

## **Chapitre 3. Propriétés physiques**

Les propriétés mécaniques des matériaux font essentiellement partie des propriétés physiques. Si on a coutume de les séparer, c'est surtout pour des motifs de commodité didactique car les concepts de base de ces matières diffèrent quelque peu de ceux utilisés dans les études traitant les propriétés mécaniques. Ces matières font intervenir des concepts traditionnels de la physique du solide, fondés notamment sur l'étude du mouvement des électrons. L'importance de ces théories en science des matériaux résulte du fait que l'ensemble des propriétés physiques y compris les propriétés mécaniques peuvent être interprétées de manière unifiée. Ce modèle traditionnel tient compte des principaux développements de la mécanique quantique.

### 3.1 Les propriétés électriques

#### 3.1.1 Conductivité et résistivité électriques

La conduction électrique est une propriété des matériaux d'une grande importance technique. Comme exemples importants de ce type de phénomène, il faut citer le transport de l'énergie électrique sur des grandes distances et le chauffage électrique par résistance.

Dans le premier cas, il faut réduire au maximum les pertes d'énergie en utilisant, dans la fabrication du conducteur électrique, des matériaux ayant une conductivité élevée comme le cuivre ou l'aluminium. Cet objectif explique l'immense intérêt pour la recherche de supraconducteurs utilisables à des températures proches de l'ambiance. Dans le cas du chauffage électrique, il faut adapter la composition du matériau pour transformer le maximum d'énergie électrique en énergie thermique. Un troisième exemple tout aussi important est donné par les semi-conducteurs sur lesquels est basé toute l'électronique moderne (Hi-Fi, ordinateurs, informatique etc.). Les phénomènes de conductivité électrique peuvent être expliqués à l'aide des concepts physico-chimiques, ce sera le but de ce chapitre.

**Un conducteur électrique** est un matériau qui possède des électrons libres permettant le transport d'un courant électrique. Lorsqu'un courant électrique d'intensité «  $I$  » traverse un conducteur de résistance «  $R$  », on observe aux extrémités du conducteur une différence de potentiel «  $V$  » donnée par la loi d'Ohm :

$$V = R.I \qquad \text{Eq 3-1}$$

### Chapitre 3 : Propriétés physiques

Les unités utilisées pour  $V$ ,  $R$  et  $I$  sont le volt ( $V$ ), l'Ohm ( $\Omega$ ) et l'ampère ( $A$ ). Connaissant les dimensions géométriques du conducteur, c'est-à-dire, la section ( $S$ ) et la longueur ( $L$ ), on calcule *la résistance spécifique* ou *résistivité électrique* ( $\rho$ ) du conducteur :

$$\rho = \frac{R.S}{L} = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Eq 3-2}$$

La résistivité ( $\rho$ ), qui s'exprime en  $\Omega.m$ , caractérise la résistance opposée au passage d'un courant électrique dans le matériau, pour une section et une longueur unitaire. Son inverse est *la conductivité électrique* ( $\sigma$ ) qui est donc une mesure de la facilité de passage du courant électrique dans la matière. À partir de la loi d'Ohm et l'équation (Eq 3-1), on obtient :

$$\rho = \frac{V.S}{I.L} \quad \text{Eq 3-3}$$

La figure 3-1 présente un schéma du dispositif servant à mesurer la résistivité électrique.

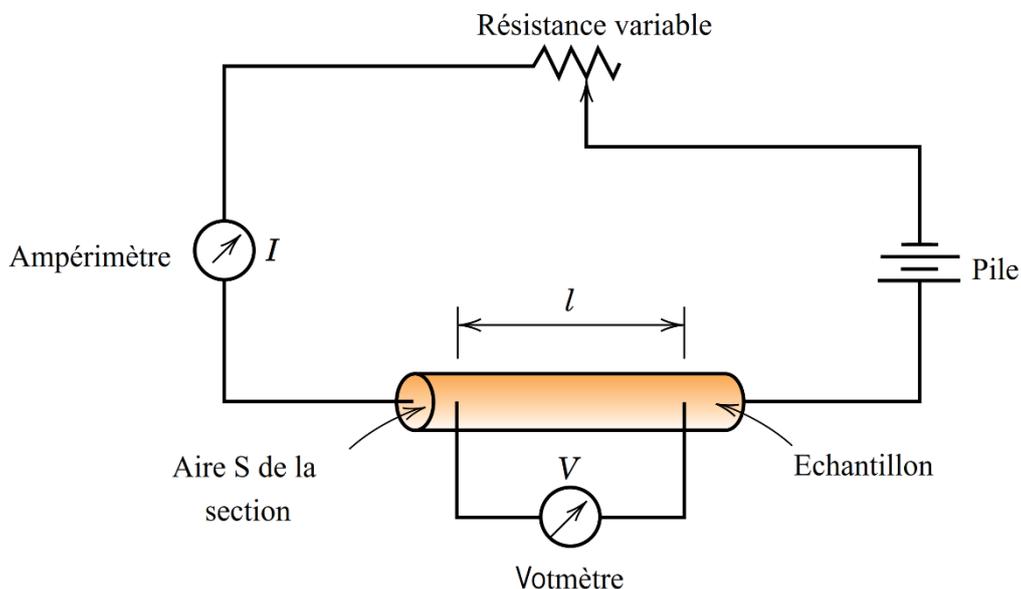


Figure 3-1: Schéma de l'appareillage de mesure de la résistivité électrique

Le transport du courant électrique à travers un conducteur s'accompagne toujours d'un dégagement de chaleur, ce phénomène est appelé « *effet Joule* » :

$$P = VI = RI^2 \quad \text{Eq 3-4}$$

## Chapitre 3 : Propriétés physiques

Où «  $P$  » est *la puissance thermique dégagée*. Celle-ci s'exprime en Watt ( $1 \text{ W} = 1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

La conductivité et la résistivité électriques des matériaux varient très fortement en fonction de la nature de leurs liaisons chimiques, de la composition et de la température (Figure 3-2 et Figure 3-3). Ainsi, à température ambiante, la conductivité électrique varie de  $10^8 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  pour les meilleurs conducteurs métalliques (Cu, Ag) jusqu'à  $10^{-16} \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  pour les isolants électriques les plus performants comme le Polytetrafluoroéthylène (PTFE).

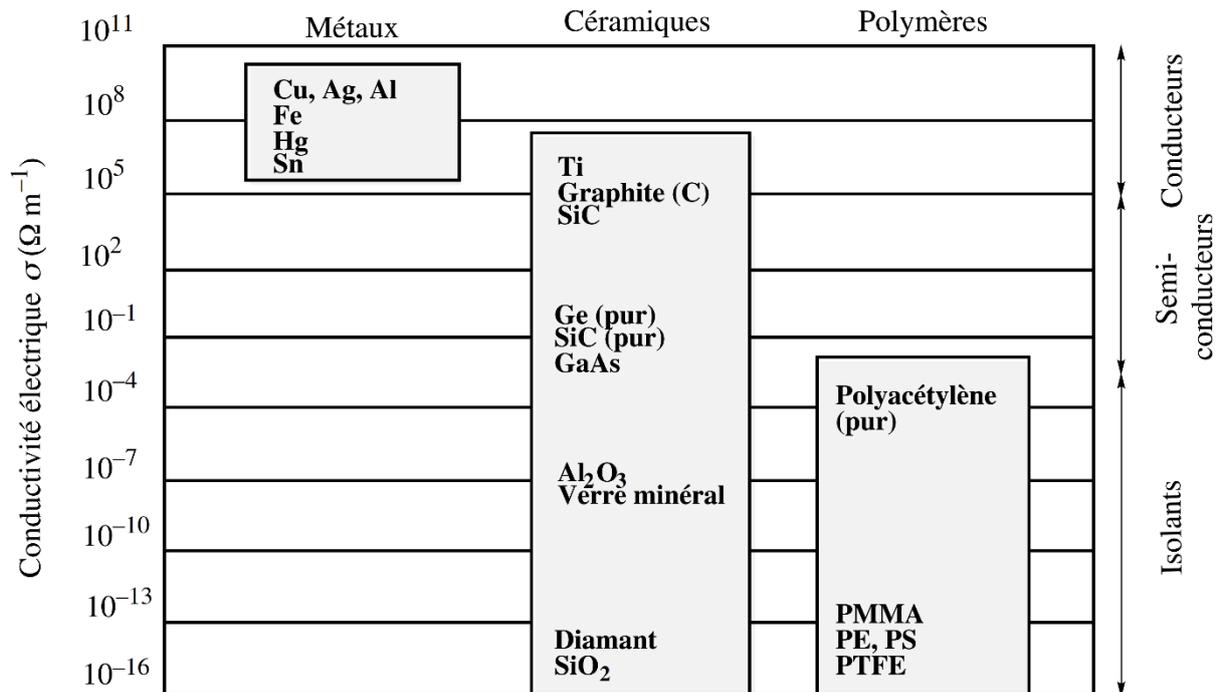


Figure 3-2: Tableau comparatif des valeurs de la conductivité électrique intrinsèque  $\sigma$  pour les différentes classes de matériaux à température ambiante.

