749	42.788	42.826
1040	42.826	42.865	42.903	42.942	42.980	43.019	43.057	43.096	43.134	43.173	43.211
1050	43.211	43.250	43.288	43.327	43.365	43.403	43.442	43.480	43.518	43.557	43.595
1060	43.595	43.633	43.672	43.710	43.748	43.787	43.825	43.863	43.901	43.940	43.978
1070	43.978	44.016	44.054	44.092	44.130	44.169	44.207	44.245	44.283	44.321	44.359
1080	44.359	44.397	44.435	44.473	44.511	44.550	44.588	44.626	44.664	44.702	44.740
1090	44.740	44.778	44.816	44.854	44.891	44.929	44.967	45.005	45.043	45.081	45.119
1100	45.119	45.157	45.194	45.232	45.270	45.308	45.346	45.383	45.421	45.459	45.497
1110	45.497	45.534	45.572	45.610	45.647	45.685	45.723	45.760	45.798	45.836	45.873
1120	45.873	45.911	45.948	45.986	46.024	46.061	46.099	46.136	46.174	46.211	46.249
1130	46.249	46.286	46.324	46.361	46.398	46.436	46.473	46.511	46.548	46.585	46.623
1140	46.623	46.660	46.697	46.735	46.772	46.809	46.847	46.884	46.921	46.958	46.995
1150	46.995	47.033	47.070	47.107	47.144	47.181	47.218	47.255	47.293	47.330	47.367
1160	47.367	47.404	47.441	47.478	47.515	47.552	47.589	47.626	47.663	47.700	47.737
1170	47.737	47.774	47.811	47.848	47.884	47.921	47.958	47.995	48.032	48.069	48.105
1180	48.105	48.142	48.179	48.216	48.252	48.289	48.326	48.363	48.399	48.436	48.473
1190	48.473	48.509	48.546	48.582	48.619	48.656	48.692	48.729	48.765	48.802	48.838
1200	48.838	48.875	48.911	48.948	48.984	49.021	49.057	49.093	49.130	49.166	49.202
1210	49.202	49.239	49.275	49.311	49.348	49.384	49.420	49.456	49.493	49.529	49.565
1220	49.565	49.601	49.637	49.674	49.710	49.746	49.782	49.818	49.854	49.890	49.926
1230	49.926	49.962	49.998	50.034	50.070	50.106	50.142	50.178	50.214	50.250	50.286
1240	50.286	50.322	50.358	50.393	50.429	50.465	50.501	50.537	50.572	50.608	50.644
1250	50.644	50.680	50.715	50.751	50.787	50.822	50.858	50.894	50.929	50.965	51.000
1260	51.000	51.036	51.071	51.107	51.142	51.178	51.213	51.249	51.284	51.320	51.355
1270	51.355	51.391	51.426	51.461	51.497	51.532	51.567	51.603	51.638	51.673	51.708
1280	51.708	51.744	51.779	51.814	51.849	51.885	51.920	51.955	51.990	52.025	52.060
1290	52.060	52.095	52.130	52.165	52.200	52.235	52.270	52.305	52.340	52.375	52.410
1300	52.410	52.445	52.480	52.515	52.550	52.585	52.620	52.654	52.689	52.724	52.759
1310	52.759	52.794	52.828	52.863	52.898	52.932	52.967	53.002	53.037	53.071	53.106
1320	53.106	53.140	53.175	53.210	53.244	53.279	53.313	53.348	53.382	53.417	53.451
1330	53.451	53.486	53.520	53.555	53.589	53.623	53.658	53.692	53.727	53.761	53.795
1340	53.795	53.830	53.864	53.898	53.932	53.967	54.001	54.035	54.069	54.104	54.138
1350	54.138	54.172	54.206	54.240	54.274	54.308	54.343	54.377	54.411	54.445	54.479
1360	54.479	54.513	54.547	54.581	54.615	54.649	54.683	54.717	54.751	54.785	54.819
1370	54.819	54.852	54.886								1370

