



Filière : SMP -- Semestre : VI

Module : Physique des Matériaux II

Chapitre4 : Défauts dans les cristaux

Pr Khechoubi El Mostafa

khechoubi@umi.ac.ma

Année universitaire 2023/2024



INTRODUCTION

Chapitre1 : Rappel Théorie des bandes – Propriétés des Semi-conducteur

Chapitre2 : Application – Physique des Semi-conducteurs

Chapitre3 : Vibration des Phonons

Chapitre4 : Défauts dans les cristaux

Chapitre5 : Propriétés optiques des matériaux

Chapitre6 : Propriétés électriques, magnétiques, supraconductivité



« Les cristaux sont comme les humains...
...Ce sont leurs défauts qui les rendent intéressants »

Frederick Charles Frank

(Physicien anglais, 1911-1998)



Le cristal parfait ne se rencontre jamais dans la nature. Les cristaux réels contiennent toujours un certain nombre de défauts ou singularités en quantité variable.

La présence et le nombre de défauts dépend du type de liaison chimique, de la pureté du cristal, de la méthode de préparation, ainsi que des traitements thermiques et/ou mécaniques subis.

Dans la suite, nous passons en revue les différents types de défauts pouvant affecter l'ordre cristallin.

Nous verrons ensuite le rôle capital joué par les défauts sur les propriétés optiques, électriques et mécaniques des cristaux.

Cristaux de fluorine CaF_2

La grande variété de couleur observée est liée à l'existence de défauts ponctuels (lacunes, impuretés substitutionnelles) ou association de défauts ponctuels (inclusions d'ions moléculaires).

Les cristaux purs et exempts de défauts sont transparents (1)



La fluorine violette doit sa couleur à la présence de lacunes sur les sites habituellement occupés par le fluor (2).

Les autres couleurs s'expliquent par la présence d'impuretés chargées, sous forme d'ions simples ou moléculaires.

Classification géométrique des défauts

Les défauts correspondent aux régions microscopiques d'un cristal dans lesquelles un atome est entouré de proches voisins situés en des positions différentes de celles observées dans un cristal parfait.

Traditionnellement, les défauts sont répartis en quatre catégories suivant leur dimensionnalité.

Défauts ponctuels

Défauts linéaires

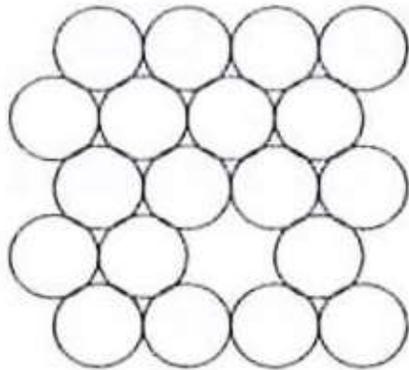
Défauts planaires

Défauts volumiques

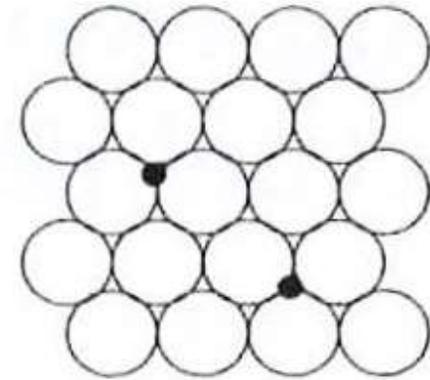
Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels se traduisent par une perturbation de l'ordre cristallin sur des dimensions limitées à une maille cristallographique typiquement :

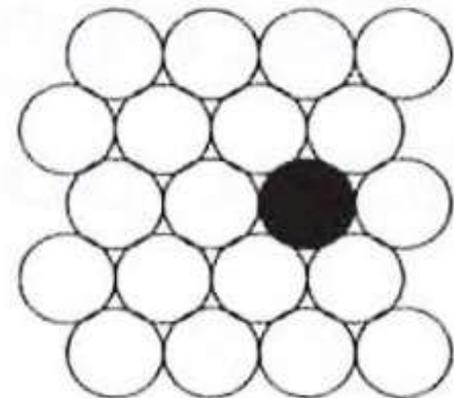
Les lacunes correspondent à un vide laissé dans la structure sur un site normalement occupé par un atome



Les atomes interstitiels sont des atomes en surnombre dans une structure ou bien des impuretés placés sur des sites normalement vides



Dans le cas où un atome occupe un site normalement occupé par un atome de nature chimique différente, on parle d'impureté substitutionnelle



Concentration des défauts ponctuels

Le nombre n_f de défauts ponctuels est fonction de la température, il est donné par une relation de type Arrhenius :