Dans certains cas (*matériaux supraconducteurs* à basse température), la résistance devient nulle en dessous d'une température critique. En pratique, pour les matériaux supraconducteurs, la conductivité dépasse  $10^{27} \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . Les métaux possèdent une très grande conductivité électrique à température ambiante et celle-ci augmente lorsque la température diminue. L'emploi du cuivre et de l'aluminium comme matériaux pour le transport de l'énergie électrique est bien connu.

Les céramiques représentent le groupe de matériaux qui a la plus grande variation de conductivité électrique. Ils peuvent être classés en trois groupes: *conducteurs*, *semi-conducteurs* et *isolants*. Ainsi, certains carbures (SiC, TiC) ont des liaisons partiellement

### Chapitre 3 : Propriétés physiques

métalliques. Ils possèdent dans un certain nombre de cas (TiC) une conductivité électrique voisine de celle des métaux. Le graphite pyrolytique possède une conductivité électrique élevée suivant les plans de base de sa structure hexagonale. Certaines céramiques à base d'oxydes d'yttrium, de cuivre, de barium sont supraconductrices à la température de l'azote liquide ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

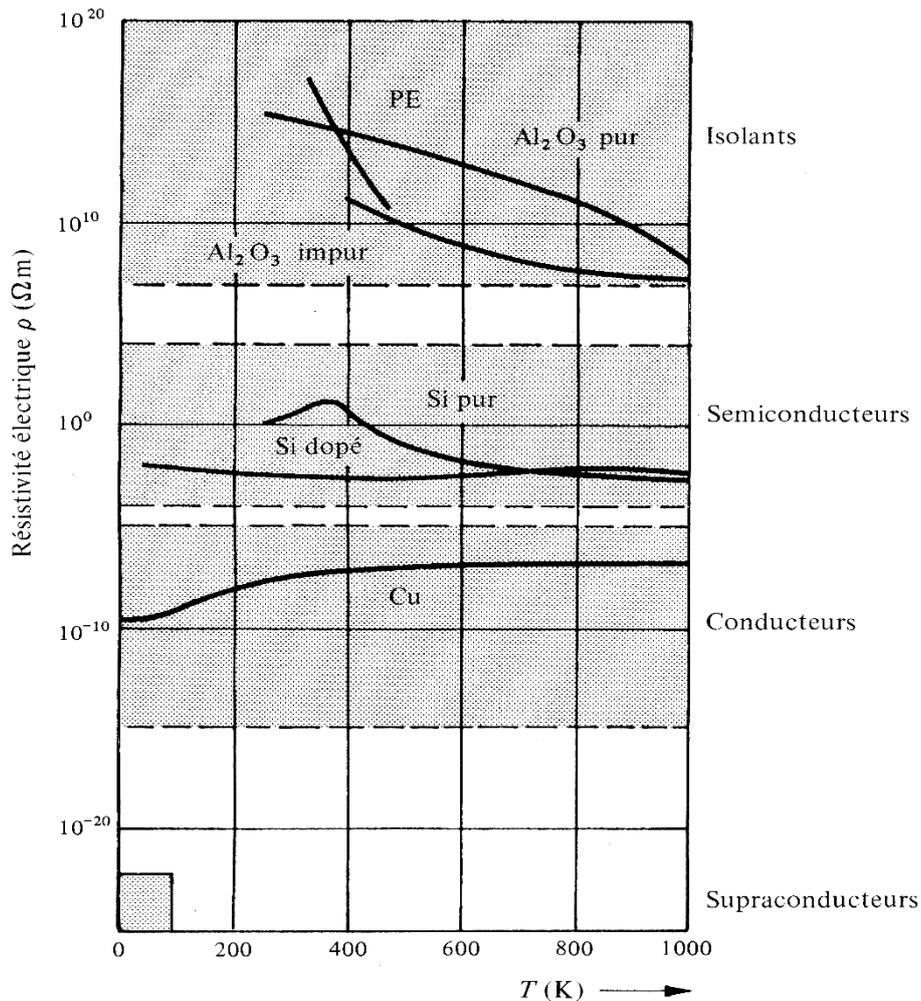


Figure 3-3: Variations de la résistivité électrique des matériaux ( $\rho$ ) en fonction de la température  $T$ . Certains matériaux possèdent une conductivité électrique intermédiaire ( $\sim 10^{-2}$  à  $10^{-4}\ \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ) entre celle des métaux et celle des isolants ; ces matériaux sont appelés **semi-conducteurs**. Les semi-conducteurs les plus courants (Si, Ge) sont des matériaux à liaisons covalentes. Leur conductivité électrique intrinsèque est de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $1\ \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . Celle-ci est très sensible à la présence d'impuretés.

Parmi les matériaux céramiques isolants, on distingue un grand nombre de composés à liaison ionique, covalente ou covalente polaire comme la silice amorphe, le quartz, le mica

### Chapitre 3 : Propriétés physiques

---

(phyllosilicate) et le diamant qui est caractérisé par une conductivité électrique environ  $10^{21}$  fois plus faible que celle du graphite.

Les polymères sont dans leur grande majorité des isolants électriques. Ainsi, on connaît l'emploi du polyéthylène (PE) comme isolant électrique pour les câbles à haute (200 kV) et basse tensions.

On développe actuellement certains *polymères conducteurs* comme le polyacétylène. Ces polymères conducteurs sont caractérisés par la présence de double liaisons conjuguées qui confèrent une certaine mobilité aux électrons. Les semi-conducteurs organiques font actuellement l'objet d'une recherche intensive.

Du point de vue de leur structure électronique, on ne distingue que deux classes de matériaux : *les conducteurs et les isolants*. Les conducteurs (métalliques surtout) sont des matériaux dont la dernière bande occupée est incomplète. Par contre, dans les isolants et les semi-conducteurs, tous les niveaux énergétiques des bandes de valence sont occupés par des électrons. *A zéro degré Kelvin*, sous l'action d'un champ électrique modéré et en l'absence de toute autre excitation extérieure comme la lumière par exemple, on observerait qu'un déplacement électronique (courant électrique) se produit chez les conducteurs, tandis que dans le cas des isolants et des semi-conducteurs, il ne se produirait aucun mouvement d'électrons. Il n'existe donc pas de différence qualitative entre un isolant et un semi-conducteur, ce qui les différencie est uniquement la largeur de la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction.

#### **Remarques :**

- On appelle « **bande interdite** », la différence d'énergie  $E_D$  (ou parfois  $E_g$ ) qui sépare la dernière bande occupée de la première bande vide, car aucun électron ne peut avoir une énergie comprise entre celle du niveau supérieur de la bande de valence et celle du niveau inférieur de la bande de conduction.
- Si la largeur de la bande interdite est voisine de 1 eV, un certain nombre d'électrons sont excités, à température ambiante et au-dessus de la bande de valence vers la bande de conduction. On aura alors affaire à un semi-conducteur. Quand la largeur de la bande interdite est supérieure à 2 eV, l'excitation des électrons n'est plus possible à l'ambiance et l'on parle alors d'un isolant.

### Chapitre 3 : Propriétés physiques

Si on compare la variation de la conductivité électrique dans les métaux et les semi-conducteurs en fonction de la température, on observe une allure très différente. Ainsi, dans les métaux purs (Figure 3-4) à très basse température ( $T < 10$  K), la conductivité ne varie pratiquement pas avec  $T$ . A plus haute température, elle diminue fortement avec la température.

