

## ↳ capteurs.

### 2 Introduction

Par capteur on entend :

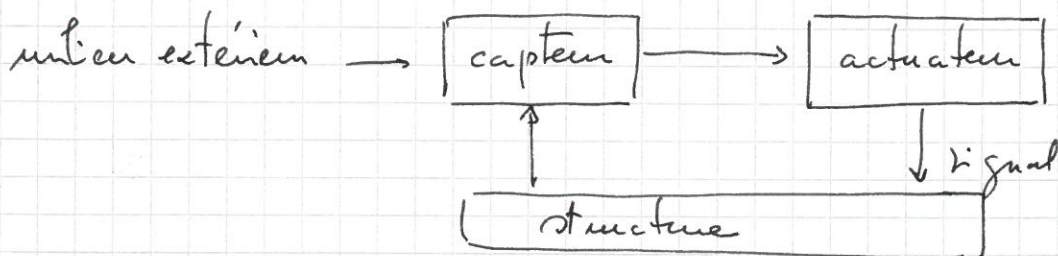
conversion d'un signal extérieur en un signal électrique utilisable pour le traitement du signal et le calcul.

Il existe aussi des capteurs qui ne produisent pas de signal électrique mais leur utilisation est minoritaire.

De plus en plus ces capteurs sont associés à des actionneurs.

actionneur : possibilité de transformer une <sup>énergie</sup> électrique en une autre forme d'énergie

système autoadaptatif



smart material : matériaux adaptatifs - commandables

- capteurs :
- de pression (piézoélectriques, piézo-résistifs ...)
  - de température (thermocouples, thermistances ...)
  - de potentiel chimique
  - champs électriques
  - champs magnétiques

~~transduct~~  
Actionneurs :

- transducteurs piézoélectriques
- " magnétostrictifs

- alliages à mémoire de forme
- fluides électrorhéologiques.

2)

ACTION EFFETS	OPTIQUE	MÉCANIQUE	ÉLECTRIQUE	MAGNÉTIQUE	CHIMIQUE	THERMIQUE
<b>OPTIQUE</b>	Photochromes Matériaux - fluorescents - phosphorescents - photoréactifs	Peintures méca- nochromes	Matériaux ONL Electrochromes Cristaux liquides Electroluminescents/ cathodoluminescents	Effet Faraday		Thermochromes (VO <sub>2</sub> )
<b>MÉCANIQUE</b>	Photostriction	Polymères auxétiques (coef. poisson nég.)	Ferro-piézoélectriques Magnétostrictifs Fluides électro- rhéologiques	Magnétostrictifs	Polymères conducteurs (électroniques et ioniques)	Alliages à mémoire de forme Réticulation thermo-réversible
<b>ÉLECTRIQUE</b>	Pyroélectriques Photoconducteurs	Ferro-piézo- électriques Piézorésistifs Polymères chargés	Polymères conducteurs/ oxydes conducteurs - Conducteurs et semi-conducteurs - Matériaux à résistivité non linéaire varistances (ZnO)			Matériaux à transition de phase isolant/ conducteurs (CTP, CTN) VO <sub>2</sub> ) Polymères chargés
<b>MAGNÉTIQUE</b>				Mémoires magnétiques		
<b>CHIMIQUES</b>	Photodégradables Photodimérisation Photoréticulation	Mécanochimie			Diffusion, Membranes Systèmes à confor- mations variables	Thermodéréticulation - Variation de coeffi- cient de diffusion
<b>THERMIQUE</b>			Polymères conducteurs			



## Chapitre 2. Les cristaux liquides.

### 2.1. Introduction

Les cristaux liquides sont de petites molécules ou des polymères qui présentent un ordre d'orientation dans l'arrangement moléculaire.

On les appelle phases mésomorphes (mésos: médian)

car ils combinent la fluidité des liquides et l'ordre empreint aux solides.

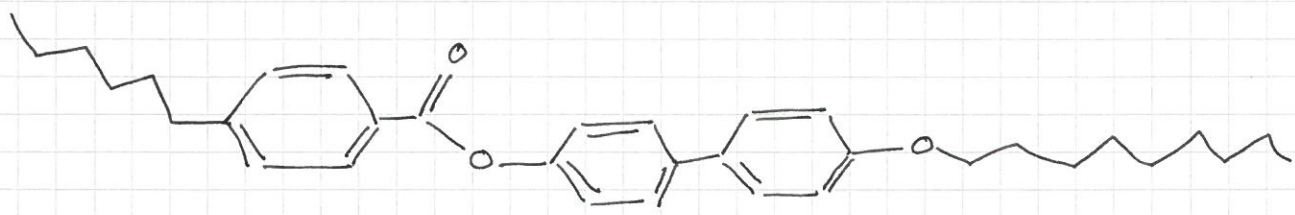
⇒ anisotropie des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, optiques.

### 2.2. Les polymères cristaux liquides.

#### 2.2.1. Les mésophases et leurs applications optiques.

Ils sont élaborés à partir de molécules de forme allongées présentant une partie polarisable (mésogène) très sensible au champ électrique de la lumière.

Les molécules sont prolongées à l'autre extrémité par une ou deux chaînes aliphatiques.



molécule typique d'un cristal liquide

La partie centrale qui contient le noyau benzénique est polarisable.

Les composés ne passent pas de l'état cristallin à l'état liquide isotrope directement, en fonction de la température.

La transition s'effectue par l'intermédiaire de plusieurs types de phases fluides et optiquement anisotropes, appelées mésophases.

Les mésophases sont caractérisées par un ordre orientational des molécules et un désordre positionnel partiel.

Les principales mésophases sont les mésophases nématiques et smectiques.

- mésophase nématique (N): Les molécules sont toutes orientées en moyenne dans une seule direction mais ne possèdent aucun ordre positionnel.

- mésophase smectique: Les molécules sont localisées au sein de couches élémentaires qui se superposent les une sur les autres  
⇒ édifice lamellaire.

Les molécules sont orientées perpendiculairement à ces lamelles ou d'une façon inclinée.

L'ordre positionnel de ces molécules au sein des lamelles est soit de type liquide (phase smectique A: SA), soit de type réseau cristallin bi-dimensionnel (phase Sc).

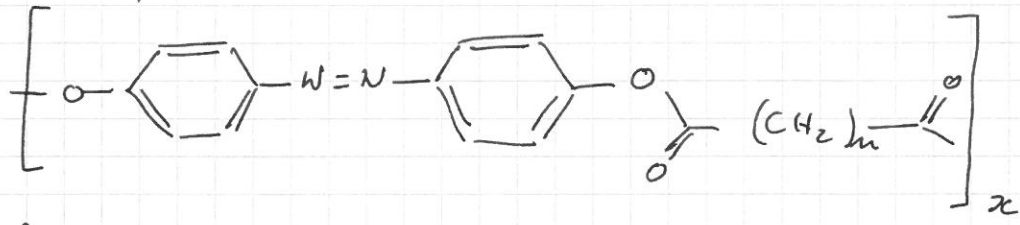
Du fait de la fluidité des mésophases, ces matériaux s'orientent très facilement sous l'action d'un champ électrique de quelques V/cm.

La forme allongée des molécules conduit à une anisotropie de polarisabilité, et donc à deux états optiques différents selon que les molécules sont orientées (sous champ) ou non (absence de champ).

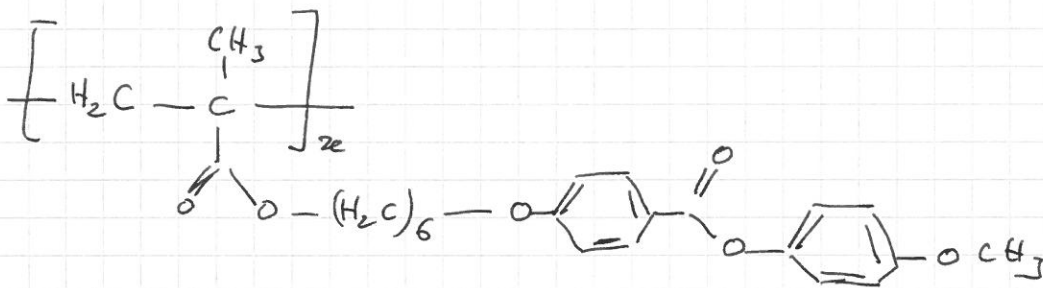
Grâce à une configuration appropriée de plaques, ces deux états peuvent conjointement soit au passage de la lumière dans la cellule, soit à son extinction.



quelques exemples :



polymère mésoomorphe à chaîne principale



polymère mésoomorphe à groupe latéraux

Il existe aussi des élastomères mésoomorphes.

⇒ l'application d'une déformation produit une orientation macroscopique uniforme de ces moléculaires de groupes mésogènes

⇒ dispositifs piézoélectriques.

Autre application : De nombreux polymères sont atactiques (il n'existe aucune régularité dans la succession de configurations de carbones asymétriques le long de la chaîne principale). Ils présentent donc une transition vitreuse.

La formation de la phase vitreuse ne modifie pas l'orientation de groupes mésogènes. ⇒ Affichage

inscription (orientation de groupes mésogène)  
 sous l'effet d'un champ E

← refroidissement

"figeage" de l'orientation des champs.

6)  
Les polyesters aromatiques thermotropes : ils présentent des phases  $\neq$  mésophases en fonction de la température.

Les polyesters sont stables chimiquement, ils tiennent aux hautes températures. Puisque la phase nématique est faiblement visqueuse, ils peuvent être mis sous forme de fibres.

L'orientation de la fibre peut alors être réalisée par déformation haute température  $\rightarrow$  fibre de Kevlar à haut module

$\curvearrowright$

### 3. les fluides électrorhéologiques

7)

#### 3.1. Effet électrorhéologique

Rs sont constitué d'une dispersion de particules ( $\mu\text{m}$ ) dans un fluide liquide isolant.

L'application d'un champ électrique provoque un arrangement de ces particules et donc une modification de la viscosité du mélange.

Sous l'effet du champ électrique les particules se polarisent:

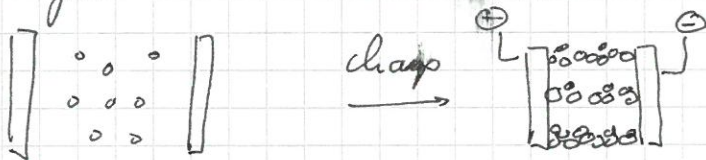
- polarisation électronique: le moment dipolaire des particules est proportionnel au volume de la particule et à la différence de permittivité avec le liquide.

- polarisation ionique: le moment des charges ions à la surface des particules procure à l'ensemble une polarisation macroscopique pour cela on réalise un mélange eau (95%) - huile. l'eau étant une miscible, elle entoure les particules et participe à la création d'une surface polarisable.

Un fluide E.R se caractérise par sa contrainte seuil.

typiquement:  $8000 \text{ N/m}^2$  pour un champ de  $4 \text{ kV/mm}$ .

au delà, le fluide "coule" normalement.



#### 3.2. Système et application:

huile + particules de silice poreuse hydratée.

application: visco coupleur, amortisseur, embrayage.



## 4) Photochromes

### 4.1. Effet photochrome:

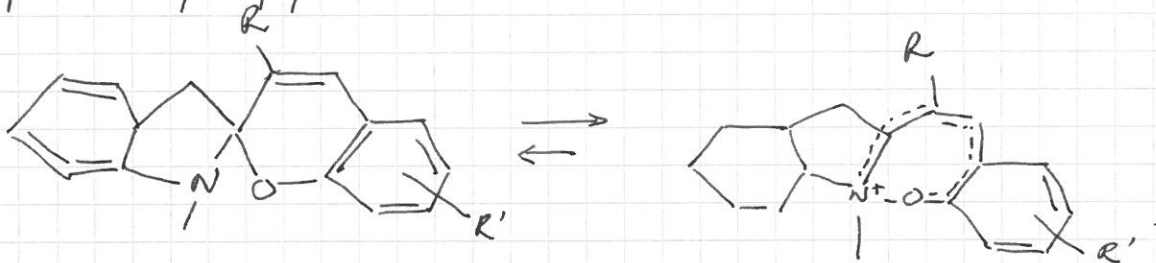
matériaux qui changent visiblement de couleur sous l'effet d'une radiation (généralement UV)

minéraux: halogénures d'argent dans le verre.

organiques:

- isomérisation: azobenzènes
- ouverture de cycle: spiropyranes, spirooxazines, fulgides
- photocyclisation: diaryléthylènes.

Exemples: \* Spiropyranes



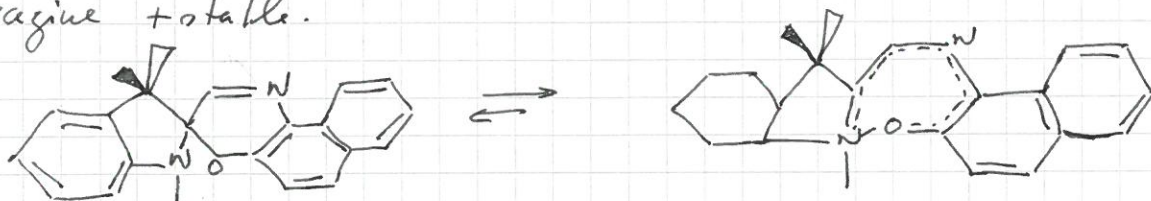
mécanisme par ouverture de cycle

Sous l'effet de UV  $\lambda_1 = 400 \text{ nm}$ , il passe d'un état incolore à un état coloré (mérocyanine) bleu.

Il redevient incolore à  $\lambda_2 = 600 \text{ nm}$  ou par effet thermique.

⇒ Ils ne supportent que quelques cycles.

\* spirooxazine: le cycle pyranne a été remplacé par un cycle oxazine + stable.



Ils sont plus stables, ont une durée de vie plus longue.

4.2. Application: - verres pour lunettes de soleil (Costa-Corning), nitrate  
- mémoires optiques, microfilm réinscriptibles.



## 8) matériaux magnétiques.

### 1. Introduction:

L'application d'un champ magnétique  $H$  modifie les propriétés électromagnétiques de l'espace.

Il apparaît une induction magnétique  $B$ . Dans le vide, cette induction est proportionnelle au champ  $H$ .

$$B = H \mu_0$$

$$\mu_0 : 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ henry m}^{-1}$$

dans tout autre matériaux:  $B = \mu_0 (H + M)$

$M$ : aimantation du matériau et est représentatif des propriétés magnétique du matériaux

Les moments magnétiques électroniques des couches saturées de la couche électronique de l'atome se compensent mutuellement.