$$n_f = N \cdot \exp\left(-\frac{Q_f}{kT}\right)$$

N est le nombre de nœuds du réseau

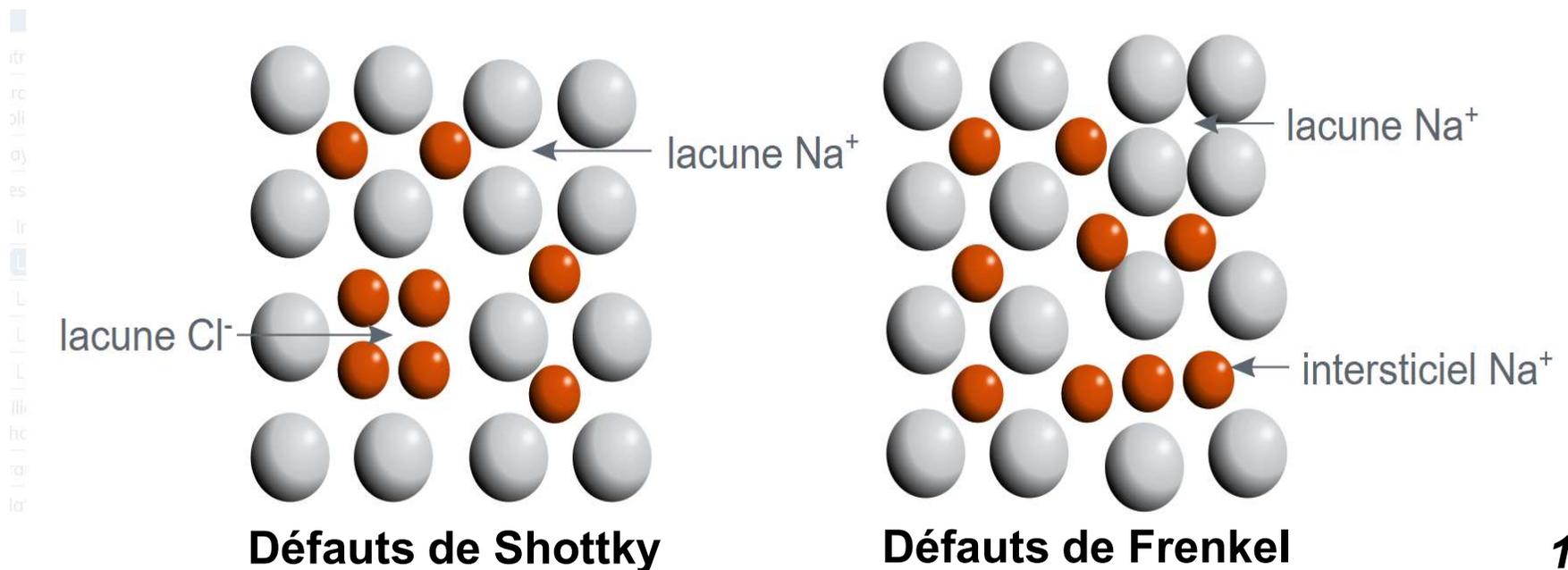
Q_f est l'énergie de formation du défaut (de l'ordre de 1eV pour une lacune et 7eV pour un interstitiel)

k est la constante de Boltzman

Défauts de Frenkel et de Shottky

Dans les cristaux ioniques, la création de défauts doit préserver la neutralité électrique du matériau.

En conséquence, les défauts sont créés par paire de signe opposé. On distingue les défauts de Shottky constitués d'une lacune anionique et d'une lacune cationique et les défauts de Frenkel constitués d'une lacune (cationique ou anionique) et d'un ion (anion ou cation) comme le montre la figure suivante dans le cas du NaCl.

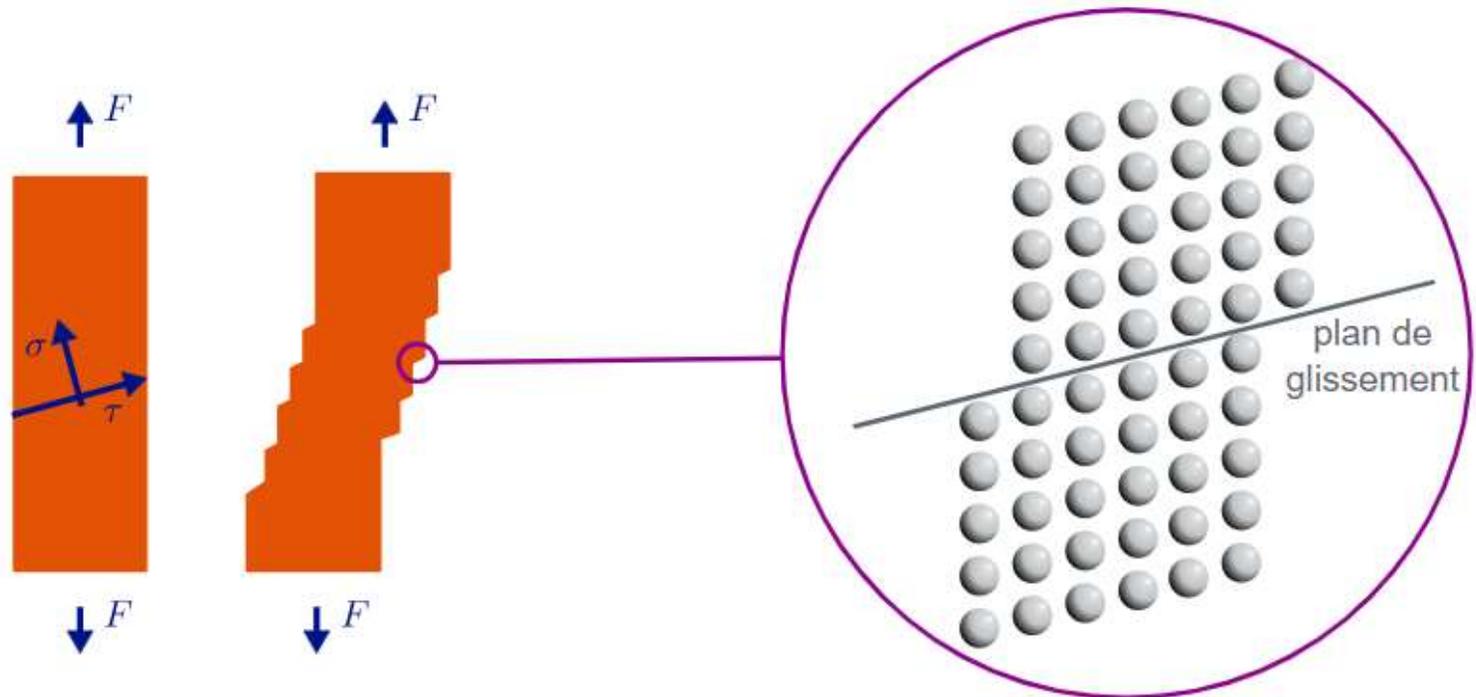


Défauts linéaires

Lorsque l'on déforme un cristal au-delà de son domaine élastique, on voit apparaître à sa surface des lignes appelées traces de glissement.

Ces traces correspondent à de petites marches qui traduisent le glissement des plans cristallins les uns par rapport aux autres.