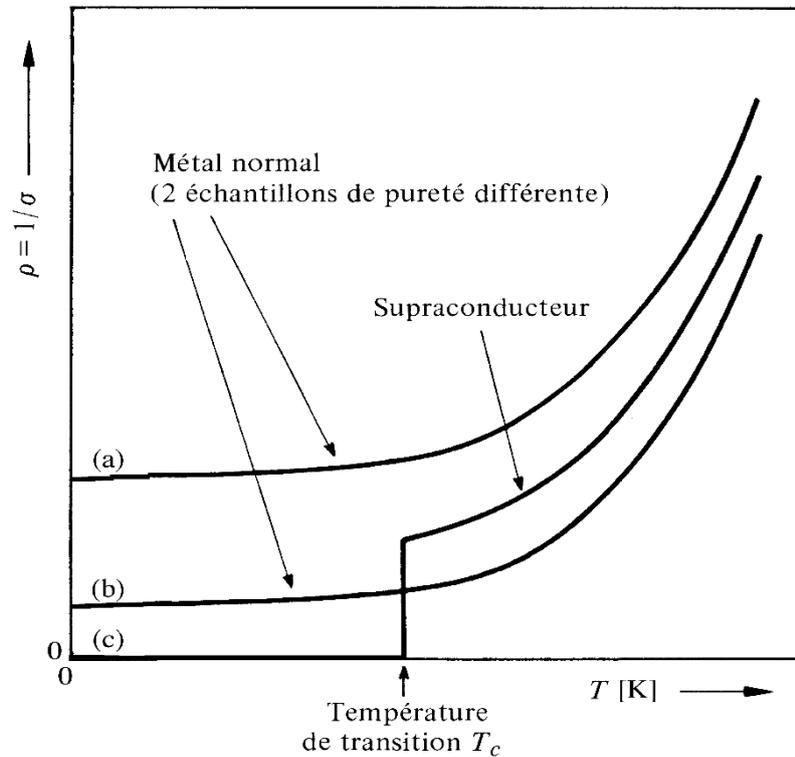


Figure 3-4 : Variation de la résistivité d'un métal normal à densité de défauts élevées (a) et à plus faible densité de défauts (b) et d'un métal supraconducteur (c) avec la température. La température  $T_c$  marque la transition entre l'état conducteur et supraconducteur.

Dans le cas des semi-conducteurs (Figure 3-4), la conductivité, qui est nulle à basse température (résistivité infinie), augmente avec  $T$  dans certains domaines de températures. Leur conductivité évolue donc généralement de manière opposée à celle des métaux. Cette différence de comportement découle du fait que dans les métaux, le nombre d'électrons mobiles ne varie pas avec la température ; leur conductivité diminue lorsque la température augmente parce que la mobilité des électrons décroît !

Dans les semi-conducteurs, c'est le nombre de porteurs qui augmente avec la température car, par activation thermique, un nombre de plus en plus élevé d'électrons passe de la bande de valence à la bande de conduction. Comme le représente la figure 3-5, la conductivité électrique est directement proportionnelle au nombre d'électrons mobiles présents dans les matériaux.

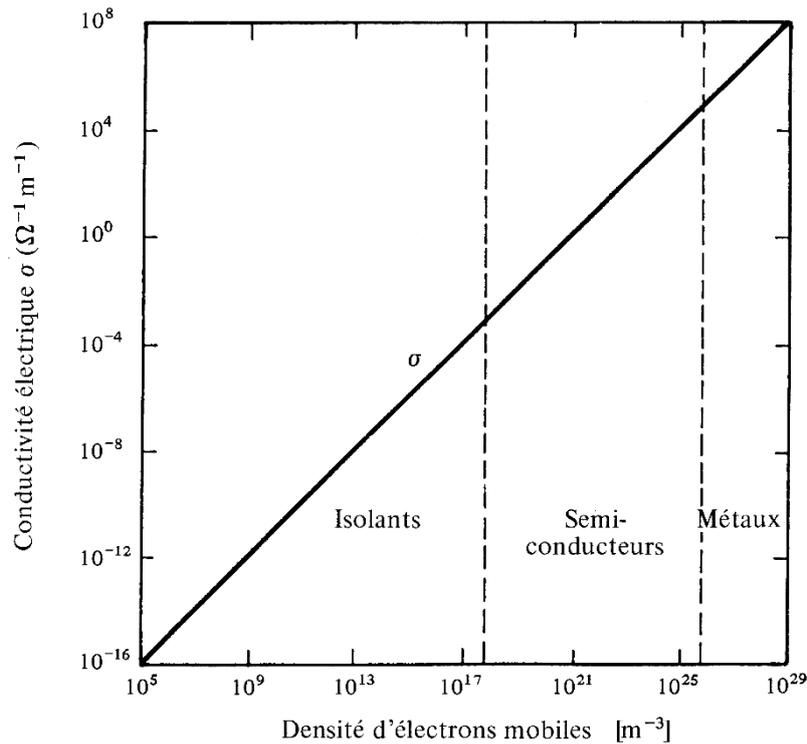


Figure 3-5: Représentation schématique de la variation de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) en fonction de la densité d'électrons mobiles.

### 3.1.2 Conductivité électrique des métaux

Contrairement à ce que beaucoup d'élèves peuvent penser, l'or n'est pas le meilleur métal concernant la conductivité dans la vie courante, mais il ne s'oxyde pas et résiste aux acides « usuels ». Souvent, dans les composants électroniques, le cuivre est recouvert d'or (pour les processeurs d'ordinateur par exemple). Son utilisation est souvent préférée, parce qu'il a une très bonne conductivité et qu'il n'est pas cher. Son seul problème reste dans son oxydation. L'argent s'oxyde beaucoup moins vite que le cuivre et c'est pour cela qu'il est utilisé dans du matériel de haute gamme. C'est un bon compromis entre son prix, son oxydation et surtout sa conductivité. Dans le *Tableau 3-1*, une liste des métaux les plus conducteur électriquement parlant, classés par ordre du meilleur au moins bon.

Tableau 3-1: Résistivités de quelques métaux purs et alliages.

Métal ou alliage de métaux	Résistivité à 300 K ( $\Omega \cdot m$ )
Argent	$16 \times 10^{-9}$
Cuivre	$17 \times 10^{-9}$
Or	$22 \times 10^{-9}$
Aluminium	$28 \times 10^{-9}$

### Chapitre 3 : Propriétés physiques

Magnésium	$43 \times 10^{-9}$
Bronze	$55 \times 10^{-9}$
Zinc	$61 \times 10^{-9}$
Laiton	$71 \times 10^{-9}$
Cadmium	$76 \times 10^{-9}$
Nickel	$87 \times 10^{-9}$
Fer	$100 \times 10^{-9}$
Platine	$111 \times 10^{-9}$
Étain	$120 \times 10^{-9}$
Plomb	$208 \times 10^{-9}$
Constantan (Cu-Ni)	$500 \times 10^{-9}$
Mercure	$941 \times 10^{-9}$
Nichrome	$1\,000 \times 10^{-9}$

La résistivité des bons conducteurs, comme le cuivre ou l'argent, reste pratiquement constante à des températures inférieures à 10 K ( $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Pour un certain nombre de métaux, de composés intermétalliques et de céramiques appelés supraconducteurs (*Tableau 3-2*), il existe une température critique  $T_c$  au-dessous de laquelle le libre parcours moyen des électrons devient infini et la résistivité électrique est nulle (Figure 3-4). Ainsi, si on induit un courant électrique dans un supraconducteur, en l'absence de champ magnétique, ce courant peut se maintenir quasiment indéfiniment. On déduit de ce type d'expérience que la conductivité  $\sigma$  de ce type de matériau est supérieure à  $10^{25}\text{ }\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . Cette valeur est  $10^{17}$  fois plus grande que celle du cuivre pur à basse température.

Les températures critiques déterminées pour les premiers matériaux supraconducteurs découverts au début du siècle étaient trop basses pour un grand nombre d'applications techniques. Les progrès extraordinaires accomplis récemment, laissent entrevoir la possibilité de réaliser des matériaux supraconducteurs à température proche de l'ambiance. Ceci ouvrirait la voie à des progrès industriels exceptionnels.

*Tableau 3-2 : Valeurs des températures critiques  $T_c$  pour certains matériaux supraconducteurs.*

Métaux, composés	$T_c$ (K)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	92
$\text{Nb}_3\text{Ge}$	23,4
$\text{Nb}_3\text{Sn}$	15
Nb	9,25
Pb	7,2

Hg	4,15
Sn	3,7
Al	1,18
Zn	0,85
Zr	0,6
Ti	0,4

---

### 3.2 Les propriétés thermiques

#### 3.2.1 Conductivité thermique

La conductivité thermique ( $\lambda$ ) est une caractéristique propre à chaque matériau, elle indique la quantité de chaleur qui se propage par conduction thermique et s'exprime en W/mK (Figure 3-6):

- En 1 seconde,
- À travers 1 m<sup>2</sup> d'un matériau,
- Épais d'un 1 m,

Lorsque la différence de température entre les deux faces est de 1 K (1 K = 1°C).

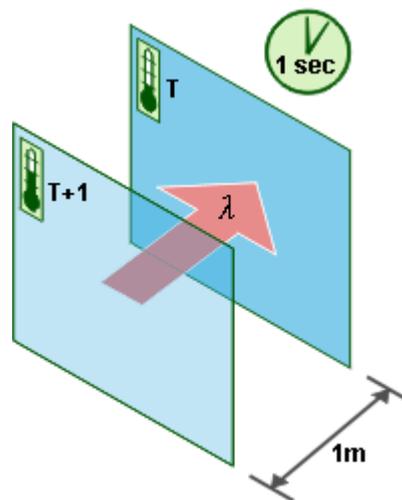


Figure 3-6: Mesure de la conductivité thermique.