Seul les électrons non appariés conduisent à un moment magnétique global de l'atome non nul.

Diamagnétisme: tout matériaux soumis à un champ magnétique voit apparaître en son sein une aimantation induite proportionnelle au champ.

La susceptibilité magnétique  $\chi_d$  est  $< 0$  et très faible (négative car l'aimantation induite s'oppose au champ qui l'a fait apparaître)

Le diamagnétisme est pratiquement indépendant de la température

Matériaux à moment magnétique  $\neq 0$ : paramagnétisme.

Sous l'effet du champ  $H$ , le moment magnétique  $\neq 0$ , tend à s'aligner selon  $H$  et le renforce.

$$\chi_p = \frac{C}{T}$$

$\chi_p$ : susceptibilité paramagnétique

$\chi_p$  est inversement proportionnelle à  $T$ . résultante positive



Si les atomes magnétiques sont suffisamment proches les uns des autres dans la structure cristalline, les électrons appartenant aux orbitales non saturées interagissent dans un processus d'échange ce qui augmente la susceptibilité magnétique.

l'état d'énergie est minimal lorsque les moments magnétiques sont alignés:

- parallèlement : ferromagnétique
- antiparallèlement : antiferromagnétique.

Les matériaux possèdent une aimantation  $M_s$  spontanée en dessous de la température de Curie  $T_c$ .

susceptibilité magnétique:  $\chi = \frac{C}{T - T_c}$  (en dessous de  $T_c$ )

En dessous, la magnétisme  $T < T_c$  est élevé.

de phénomènes (ferromagnétique) concerne certains métaux:

Fe, Co, Ni

+  
terres rares Gd, Dy

+  
oxydes  $U_2O_3$ ;  $MnOFe_2O_3$ ;  $FeOFe_2O_3$ ;  $Y_3Fe_5O_{12}$



Au dessus de  $T_c$  (changement de phase), le matériau est paramagnétique. l'aimantation est proportionnelle au champ selon la loi de Curie.

$$M = \frac{C}{T - T_c} H$$

En dessous de  $T_c$ , le système oriente ses moments magnétiques dans des directions privilégiées.

Domaines de Weiss : endroit (< grain) où tous les moments magnétiques sont // entre eux.

La orientation, sous l'effet d'un champ  $H$  est à l'origine d'un cycle d'hystérésis.

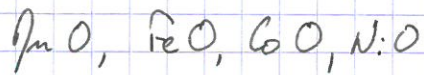


## Antiferromagnétisme:

Les cations sont organisés en deux sous-réseaux

Chaque sous-réseau est globalement magnétique.

Les axes des moments magnétiques de chaque sous-réseau sont opposés.



A haute température ces deux sous-réseaux s'annulent d'un point de vue magnétique



→ aimantation globale nulle

Au-dessus de la température de Néel  $T_N$

l'aimantation de chaque sous-réseau est nulle.

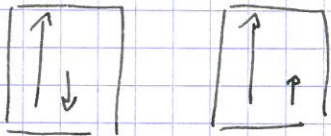
Rem: en dessous de  $T_N$ , si le champ extérieur est suffisamment élevé, il peut s'opposer au terme d'échange des deux sous-réseaux.

→ une forte aimantation peut apparaître.

## Ferromagnétisme:

≠ cas analogues aux antiferromagnétiques.

Ce sont des oxydes mixtes comportant plusieurs cations répartis sur plusieurs sous-réseaux.

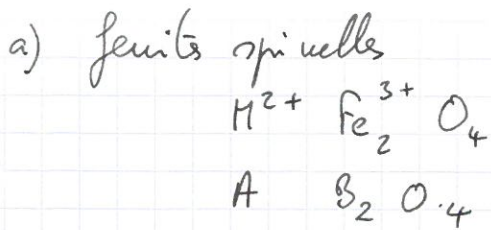


Les moments sont différents pour chaque sous-réseau. Ils peuvent être parallèles entre eux, antiparallèles.

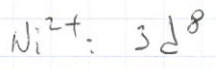
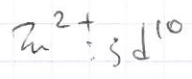
Cette classe de matériaux : ferrite.

Trois familles:

- spinelles ou ferrites cubiques
- grenats ou ferrites de terres rares.
- ferrites hexagonales.

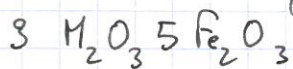


Type de ferrite	Site A (tétraédrique)		Site B (octaédrique)		Moment résultant
	Ion	Moment	Ion	Moment	
Ferrite de Zn $ZnFe_2O_4$ (spinelle normal)	$Zn^{2+}$	nul	$Fe^{3+}$ $Fe^{3+}$	$\rightarrow$ $\leftarrow$	nul
Ferrite de Ni $NiFe_2O_4$ (spinelle inverse)	$Fe^{3+}$	$\leftarrow$	$Fe^{3+}$ $Ni^{2+}$	$\rightarrow$ $\rightarrow$	$\rightarrow$
Ferrite de NiZn $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	$1/2 Fe^{3+}$ $1/2 Zn^{2+}$	$\leftarrow$ nul	$3/2 Fe^{3+}$ $1/2 Ni^{2+}$	$\rightarrow$ $\rightarrow$	$\rightarrow$

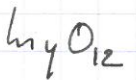
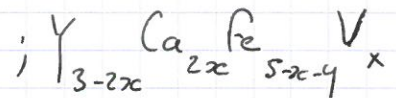
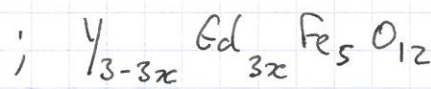
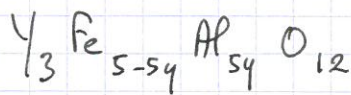


Distribution cationique dans les ferrites spinelles et moments magnétiques résultants.

b) ferrites de structure grenat

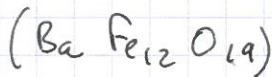
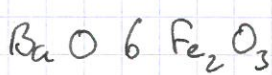


avec M: Yttrium

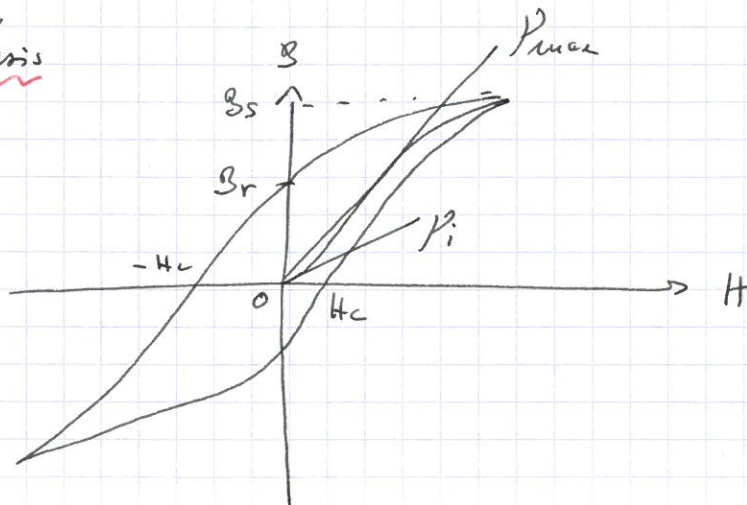


c) ferrites hexagonaux (ou hexaferrites)

leur structure dérive de la structure spinelle



2) Cycle d'hystérésis





Le cycle ( $T < T_c$ ) traduit l'orientation progressive des domaines de Weiss avec  $H$ .

En fait les domaines initialement // à  $H$  grossissent au détriment des autres. La mobilité des parois de domaine - traduit - est à l'origine - de la facilité de l'aimantation macroscopique des ferites.

$B_s$ : induction à saturation.

$B_r$ : ~~aimant~~ induction rémanente.

$H_c$ : champ coercitif: champ nécessaire pour détruire  $B_r$ .

$\mu_i$ : pente initiale: perméabilité initiale.

$\mu_{max}$ : perméabilité maximale.

Les pertes sont caractérisées par la tangente de l'angle de perte, qui lui-même est le déphasage entre l'induction et le champ.

Les pertes sont proportionnelles à l'aire du cycle d'hystérésis.

ferite douce: champ coercitif faible  $< 1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$   
aimantation à saturation élevée.

ferite dure: champ coercitif élevé  $\approx 10000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$

Il existe aussi des ferites spécifiques pour les hyperfréquences.

3) Les applications:

3.1. Matériaux magnétiques doux.

La principale utilisation est la réalisation de noyaux pour bobines.

G. tableau page 546.

On utilise des matériaux métalliques et certains céramiques.



14)

Désignation	Composition	Forme	$\mu_i$	$\mu_{max}$	$B_s$ [tesla]	Résistivité [ $10^{-6} \cdot m$ ]	Température de Curie	Fréquence d'utilisation	Remarques
Alliages métalliques									
Fer	Fe pur	Tôles	250	5000	2,2	10	700°	50 Hz à 1 kHz	Pour mémoire
Fe-Si	3 à 3,5% Si	Tôles	400	5000	2	50	740°	50 à 400 Hz	Bas coût
Fe-Si	3 à 3,5% Si	Tôles	1500	40 000	2	50	740°	50 Hz à 10 kHz	Coût variable
Fe-Ni	36% de Ni	Tôles	2000	20 000	1,3	75	230°	$\leq 20$ kHz	Cher
Fe-Ni	50% de Ni	Tôles	10 000	80 000	1,5	45	360°	$\leq 20$ kHz	Cher
Fe-Ni	80% de Ni	Tôles	30 000 à 150 000	100 000 à 300 000	0,8	55	450°	$\leq 80$ kHz	Très cher
Fe-Co	50% de Co	Tôles	800	24 000	2,35	70	950°	$\leq 20$ kHz	Très cher
Amorphe base Fe	→ 70% atomes Fe-Ni-Co	Ruban 30 $\mu m$	10 000	→ 600 000	0,5 à 1	140	$\geq 250$ température cristallisation	$< 100$ kHz	Matériaux instables
Amorphe base Co	→ 70% atomes Fe-Ni-Co	Ruban 30 $\mu m$	10 000	→ 600 000	→ 1,5	130	$\geq 250$	$< 300$ kHz	Matériaux instables
Poudres compactes									
Poudre de fer carbonyle	Fe	Tore	5 à 125	5 à 125	1,5	$10^4$	150 à 200°	Filtrage $\leq 100$ MHz Transfo $< 100$ MHz	Bas coût
Poudre alliage fer/nickel	80% Ni	Tore	14 à 550	14 à 550	0,8	$10^4$	150 à 200°	Filtrage $\leq 100$ MHz Transfo $< 1$ MHz	Cher
Poudre alliage fer/nickel	50% Ni	Tore	14 à 125	14 à 125	1,5	$10^4$	150 à 200°	Filtrage $\leq 100$ MHz Transfo $< 1$ MHz	Assez cher
Ferrites (Céramiques)									
Ferrites Mn/Zn	Oxydes spinelle	Tores; U, I, E, «pots»	700 à 15 000		0,4 à 0,5	$10^6$ à $10^7$	100 à 300	Puissance $\leq 2$ MHz Filtrage $\leq 10$ MHz	Bas coût
Ferrites Ni/Zn	Oxydes spinelle	Tores; U, I, E, «pots»	10 à 1500		0,3	$10^{10}$	150 à 450	Filtrage HF	Bas coût

Toutes ces applications font appel à l'utilisation de champs alternatifs. Il faut donc que le cycle d'hystérésis soit le plus étroit possible pour limiter les pertes.

⇒ transformateur et alimentation à découpage pour les radiotelevisés...

### 3.2. Les ferrites durs:

↳ sont les aimants permanents.

Pour être utile, il faut que leur champ coercitif soit supérieur au champ dépolarisant.

↳ hexaferrite de baryum ou de strontium à grains très fins (inférieur à 2µm). + orientation cristalline préférentielle pour exploiter au mieux l'anisotropie magnétocristalline.

applications: separation de métaux, restantation, microphones, haut-parleur, petit moteurs (vitesse)

### 3.2. Les ferrites doux. (Champs alternatifs).

réalisation de transformateurs, noyaux de self...

### 3.3. Quelques grands domaines d'application:

- mémoires magnétiques (tous)
- flux magnétiques (hauts).
- applications pour microondes: ( $F > 10^9 Hz$ )

↳ réalisation de circulateur micro-onde

↳ peinture absorbante des ondes radars par les ferrites dures

- magnétostriction. Pour certains types de ferrites, il est possible de transformer l'énergie électrique directement en énergie mécanique.

↳ microscaquel ultrasoniques, bairis mitoyants

↳ osnaus.

↳ détecteurs de température

↳ détecteurs de proximité.

↳ pads pour Xerogramme

↳ électrodes

↳ ferrofluides

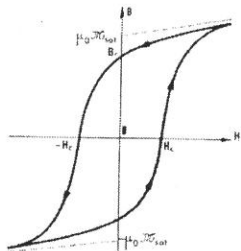
↳ encre magnétique.



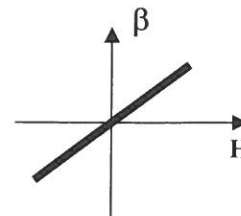
# STRUCTURES MAGNETIQUES

## I – Différents types de réponses magnétiques

a) Différentes réponses à l'excitation magnétique



cycle d'hystérésis des composés ferro et ferrimagnétiques



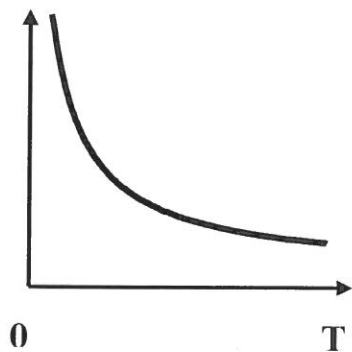
cycle d'hystérésis des composés antiferro et paramagnétiques

b) Différentes réponses de la susceptibilité magnétique

On appelle **susceptibilité magnétique**  $\chi = \frac{M}{H}$  où l'aimantation M est le moment magnétique par unité de volume ;  $\chi$  est sans dimension.