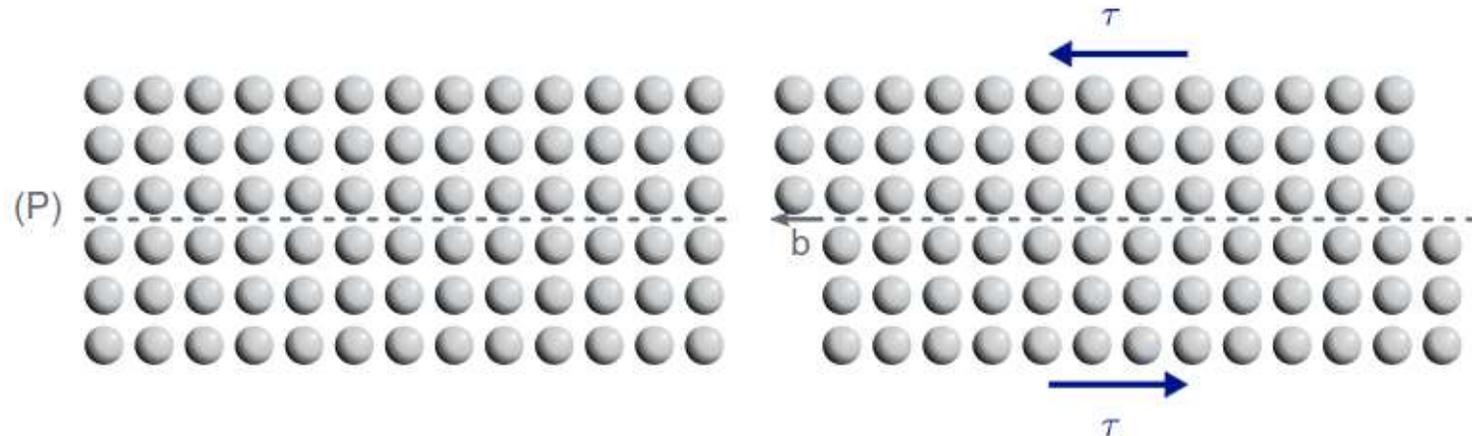
Elles sont la manifestation du mouvement, sous l'effet des efforts mécaniques, de défauts linéaires présents dans le cristal : **les dislocations**.



Le concept de dislocation a pour origine le profond désaccord entre la théorie et l'expérience concernant la déformation plastique (permanente) des cristaux par cisaillement.

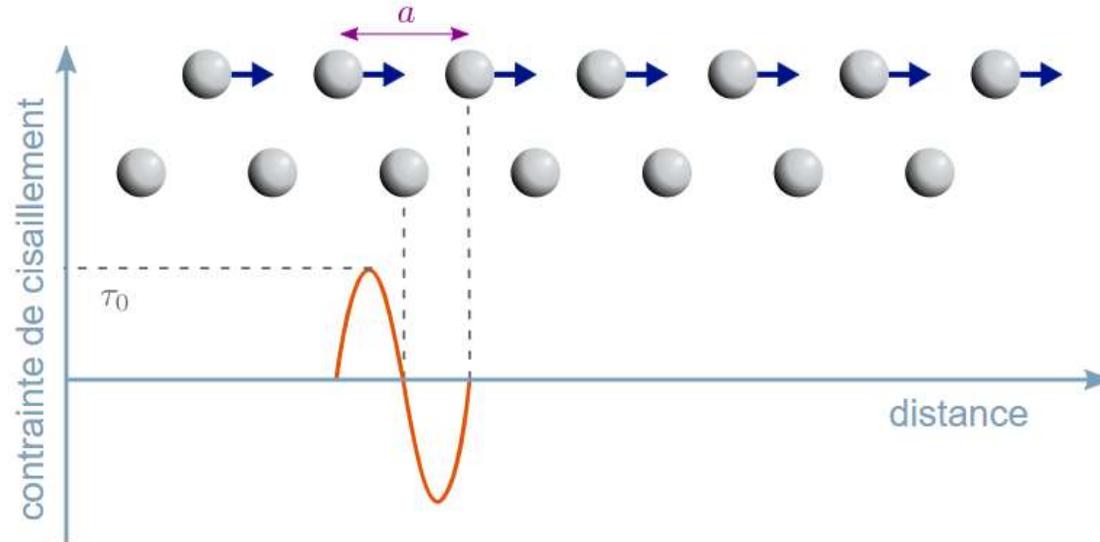
La limite élastique théorique d'un cristal correspond à la contrainte la plus faible nécessaire pour obtenir la déformation plastique la plus petite possible.

Sous l'effet d'une contrainte de cisaillement τ , on peut induire le déplacement relatif d'une partie du cristal par rapport à une autre suivant un plan compact (pour obtenir la plus petite déformation possible : une distance interatomique) et selon le schéma présenté ci-après.



Le travail de cette contrainte est égal au travail à exercer contre les forces de cohésion du cristal. Si a est le paramètre de réseau et x le déplacement relatif des deux parties du cristal, on peut représenter la relation contrainte-déplacement par

$$\tau = \tau_0 \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \quad \tau_0 : \text{est la limite élastique théorique}$$



En faisant l'hypothèse de petites déformations et celle d'un comportement élastique linéaire, on a

Le cisaillement γ $\gamma = \frac{x}{a}$ $\tau = \mu \cdot \gamma$

$$\tau = \tau_0 \frac{2\pi x}{a} = 2\pi \tau_0 \gamma \quad \tau_0 = \frac{\mu}{2\pi}$$

Ce modèle théorique, ne tenant compte que des **forces de cohésion**, prévoit donc que le cristal se déforme plastiquement pour une contrainte typiquement de **l'ordre du sixième du module élastique**