Plus la conductivité thermique est élevée, plus le matériau est conducteur de chaleur. Plus elle est faible, plus le produit est isolant. Le coefficient n'est valable que pour les matériaux homogènes. Il n'a pas de sens pour les matériaux hétérogènes au travers desquels la chaleur se propage en même temps par conduction, convection et rayonnement. Le coefficient de

## Chapitre 3 : Propriétés physiques

---

conductivité thermique  $\lambda$  d'un matériau varie en fonction de la température et de l'humidité de celui-ci.

Les documentations technico-commerciales des matériaux devront donc préciser avec la valeur du  $\lambda$  les conditions dans lesquelles cette valeur est obtenue. Généralement, les valeurs normales d'utilisation sont obtenues à températures entre 10°C et 20°C.

Pratiquement on distinguera :

---

$\lambda_i$	Conductivité thermique d'un matériau dans une paroi intérieure ou dans une paroi extérieure, à condition que le matériau soit protégé contre l'humidité due à la pluie ou à la condensation.
$\lambda_e$	Conductivité thermique d'un matériau dans une paroi extérieure qui n'est pas protégé contre l'humidité due à la pluie ou à la condensation.

---

**Remarque** :  $\lambda$  est une caractéristique physique du matériau indépendant de sa forme.

### 3.2.2 Conductivité thermiques de quelques classes des matériaux.

Les coefficients de conductivité thermique des matériaux varient énormément en fonction de la nature de ceux-ci (*Figure 3-7*).

- **Les métaux** : 35 (plomb) à 380 (cuivre) W/mK.
- **Les pierres** : 1,4 (pierre demi-fermes) à 3,5 (pierres lourdes) W/mK.
- **Les bétons lourds** : 1,3 (non armé sec) à 2,2 (armé humide) W/mK.
- **Les briques** : 0,22 (léger sec) à 1,61 (lourd humide) W/mK.
- **Le bois** : 0,13 (résineux sec) à 0,20 (feuillu humide) W/mK.
- **Les isolants** : 0,035 (polyuréthane revêtu) à 0,090 (vermiculite expansée en panneau) W/mK. Ainsi, il est facile à déduire que :
  - ✓ Le cuivre est plus de 10 000 fois plus conducteur de chaleur que le polyuréthane.
  - ✓ Le polyuréthane conduit 100 fois moins la chaleur que la pierre lourde

	sec	hum.	
Matériaux isolants	0,028		polyuréthane
	0,040		laine minérale, liège
	0,058		vermiculite
	0,065		perlite
Bois et dérivés	0,17	0,19	feuillus durs
	0,12	0,13	résineux
Maçonneries	0,27	0,41	briques 700-1000 kg/m <sup>3</sup>
	0,54	0,75	briques 1000-1600 kg/m <sup>3</sup>
	0,90	1,1	briques 1600-2100 kg/m <sup>3</sup>
Verre	1,0	1,0	
Béton armé	1,7	2,2	
Pierres naturelles	1,40	1,69	tuft, pierre tendre
	2,91	3,49	granit, marbres
Métaux		45	acier
		203	aluminium
		384	cuivre

Figure 3-7: Conductivité thermique des différentes classes des matériaux.

### 3.2.3 Aspects macroscopiques de la conduction : lois de Fourier

L'essentiel sur l'aspect macroscopique de la conductivité thermique a été dit par Fourier en 1822. Celui-ci a été le premier à exprimer de manière précise la proportionnalité entre **le flux thermique** ( $Q$ ) et **le gradient de température** ( $dT/dx$ ).

Lorsqu'il existe une différence de température entre les deux extrémités d'un conducteur distantes de ( $dx$ ), il s'établit un flux de chaleur ( $Q$ ) qui est analogue à un courant électrique résultant d'une différence de potentiel. Dans le cas d'un écoulement thermique unidirectionnel dans un matériau isotrope, le flux de chaleur ( $Q$ ) exprimé en  $Wm^{-2}$ , et la différence de température ( $dT$ ) sont liés par la relation suivante (c'est la première loi de Fourier) :

$$Q = k \frac{dT}{dx} \quad \text{Eq 3-5}$$

Le coefficient de proportionnalité reliant le flux thermique ( $Q$ ), ( $dT/dx$ ) est le gradient de température dans la direction ( $x$ ), et ( $k$ ) le coefficient de conductivité thermique en ( $Wm^{-1}K^{-1}$ ). Cette expression est analogue à la première loi de Fick donnant le flux de diffusion de la matière. La première loi de Fourier ne s'applique que si le gradient de température reste constant

dans le temps. Si le gradient de température n'est pas constant, la variation de la température en un point du conducteur en fonction du temps est donnée par la seconde loi de Fourier:

$$\frac{dT}{dt} = D_T \frac{d^2T}{dx^2} \quad \text{Eq 3-6}$$

Le coefficient de diffusion thermique ( $D_T$ ) de l'équation 3-6 est relié à la conductivité thermique ( $k$ ) par la relation :

$$D_T = \frac{k}{\rho C_p} \quad \text{Eq 3-7}$$

Dans cette expression,  $C_p$  est la capacité calorifique massique (chaleur spécifique) à pression constante et  $\rho$  la masse volumique. L'équation 3-6 donne la vitesse à laquelle une onde thermique plane se propage de manière unidirectionnelle dans une substance conductrice isotrope. La seconde loi de Fourier est analogue à la seconde loi de Fick, et le même type de solutions mathématiques est applicable dans les deux cas.

### 3.2.4 Mécanismes de conduction thermique

La conductivité thermique ( $k$ ) se calcule à partir de la cinétique des gaz :

$$k = \frac{1}{3} C_v l v \quad \text{Eq 3-8}$$

Dans cette formule, ( $C_v$ ) représente la capacité calorifique à volume constant, ( $v$ ) la vitesse des particules vecteurs de la conductivité et ( $l$ ) leur libre parcours moyen. Cette formule s'applique aussi bien dans le cas de la conductivité thermique électronique que dans le cas de la conductivité thermique phonique du réseau.

Nous avons vu précédemment (*Figure 3-5*) que la conductivité électrique était directement proportionnelle au nombre d'électrons mobiles présents dans les matériaux. Dans le cas des métaux qui ont une densité d'électrons mobiles supérieure à  $10^{23}$  par  $\text{cm}^3$ , la conductivité thermique est également proportionnelle à la densité d'électrons mobiles. Dans ce cas, l'énergie thermique est véhiculée presque exclusivement par les électrons.

## Chapitre 3 : Propriétés physiques

---

Comme nous l'avons vu précédemment aussi, il existe des solides qui sont connus pour être des isolants électriques mais qui conduisent la chaleur aussi bien que les métaux. Cette observation nous amène à penser qu'il existe au moins un autre mécanisme de conduction thermique que celui faisant intervenir des électrons mobiles. Le mécanisme qui est en majeure partie responsable du transport de la chaleur dans les isolants électriques fait intervenir *les vibrations du réseau cristallin*. On parle dans ce cas de conductivité thermique de réseau ou conductivité thermique par *phonons*.

Dans un solide, les atomes vibrent constamment autour de leur position d'équilibre et l'amplitude des vibrations croît avec la température. Si on fournit de l'énergie thermique à une extrémité d'un cristal, l'amplitude des vibrations atomiques augmente à cette extrémité. À cause des forces interatomiques qui assurent la cohésion du cristal, tout mouvement d'un atome influence ses voisins immédiats et se transmet de proche en proche sous la forme d'une onde dans la direction du gradient thermique. *C'est par ce mécanisme que la chaleur est conduite dans les isolants électriques.*

### 3.3 Les propriétés magnétiques

#### 3.3.1 Notions de base sur le magnétisme

Les propriétés magnétiques des matériaux ont un rôle majeur dans des domaines comme les machines électriques (moteurs électriques, génératrices, transformateurs) et le stockage de l'information (bandes et pistes magnétiques, disques durs). Dans cette partie, nous décrirons d'une manière très simplifiée, les comportements magnétiques les plus fréquents des matériaux ainsi que le caractère exceptionnel de leurs propriétés, tels que les aimants.

On peut assimiler la circulation des électrons sur les orbitales atomiques à un courant électrique tournant en boucle. Ce mouvement génère un moment magnétique perpendiculaire au plan de l'orbitale. De même, un électron qui tourne sur lui-même génère un moment magnétique, qui est toujours le même en intensité mais affecté d'un signe (+) ou (-) selon le sens de rotation.