**Paramagnétisme**

Susceptibilité  $\chi$



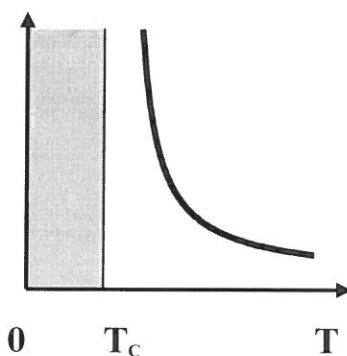
$$\chi = \frac{C}{T}$$

Loi de Curie



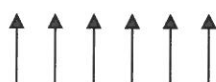
**Ferromagnétisme**

$\chi$



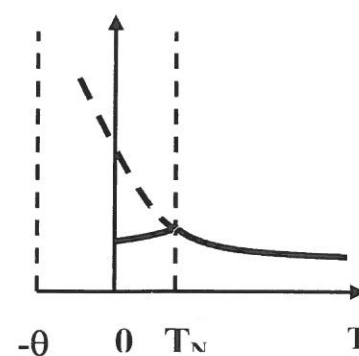
$$\chi = \frac{C}{T - T_c}$$

Loi de Curie-Weiss  
( $T > T_c$ )



**Antiferromagnétisme**

$\chi$



$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

( $T > T_N$ )



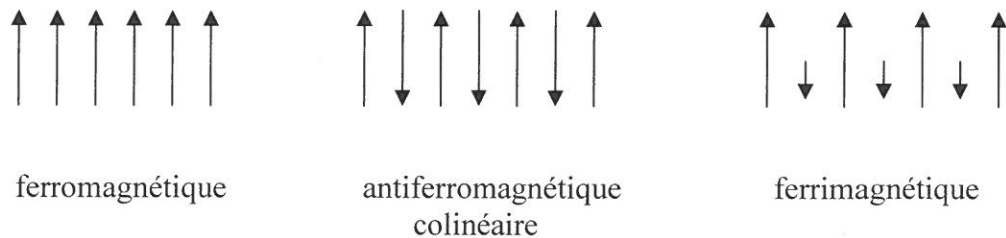


Ces propriétés disparaissent lorsqu'on élève la température ; cette température , caractéristique du composé, est appelée Température de Curie,  $T_c$ , pour les composés ferro et ferrimagnétiques, Température de Neel,  $T_N$ , pour les composés antiferromagnétiques.

## II - Composés ferro et ferrimagnétiques

### a) Origine

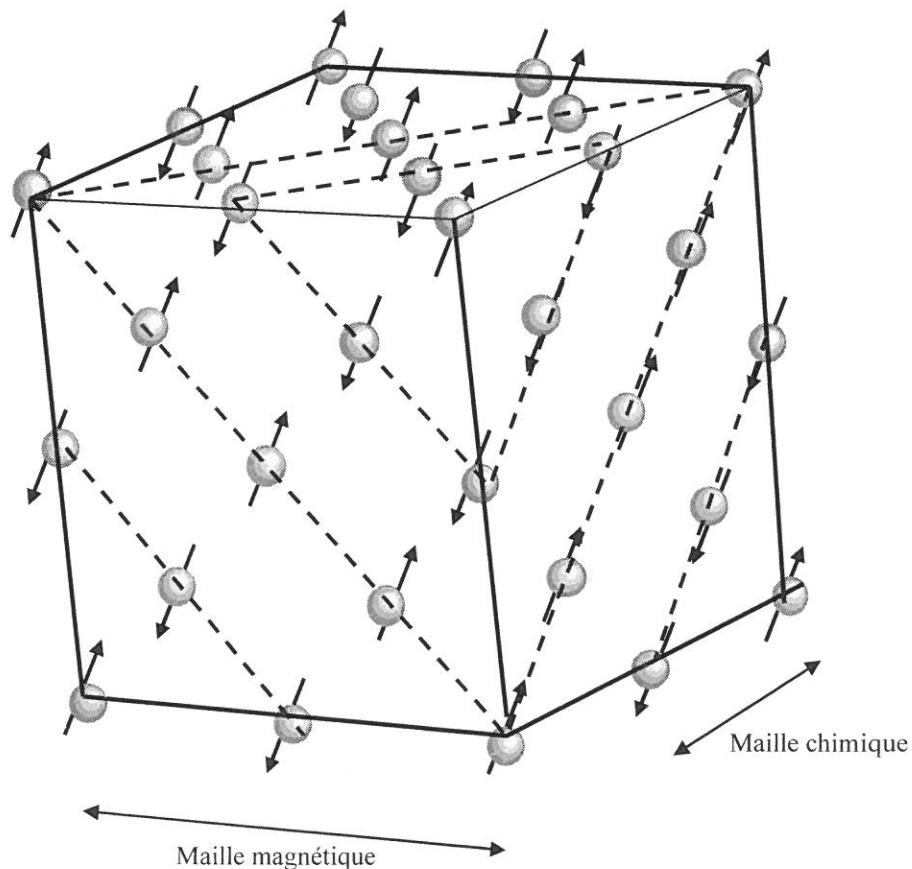
Les moments magnétiques élémentaires de certains atomes s'alignent suivant une même direction indépendamment d'un champ magnétique extérieur; ces particularités se rencontrent dans des atomes possédant des électrons non appariés: 3d, 4d, 4f, 5f comme le Fe le Co, le Ni ou les terres rares.



Pour les ferrimagnétiques les moments sont parallèles, de sens inverse et d'intensité différente ; pour les antiferro, les vecteurs sont de même longueur.

### b) exemple : Mn O

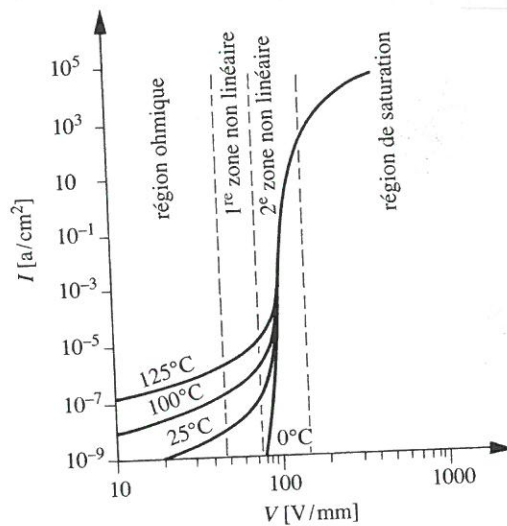
possède la symétrie du CI Na ; seuls les Mn possèdent un moment magnétique.



## 7. Les résistances - les thermistances à coefficient de température positif (CTP) et négatif (CTN)

### 7.1. Fonctionnement d'une résistance ZnO. (Voltage dependent resistor) V. D. R.

La microstructure consiste en des grains de ZnO rendus semi conducteurs par dopage et séparés par un film intergranulaire d'oxyde de bismuth + spinelle + pyrochlorure.



- Région I : densité de courant faible : comportement ohmique - la conductivité dépend essentiellement de la température.
- Régim II : 1<sup>er</sup> régime non linéaire, la caractéristique courant-tension n'est pas linéaire (ohm) et dépend de la température.
- Régim III : 2<sup>e</sup> régime non linéaire. Elle est très peu dépendante de la température. la caractéristique courant-tension est de la forme  $I \propto V^2$
- Régim IV : saturation, la conduction peut être qualifiée d'ohmique.

La tension de seuil caractérise cette résistance ainsi que sa sensibilité à la température



Explication: Les grains sont des semi-conducteurs quelle que soit la température. (17)

Dans les joints de grains, les électrons de conduction sont partiellement ou complètement compensés par des accepteurs d'électrons (dopants). Les joints de grains sont isolants. Ceci correspond donc à une barrière de potentiel élevée pour la conduction du courant électrique.

La hauteur de cette barrière est inversement proportionnelle à la constante diélectrique.

Or cette dernière varie fortement au voisinage de la température de Curie.

On comprend que la "hauteur" de la caractéristique courant-tension d'une résistance soit dépendante de la température.

↳ application: protection des circuits, en tension, (en température?)

## 7.2. Thermistance CTP:

Le grain est constitué de titanate de baryum  $BaTiO_3$ , en solution solide avec  $SrTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ....

On peut ainsi modifier la température de Curie.

Des résistances de quelques ohms. cm sont obtenus par ajout de:

donneurs:  $La^{3+}$ ,  $Ca^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  (qui se substitue en site A)

donneurs:  $Sb^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$  (site B).

Les donneurs ne modifient pas la résistivité ~~du~~ du matériau à la température ambiante, ils modifient aussi la température de transition

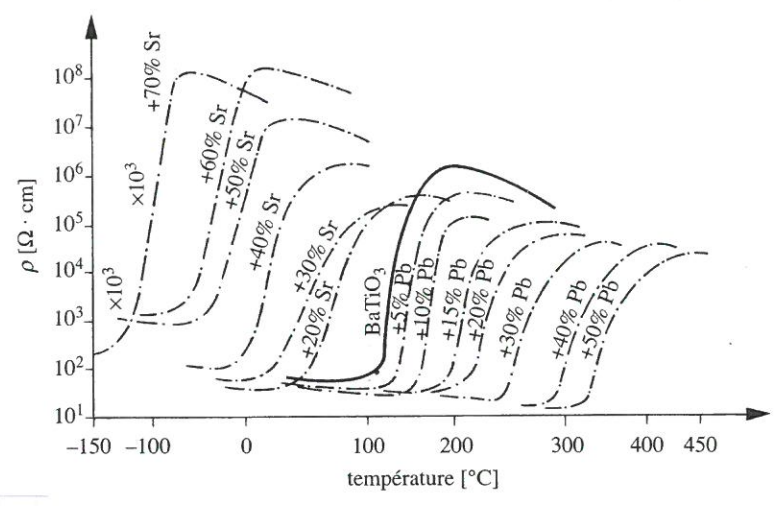




l'effet CIP est lié à la présence d'accepteurs localisés aux joints de grains

Il existe, comme dans la résistance, une hauteur de potentiel dans ces joints de grains.

↳ la forte variabilité de la constante diélectrique au voisinage de la température de Curie, les rend brusquement non conducteurs.



Caractéristiques de la résistivité en fonction de la température pour diverses compositions P à base de BaTiO<sub>3</sub>. La courbe en trait plein correspond à BaTiO<sub>3</sub> pur; les courbes en pointillés montrent l'effet de substitutions du barium par du strontium (basses températures) ou du plomb (hautes températures)

En conclusion, ces deux effets : Varistance, CIP sont assez semblables et reposent sur une structure composite avec effet de joint de grain.

↳ CIP présente comme la résistance une grande sensibilité au champ électrique.

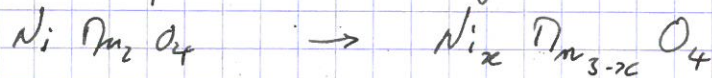


### 7.3. Semi-conducteurs à coefficient de température négatif pour des applications hautes températures.

application: mesurer la température de gaz d'échappement des automobiles dans la gamme  $500 - 1000^\circ\text{C}$ .

Le comportement est inverse: plus la température augmente, plus le matériau devient conducteur.

Un CTN le plus classique est le manganite de Nickel

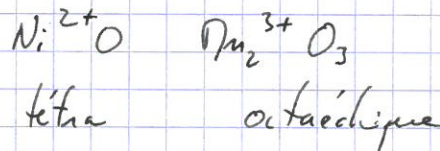


Le manganite cristallise dans une structure spinelle

le nickel est en site A (site tétraédrique)

le manganèse en site B (site octaédrique)

\* Pour la composition  $\text{Ni Mn}_2 \text{O}_4$  on a l'occupation suivante:

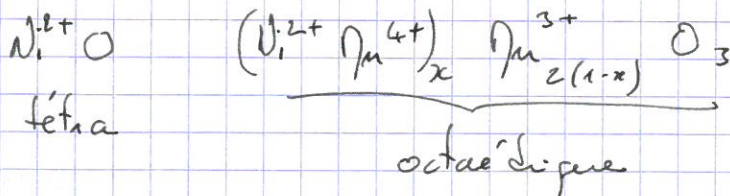


Les manganèses possèdent le valence 3. Ni est à la valence  $2+$

il n'y a pas de porteur de charge  $\Rightarrow$  isolant.

\* Si on substitue partiellement en site octaédrique  $\text{Mn}^{3+}$  par  $\text{Ni}^{2+}$

on obtient:



$\text{Mn}$  est donc  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ : il peut y avoir une conduction "par échange de valence", conduction par saut dans tout le sous-réseau octaédrique et de proche en proche.

Les sauts sont modifiés par le réseau cristallin.

La conduction est du type:

$$\sigma = \frac{e^2 \nu c(1-c)}{d kT} \exp\left(-\frac{E_p}{2kT}\right)$$

$\nu$ : fréquence de vibration du réseau

$d$ : distance entre sites de sauts.

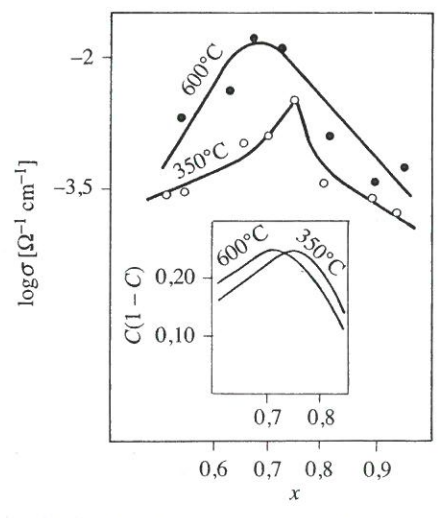
$n = c(1-c)/d^3$ : densité des porteurs de charge par unité de volume.

$$c = \frac{[\eta_{M^{4+}}]}{[\eta_{M^{3+}} + \eta_{M^{4+}}]}$$

$$1-c = \frac{[\eta_{M^{3+}}]}{[\eta_{M^{3+}} + \eta_{M^{4+}}]}$$

Il existe aussi d'autres composés:

- chromite de lanthane
- $Y(\eta_x \text{Ce}_{1-x})\text{O}_3$



Application: électrodes, sondes de température (haute température),  
 électrodes pour piles à combustibles....



# Détecteurs d'humidité

La plupart sont des matériaux sensibles à l'humidité.

Alumine poreuse et autres oxydes.

Principe: la capacité dépend de l'humidité.

sans humidité:  $\sim 50$  to  $500$  pF

avec humidité  $+ 25\%$

pour maximiser les échanges avec l'atmosphère, l'alumine est poreuse.

→ application: détection d'humidité dans les fours micro-ondes.