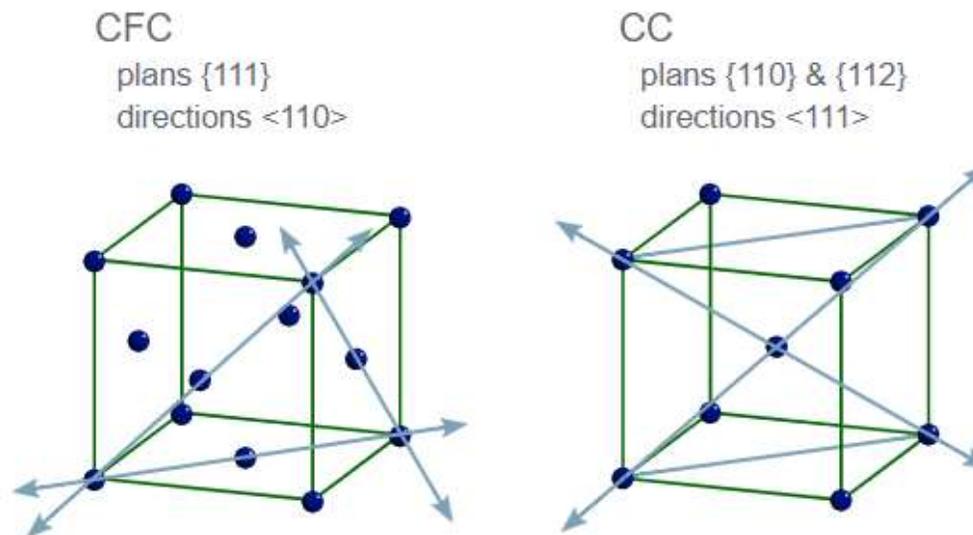
$$\tau_0 = \frac{\mu}{2\pi}$$

Or, en pratique on constate que dans de nombreux cas, la déformation plastique intervient pour des contraintes beaucoup plus faibles d'un facteur pouvant atteindre 1 000 voire 10 000 ou plus (tableau ci-dessous)

	module de cisaillement (GPa)	limite élastique τ_0 (MPa)	μ/τ_0
Sn monocristal	19	1,3	15000
Ag monocristal	28	0,6	45000
Al monocristal	25	0,4	60000
Al pur polycristallin	25	28	900
Al commercial écroui	25	99	250
Duralumin	25	360	70
Fe doux polycristal	77	150	500
Acier au carbone traité thermiquement	80	650	120
Acier nickel-chrome	80	1200	65

En 1934, trois chercheurs, Taylor, Orowan et Polanyi, établirent indépendamment que la présence d'imperfections cristallines à l'intérieur des matériaux pouvait expliquer cette divergence.

Dans ces conditions, le glissement relatif des deux parties du cristal ne se fait pas en bloc, mais grâce à la propagation de ces imperfections le long d'une direction et dans un plan donné, selon les directions et les plans les plus denses (voir Fig.).



Leur déplacement peut alors provoquer une déformation même pour de faibles niveaux de contrainte.



Ces imperfections sont les dislocations. Ce sont des défauts linéaires qui se déplacent le long des plans atomiques. De tels défauts permettent une déformation plus facile car la majeure partie du cristal demeure inaltérée.

Les dislocations ont été observées pour la première fois vers 1950 par Hedges et Mitchell dans des cristaux d'halogénures d'argent. On observe aujourd'hui couramment les dislocations en microscopie électronique. Cette technique a été utilisée pour la première fois en 1956 par Hirsch, Horne et Whelan.

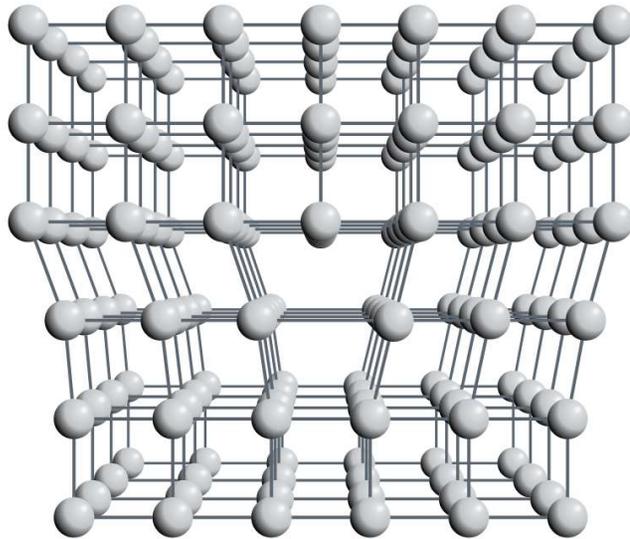
Le déplacement des dislocations dans les cristaux peut être également visualisé en réalisant des expériences «*in situ*» consistant à reproduire, à l'intérieur même du microscope et grâce à une micro-machine de traction, un essai de déformation.

Il existe deux types de dislocations droites : les dislocations **coin** et les dislocations **vis**.

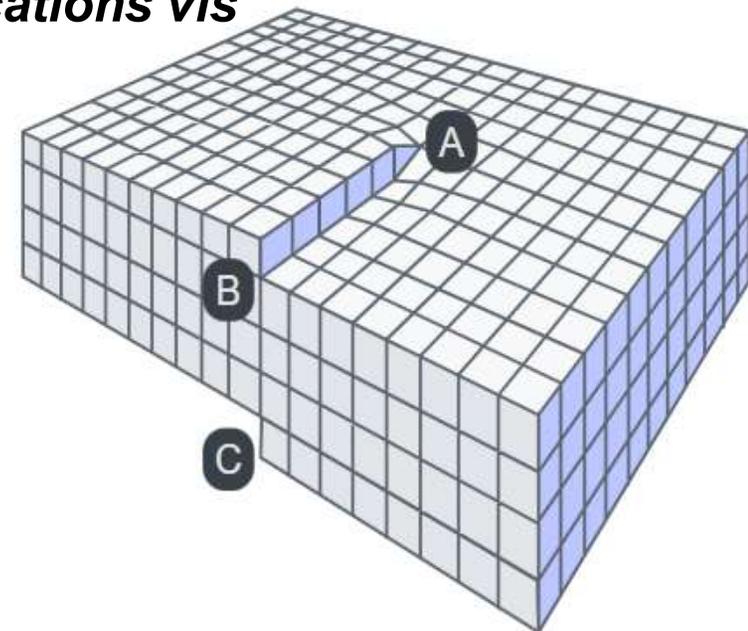
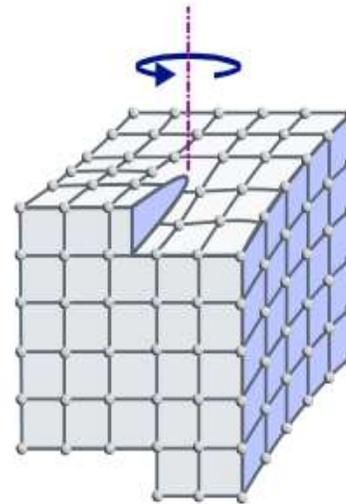
En pratique, les dislocations présentent souvent, en proportion donnée, le caractère coin et le caractère vis : on parle alors de dislocations mixtes.