Si toutes les couches électroniques d'un atome sont remplies, la somme de ces courants est nulle et cet atome n'aura aucun moment magnétique résultant. Il sera insensible à un champ magnétique externe et fera partie des matériaux diamagnétiques. C'est le cas des gaz rares, du carbone diamant ou du magnésium. Seuls les atomes dont les couches sont incomplètes possèdent un moment magnétique. Mais il faut considérer deux cas :

- Les atomes comportant un seul électron sur la couche externe sont faiblement sensibles à un champ magnétique externe. Ils font partie des matériaux *paramagnétiques*. C'est le cas du sodium et des alcalins. D'autres atomes paramagnétiques possèdent un moment magnétique non nul mais il n'y a pas d'orientation globale possible car l'agitation thermique désorganise constamment l'alignement des dipôles (nombreuses céramiques). Tous ces matériaux (les plus nombreux) sont très intéressants pour construire des appareils insensibles aux champs externes.
- A l'état solide, seuls les éléments ayant une couche interne incomplète auront une forte sensibilité à un champ magnétique externe. Ils constituent la famille des matériaux *ferromagnétiques*. Les dipôles atomiques s'alignent tous sur une grande distance dans le sens du champ externe et forment des domaines magnétiques à orientation commune. Cet « ordre interne » intense peut n'apparaître que si un champ externe les suscite et disparaître avec lui, ou bien subsister en l'absence du champ : il s'agit des aimants permanents, capables eux-mêmes de créer un champ magnétique autour d'eux.

L'effet ferromagnétique est détruit par l'agitation thermique et tous les matériaux ferromagnétiques possèdent une température limite dite température de Curie, au-delà de laquelle ils deviennent paramagnétiques. La plupart des matériaux ferromagnétiques sont rares. Citons le fer, le cobalt et le nickel, les plus importants, mais aussi les « terres rares », comme le terbium ou le samarium qui sont utilisés pour la fabrication d'aimants de très hautes performances.

*Le ferrimagnétisme* est un cas particulier de ferromagnétisme appliqué aux composés. Le matériau étant constitué d'atomes différents, ceux-ci génèrent des moments magnétiques différents. Ces moments s'annulent en partie mais la résultante conduit à un comportement de type ferromagnétique. C'est le cas de certains matériaux de grande importance technologique tels que les ferrites qui sont des mélanges d'oxydes de fer et d'autres métaux (Ni, Zn, Ba). Ils ont permis de fabriquer à partir de poudre des aimants d'efficacité moyenne mais très faciles à mettre en forme (magnets).

### 3.3.2 Induction magnétique, perméabilité et susceptibilité

Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur  $H$  (exemple de l'aimantation due à la circulation d'un courant dans un solénoïde et exprimé en  $A.m^{-1}$ ) il se crée dans le vide un champ d'induction

### Chapitre 3 : Propriétés physiques

---

magnétique  $B_0$ , capable de susciter un comportement magnétique dans un matériau.  $B$  est exprimée en tesla ( $T$ ) et est proportionnelle au champ  $H$  :

$$B_0 = \mu_0 \cdot H \quad \text{Eq 3-9}$$

Où :  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide, en henry ( $H$ ) par mètre ( $\mu_0=4\pi 10^{-7} Hm^{-1}$ ).

En présence de matière, on observe l'induction ( $B$ ) et on peut définir  $\mu$ , la perméabilité magnétique du milieu :

$$B = \mu \cdot H \quad \text{Eq 3-10}$$

On définit plus souvent la perméabilité relative  $\mu_r$  du milieu :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad \text{Eq 3-11}$$

Une autre approche consiste à introduire la notion d'aimantation «  $M$  », et à dire que l'induction ( $B$ ) dans la matière peut aussi s'écrire :

$$B = \mu_0(H + M) \quad \text{Eq 3-12}$$

L'aimantation représente le champ magnétique local induit par le champ magnétique extérieur ( $H$ ).

L'aimantation est donc proportionnelle à  $H$ . On peut alors écrire :

$$M = \mu_r \cdot H \quad \text{Eq 3-13}$$

$$B = \mu_0 \cdot H (1 + X_r) \quad \text{Eq 3-14}$$

En comparant l'équation 3-14 à l'équation 3-10 on trouve :

$$\mu = \mu_0 (1 + X_r) \quad \text{Eq 3-15}$$

Où :  $X_r$  est la susceptibilité magnétique relative du matériau.

C'est une grandeur sans dimension, reliée à  $\mu_r$  par la relation :

$$\mu_r = 1 + X_r \quad \text{Eq 3-16}$$

- Les matériaux diamagnétiques ont une susceptibilité  $X_r$  négative très petite (environ  $-10^{-6}$ ).
- Les matériaux paramagnétiques ont un  $X_r$  positif compris entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$ .
- Les matériaux ferromagnétiques ont un  $X_r$  positif très grand, compris entre  $10^3$  à  $10^6$ .

### 3.3.3 Courbe d'aimantation, boucle d'hystérésis

La courbe donnée dans la *Figure 3-8* est la courbe d'aimantation d'un matériau ferromagnétique. Elle est obtenue en mesurant l'induction ( $B$ ) en fonction d'un champ externe (d'excitation)  $H$ , variant de 0 à  $+H_s$ , puis de  $+H_s$  à  $-H_s$  et enfin de  $-H_s$  à  $+H_s$ .

$B_s$  est l'aimantation à saturation du matériau, obtenue pour le champ extérieur  $H_s$ .