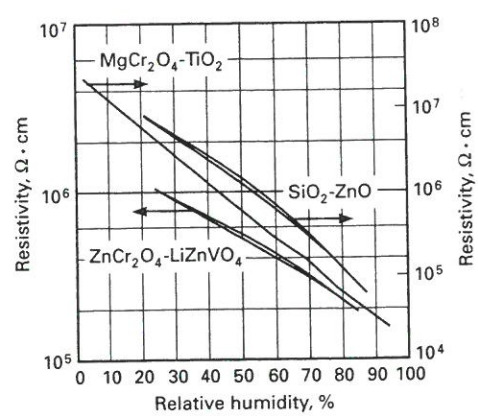
- matériaux:  $\gamma$   $\text{TiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ : solution solide à 30%  $\text{TiO}_2$ , phase spinel

+  $\text{RuO}_2$  poreux. (electrode)

+ chauffage par bobine pour l'auto nettoyage. ( $500^\circ\text{C}$ )

- autre matériaux: sels cristallins

$\text{ZnTiO}_4$ - $\text{LiZnVO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}$



Electrical response of three ceramic humidity sensors at room temperature and 1 kHz

c'est ici la sensibilité de la résistance avec l'humidité qui est exploitée.

principe: l'eau s'adsorbe.

En grande quantité, elle peut assurer une conduction.

En petite quantité, elle se dissocie dans le réseau cristallin de

l'oxyde:  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  assure une conduction électrique.

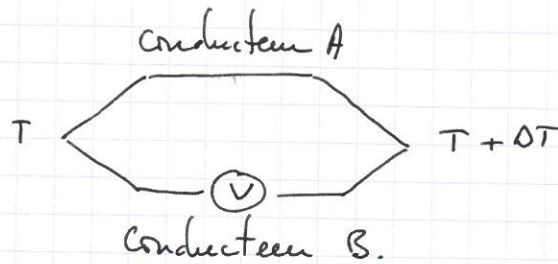


# Mesure de température par des couples thermoélectriques

## 2. Effet Seebeck:

Thomas Johann Seebeck 1821

Apparition d'une f.e.m. dans un circuit ouvert composé de deux conducteurs différents lorsque les jonctions sont à températures différentes.



Comme il existe une différence de Température, il existe une différence du nombre d'électrons à l'équilibre.

Il y a donc diffusion de électrons de l'extrémité la plus chaude vers l'extrémité la plus froide.

L'électrode froide se charge négativement. Il apparaît alors un champ électrique interne qui s'oppose au flux de électrons:

⇒ un équilibre dynamique est atteint.

Le système peut alors être assimilé à un générateur de tension; la fem produite est:

$$dE = S(x) \vec{\nabla} T d\vec{x}$$

$\vec{\nabla} T$  gradient de température

$x$ : dimension sur laquelle se produit le gradient thermique.

$S(x)$ : coefficient de Seebeck : pouvoir thermoélectrique absolu



$$S(x) = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left( \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right)_{E_F} \quad (\text{D. Baruaud})$$

$k$ : sté de Boltzmann

$e$ : charge de l'électron

$E$ : énergie,  $E_F$ : énergie de Fermi du conducteur.

$\sigma$  conductivité électrique du conducteur.

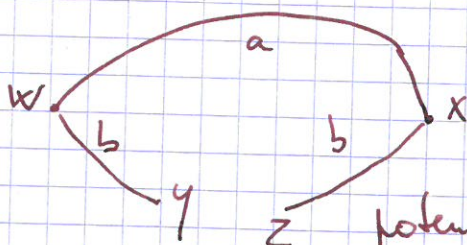
Donc:  $S(x)$  dépend de  $T$  (proportionnalité en première approximation)

le reste de la formule est relativement indépendant de température et dépend des propriétés électroniques du métal, des défauts...

Quelques valeurs pour le platine et le palladium.

$T$ (K)	$S_{Pt}$ ( $\mu V \cdot ^\circ C^{-1}$ )	$S_{Pd}$ ( $\mu V \cdot ^\circ C^{-1}$ )
300	-4,92	-10,69
500	-9,53	-16,34
1000	-17,21	-32,26
1300	-21,78	-41,10

Si les conducteurs sont homogènes (mêmes caractéristiques électriques pour un conducteur donné), la fem ne dépend que de la différence de température entre les deux jonctions.



$$S_{ab} = \frac{dV}{dT} = \frac{V_y - V_z}{T_w - T_x}$$

Si pour  $T_w > T_x$  la différence de potentiel est telle que  $V_y > V_z$  alors  $S_{ab}$  est positif.

$$S_{AB} = S_b - S_a$$

On ne peut mesurer  $S_b$  ou  $S_a$ , il faut toujours un métal de référence (Plomb)



## c) Effet Peltier et Thomson

2.2. Jean-Charles Athanase Peltier 1834

Lorsqu'un courant électrique parcourt un circuit électrique constitué de deux conducteurs différents posés à la même température, on observe la production et l'absorption de chaleur aux jonctions des conducteurs.

Le phénomène de  $\neq$  de l'effet Joule ( $Q = R I^2$  - 1840-1848)

Explication:

Dans un conducteur métallique, il y a un gaz d'électrons libre. La densité d'électrons libre est fonction:

- de la température

La probabilité de trouver un électron d'énergie  $E$  est donnée par la fonction de FERMI:

$$P(E) = 1 / (\exp((E - E_F) / RT) + 1)$$

$$P(E) = \frac{1}{\frac{\exp(E - E_F)}{RT} + 1}$$

$E_F$ : énergie de Fermi

Puisque les conducteurs sont différents, les densités d'électrons sont différentes.

À la jonction des deux conducteurs il apparaît donc un jeu (jeu Peltier).

La quantité de chaleur produite par unité de temps:

$$Q = \pi_{A/B} \times I$$

$\pi_{A/B}$ : coefficient de Peltier

La présence de ce jeu provoque un dégagement de chaleur sur l'actin  
de  $I$ .



## 2.2. Effet Thomson:

≠ effet Joule

Un conducteur unique est soumis:

- à un passage de courant électrique
- à un gradient thermique

Il apparaît une absorption ou une production de chaleur

$$Q = T_A \Delta T \cdot I$$

$T_A$ : coefficient de Thomson,  $\Delta T$ : gradient de température

$I$ : courant imposé.

Le jeu de Thomson est aussi lié à la  $\neq$  de densité d'électrons entre les parties chaudes et froides mais d'un même conducteur.

Effet Thomson: courant imposé, gradient thermique, un conducteur

Effet Peltier: courant imposé, même température, conducteurs  $\neq$

Effet Seebeck: pas de courant, gradient thermique, conducteurs  $\neq$

Relations de Kelvin: (Thomson devenu Lord Kelvin)

$$T_{A/B} = T (S_A - S_B)$$

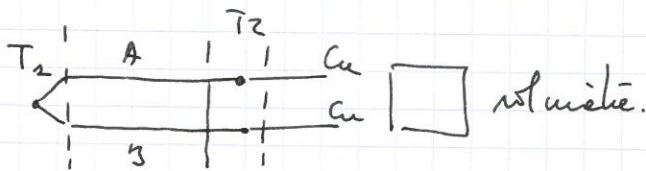
$$T_A - T_B = T \frac{d(S_A - S_B)}{dT}$$

$S_A, S_B$ : coefficient de Seebeck des conducteurs A et B.



### 3) Les principaux couples thermoelectriques:

Un thermocouple électrique est constitué:



Le raccordement entre les deux conducteurs à la sonde chaude, peut être fait par soudure,

Au niveau de  $T_2$ , le raccordement avec les tubes de Cu peut être fait par soudure, masage, souage mécanique.

On tient compte des résistances de contacts.

Le thermocouple peut être placé dans une gaine protectrice isolante électriquement: Céramique

→ mais isolante thermiquement (inertie?)

Alumine →  $T < 1540 - 1640^\circ\text{C}$

Licite d'aluminium (60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40%  $\text{Li}_2\text{O}$ )  $T < 1400^\circ\text{C}$

Mullite (72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 28%  $\text{SiO}_2$ )  $T < 1500^\circ\text{C}$

Oxyde de béryllium ( $\text{BeO}$ )  $T < 2300^\circ\text{C}$

Zagénite ( $\text{Ag}_2\text{O}$ )  $T < 1650^\circ\text{C}$

Thorie ( $\text{ThO}_2$ )  $T < 2500^\circ\text{C}$

Quartz (silice)  $T < 1100^\circ\text{C}$

L'ensemble des thermocouples couvre la gamme  $-250^\circ\text{C} < T < 2000^\circ\text{C}$  et plus.

On distingue:

- Les thermocouples en métal précieux (PT), les + stables, les + chers, les - sensibles

- Les thermocouples en métaux communs, les - stables, les - chers, les + sensibles.



4) seuil de détection et incertitude de mesure de la fem.

résolution du multimètre :  $0,03 \mu\text{V}$

connexions :  $0,1 \mu\text{V}$

- stabilité en température des jonctions :

$0,23 \mu\text{V}$  (type S)

$0,51 \mu\text{V}$  (type K)

→ seuil de détection total :  $3,1 \mu\text{V}$  pour le S  
 $0,7 \mu\text{V}$  pour le K

incertitude de mesure :

- circulation d'un courant dans le capteur  $10 \text{ mV}$

- circuit amplificateur  $0,3 \text{ mV}$

- inhomogénéité du circuit  $0,5 \text{ mV}$

- incertitude température froide.  $0,07 \text{ mV}$

→ quelques micro à quelques dizaines de microvolt.



lettre	Conducteurs positif / négatif	densité moyenne ( $\mu V \text{ } \ominus - \ominus$ )	température d'utilisation ( $^{\circ}C$ )
T	cuivre / Ni-Cu (constantan)	51	-200 $\rightarrow$ 370
J	Feu / constantan	55	-40 $\rightarrow$ 800
E	Nickel-Chrome (Chromel) / Constantan	78,5	-270 $\rightarrow$ 870
K	Chromel / nickel-aluminium (Alumel)	41	-270 $\rightarrow$ 1270
S	PE - <del>Rh</del> 10% / PE	11,4	-50 $\rightarrow$ 1600
R	PE - <del>Rh</del> Rd (13%) / PE	12,9	-50 $\rightarrow$ 1600
B	PE - PE Rd (30%) / PE - Rd (6%)	10,6	0 $\rightarrow$ 1700
N	Nickel-Chrome-Liium / nickel-Si- $\text{O}_2$ (Niocril) (Nisl)	38	-270 $\rightarrow$ 1300
U	Cuivre / Constantan		
G	W / W-20% Rh		
C	W-5% Rh / W-26% Rh	20	0 $\rightarrow$ 2600
D	W-3% Rh / W-25% Rh		
I	PE / Au		

Rh: Rhénium (?)  
 Rd: Rhodium (?)

Rhénium: Rh  
 Rhodium: Rh

+ PE 0,1 Pt / PE 0,5 Pt  
 Ir / Rh 40% Ir

0  $\rightarrow$  1600

(Iridium) densité 5

0  $\rightarrow$  2100

PE 40% - Rh / PE - 20% Rh

3

0  $\rightarrow$  1850 $^{\circ}C$

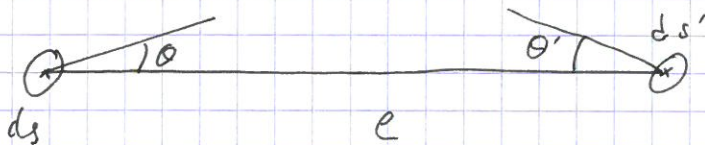


# Forme de la température d'une surface par symétrie.

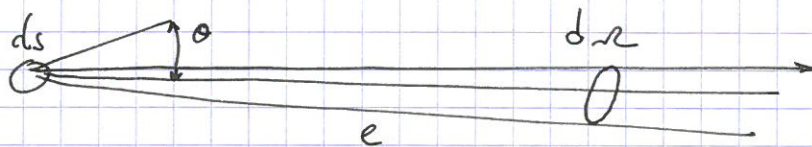
1)

## 1) Données théoriques.

### 2.2. Grandeurs de rayonnement.



un pinceau lumineux traverse successivement deux surfaces élémentaires  $ds$  et  $ds'$ . l'angle solide  $d\Omega$  définit l'ouverture du pinceau qui s'appuie sur l'élément solide  $ds$ .



$$(ds \cos \theta ds' \cos \theta') / r^2 = ds \cos \theta d\Omega$$

le flux émis par la surface  $S$  dans l'angle solide  $\Omega$  est:

$$\Phi_{(\Omega, t)} = \int_S \int_{\Omega} L ds \cos \theta d\Omega$$

luminance:  $L$ :  $\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$ : flux émis dans la direction normale par une surface élémentaire unité et dans l'angle solide unité.

Exitance  $R$ :  $R$ :  $\text{W m}^{-2}$ , flux par unité de surface dans l'angle solide  $\Omega$

$$R = d\Phi/ds = \int_{\Omega} L \cos \theta d\Omega$$

Surp. noir, surfaces diffusantes: la luminance  $L$  ne dépend pas de la direction de vision.

→ loi de Lambert.

$$R = L \int_{\Omega} \cos \theta d\Omega$$

Pour tout le demi-espace qui entoure la surface  $\int_{\Omega} \cos \theta d\Omega = \pi$

$$R = L \pi$$



Rem: Dans beaucoup d'applications, les faisceaux ont des ouvertures <sup>très</sup> faibles et les surfaces émettrices et réceptrices sont normales au rayon moyen:

$$\cos \theta = \cos \theta' \approx 1.$$

si  $L$  est uniforme  $\rightarrow \phi = L S R$

Eclaircement: flux reçu par unité de surface.  $E = L' R'$   
( $L', R'$ : équivalent pour le récepteur de  $L$  et  $R$ ).