Ces dislocations sont courbes (ou gauches) et en chaque point on peut les décomposer en une composante coin et une composante vis.

Dislocations coin



Dislocations vis



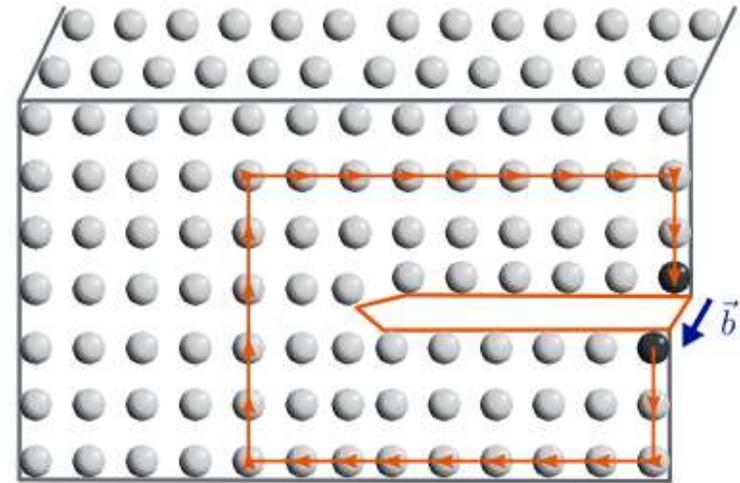
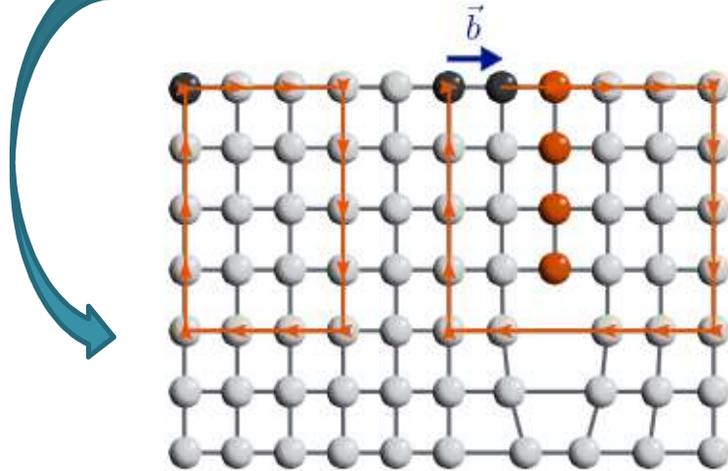
Vecteur de Burgers

Une dislocation est entièrement définie par sa position dans le cristal et par un vecteur appelé vecteur de Burgers et noté \vec{b} .

Le vecteur de Burgers est défini comme le défaut de fermeture d'un circuit (circuit de Burgers) reliant les atomes voisins et encerclant la ligne de dislocation.

Par convention, on choisit généralement comme sens de construction du circuit de Burgers le sens des aiguilles d'une montre.

Dans le cas d'une dislocation coin, on constate, grâce à cette construction, que le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation.



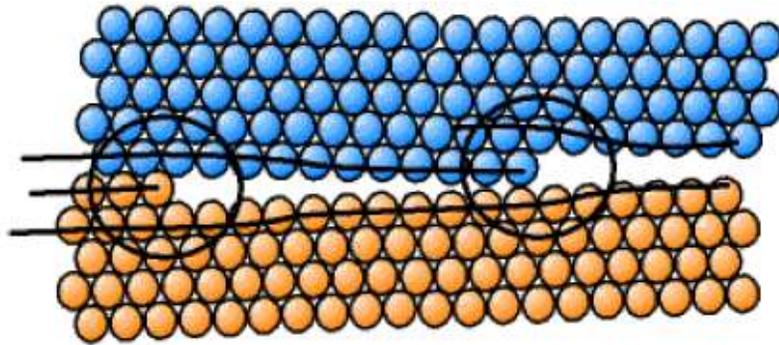
Dans le cas d'une dislocation vis, ce vecteur est parallèle à la ligne de dislocation.

Dans le cas le plus général d'une dislocation mixte, le vecteur de Burgers fait un angle quelconque avec la ligne de dislocation.