## Bibliographie

1. R.K. Rajput. A Textbook of Electrical Engineering Materials. Firewall Media, 2004, 449 p.
2. Ian Jones. Science des matériaux pour les ingénieurs électriciens et électroniciens Paperback. Oxford University Press ; 6e édition (1er janvier 2007) 360 p.. ISBN-10 : 9780195691634
3. Gorbachuk MT. Matériaux électrotechniques. Tutoriel. (UA). LAP LAMBERT Academic Publishing. 17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Maurice, 2017. ISBN : 978-620-2-05432-4, 110 c.
4. Vasylenko I.I., Shirokov V.V., Vasylenko Yu.I. Matériaux structurels et électriques. Guide d'étude. - Lviv : Magnolia, 2008 - 242 p.
5. Gorbachuk, M.Larionov, A.Firsov, N.Shatil. Semiconductor Sensors for a Wide Temperature Range (Capteurs à semi-conducteurs pour une large gamme de températures). Sensors & Transducers Journal and Magazine, Vol. 162, Issue 1, January 2014, pp.1-4
6. S.A.Mulenko, N.T.Gobachuk. Synthèse de films d'oxyde de fer nanométriques par RPLD et LCVD pour les capteurs thermophotographiques. Applied Physics B : Lasers and Optics, v.105, #3, p.517-523, 2011
7. Gorbachuk N.T., Mitin V.V., Tkhorik Yu.A., Shvarts Yu.M. Piezo-Hall effect in p-germanium. Phys. Stat. Sol.(c) 100. 1980, p.309
8. Gorbachuk N.T., Mitin V.V., Tkhorik Yu.A., Shvarts Yu.M. On determining the deformation potential constants of semiconductors of the p-germanium type from the temperature dependence of the piezoresistance. FTP, vol. 15, v. 14,p.649, 1981
9. Belyakov V.A., Gorbachuk N.T., Didenko P.I. etc. Transducteurs semi-conducteurs de mesure de la déformation, de la température et du champ magnétique destinés à être utilisés dans des conditions d'exposition aux rayonnements, dans une large gamme de températures et de champs magnétiques. Issues of atomic science and technology, Series : Electrophysical equipment, v.3(29), 2005, p.46-5.
10. Didenko P.I., Gorbachuk N.T. The influence of neutron irradiation on the characteristics of semiconductor measuring transducers of temperature, strain, and magnetic field. Surface, 2005, 4, pp.57-58.

11. M.T. Gorbachuk, A.P. Klimenko. Fondements physiques des technologies avancées. /Synopsis des conférences/. Kyiv, DALPU, 1999, 39p.

12. M.T. Gorbachuk, A.P. Klimenko, M.T. Stepashko, L.M. Khanat. Fondements théoriques des technologies avancées. /Synopsis des conférences/. Kyiv, DALPU, 1997, 44p.

FOR AUTHOR USE ONLY

## TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1. Informations générales sur les matériaux électriques.....	2
Chapitre 2. Les conducteurs. Propriétés électrophysiques des conducteurs .....	19
Chapitre 3. Matériaux semi-conducteurs .....	53
Chapitre 4. Diélectriques .....	83
Chapitre 5. Matériaux magnétiques .....	112
Annexe.....	122
Bibliographie.....	128

FOR AUTHOR USE ONLY

**More  
Books!**



yes  
**I want morebooks!**

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at  
**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**

Achetez vos livres en ligne, vite et bien, sur l'une des librairies en ligne les plus performantes au monde!

En protégeant nos ressources et notre environnement grâce à l'impression à la demande.

La librairie en ligne pour acheter plus vite

**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**



[info@omniscryptum.com](mailto:info@omniscryptum.com)  
[www.omniscryptum.com](http://www.omniscryptum.com)

OMNI