### 1.2. Facteurs de réflexion, de transmission et d'absorption, émissivité

un disque plan reçoit un flux incident monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$

$$\Phi_d^i = (R_d + T_d + \alpha_d) \Phi_d^i$$

coef. de réflexion      coef. de transmission      coef. d'absorption.

le rayonnement est réfléchi, transmis et absorbé:

$$R_d + T_d + \alpha_d = 1.$$

Si les échantillons sont opaques  $T_d = 0. \Rightarrow R_d + \alpha_d = 1.$

Émissivité monochromatique: rapport du flux émis par un corps, sur celui émis par ~~le~~ corps noir dans les mêmes conditions.

$$\varepsilon_\lambda = \frac{\Phi_\lambda^e}{\Phi_\lambda^{CN}(\tau)}$$

pour un rayonnement polychromatique

absorption

$$\alpha = \frac{\int_d \Phi_d^i d\lambda}{\int_d \Phi_d^{CN}(\tau) d\lambda}$$

$\Phi_d^i$ : flux incident

$\Phi_d^e$ : flux émis

émissivité

$$\varepsilon = \frac{\int_d \Phi_d^e d\lambda}{\int_d \Phi_d^{CN}(\tau) d\lambda}$$



Dans beaucoup d'applications, les faisceaux ont des ouvertures faibles et les surfaces émettrices ont  $\perp$  au rayon moyen: e)

$$\cos\theta \approx \cos\theta' \approx 1$$

∴ la luminance est uniforme:

$$\phi_w \approx L S r$$

## 1.2. Émissivité:

l'émisivité est le rapport entre le flux radiatif émis par un corps et le flux émis par un corps noir dans les mêmes conditions.

pour un rayonnement monochromatique:

$$\varepsilon = \frac{\phi_d^e}{\phi_d^{CN}(T)}$$

pour un rayonnement polychromatique

$$\varepsilon = \frac{\int_d \phi_d^e d\lambda}{\int_d \phi_d^{CN}(T) d\lambda}$$

## Loi de Kirchhoff:

l'émisivité monochromatique est aussi  $\varepsilon_d = \frac{L_d(T)}{L_d^{CN}(T)}$   
égal au rapport de luminances

Quand deux surfaces sont en vis à vis:

- Il arrive un flux incident  $\phi_d^i$

- Une partie est réfléchi  $\phi_r^i = \rho_d \phi_d^i$  ( $\rho_d$ : coef de réflectivité)

- Une partie est transmise  $\phi_t^i = \tau_d \phi_d^i$  ( $\tau_d$ : facteur de transmission)

- Une partie est absorbée  $\phi_a^i = \alpha_d \phi_d^i$  ( $\alpha_d$ : " d'absorption)

$$\rho_d + \tau_d + \alpha_d = 1.$$

A l'équilibre thermique entre les deux surfaces:  $\frac{L_{d1}}{\alpha_{d1}} = \frac{L_{d2}}{\alpha_{d2}}$

⇒ loi de Kirchhoff:

$$\varepsilon_d = \alpha_d$$

émission thermique  $\equiv$  absorption dans le même domaine de longueur d'onde.

### 1.3. Rayonnement du corps noir: loi de Planck

$$L_d^{CN}(d, T) = \frac{C_1 d^{-5}}{\exp(C_2/dT) - 1}$$

fig 2 page ? 735-4

avec

$$C_1 = 2c^2 h = 1,191062 \cdot 10^{-16} \text{ W m}^2 \text{ m}^{-1}$$
$$= 1,191062 \cdot 10^8 \text{ W m}^2 \text{ m}^{-1} \mu\text{m}^4$$

$$C_2 = chk^{-1} = 1,4388 \cdot 10^{-2} \text{ mK} = 14388 \mu\text{mK}$$

la puissance monochromatique peut être exprimée en fonction de la fréquence:

$$L_\nu^{CN}(\nu, T) = \frac{C_1 c^{-4} \nu^3}{\exp(C_2/\nu T) - 1}$$

$c$ : célérité de la lumière



## Approximation de WIEN

Dans le domaine visible et proche infrarouge  $dT \ll C_2$

$$L_d^{CN}(d, T) \sim C_1 d^{-5} \exp(-C_2/dT)$$

valable pour  $d \leq 1 \text{ à } 2 \mu\text{m}$

## Approximation de Rayleigh

aux grandes longueurs d'onde  $dT \gg C_2$

$$L_d^{CN}(d, T) \approx (C_1/C_2) d^{-4} T$$

## Loi de déplacement de Wien

La luminance monochromatique  $L_d^{CN}$  présente un maximum  $L_d^{CN} \text{ max}$  pour

$$d_{\text{max}} T = 2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}$$

et  $L_d^{CN} \text{ max}$  varie très vite avec la température

$$L_d^{CN} \text{ max}(T) = 4,095 \cdot 10^{-12} T^5 \quad (\text{W/m}^2 \text{sr}^{-1}) \mu\text{m}^{-1}$$

Ces relations sont à la base des réglages des pyromètres optiques.

## Loi de STEPHAN

La luminance totale à la température  $T$  est:

$$L_T^{CN}(T) = \left(\frac{\sigma_s}{\pi}\right) T^4$$

avec  $\sigma_s$ : est de Stephan Boltzmann:  $\sigma_s = 5,670 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{sr}^{-1} \text{ K}^{-4}$



2) fonne de la température:

La luminance monochromatique mesurée par le capteur est:

$$L_{mes} = \left[ \underbrace{\epsilon_d L_d^{CN}(T)}_{\text{flux émis}} + \underbrace{\rho_d L_d^{CN}(T_e)}_{\text{flux réfléchi}} \right] T_{d atm} + \underbrace{(1 - T_{d atm}) L_d^{CN}(T_{atm})}_{\text{flux émis par l'atmosphère}}$$

$T_e$ : température ~~sur~~ du milieu environnant  
 $T$ : température vraie de la surface. (négligeable)

Sauf sur les vites poussières

on peut considérer  $T_{d atm} = 1$ .

Donc: - haute température: (domaine d'application pyrométrie optique)

$$L_{mes} = \epsilon_d L_d^{CN}(T) = L_d^{CN}(T_d) \quad T \gg T_e$$

l'incertitude principale repose sur la connaissance de l'émissivité du corps  $\epsilon_d$

- température moyennée ou hémis.

$$L_{mes} = \epsilon_d L_d^{CN}(T) + (1 - \epsilon_d) L_d^{CN}(T_e)$$

Il existe des méthodes pour déterminer  $T$

2.2 Méthodes directes pour les surfaces opaques.

2.2.1 L'appareil est muni d'un filtre spectral étroit centré sur la longueur d'onde  $\lambda$ .

↳ on mesure  $L_d(T)$ : luminance avec  $T$  température de la surface

$$L_d(T) = L_d^{CN}(T)$$

La température est donc celle du corps noir, donc.

$$\left[ \exp\left(\frac{C_2}{\lambda T_s}\right) - 1 \right]^{-1} = \epsilon_d \left[ \exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]^{-1}$$

La température vraie est donc toujours inférieure à celle du corps noir.



## Choix de la longueur d'onde:

Il faut:

- un maximum d'émission du corps noir
- un maximum d'émission monochromatique
- des absorptions par l'atmosphère minimum.

Il faut en général un compromis.

## Pyrométrie industrielle:

- températures élevées: IR proche 0,8 à 2  $\mu\text{m}$ .
- températures moyennes ou basses: IR lointain 3 à 12  $\mu\text{m}$ .

Pour la atmosphère humide,  $\Rightarrow$  deux fenêtres de transparence:

3 — 5  $\mu\text{m}$

8 — 12  $\mu\text{m}$

ces fenêtres sont utilisées par les caméras IR.

212 l'appareil n'est pas muni d'un filtre spectral: il mesure la puissance totale  $L_T$

Les pyromètres doivent être équipés de capteurs "avis", c'est à dire dont la sensibilité est indépendante de la longueur d'onde.

détecteurs photoconductifs - couple thermoelectrique - bolométrie -  
détecteur Golay

ces détecteurs ont des temps de réponse élevés (contrairement aux détecteurs quantiques). Certains d'entre eux ont une faible sélectivité.

On mesure:

$$L(\tau) = L^{cw}(\tau)$$

$$\text{d'où } T_R^4 = \varepsilon_T T^4$$



213 Issue de rapport de luminances, températures de couleur

la mesure de la température par la détection de deux luminances dans deux  $\lambda$  permet d'éliminer l'émissivité. (donc des corps gris)

En métallurgie, il est souvent supposé que les corps sont gris, et que l'émissivité dépend très peu de la longueur d'onde.

Le pyromètre mesure le rapport  $R_L$  de deux luminances  $L_1$  et  $L_2$  dans des bandes étroites, de largeur  $\Delta\lambda_1$  et  $\Delta\lambda_2$  centrées sur deux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  avec  $S_{\lambda_1}$  et  $S_{\lambda_2}$  les sensibilités spectrales du capteur

$$R = \frac{L_1}{L_2} = \frac{\int_{\Delta\lambda_1} S_{\lambda_1} L_{\lambda}(T) d\lambda}{\int_{\Delta\lambda_2} S_{\lambda_2} L_{\lambda}(T) d\lambda} = \frac{\int_{\Delta\lambda_1} S_{\lambda_1} \epsilon_{\lambda} L_{\lambda}^{CW}(T) d\lambda}{\int_{\Delta\lambda_2} S_{\lambda_2} \epsilon_{\lambda} L_{\lambda}^{CW}(T) d\lambda}$$

Si les bandes spectrales sont étroites:  $L_{\lambda}$  et  $\epsilon_{\lambda} = \text{cte}$ .

$$\Rightarrow R = \frac{L_{\lambda_1}}{L_{\lambda_2}} = \left( \frac{\epsilon_{\lambda_1}}{\epsilon_{\lambda_2}} \right) R_{CW}(T)$$

\*  $T_c = T$  et si  $\epsilon_{\lambda_1} = \epsilon_{\lambda_2}$  (corps gris)  $\Rightarrow$  intérêt du corps gris.

Rem 1: Avec les méthodes on effectue deux mesures:

- 1 mesure pyrométrie bichromatique  $T_c$

- 1 mesure pyrométrie monochromatique  $T_d$

la température vraie est encadrée par ces deux mesures.

$$T_d < T < T_c$$

Rem 2: On peut utiliser un pyromètre trichromatique

l'hypothèse ~~sur l'émissivité~~ n'est pas indépendante de  $\lambda$  (corps non gris)

mais on fait l'hypothèse  $\epsilon(\lambda) = a + b\lambda$ .

Tous ces pyromètres polychromatiques font une hypothèse sur la loi d'évolution  $\epsilon(\lambda)$ .



Dans le cas de l'approximation de Wien, on obtient:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_c} + \frac{d_1 d_2}{(d_1 + d_2) T_c} \ln \left( \frac{\epsilon_{d_1}}{\epsilon_{d_2}} \right)$$

### Obtention de trois luminances monochromatiques (ou plus)

La pyrométrie trichromatique permet d'éliminer l'influence de l'émissivité dans le cas des corps gris.

L'hypothèse est que l'on connaît la loi d'évolution de  $\epsilon_d$

$$\epsilon(d) = a + b d$$

→ on doit donc connaître  $a$  et  $b$ .

→ Pyrométrie polychromatique, on élimine  $b$  et  $a$  et  $b$ .

La relation linéaire de  $\epsilon(d)$  est toujours supposée.

Cela est vérifié pour des domaines spectraux usuels et étroits.

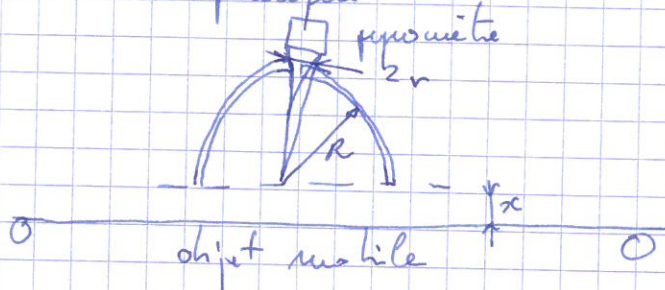
→ on peut utiliser jusqu'à six couleurs.

### 2.14 Élimination de l'émissivité

- le plus simple: recourir d'une peinture noire

Il existe des peintures qui tiennent jusque  $800^\circ\text{C}$ .

- Cauté hémisphérique



avec cette cauté hémisphérique, réfléchit tous les rayons émis par l'objet. L'émissivité apparente  $\epsilon$  de la cauté devient proche de l'unité.



$$\epsilon_a = \epsilon [1 - (1 - \epsilon) \rho_m (1 - F)]$$

$\rho_m$ : facteur de réflexion du miroir

$$F = (r^2 + x^2) / R^2 \quad \text{facteur de foc.$$

cette technique est intéressante car on peut mesurer la température sur des surfaces noires.

#### 4) Instrument de mesure:

##### 4.1. Oeil / pyromètre à disparition de flamme.

on travaille dans le rouge (pour profiter d'une luminance élevée, pour des températures > 1200K)  
précision 10%.

Ces pyromètres opèrent par géométrie optique. cela veut dire que l'on cherche à obtenir la même "couleur" luminance entre la surface à analyser et une source de référence (flamme de température connue, dont on connaît la loi  $(U, I) = f(T)$ ).

Dans le domaine visible, on utilise un photomultiplicateur.

Ils sont plus sensibles que l'œil humain, mais leur gain n'est pas très stable  
=> on utilise une source de référence (idem flamme W).

#### Il existe des instruments à réponse linéaire (le gain est st.)

=> il n'y a plus besoin de référence interne

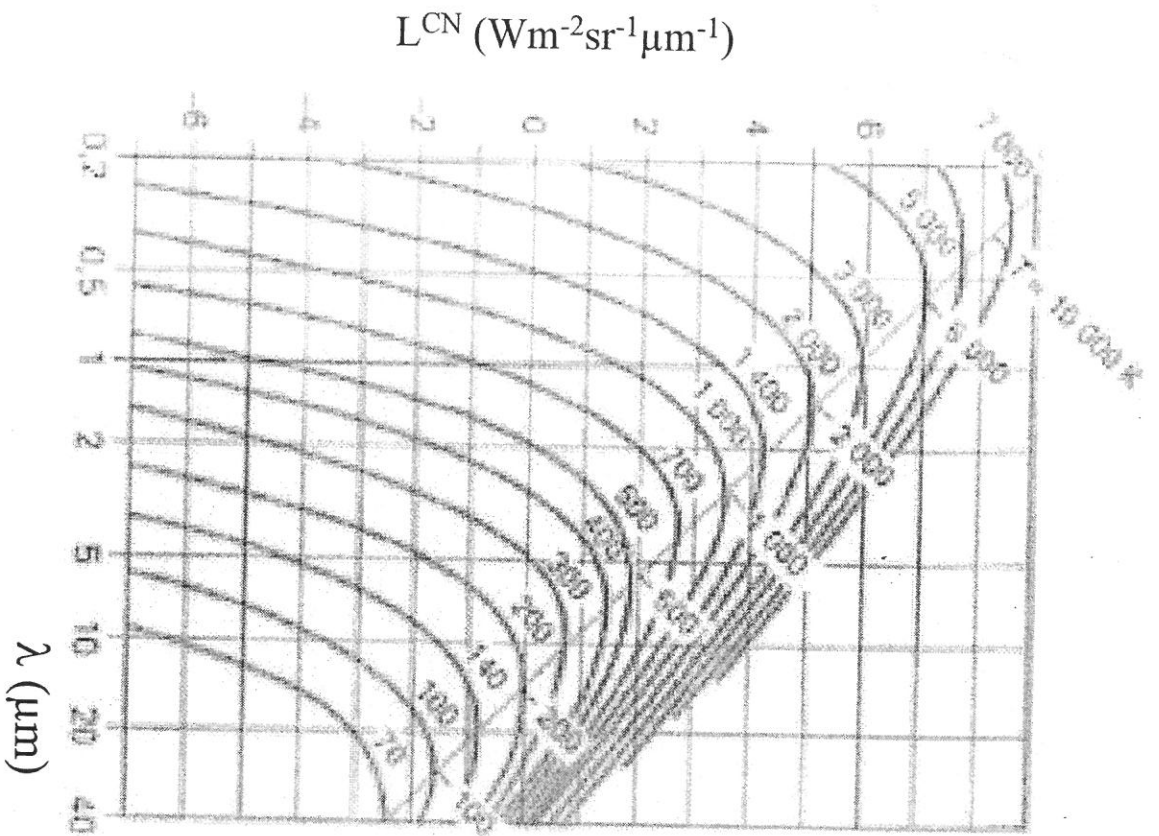
=> on étalonne toujours avec une référence externe.