Défauts planaires

Un défaut planaire correspond à une région perturbée du cristal dont le volume est comparable à celui d'un plan d'atomes

Des exemples de défauts planaires sont les surfaces libres qui limitent un échantillon cristallin réel ou les **jointes de grains**, surfaces frontières entre les cristallites constituant les échantillons polycristallins



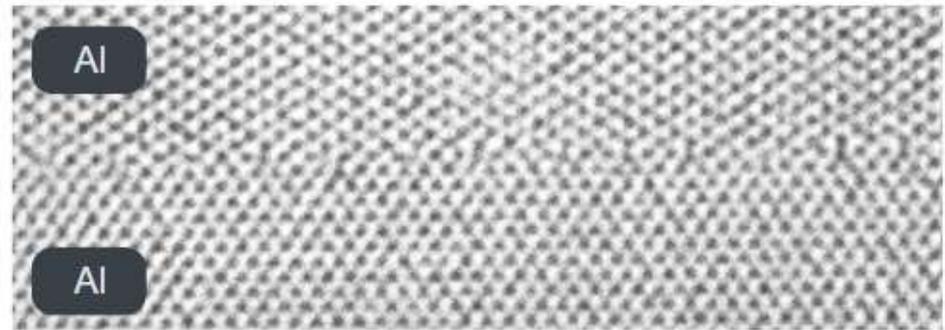
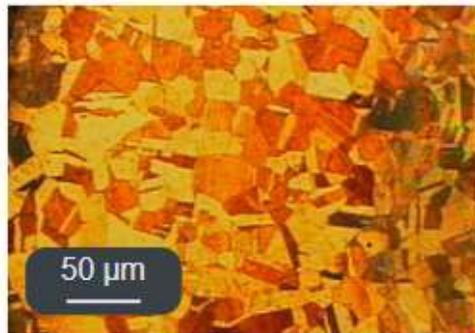
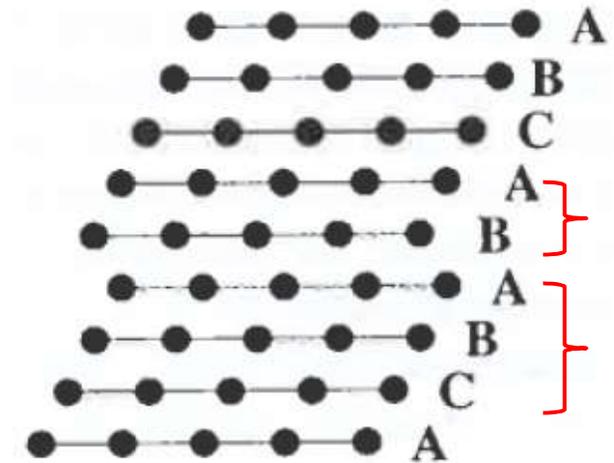
Le joint de grain, zone située entre deux cristallites adjacents, est un défaut qui correspond à la fois à une :

- discontinuité d'orientation cristalline
- zone dans laquelle les positions relatives des atomes ne correspondent pas aux positions d'équilibre minimisant le potentiel d'interaction

Les défauts d'empilement sont également courants dans les structures compactes formées par les métaux

Défaut d'empilement produit par l'absence d'un plan C dans la séquence

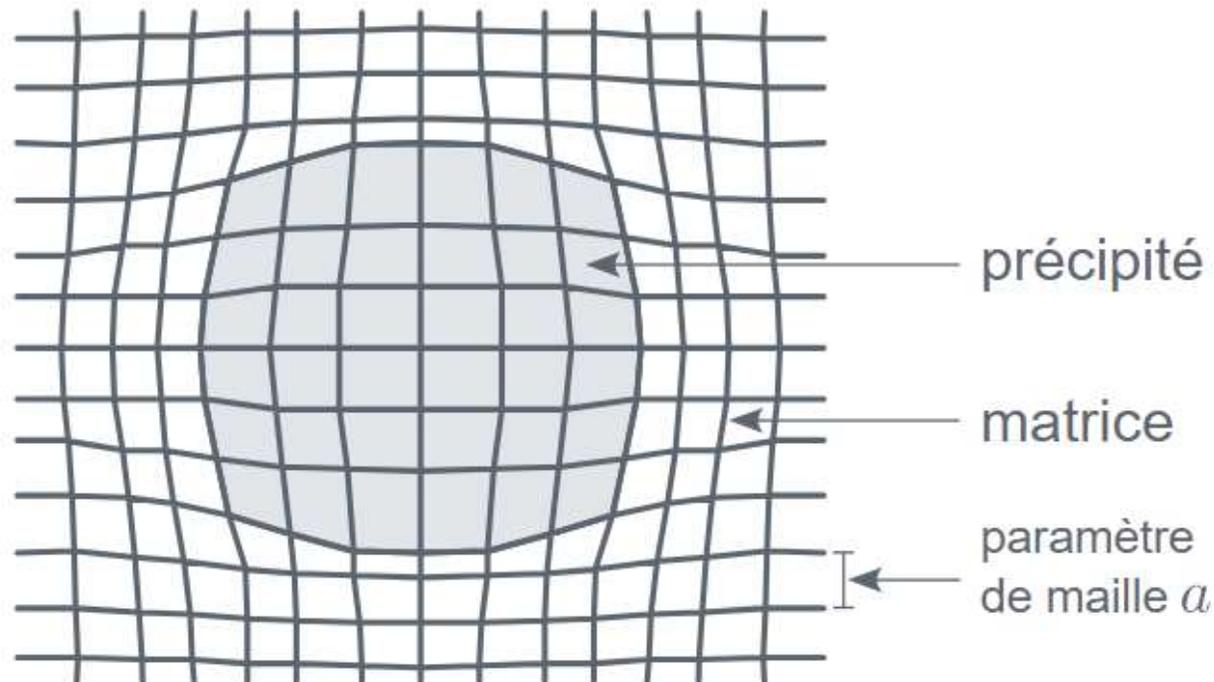
ABC ABC^C ABC



Défauts volumiques

On peut considérer que le remplacement d'une partie du cristal par un volume d'un composé différent est un défaut tridimensionnel. Ce composé «étranger» peut différer du cristal par sa nature chimique et/ou cristallographique et peut être soit un précipité soit une inclusion.

Les défauts volumiques les plus courants sont les précipités, formés par l'inclusion d'une phase cristalline au sein d'une autre.



Défauts et propriétés physiques

Centres colorés dans les cristaux ioniques

La coloration des pierres précieuses est un exemple emblématique de l'influence des défauts sur les propriétés physiques

Le cristal de corindon Al_2O_3 , transparent, prend une valeur inestimable si quelques atomes de chrome viennent se substituer aux atomes d'aluminium.