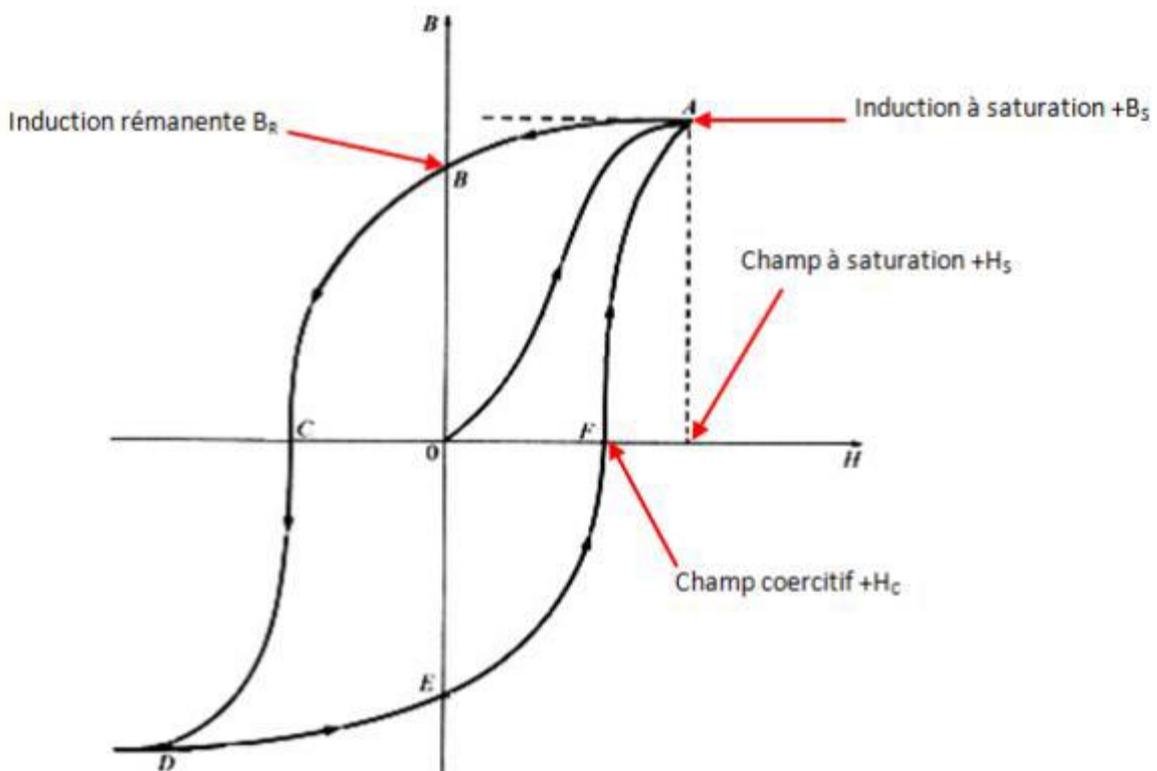


Figure 3-8 : Courbe d'aimantation, boucle d'hystérésis

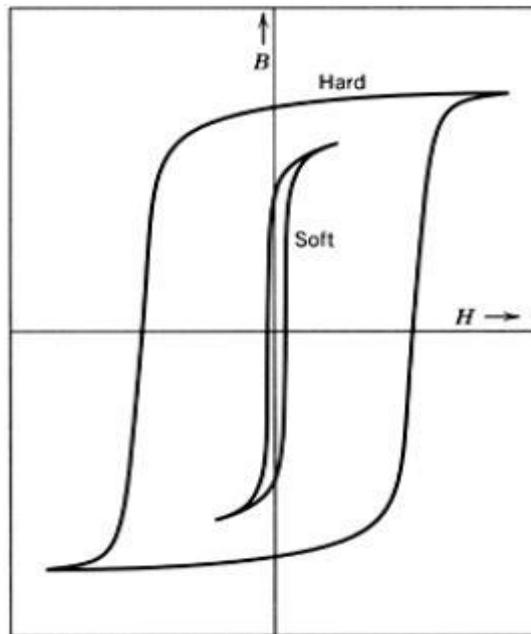
### Chapitre 3 : Propriétés physiques

---

- En O (point de départ de la courbe), le matériau contient des domaines magnétiques dont l'orientation est globalement nulle.
- Le long de la partie OA de la courbe, le champ augmente jusqu'à la saturation. C'est la courbe de première aimantation. Les domaines évoluent vers un seul domaine de même orientation et la saturation est atteinte quand l'induction devient constante,  $B_s$ , pour le champ  $+H_s$ .
- Le champ décroît jusqu'à 0 quand on parcourt la courbe AB. Les domaines réapparaissent mais la réorganisation n'est pas complète et, au point B, pour  $H = 0$  il subsiste une induction rémanente  $B_R$ .
- Il faut appliquer un champ de sens opposé pour annuler  $B_R$ . Ceci est atteint au point C pour la valeur du champ  $-H_c$ , dit champ coercitif.
- Lorsque le champ continue vers les valeurs négatives (courbe CD), on atteint la saturation inverse du point A pour la valeur  $-H_s$ . Un seul domaine magnétique s'est à nouveau formé mais il est orienté dans le sens contraire de celui qui existait en A.
- Si le champ évolue à nouveau vers les valeurs positives, on décrit la partie DEFA, symétrique par rapport à O de la courbe analysée.

Cette courbe décrit la boucle d'hystérésis de l'aimantation, et permet de mesurer les paramètres caractéristiques du ferromagnétisme d'un matériau donné que sont  $B_s$ ,  $B_R$ ,  $H_s$  et  $H_c$ . Dans le cas que nous venons de considérer, le matériau est devenu *un aimant permanent*, caractérisé par  $B_R$ . L'aire de la boucle représente *l'énergie dépensée* pour réorienter les domaines magnétiques au cours du cycle. Cette énergie est dissipée sous forme de chaleur (pertes magnétiques). C'est surtout cette énergie qui fait chauffer la carcasse magnétique d'un transformateur fonctionnant à 50 Hz. La courbe précédente est celle des matériaux magnétiques durs, que sont les aimants.

Il existe la catégorie des matériaux magnétiques doux, dont la courbe d'hystérésis est très haute et très étroite. La courbe donnée dans la *Figure 3-9* compare la courbe d'aimantation de ces deux types de matériaux (magnétiques durs et magnétiques doux).



*Figure 3-9 : Comparaison entre la courbe d'aimantation d'un matériau magnétique dur et celle d'un matériaux magnétique doux*

Ces matériaux sont destinés à produire une très forte induction sous l'effet d'un champ externe. Ils servent à « canaliser » les champs magnétiques dans de nombreux appareils électrotechniques (moteurs, transformateurs, blindages magnétiques, noyaux des électroaimants) mais ne doivent pas conserver d'aimantation.

### 3.4 Les propriétés optiques

#### 3.4.1 Les interactions des photons et des solides

La lumière est une onde électromagnétique traversant le vide à la vitesse constante ( $c$ ) de  $3.10^8$ m/sec, et dont la fréquence ( $\nu$ ) et la longueur ( $\lambda$ ) sont liées par  $c=\lambda\nu$ . Le spectre des ondes électromagnétiques couvre une très grande gamme de fréquences (ou de longueurs d'onde), dans laquelle la lumière visible par l'œil humain occupe une très petite région.

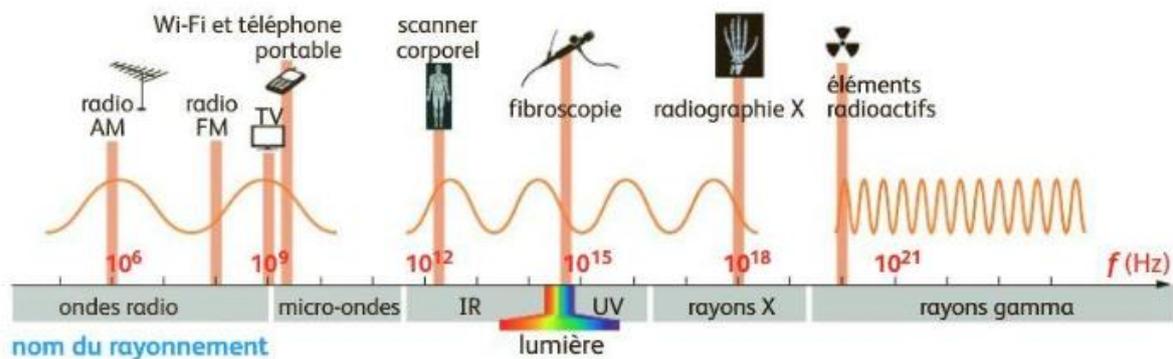


Figure 3-10: Spectre des ondes électromagnétiques

L'aspect corpusculaire d'une onde électromagnétique que décrit la mécanique quantique permet aussi de décrire la lumière sous forme de photon dont l'énergie s'écrit :

$$E = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} \quad \text{Eq 3-17}$$

Où ( $h$ ) est la constante de Planck =  $6.63 \cdot 10^{-34}$  J.sec.

#### 3.4.2 Lumière, électrons et atomes

Lorsque la lumière rencontre des atomes ou des ions, on constate deux phénomènes :

- **La polarisation électronique** : La variation de la composante champ électrique d'une onde électromagnétique est influencée par la proximité des électrons situés sur les orbitales externes de l'atome. Ceci produit la polarisation de l'onde lumineuse et la déformation des orbitales créant un effet de dipôle sur

l'atome. Les effets en sont l'absorption de certaines fréquences et la réfraction (diminution de la vitesse de propagation de l'onde).

- **Les transitions électroniques :** L'interaction entre la lumière et l'atome peut se traduire en termes d'absorption/émission d'énergie et provoquer le passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre. Ceci n'est possible que si l'énergie du photon égale exactement la différence d'énergie quantifiée qui existe entre les deux niveaux. Cette transition conduit à un état excité instable qui disparaît très vite quand l'électron retrouve son niveau d'énergie initial. L'atome émet alors un nouveau photon de même énergie que le photon incident. S'il y a conservation de l'énergie dans ce phénomène d'absorption/réémission, l'onde émise n'a pas la même direction ni la même phase que l'onde incidente.

### 3.4.3 Les propriétés optiques des métaux et alliages

Si on reprend certaines conclusions de la théorie des bandes dans le cas d'un atome métallique, les atomes métalliques présentent une suite continue d'états d'énergie qui **leur permet d'absorber pratiquement toutes les radiations** jusqu'aux rayons X et de les réémettre instantanément. *Ceci explique la couleur brillante et réfléchissante de presque tous les métaux.* On constate que la réflectivité ( $R$ ) est très élevée, souvent supérieure à 0,95. Le spectre d'émission d'une surface métallique est presque identique au spectre incident (surtout pour l'argent et l'aluminium). Toutefois, quelques longueurs d'onde particulières sont parfois absorbées et non réémises sous forme de lumière (mais de chaleur par exemple).

C'est le cas des métaux « jaunes ou rouges » tels que le cuivre, l'or, le rubidium et leurs alliages. Des rayonnements ultraviolets sont absorbés par les électrons internes (couche 3 ou 4d incomplète) et non réémis, ce qui conduit à un rayonnement réfléchi accentué du côté des couleurs complémentaires au bleu, soit le jaune. Notons enfin qu'en dessous d'une épaisseur de 0,1 micron, les métaux deviennent transparents, mais colorés, car absorbant le plus souvent certaines fréquences particulières.

### 3.4.4 Les propriétés optiques des non métaux

Du fait de la structure de leurs bandes d'énergie électronique, ces matériaux ne réfléchissent pas facilement la lumière et ils peuvent être :

## Chapitre 3 : Propriétés physiques

---

- Transparents car n'absorbant pas les photons.
- Colorés car absorbant sélectivement certaines longueurs d'onde.

Outre ces phénomènes, ils sont aussi le siège de la réfraction et de la transmission.