#### Caractéristiques type

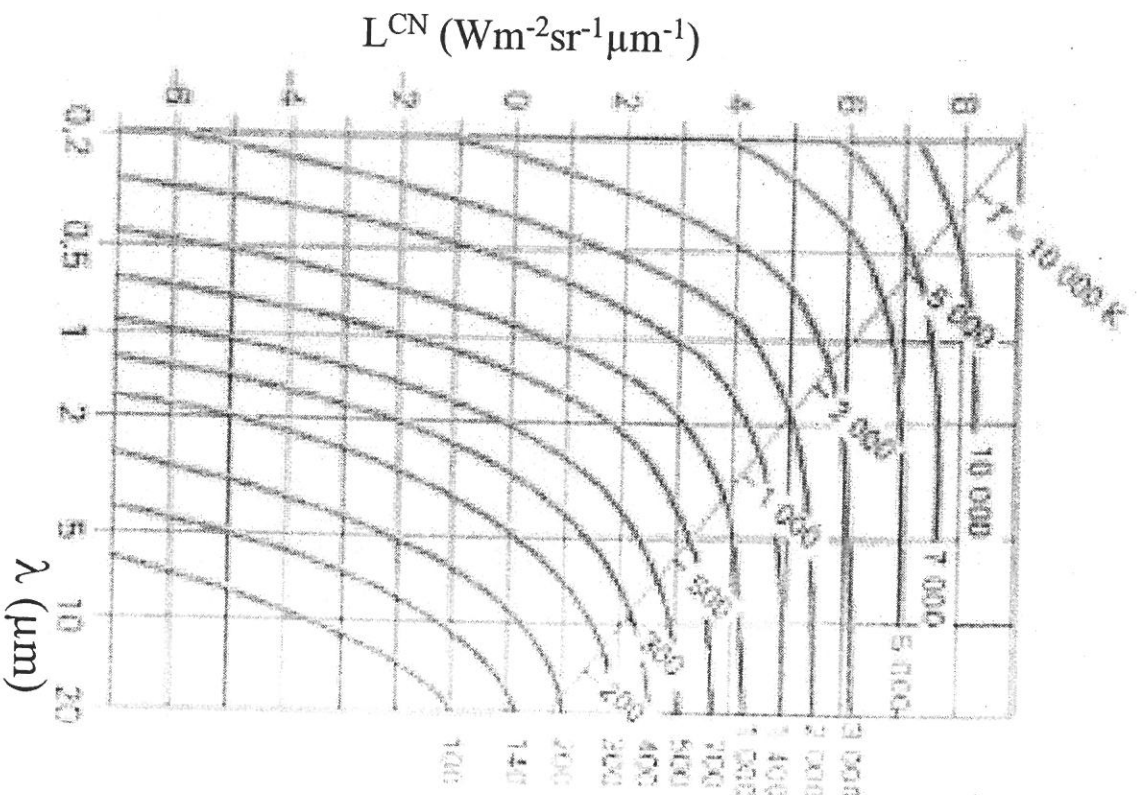
Diamètre de la cible:	0,75	ou	1,3 mm
Distance visée	110	ou	700 mm
Diamètre de l'objectif	11	ou	31 mm.



Luminance monochromatique du corps noir



Luminance intégrée du corps noir



Filtre spectral  $d = 650 \text{ nm}$  (largeur  $10 \text{ nm}$ )

Domaine de température:  $1000 \text{ à } 2100 \text{ K}$

temps de réponse  $2 \text{ à } 6 \text{ s}$

Reproductibilité (entre  $1000 \text{ et } 3000 \text{ K}$ )  $0,05 \text{ à } 0,1 \%$

Précision (entre  $1000 \text{ et } 3000 \text{ K}$ )  $0,1 \text{ à } 0,2 \%$

erreur probable

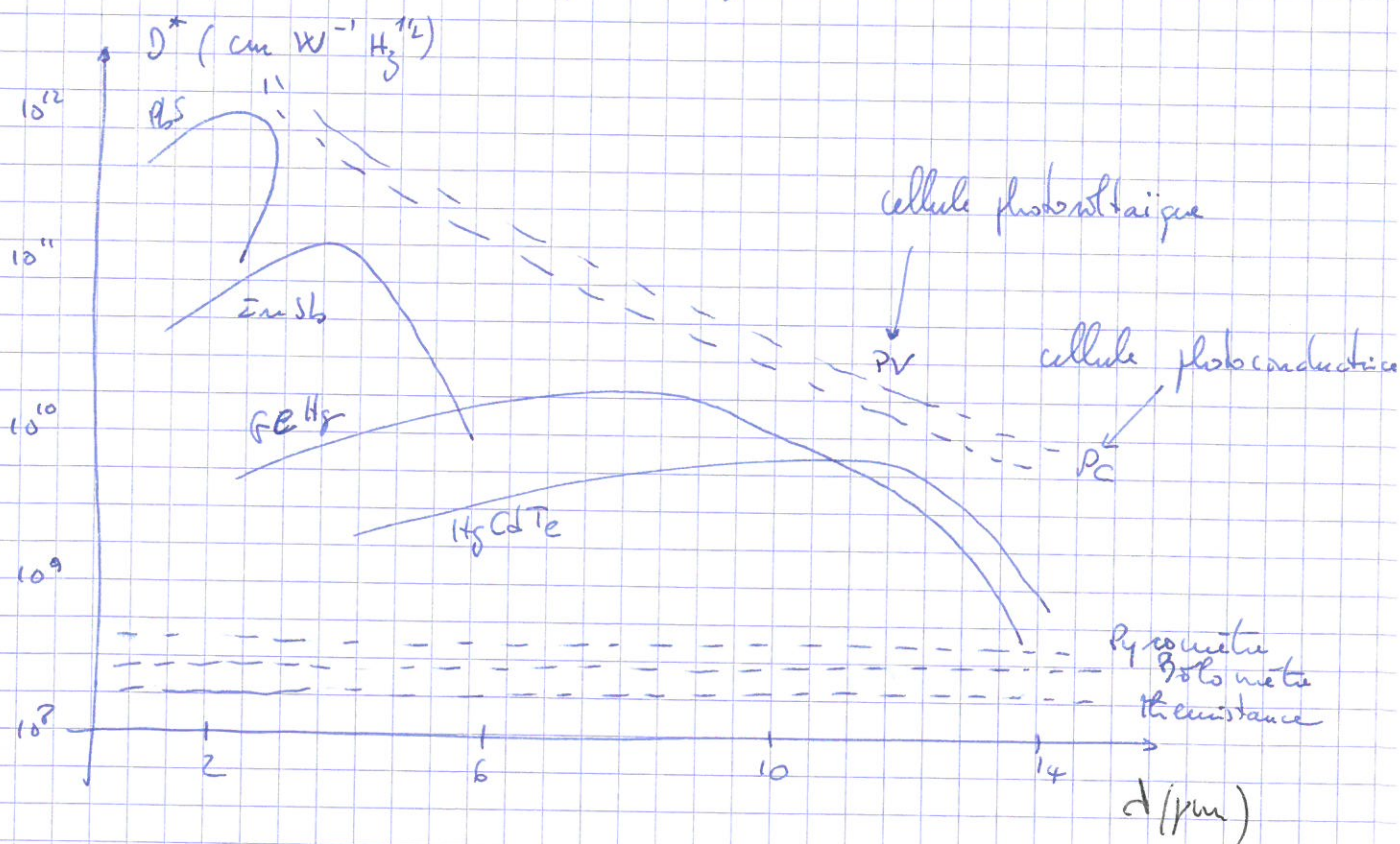
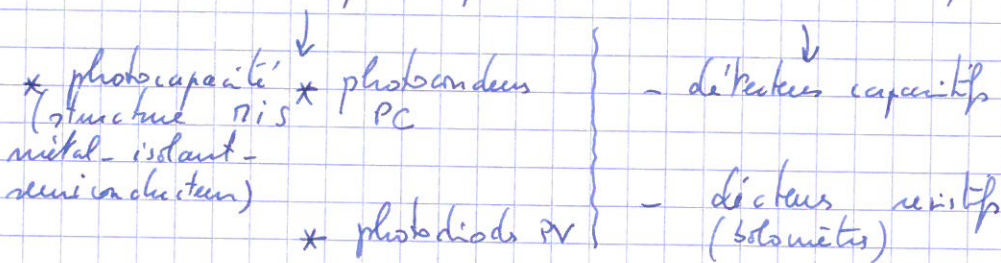
$1200 \text{ K}$	$\rightarrow$	$0,44 \text{ K}$
$1600 \text{ K}$	$\rightarrow$	$0,46 \text{ K}$
$2400 \text{ K}$	$\rightarrow$	$1,15$

Précision!

### 3 Les détecteurs.

#### 3.1. Présentation générale.

Détecteurs quantiques - détecteurs thermiques



$D^*$ : détectivité pour une bande passante unité et par unité de surface



### 3.2. Détecteurs quantiques.

#### Principe.

Un photon a une énergie  $E_{ph} = hc/\lambda$

Le photon est absorbé par un semi-conducteur que si son énergie est supérieure au xiiiil, soit le gap du semi-conducteur ( $E_g$ ).

$E_g = E_{con} - E_{val} = \neq$  d'énergie entre la bande valence et la bande de conduction.

si  $E_{ph} > E_g$ .

Le photon crée une paire électron-trou

Cette création photoconductive est en concurrence avec la création électron-trou due à l'agitation thermique.

Le bruit thermique varie comme  $\exp(-E_g/KT)$

$\Rightarrow$  il faut donc refroidir ces détecteurs.

En l'absence de champ électrique, qui sépare la paire électron-trou créée, les électrons et les trous se recombinaient sur place:

le bilan de la détection est nul.

$\Rightarrow$  les détecteurs souffrent par la technologie qui permet de créer ce champ électrique

#### Photocapacités:

structure MIS (métal-isolant-semi-conducteur)

↳ non utilisé en IR  $\rightarrow$  très utilisé pour le visible (caméra à matrice de pixels à lecture CCD)

applications : grand public - visible - proche infrarouge - ultraviolet.

#### Photoconducteurs (PC)

On applique une tension sur un barreau semi-conducteur

Les photons incidents créent des porteurs de charge  $\Rightarrow$  la résistance  $\downarrow$

On impose un courant, la tension dépend du nombre de porteurs de charge  $\rightarrow$  donc du nombre de photons incidents.

## Photodiode (PV photovoltaïque)

Le champ naturel de la jonction est assisté par une tension de polarisation inverse.

Le flux de photons influence sur le courant inverse de la diode.

↳ technologie la plus utilisée.



## Composés utilisés

Seul la détection intrinsèque est mise en œuvre pour la thermographie

On a essayé de multiples semi-conducteurs.

On pourra les utiliser en photoconducteurs ou en photovoltaïques pour la matrice

Détection intrinsèque	$d_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$T_{\text{zone}}$ (K)
Silicium Si	1,1	ambiante
Germanium Ge	1,8	ambiante
Indium Arsenide Gallium InAsGa	1,7	ambiante
Platine Silicium PtSi	5	77
Antimoine d'indium InSb	5,5	77
Mercurie Cadmium Telluride MCT	$1 \approx 14$ selon $x$	50 à 200
$\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Te}$ massif et épitaxié.		

Silicium: Composant très stable, réponse linéaire  $0,4 < \lambda < 1,1 \mu\text{m}$ .  
en matrice refroidie il est à la base de caméra scientifique.

Germanium: peu stable - peu utilisé

InAsGa: caméra thermique proche infrarouge  $0,9 < \lambda < 1,7 \mu\text{m}$ .

PtSi: rendement très faible (1%)  $\Rightarrow$  n'est utilisé que dans les senseurs matriciels

InSb: photovoltaïque: très stable, sensibilité et constante sur une grande dynamique  
 $\Rightarrow$  le meilleur détecteur pour la bande  $2 \text{ à } 5 \mu\text{m}$ .  
 $\Rightarrow$  rendement quantique élevé  $> 80\%$   $\rightarrow$  thermographie rapide

MCT: bande spectrale adaptable avec  $x$   
malgré un coût important, il est utilisé en matrice du fait de son bon rendement quantique ( $> 80\%$ ) et de son faible temps de réponse.  
 $\rightarrow$  imagerie thermique rapide.



Détecteurs à puits quantiques: QWIP: Quantum Well infrared photodetector<sup>15</sup>  
Ils sont utilisés dans les Long Waves où ils concurrencent le MCT.

$T_{\text{fonc}}$ : 50K, grande sélectivité spectrale, rendement faible < 50%.

Remarque: On utilise encore PbS ou PbSe comme détecteur infrarouge.

### 3.3. Détecteurs Thermiques:

#### 3.3.1. Principes généraux.

Quelles sont les grandeurs physiques qui dépendent de la température?

→ capacité: PZT. ces caractéristiques électriques dépendent de la température (effet pyroélectrique).

→ résistance: Bolomètre

On utilise la résistance à coefficient de température négatif.

CTN

#### 3.3.2. Limitations:

- Il faut attendre l'échauffement du détecteur: tout dépend de sa capacité calorifique.

↳ les temps de réponse sont longs (15ms)

(détecteurs quantiques: 100 ns à 1 ps)

- Il ne sont sensibles qu'à l'échauffement: il n'y a pas de sélectivité spectrale.

- On peut améliorer leur détectivité en les refroidissant.