Rubis



Corindon



Cr

Al

Fe, Ti



Saphir

Pour une concentration d'impuretés substitutionnelles aussi faible que le pourcent, la pierre prend une profonde coloration rouge et est appelée « **Rubis** »

Le **Saphir**, pierre précieuse de couleur bleue, est également obtenue à partir du corindon en substituant l'aluminium par du fer et du titane.

Les différentes colorations obtenues sont liées à la présence de centres colorés

Il s'agit de zones dans lesquelles les électrons subissent le potentiel électrostatique créé par les défauts ponctuels chargés.



Il en résulte l'apparition de niveaux d'énergie discrets $\{E_1, E_2, \dots, E_n\}$

Les photons d'énergie $(E_{i'} - E_i)$ peuvent être absorbés pour générer des transitions électroniques entre les niveaux E_i et $E_{i'}$

La couleur perçue correspond aux longueurs d'ondes non absorbées

Les centres colorés correspondent à une lacune d'ion négatif

Les ou les électrons qui auraient dû être localisés sur cet ion se trouvent en excès dans la structure

Ceux-ci vont se localiser au niveau de la lacune qui présente une charge partielle positive

Le potentiel électrostatique vu par ces électrons V_{e^-} peut être modélisé de la manière suivante :

$$\begin{cases} V_{e^-} = 0 & r < R \\ V_{e^-} = \infty & r \geq R \end{cases}$$

r : distance séparant les électrons du centre de la lacune

R : rayon effectif du centre coloré

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de calculer un ensemble de niveaux discrets d'énergie :

$$E_n = \frac{1}{2m^*} \left(\frac{n\pi\hbar^2}{2R} \right)^2$$

Conductivité électrique

Les défauts ponctuels affectent la conductivité des métaux comme des semi-conducteurs

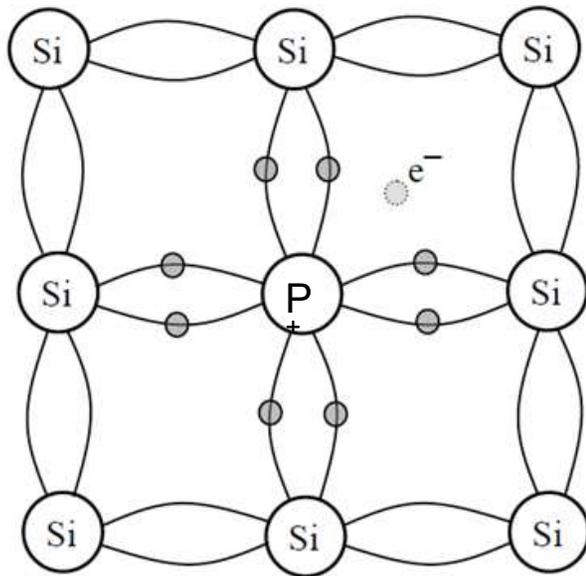
Les métaux possèdent des porteurs de charges libres à toutes les températures. La résistivité est alors gouvernée par la mobilité de ces porteurs. Dans ce cas, les impuretés augmentent la résistivité en perturbant le parcours des électrons

Dans les semi-conducteurs, la conduction est assurée par un petit nombre d'électrons qui se délocalisent au fur et à mesure que la température augmente. La conductivité dépend donc à la fois du nombre de porteurs de charges et de leur mobilité

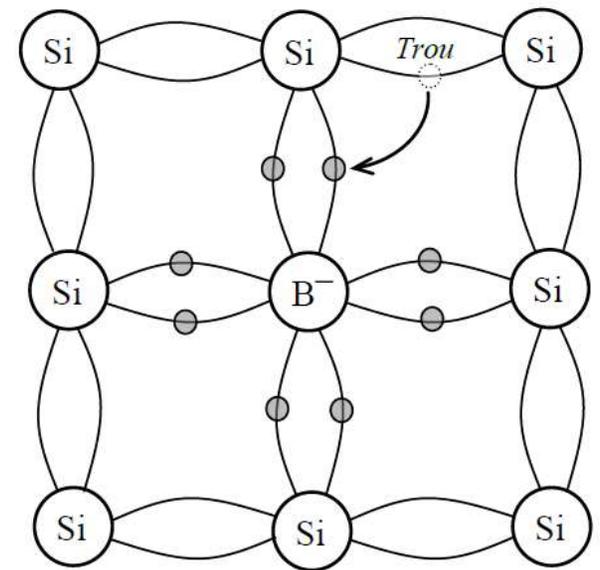
Il est possible de doper les semi conducteurs en porteurs de charge, en procédant à des substitutions adéquates

Prenons l'exemple du silicium : chaque atome possède 4 électrons de valence répartis dans 4 orbitales hybridées sp^3 , lui permettant d'établir des liaisons covalentes avec ses atomes voisins

Supposons maintenant que l'on substitue quelques atomes de silicium ($Z = 14$) par des atomes de phosphore ($Z = 15$). Ces derniers possèdent 5 électrons de valence, et s'insèrent donc dans la structure de coordination 4 en donnant un électron libre pour la conduction



Ainsi, on peut contrôler finement le nombre de porteurs de charges $-e$ dans le silicium de par la concentration en phosphore

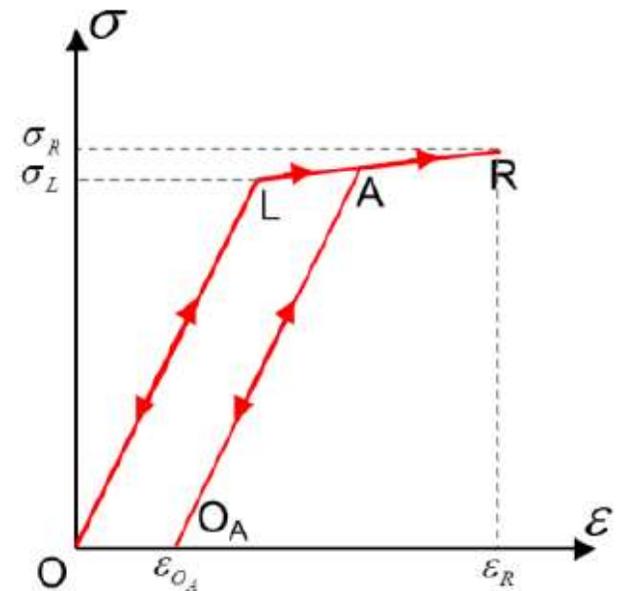


A l'inverse, une substitution des atomes de silicium par des atomes de bore ($Z = 5$, 3 électrons de valence) permet de créer une population de porteurs de charge $+e$