### 3.4.4.1 La réfraction

En passant du vide à un solide transparent, la lumière voit sa vitesse diminuer et sa trajectoire modifiée, manifestant le phénomène bien connu de la réfraction. On définit ( $n$ ), l'indice de réfraction, comme  $n=c/v$ , où ( $v$ ) est la vitesse de la lumière dans le solide considéré. L'indice ( $n$ ) dépend de la longueur d'onde, ce qui conduit au phénomène de *dispersion des composantes de la lumière blanche* par passage à travers un dioptre.

On démontre qu'il existe une relation directe entre le comportement diélectrique (isolant) d'un solide et son indice de réfraction. De nombreux procédés optiques sont fondés sur cette propriété.

**Exemple** : Pour capter le maximum de lumière, les fabricants d'optique recouvrent les lentilles de très fins revêtements de composés diélectriques, comme  $MgF_2$ , pour permettre à la lumière de rentrer dans le milieu optique sous un angle de diffraction plus important.

### 3.4.4.2 La réflexion

En passant d'un matériau (ou d'un milieu non solide) transparent à un autre, une partie de la lumière est réfléchi et on détermine la réflectivité  $R = \frac{I_R}{I_0}$ , qui dépend de la longueur d'onde.

Si le trajet lumineux est normal à la surface du dioptre  $R=(n_2-n_1)/(n_2+n_1)$ , sinon ( $R$ ) dépend de l'angle d'incidence. Ainsi, la réflexion de la lumière augmente avec la valeur de ( $n$ ). A titre d'exemple, le verre normal possède un  $R$  voisin de 0,05 (c'est-à-dire 5% de rayons réfléchis).

### 3.4.4.3 L'absorption

L'absorption de la lumière par un isolant suppose que l'énergie du photon incident peut être transmise intégralement à l'un des électrons périphériques d'un atome du solide, provoquant un état excité qui sera suivi d'un phénomène de réémission un peu plus tard. Si c'est toujours le cas pour les métaux, il en va différemment avec les matériaux isolants ou semi-conducteurs du fait

### Chapitre 3 : Propriétés physiques

---

de la séparation énergétique (bande interdite, ou « band gap » en anglais) entre bande de valence et bande de conduction).

Il y a absorption si l'énergie du photon est supérieure au  $\Delta E$  de la bande interdite :  $h\nu > E_g$ . Dans ce cas, l'électron qui absorbe passe dans la bande de conduction et laisse un trou dans la bande de valence.

Trois situations sont donc à considérer selon la valeur de la bande interdite  $E_g$  du matériau, comparée aux deux frontières du spectre visible :  $\lambda = 0,4 \mu\text{m}$ , frontière du spectre visible du côté violet, et  $\lambda = 0,7 \mu\text{m}$ , du côté rouge.

On déduit que :  $E_g = 3,1 \text{ eV}$  pour absorber  $\lambda = 0,4 \mu\text{m}$ , et  $E_g = 1,8 \text{ eV}$  pour absorber  $\lambda = 0,7 \mu\text{m}$ .

- Si  $E_g$  est inférieur à  $1,8 \text{ eV}$ , toutes les longueurs d'onde du visible seront facilement absorbées. Le comportement optique **sera celui des métaux** et ces matériaux seront **opaques à la lumière**.
- Si  $E_g$  est compris entre  $1,8$  et  $3,1 \text{ eV}$ , seules les longueurs d'ondes supérieures à une certaine limite, comprise entre  $0,7$  et  $0,4 \mu\text{m}$ , seront absorbées et le matériau laissera passer les couleurs complémentaires. **Il sera transparent mais absorbant et coloré**. C'est le domaine des substances colorées. Exemple : Le sulfure de cadmium  $\text{CdS}$ , avec  $E_g = 2,6 \text{ eV}$  est un pigment jaune vif bien connu des artistes peintres.
- Si  $E_g$  est supérieur à  $3,1 \text{ eV}$ , l'absorption des longueurs d'onde du visible sera impossible et les matériaux seront donc transparents et sans couleur (il peut en être tout autrement avec des longueurs d'onde plus courtes). Exemple : Ainsi, le diamant a un  $E_g$  de  $5,1 \text{ eV}$ . Il est transparent à la lumière visible et opaque aux  $\lambda$  inférieures à  $0,22 \mu\text{m}$  (ultra-violet lointain).

Les matériaux élémentaires ou moléculaires à liaisons covalentes contiennent des électrons très fortement liés aux noyaux et sans interaction avec la lumière visible. Ils sont donc presque tous transparents. C'est le cas du diamant, de la silice, du nitrure de bore, mais aussi des polyoléfines et des verres organiques amorphes (polycarbonates des lunettes).

### 3.4.4.4 La transmission

L'intensité lumineuse transmise par un matériau peu absorbant en fonction de la distance traversée ( $x$ ), s'écrit :  $I_T = I_0 \exp(-\beta x)$ , c'est la loi de Beer-Lambert.

( $\beta$ ) est le coefficient d'absorption ( $\text{mm}^{-1}$ ) qui dépend de la longueur d'onde.

( $I_0$ ) est l'intensité initiale, après réflexion sur la face d'entrée.

Pour un matériau d'épaisseur  $h$  et de réflectivité  $R$ , l'intensité transmise est :  $I_T = I_0(1-R)^2 \exp(-\beta h)$  du fait des deux phénomènes de réflexion sur la face d'entrée et de sortie du faisceau lumineux. Pour illustrer ce paragraphe, voici dans la *Figure 3-11* le diagramme de transmission d'un verre de couleur verte, en fonction de la longueur d'onde. La flèche verte indique la fraction transmise, centrée sur le vert.

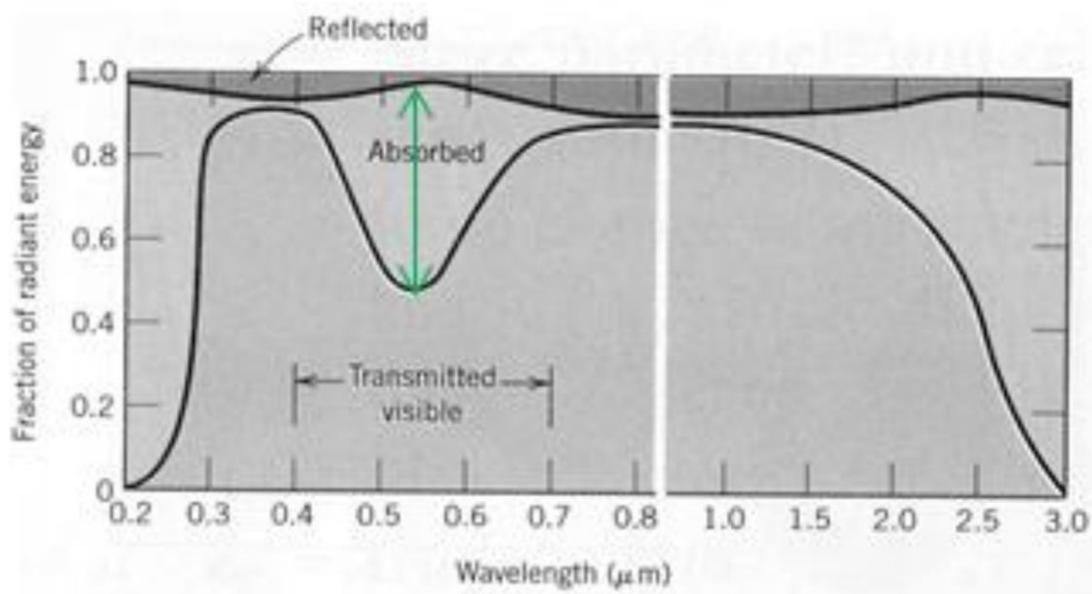


Figure 3-11: Diagramme de transmission d'un verre de couleur verte, en fonction de la longueur d'onde.

### 3.4.5 Absorption de la lumière et coloration des matériaux

Des mécanismes d'absorption similaires à ceux des gaz interviennent à l'état condensé. En effet, lorsque les atomes se combinent pour former des molécules ou se condensent pour former un liquide ou un solide, les niveaux énergétiques se multiplient. Ceux-ci sont induits notamment par les vibrations et les rotations d'atomes liés entre eux. Dans ce cas, on ne rencontre

### Chapitre 3 : Propriétés physiques

---

pratiquement plus de raie d'absorption fine et intense comme dans les gaz, on a plutôt affaire à des bandes d'absorption.