# Les alliages à mémoire de forme

(2)

## 1) Principe:

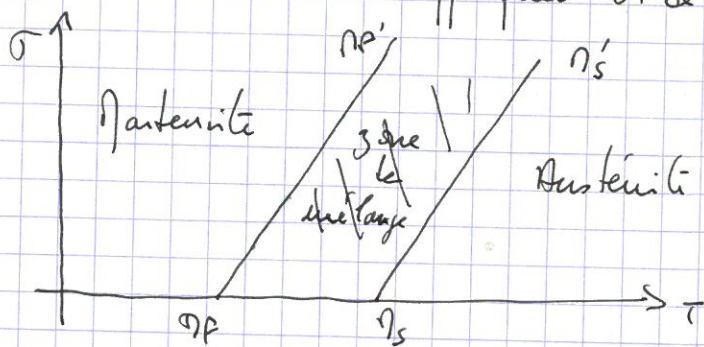
Il s'agit d'alliages métalliques Ni-Ti, alliages cuivreux, quelques aciers spécifiques qui présentent la particularité de revenir à leurs formes initiales par un léger changement de température.

Cela apparaît dans les matériaux à transformation martensitique. Cet effet mémoire est utilisé dans l'industrie (un anneau de tube de titane), pour la réalisation de capteurs / disjoncteurs thermiques. Par ailleurs, ces matériaux présentent dans certaines conditions un comportement superélastique (10% de dilatation totale réversible).  
Utilisation: Lunetterie.

Dernière application: dentologie: utilisation de fil à mémoire de forme pour l'orthodontie.

## 2) Courbe de traction d'un alliage à mémoire de forme

Pour ces alliages, la présence de martensite ou d'austénite dépend de la contrainte appliquée et de la température.



En dessous de  $T_s$   $\sigma_s$  le matériau est sous forme austénite quelles que soient la contrainte et la température.

Au dessus de  $T_p$   $\sigma_p'$  le matériau est sous forme martensite quelles que soient la contrainte appliquée et la température.

La zone hachurée correspond à une zone de mélange martensite + austénite.



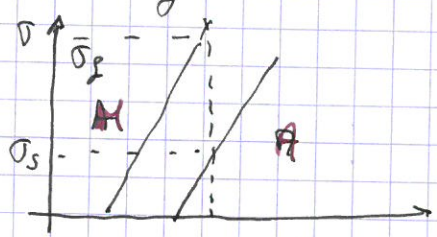
Selon le trajet du chargement par rapport aux frontières du diagramme  $\sigma = f(T)$  on observe des réponses  ~~$\epsilon = f(\sigma)$~~   $\epsilon = f(T)$  et  $\epsilon = f(T)$  très différents.

On les décompose en 5 classes.

### 2.1. Super-élasticité

La suite de chargement traverse le système biphasé A+ $\pi$ .

→  $T = \sigma T > T_g$  isotherme.



$0 < \sigma < \sigma_s$

phase austénite : alliage élastique

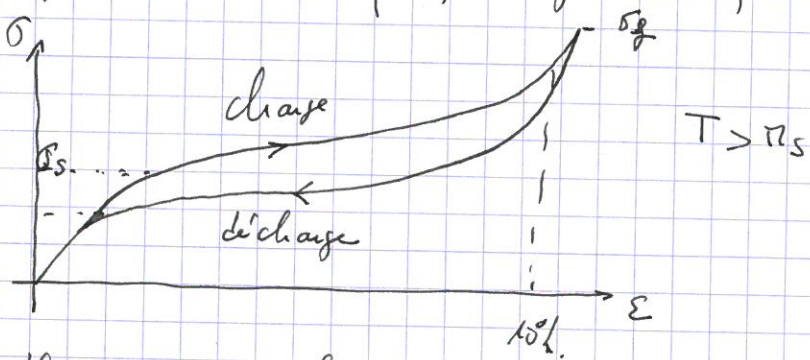
$\sigma_s < \sigma < \sigma_g$

déformation mécanique apportée par la transition  $A \rightarrow \pi$

$\sigma > \sigma_g$

phase martensitique, alliage élastique.

On obtient :



Il y a un hystérèse à la charge et à la décharge.

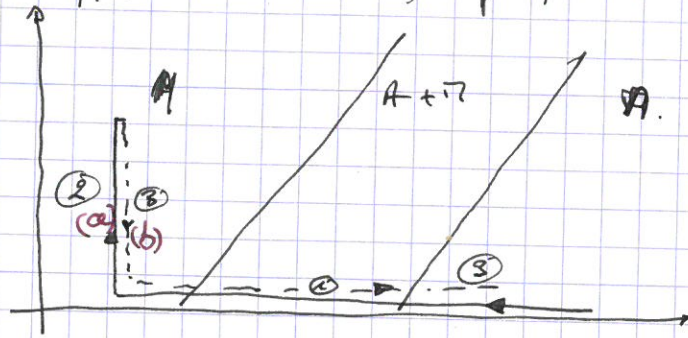
La très grande déformation supplémentaire due à la transition  $A \rightarrow \pi$  procure au matériau un caractère superélastique.



## 2.2. Effet mémoire simple sans

Ou suit la séquence suivante

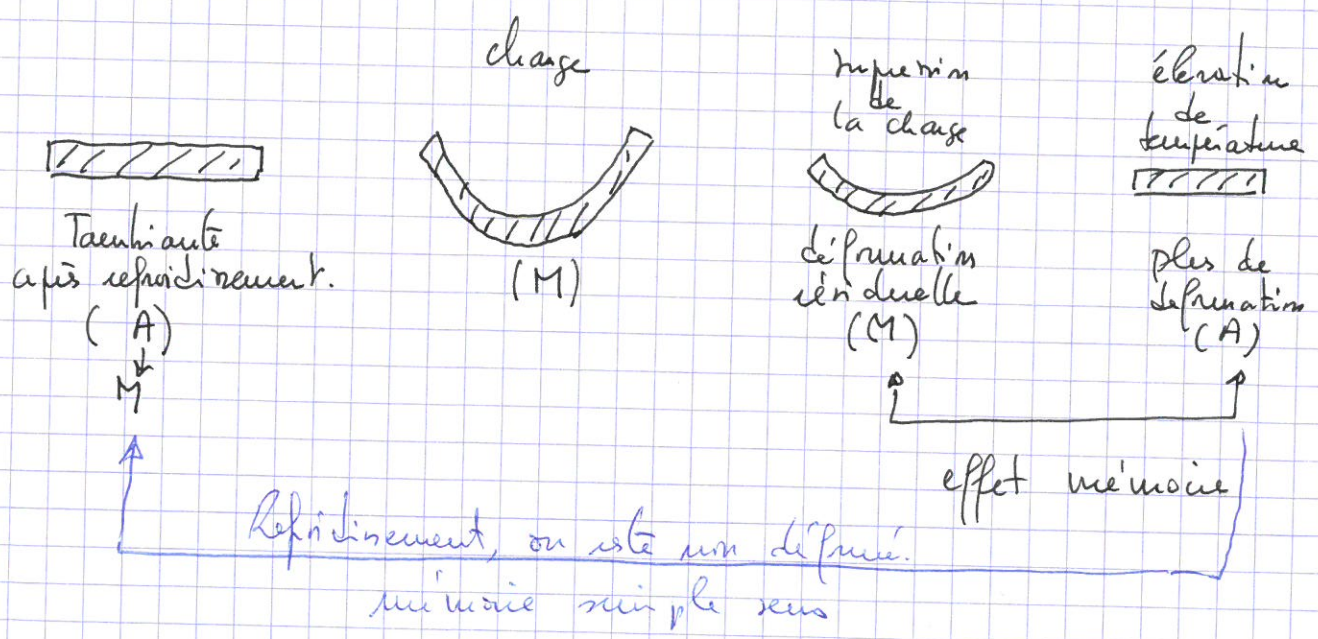
- ① \* refroidissement sans charge à partir de la phase Austénite en dessous de  $M_s$ .
- ② \* application d'une charge à  $T < M_s$  constante
- ③ \* réchauffage sans charge jusqu'à  $T > M_s$ .



la séquence ② produit une déformation coïssante mais non réversible  
 séquence ①: on forme de la marténite, mais la déformation de la transition est nulle.

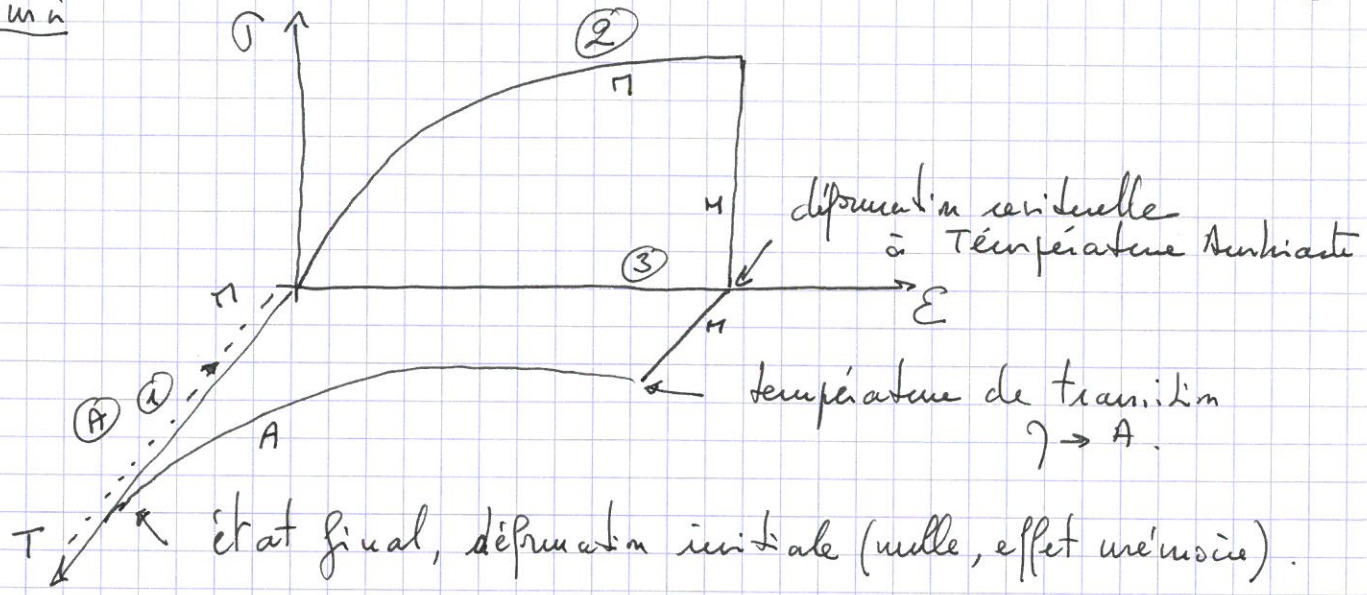
séquence ③: la contrainte appliquée permet de réorientation interne de la marténite ce qui conduit à une déformation permanente après être arrivé à température ambiante.

le chauffage permet la transformation  $M \rightarrow A$  et la déformation résiduelle disparaît.





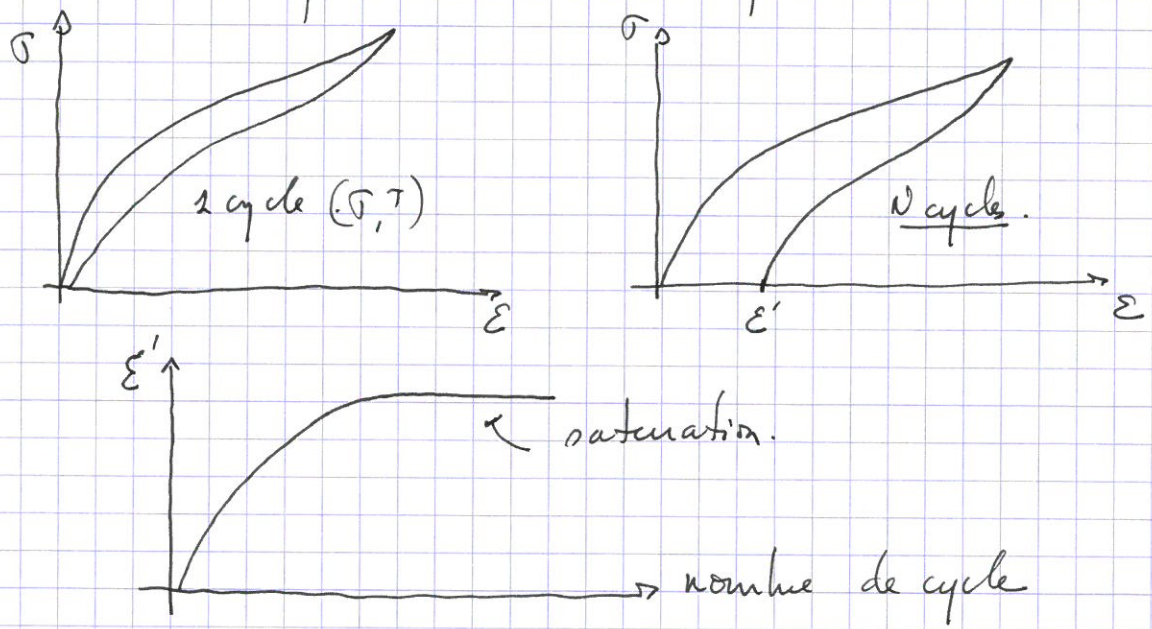
Ainsi



2.3. Effet mémoire double sens.

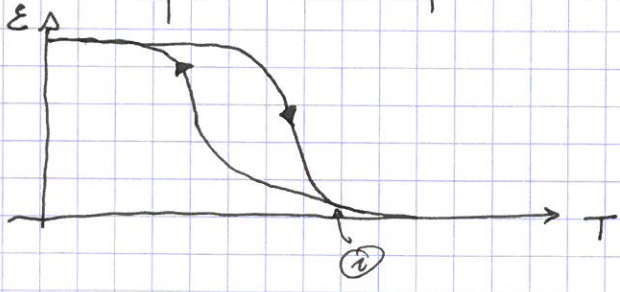
En fait, on observe par rigueur la déformation (nulle) initiale après le cyclage complet ( $\sigma$ , température constante).

Cette différence est très faible pour 1 cycle, mais le matériau peut se souvenir de sa déformation si on multiplie le nombre de cycles.