Déformation plastique

Nous considérons un barreau soumis à une contrainte de traction uniaxiale. On exerce dans ce cas une force parallèlement à l'axe de la section S . La valeur de la contrainte se calcule comme le rapport de la force sur la surface :

$$\sigma = F/S$$



Sous l'action de la force \vec{F} , le solide se déforme suivant l'axe de la contrainte. On définit mathématiquement la déformation correspondante comme :

$$\epsilon = \Delta l/l$$

l'allongement relatif dans la direction de la contrainte

Soumis à une contrainte σ telle que : $0 < \sigma < \sigma_L$

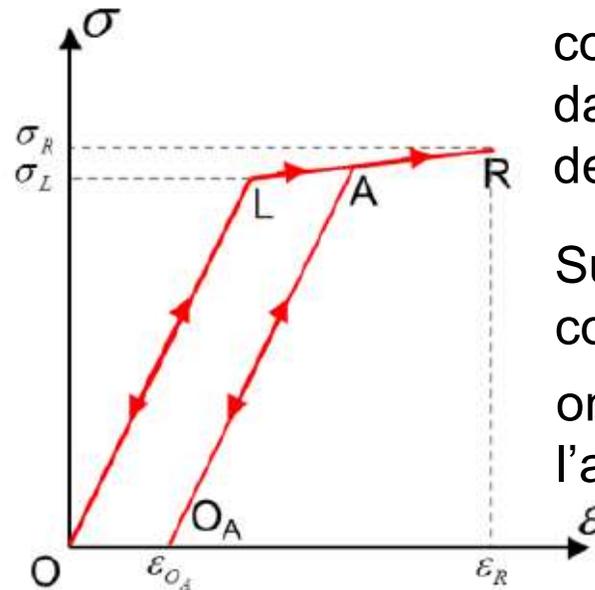
Un solide se trouve dans le domaine de comportement élastique

La déformation subie est réversible et proportionnelle à la contrainte : (loi de Hooke)

$$\sigma = C \cdot \varepsilon$$

Le domaine élastique correspond en général à de petites déformations

Pour $\sigma > \sigma_R$, on atteint le point d'arrêt **R** de la courbe correspondant à la rupture du solide



Pour $\sigma_L < \sigma < \sigma_R$, on se trouve dans le domaine de comportement plastique dans lequel la déformation devient non réversible

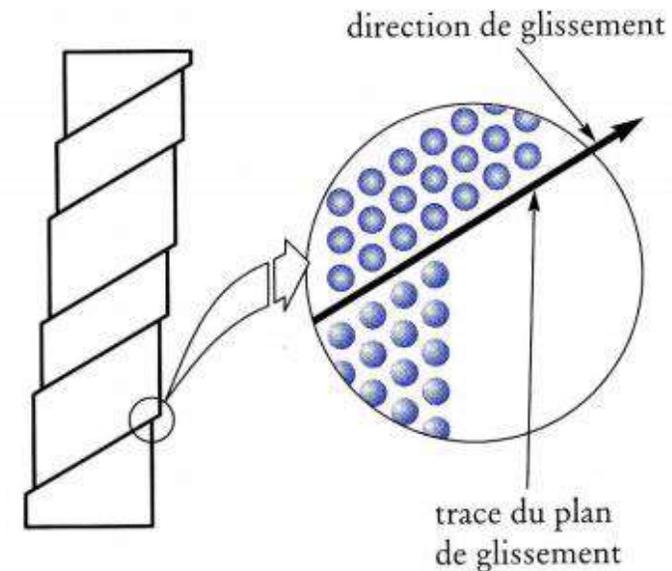
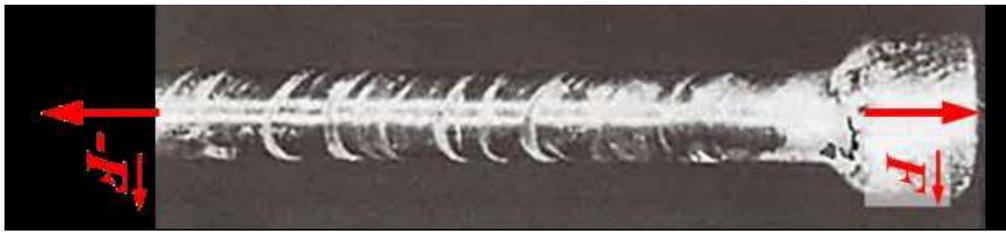
Suite à l'annulation de la contrainte à partir du point **A** on observe une réduction de l'allongement le long de la

droite (AO_A) laissant subsister une déformation permanente

$$\varepsilon_{O_A}$$

Dans le domaine de déformation élastique, les faibles contraintes appliquées au solide déplacent légèrement les atomes par rapport à leurs positions d'équilibre, vers lesquelles ils reviennent lorsque la sollicitation extérieure diminue.

Au contraire, les déformations obtenues dans le domaine plastique persistent après relâchement de la contrainte extérieure, posant la question de la nature des changements structuraux subis par l'échantillon



L'observation par microscopie optique de monocristaux métalliques soumis à des contraintes de traction élevées révèle l'apparition de traces de glissement lors de la déformation plastique

Ces traces ont été interprétées comme la conséquence du glissement de plans cristallins les uns par rapport aux autres