Dans le cas des phases condensées, le retour à l'équilibre des électrons excités par une radiation se fait par un mécanisme en cascade similaire à celui des atomes isolés. Dans un certain nombre de cas, on observe l'émission d'une radiation lumineuse qui a, en général, une longueur d'onde plus élevée que celle de la radiation absorbée, c'est-à-dire avec déplacement des bandes d'absorption vers le rouge (**effet bathochrome**). Un tel phénomène est appelé **photoluminescence**. Si l'émission lumineuse se fait immédiatement après l'absorption (dans un délai de l'ordre  $10^{-8}$  s), on parle de **fluorescence**. Dans le cas où l'émission lumineuse n'est pas instantanée, on a affaire à un phénomène de **phosphorescence** qui se prolonge dans certains cas durant plusieurs heures. Comme les niveaux énergétiques sont très proches en phase condensée, le retour à l'équilibre se produit également par émission de radiations de faible énergie et de l'ordre de grandeur de celle des phonons. Une fraction importante de l'énergie dissipée se retrouve donc sous forme de chaleur.

Lorsque la lumière visible est absorbée sélectivement par un corps transparent, il apparaît coloré. La couleur de l'objet est caractéristique de la partie du spectre transmise. Ainsi, la couleur « bleu pâle » de l'eau liquide sous forte épaisseur ou de la glace est le résultat d'une absorption faible de la molécule d'eau dans le rouge induit par une vibration de déformation de l'angle entre l'atome d'oxygène et les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau. La coloration « bleu pâle », que l'on observe, correspond aux radiations non absorbées par l'eau. D'une manière générale, si un ensemble de radiations est absorbé, c'est toujours la couleur complémentaire correspondant aux radiations transmises que l'on observe.

Si l'absorption de la lumière visible se fait de manière uniforme pour toutes les longueurs d'onde, le matériau apparaît comme non coloré. Il faut noter qu'un matériau transparent non coloré peut absorber sélectivement une radiation située en dehors du spectre de la lumière visible, dans l'ultraviolet par exemple. Dans ce cas, ce matériau peut être utilisé comme filtre en photographie ou pour les verres de lunettes par exemple.

La coloration d'une substance ne résulte pratiquement jamais de la promotion d'un électron de valence car ceux-ci sont fortement liés et leur excitation n'est, en général, possible qu'en utilisant des radiations ultraviolettes. C'est presque des électrons placés en position

exceptionnelle (électrons fortement délocalisés, électrons célibataires) qui sont plus faiblement liés et sont plus facilement excitable, qui sont responsables de la coloration d'une substance.

### 3.4.6 Effets des ions des métaux de transition sur la coloration des céramiques

Les ions des métaux de transition interviennent pour une bonne part dans la coloration des céramiques naturelles ou synthétiques. À titre d'exemple, nous analyserons l'influence de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  sur la couleur du **rubis** et de l'**émeraude**. (Figure 3-12). L'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) monocristallin (saphir) utilisé notamment comme verre de montre inrayable est incolore. Le rubis, qui est une céramique de couleur rouge, est un oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans lequel un certain nombre de sites  $\text{Al}^{3+}$  ont été substitués par l'ion  $\text{Cr}^{3+}$ .

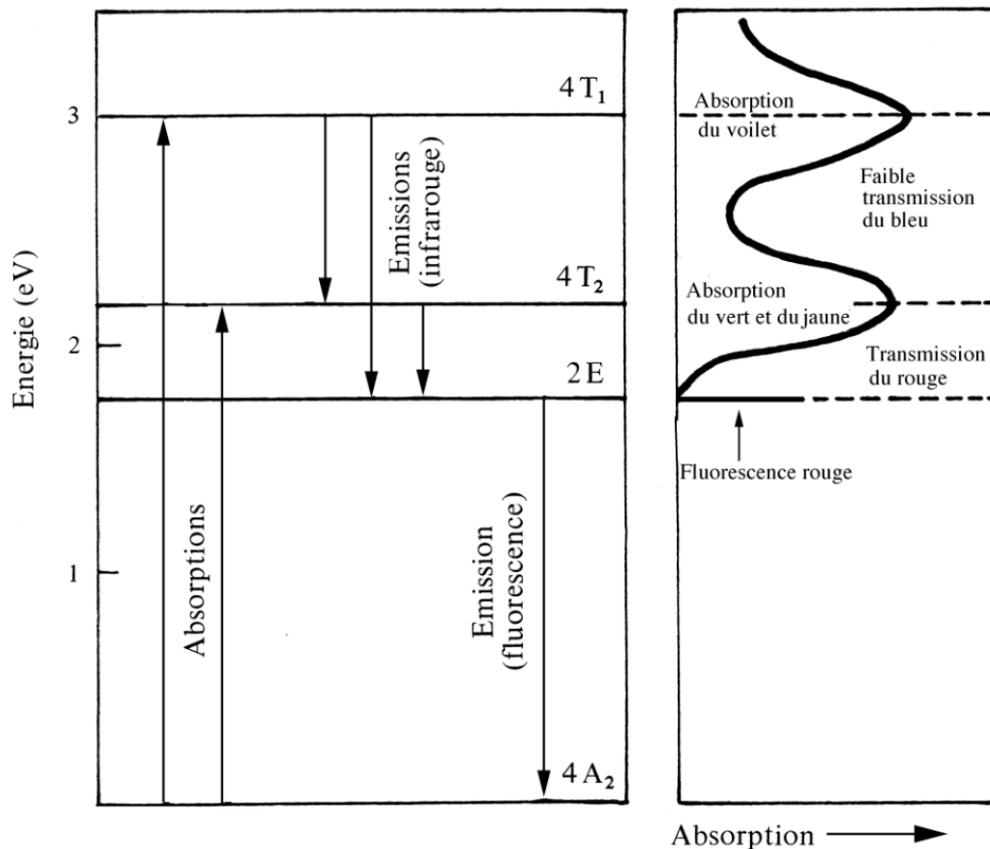


Figure 3-12: Deux exemples de pierres précieuses en céramique : (a) émeraudes taillées en forme de poire, (b) rubis brutes (avant le taillage).

Un métal de transition comme le chrome possède une couche 3d incomplète. Chaque ion  $\text{Cr}^{3+}$  possède trois électrons célibataires dans cette couche qui possède trois niveaux énergétiques excités. Leur état fondamental est habituellement désigné par  $4A_2$  (Figure 3-13) et les trois états excités appelés  $2E$ ,  $4T_2$ ,  $4T_1$  dans la terminologie classique des spectroscopies. Dans le réseau cristallographique du rubis, l'ion chrome est entouré de six atomes d'oxygène  $\text{O}^{2-}$  (ligands) qui forment un octaèdre déformé. Le niveau énergétique des états excités est fortement influencé par le champ électrique induit par les ions  $\text{O}^{2-}$  adjacents au site  $\text{Cr}^{3+}$ . Dans ce complexe, les liaisons Cr-O sont ioniques à 63%, ce qui entraîne une valeur élevée du champ électrique (champ du ligand) au voisinage de l'atome de Cr qui influence les niveaux

### Chapitre 3 : Propriétés physiques

énergétiques des états excités 2E, 4T<sub>2</sub>, 4T<sub>1</sub> associés aux électrons célibataires et qui entraîne une absorption très forte des composantes de plus haute énergie (violette et jaune-vert) de la lumière. Comme cela est représenté à la *Figure 3-13*, seules les composantes rouges avec un peu de bleu sont transmises, ce qui donne au rubis sa couleur rouge foncé légèrement violette.



*Figure 3-13: Niveau énergétique de l'ion Cr<sup>3+</sup> dans le rubis (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr<sup>3+</sup>) avec indication des principales absorptions et transmissions*

L'émeraude est un silicate d'aluminium et de béryllium. Comme dans le rubis, un certain nombre de sites Al<sup>3+</sup> sont remplacés par des ions Cr<sup>3+</sup>. Dans cette céramique, l'ion chrome a un environnement différent de celui rencontré dans le rubis. La liaison Cr-O est moins ionique (quelques pour-cent) que dans le rubis, et le champ électrique induit est plus faible. Cet effet abaisse les niveaux énergétiques 4T<sub>1</sub> et 4T<sub>2</sub>, ce qui entraîne un déplacement de la bande d'absorption vers les régions jaune-rouge du spectre et donne à l'émeraude sa teinte bleu-vert. Comme le niveau 2E est très peu modifié, on observe dans le cas de l'émeraude une fluorescence rouge presque identique à celle du rubis.

Les métaux de transition sont utilisés pour colorer un grand nombre de pigments et de verres minéraux. Ainsi, des verres photochromes, utilisés pour des lunettes solaires à coloration

### Chapitre 3 : Propriétés physiques

---

modulée en fonction de l'éclairement, sont obtenus en dopant des verres minéraux par des ions  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ . Ces verres dopés développent, sous l'action de la composante ultraviolette de la lumière solaire des centres colorés qui disparaissent progressivement lorsque l'intensité lumineuse diminue. La réaction qui se produit dans ces verres photochromes est la suivante :  $\text{Eu}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{Eu}^{3+}$ . La coloration brune et violette est donnée par l'ion  $\text{Ti}^{3+}$ , tandis que les ions  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  sont incolores.