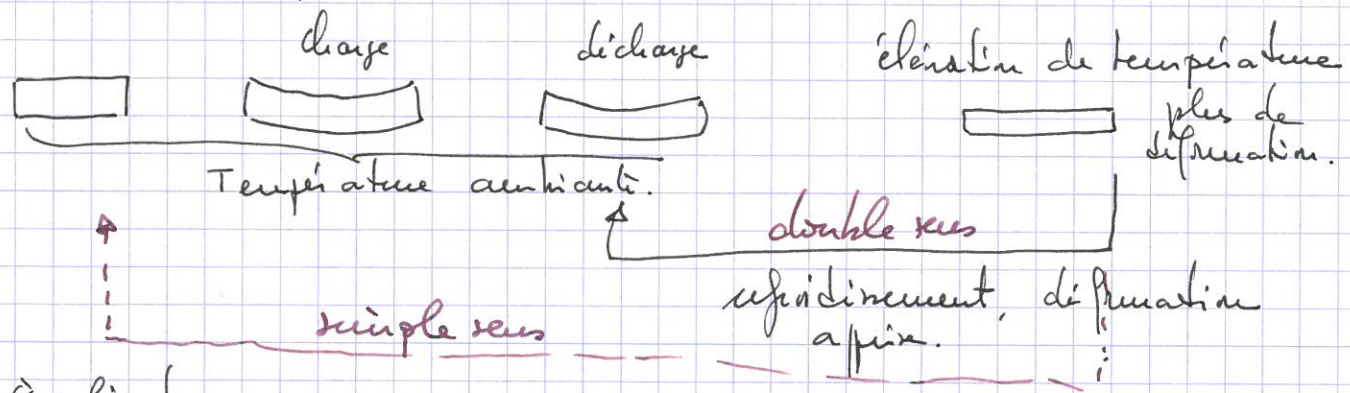
On dit que le matériau a été éduqué.

Dans ce cas après éducation, il se souvient de sa forme base température





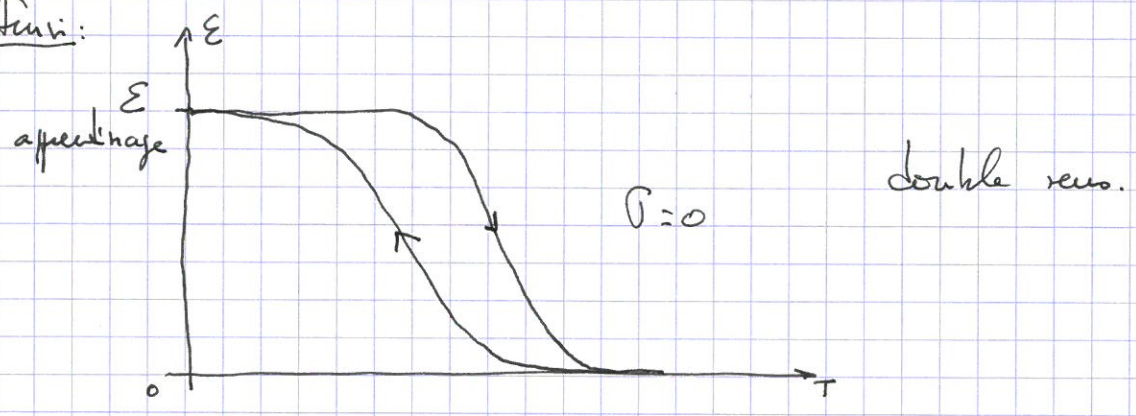
Le matériau a été étudié. A température ambiante il subit une déformation permanente (~~comme dans le simple sens~~).



Explications:

Les contraintes internes stockées lors des cycles apprentissage, se relaxent à la descente en température sans nécessité d'appliquer une charge. La pièce retrouve alors sa déformation initiale à froid.

Ainsi:



2.4. Effet caoutchoutique des alliages à mémoire de forme

A température ambiante, le matériau est élastique.

Dans un matériau classique <sup>le module d'Young</sup> est simplement fonction de la raideur des liaisons chimiques qui forment le réseau.

Pour la martensite, elle-ci est très maculée, il existe donc de nombreuses interfaces martensite / martensite. Ces interfaces laissent facilement sous l'effet d'une contrainte et amplifient la ~~modèle~~ déformation élastique pour une contrainte donnée.

⇒ le module d'Young apparent diminue fortement  
⇒ effet caoutchoutique.



## 2.5. Effet amortissant.

Dans un cycle charge-décharge, le frottement interne dans le matériau dissipe une partie de l'énergie mécanique emmagasinée en énergie thermique. C'est un effet amortissant.

Pour un métal classique ce frottement interne est dû aux mouvements des défauts ponctuels et des dislocations.

On retrouve ce frottement interne pour la phase austénite  
Pour la phase martensitique, le frottement interne est associé aux mouvements réversibles des interfaces entre variants de la martensite

$$Q' = 5 \cdot 10^{-3}$$

Pendant la transformation de phase, le frottement interne est très important car il est associé aux mouvements des interfaces martensite-austénite.

$$Q' = 10^{-2}$$

Q

Si  $DW$  représente la perte d'énergie sur un cycle mécanique, le frottement interne associé est  $F = \frac{1}{2\pi} \frac{DW}{W}$

Pour qualifier ce frottement interne, on prend un facteur de qualité  $Q = \frac{1}{F}$  ou  $Q' = F$

Plus  $Q$  est petit, plus le frottement interne est grand.

Donc, pour un AIF ces trois types de frottements peuvent s'associer. On obtient alors un frottement interne très grand et donc un très fort effet amortissant.



## ⑧ la transition martensitique:

la martensite désigne à l'origine le constituant de la trempe dans les aciers.

Si on trempe un acier, on fige sa structure cristallographique dans la phase haute température i.e. austénite.

Si on polie cette acier une structure ~~extrêmement fine~~ extrêmement fine apparaît, c'est la martensite du nom du métallurgiste allemand Adolf Martens.

Cette transformation de réseau à réseau cristallin se fait sans diffusion à longue distance. C'est donc une transformation displacive et non pas diffusive comme les autres transformations.

Une transformation diffusive intervient lorsque les phases mères et fille n'ont pas la même composition chimique (transformation à l'état solide).

Il faut donc que des atomes diffusent sur de longues distances atomiques.

La transformation à l'état solide displacive se fait par cisaillement et réorientation interne des atomes dans la maille cubique. Il n'y a pas de modification de la composition chimique.

la transformation se propage dans le matériau de façon indépendante du temps. la vitesse de déplacement est uniquement limitée par la vitesse du son dans le matériau.

C'est une transformation athermique car la quantité de phase transformée ne dépend que du niveau de température et non pas du temps de maintien à cette température.

Il ya ambiguïté sur le type de transition thermodynamique.

Est-ce du premier ordre (plutôt diffusif)

Est-ce du deuxième ordre (plutôt displacif).

Pour le spécialiste de TTT c'est du 1<sup>er</sup> ordre. Il existe donc une enthalpie de transformation, bien que la vitesse de transformation ne soit pas thermodynamique.



Cette transformation peut être due à deux contributions:

(9)

- des déplacements par déformation homogène du réseau cristallin (changement de taille et de forme du réseau)
- des changements dans la distribution des atomes dans le réseau (appelé catégorie Shuffle).

Pour la transition martensitique, la première contribution est prédominante.

En conclusion: la transformation martensitique est

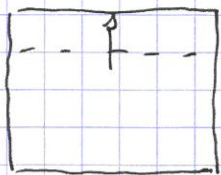
- sans diffusion (même si il se produit un processus diffusif, il n'est pas essentiel à la transformation)

- elle implique une déformation homogène du réseau

- elle est déviatorique (il y a non seulement une variation du volume mais aussi une variation de la forme du réseau: il y a déformation du réseau).

- la cinétique de transformation est liée à l'énergie de déformation (A) déviatorique donc: modification de la forme et pas simplement du volume).

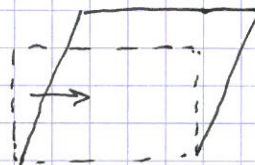
Le passage de la phase mère (austénite) à la phase fille (martensite) se fait par un plan d'habitat c.à.d. une interface entre ces deux phases le long duquel se produit le cisaillement.



déformation pure (Shuffle)



cisaillement simple

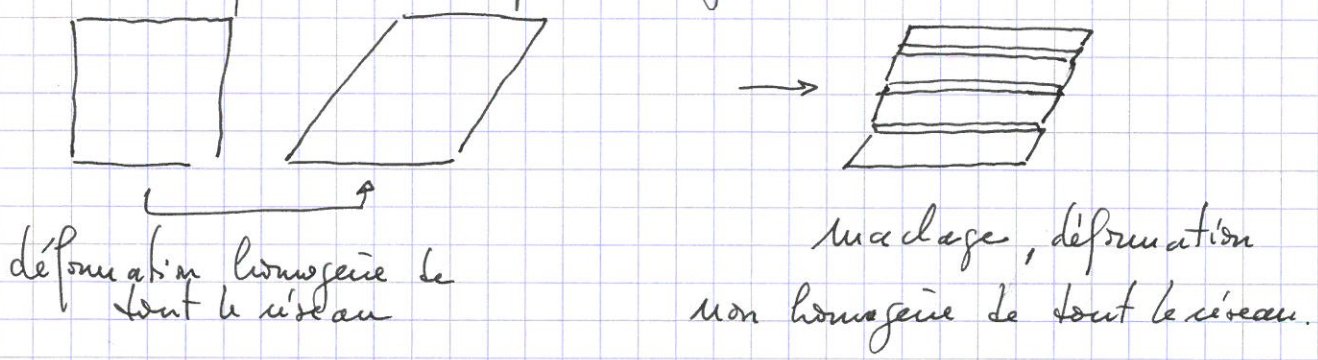


cas général cisaillement + dilatation.

Le plan d'habitat est un plan cristallographique invariant aux deux phases.

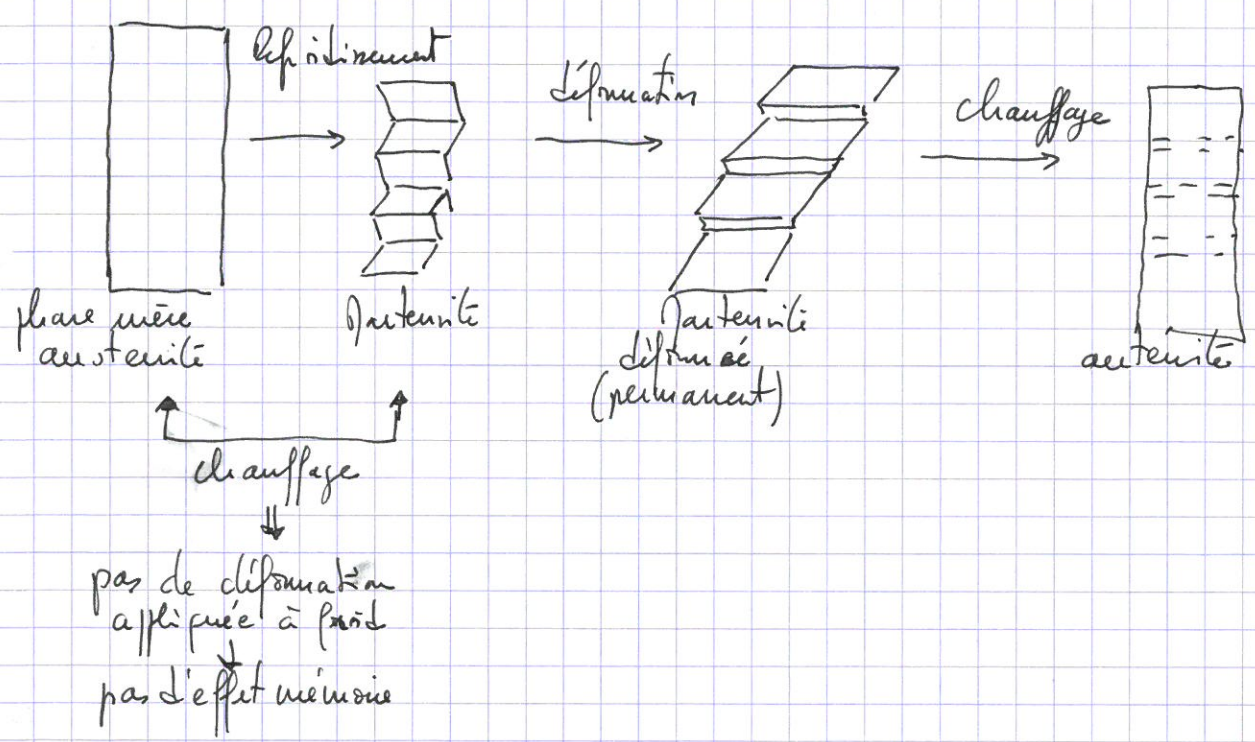


Enfin à l'état macroscopique, au cours de la transformation le réseau se macle pour dissiper l'énergie de déformation. Macroscopiquement la déformation n'est plus homogène



En conclusion, les transformations martensitiques existent dans certains alliages métalliques (Ni-Ti, Fe...) et oxydes  $2TiO_3$ ... mais ils reçoivent de contributions très variées (désordre, réorganisation interne, mixité) ce qui rend leur sensibilité à la température, au vieillissement (à l'éducation) très variables.

③ Relation microstructure histoire thermomécanique de ADF





(10) les matériaux utilisés:

①	}	Ti Ni	température de transformation	-200 - +100 °C
		Cu Al Ni	" "	-200 + 170 °C
		Cu Zn Al	" "	-200 + 125 °C

selon les compositions

② + certains alliages Fe/Ni, Fe/Nm

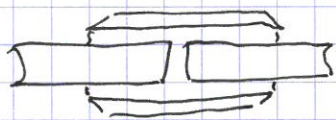
Catégorie ①: chers, mais bonnes propriétés ADF (symétrie du cycle, déformation totale superélastique, effet amortissant).

Catégorie ②: peu chers, mais - hm ADF.

(11) Leur(s) application

11.1. Manchon à effet mémoire Ni-Ti pour le raccordement de tubes de titane (aéros de chane).

Impossible de faire autrement car le titane se soude très difficilement



insertion des tubes (manchon dilaté).

RAYCHETT.

↓ chauffage



manchon auto serrant (effet simple mémoire).

~~112 autres manchons d'accouplement (effet double sens)   
 ou refroidi le manchon (contraction)   
 ou le laisse se réchauffer (dilatation)~~

112 effet simple sens: agrappes pour le biomédical (T transition: 37°C)

113. Effet double sens:

Actionneur: permet d'avoir de grande déformation sous l'effet d'un petit chauffage.

limitation: temps de réponse.



acc spatiale, autonome

Détecteur de température: fonctionne comme un histamine plus sensible et à plus grande amplitude.

114. Effet superélastique:

Chirurgie et orthopédie (implants)

Orthodontie (fils dentaires)

lunetterie.

armature de soutien gorge

